وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR

جامعة باجي مختار-عنابة

Année 2014

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

Thème

Etude de l'activité électronique des joints de grains dans le silicium poly-cristallin destiné à des applications photovoltaïques.

Option: Semi-conducteurs

Par

Beddiaf ZAIDI

Directeur de thèse: Bouzid HADJOUDJA Professeur Université d'Annaba

Devant le jury

Président:	Abdelaziz DOGHMANE	Professeur	Université d'Annaba
Examinateurs:	Bouzid BOUDJEMA	Professeur	Université de Skikda
	Saidi KHIARI	Professeur	Université d'El-Tarf
Membre invité:	Allaoua CHIBANI	Professeur	Université d'Annaba

Dédicaces

A mes parents pour leur soutient ;

A Ridha, A mes chers neveux Hamza, Anasse et Malak Erahmane;

A toute ma famille ;

Beddiaf ZAIDI

Remerciements

Je remercie **ALLAH** le tout puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour la réalisation de cette thèse.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des semi-conducteurs du département de physique à l'université Badji Mokhtar de Annaba. Que madame le professeur **Zahia HADJOUB**, directrice du laboratoire, soit ici remerciée.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, le professeur **Bouzid HADJOUDJA**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, pour ses conseils et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail, et lors de la rédaction du manuscrit.

Je tiens à remercier monsieur le professeur **Abdelaziz DOGHMANE,** de l'université Badji Mokhtar de Annaba, pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements à monsieur le professeur **Bouzid BOUDJEMA**, de l'université du 20 Aout 55 de Skikda, et monsieur le professeur **Saidi KHIARI** de l'université d'El-Tarf, qui m'ont honoré en acceptant de faire partie du jury et d'examiner ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le professeur **Allaoua CHIBANI,** de l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury en tant que membre invité, et surtout pour ses discussions de qualité et ses encouragements.

Mes remerciements vont également à monsieur le docteur **Baghdadi CHOUIAL,** de l'université Badji Mokhtar de Annaba, pour ses remarques et suggestions, et qui n'a cessé de m'encourager tout au long de la réalisation de ce travail.

Je tiens enfin à remercier les membres de l'équipe « conversion photovoltaïque », et tous (tes) mes amis (es) qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

الملخــص

يندرج العمل المقدم في هذه المذكرة في إطار تطوير الشرائح الرقيقة لتصنيع الخلايا الشمسية. شرائح السيلسيوم متعدد البلورات المدروسة، مطعمة بمعدني البور (Bore) أو الزرنيخ (Arsenic) وذالك بتقنية الغرس الأيوني، كما تُعرض هذه الشرائح إلى معالجات حرارية مختلفة في النيتروجين أو الهيدروجين. اعتمدنا في تحديد المميزات الكهربائية لهذه الشرائح على تقنية فعل هول (Effet HALL) وقياس المقاومية. النتائج المحصل عليها بينت أن الشرائح المطعمة بالزرنيخ هي أكثر مقاومية، وتحتوي على عدد أقل من الحوامل الحرة مقارنة بتلك المطعمة بالبور. لاحظنا أيضا، أن المعالجة الحرارية قبل الغرس الأيوني، قللت من عدد الحوامل المفخخة وكمية الذرات المتجمعة في الحدود الحبيبية. عند التركيزات المنخفضة من المطعمات، المعالجات الحرارية قبل التطعيم سمحت بتحسين تركيز الحوامل الحرة بـ 100 % عند التطعيم بالزرنيخ و بـ 23 % عند التطعيم بالبور. علاوة على ذلك، فقد وُجد أن حركية الحوامل هي أحسن في الطبقات المطعمة بالبور مقارنة بالطبقات المطعمة بالزرنيخ. عند التركيزات العالية من الزرنيخ، لحضنا تشبع للخصائص الكهربائية، متبوعة بانخفاض في حركية الحوامل، وهذا راجع إلى القيمة الحدية لذوبان المطعمات داخل شرائح السيلسيوم، لا يمكن بعدها أن تتأين ذرات التطعيم. من جهة أخرى، بيّنا أن إدخال الهيدروجين في شرائح السيلسيوم متعدد البلورات، يُساعد في زيادة تركيز الحوامل الحرة ، يُقلل من المقاومية ويزيد من حركية الحوامل. علاوة على ذلك، فقد وجد أن تأثير الهيدروجين هو أكثر وضوحاً عند التركيزات الضعيفة، و كذالك عند الدرجات المنخفضة للمعالجة الحرارية قبل الغرس، و أخيراً عند الطبقات المطعمة بالبور مقارنة بالطبقات المطعمة بالزرنيخ. عند التركيزات المنخفضة من المطعمات، إدخال الهيدروجين في شرائح السيلسيوم متعدد البلورات يسمح بتحسين تركيز الحوامل الحرة بـ 12.5 % عند التطعيم بالزرنيخ و بـ 16.5 % عند التطعيم بالبور. من جهة أخرى، لوحظ أن التأثير الرئيسي للهيدروجين في شرائح السيلسيوم متعدد البلورات هو الحد من كثافة الفخاخ، وأن تجمع المطعمات في الحدود الحبيبية يقلل من تأثيره بعرقلة دخوله للحدود الحبيبية.
أخيرا نستطيع القول، انه بإخضاع شرائح السيلسيوم متعدد البلورات للمعالجة الحرارية قبل الغرس الأيوني من جهة، مع إدخال الهيدروجين بهذه الشرائح من جهة أخرى، ينتج عن ذالك زيادة تركيز الحوامل الحرة وتحسين حركيتها. ونتيجة لذلك، فإن الحوامل الأقلية تُصبح تمر بسهولة أكبر من حبيبة إلى حبيبة أخرى؛ مما يؤدي إلى تحسين الأداء الضوئي للخلايا الشمسية المصنعة من هذه المادة.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse rentre dans le cadre du développement de la filière couches minces pour la fabrication des cellules solaires. Les couches minces de silicium poly-cristallin étudiées, sont dopées bore ou arsenic par implantation ionique et soumises à différents traitements thermiques sous azote ou sous hydrogène. Ces couches, nous les avons caractérisées par mesures d'effet Hall et de résistivité. Les résultats obtenus ont montré que pour une même concentration de dopant, les couches dopés arsenic sont plus résistives et contiennent moins de porteurs libres que les couches dopées bore. Nous avons aussi remarqué que les traitements thermiques avant implantation réduisent le nombre des porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains. Pour des faibles dopages, les traitements thermiques avant implantation ont permis une amélioration de la concentration des porteurs libres de 100 % pour un dopage en arsenic et 23 % pour un dopage en bore. De plus, il a été constaté que la mobilité des porteurs dans des couches dopées bore est plus élevée que celle dans des couches dopées arsenic. Pour de fortes concentrations d'arsenic, des saturations des caractéristiques électriques, suivies d'une réduction de la mobilité des porteurs ont été observées. Ces limitations sont dues à la solubilité limite au-delà duquel, les atomes dopants ne peuvent plus s'ioniser. Par ailleurs, nous avons montré que l'introduction de l'hydrogène dans des couches minces de silicium poly-cristallin augmente la concentration des porteurs libres, réduit la résistivité et améliore la mobilité. De plus, on a constaté que l'effet de l'hydrogène est beaucoup plus prononcé pour les faibles concentrations de dopant, pour les basses températures de traitement thermique avant implantation et pour un dopage en bore qu'un dopage en arsenic. Pour des faibles dopages, le recuit sous hydrogène a permis une amélioration de la concentration des porteurs libres de 12.5 % pour un dopage en arsenic et 16.5 % pour un dopage en bore. D'autre part, on a remarqué que l'effet principal de l'hydrogène dans une couche de silicium poly-cristallin est la réduction de la densité des états pièges, et que la ségrégation des dopants aux joints de grains réduit son effet sur la densité des états pièges en retardant sa pénétration. Finalement, on peut en déduire, que les traitements thermiques combinés à l'introduction de l'hydrogène dans des couches minces de silicium poly-cristallin permettent d'augmenter la concentration des porteurs libres et d'améliorer leur mobilité. Par suite, les porteurs minoritaires vont pouvoir passer de plus en plus facilement à travers les joints de grains ; ce qui se traduit par l'amélioration du rendement photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau.

Abstract

The work presented in this thesis falls within the framework of the development of thin films for the manufacture of solar cells. The investigated polycrystalline silicon thin films are boron or arsenic doped by ion implantation and subjected to various heat treatments under nitrogen or hydrogen. We have characterized these films by Hall effect and resistivity measurements. The obtained results have shown that for the same dopant concentration, arsenic doped films are more resistive and contain less free carriers than the boron doped ones. We also noticed that the heat treatment before implantation reduces the number of trapped carriers and the amount of dopant atoms at the grain boundaries. For low doping, the heat treatment prior to implantation has improved the free carrier concentration of 100% for arsenic doping and 23% for boron doping. Furthermore, it was observed that the carrier mobility is higher in the boron doped films than arsenic doped boron films. For high arsenic concentration saturation of the electrical characteristics, followed by a reduction of the carrier mobility were observed. These limitations are due to the solubility limit beyond which the dopant atoms can no longer ionize. Furthermore, we have shown that the introduction of hydrogen in the polycrystalline silicon thin films increases the concentration of free carriers, reduces the resistivity and improves the mobility. Furthermore, it was found that the effect of hydrogen is much more pronounced for low dopant concentrations, for the low temperature heat treatment before implantation and for boron doping then arsenic doping. For low doping, annealing at hydrogen has improved the free carrier concentration of 12.5% for arsenic doping and 16.5% for boron doping. Moreover, it was observed that the primary effect of hydrogen in a polycrystalline silicon film is the reduction of trap states density, and that the segregation of dopants at the grain boundaries reduces its effect on the trap states density by delaying its penetration. Finally, it can be deduced that the heat treatment combined with the introduction of hydrogen in polycrystalline silicon thin films increases the free carrier's concentration and improves the mobility. As a result, the minority carriers will be able to pass more easily through the grain boundaries; these results in improving the photovoltaic efficiency of the solar cells based on this material.

Liste des figures

Figure	Désignation	Page
Chapitre I		
I.1	*Schéma d'une cellule photovoltaïque au silicium.*	6
I.2	*Cellule PERL (passivated emitter, rear locally diffused) rendement 24,2%.*	8
I.3	*Caractéristiques I=f (V) sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque*	9
I.4	*Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque*	10
I.5	*Influence des résistances série et shunt sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque*	12
I.6	*Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde*	13
I.7	*Exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque.*	13
I.8	*Sensibilité spectrale de différentes cellules photosensibles.*	14
I.9	*Rendement de conversion en fonction de la largeur de la bande interdite.*	15
I.10	*Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k du silicium.*	16
I.11	*Influence de l'ensoleillement sur les courbes (I-V) et (P-V).*	17
I.12	*Influence de la température sur la courbe (I-V).*	18
I.13	*Répartition des technologies des cellules solaires en 2011*	19
Chapitre II		
II.1	*Structure cristalline du diamant*	31
II.2	*Bandes d'énergie dans le silicium*	32
II.3	*Coefficient de réflexion R et d'absorption α du silicium monocristallin en fonction de la longueur d'onde.*	33
II.4	*Structure du cristal de silicium*	34
II.5	*Photographie d'une plaque de silicium multi-cristallin.*	35
II.6	*Image de microscopie optique d'un film poly-cristallin.*	36
II.7	*Structure granulaire (a) et colonnaire (b) du poly-silicium.*	37
II.8	*Joint de grain, zone déserte et zone de confinement des porteurs dans un matériau poly-cristallin*	37
II.9	*Taille moyenne des grains en fonction de la température de dépôt de silicium poly-cristallin (Epaisseur du dépôt 0,5µm)*	39

II.10	*Taille moyenne des grains en fonction de l'épaisseur de la couche de silicium poly-cristallin (Température de dépôt : 620 °C ; Température de recuit : 900 °C)*	39
II.11	*Taille moyenne des grains en fonction de la température de recuit (Recuit : 30 min dans N_2 sec)*	40
II.12	*Résistivité du silicium poly en fonction du dopage*	41
II.13	*Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration de dopant*	42
II.14	*Mobilité des porteurs libres en fonction de la concentration de dopant*	43
II.15	*Résistivité du silicium poly et monocristallin en fonction du niveau de dopage*	44
II.16	*Mobilité à température ambiante des films de Si-poly en fonction du recuit*	45
II.17	*Conductivité électrique d'une couche de Si-poly en fonction de son épaisseur d.*	45
II.18	*Conductivité en fonction de la température*	46
II.19	*Concentration des porteurs en fonction de la température*	46
II.20	*Mobilité de Hall en fonction de la température*	47
II.21	*Résistivité du poly-silicium en fonction de la température de dépôt*	47
II.22	*Illustration du modèle de Seto pour le silicium poly-cristallin de type N.* *(a) structure d'un film de silicium poly-cristallin ;* *(b) distribution de charges aux joints et à l'intérieur des grains ;* *(c) diagramme de bandes d'énergie.*	50
II.23	*Illustration du modèle pour le calcul de la résistivité d'un film de silicium poly-cristallin.* *(a) Structure des grains à une dimension.* *(b) Circuit équivalent des résistances d'un grain*	51
II.24	*Transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction :* *(a) transitions radiatives dans un semi-conducteur à gap direct ;* *(b) transitions non radiatives dans un semi-conducteur à gap indirect ;* *(c) absorption de photons dans un semi-conducteur à gap indirect, puis thermalisation des électrons excités dans la bande de conduction*	53
II.25	*Réflectivité du silicium cristallin dopé P et dopé N en fonction de λ.*	53
II.26	*Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde*	54
II.27	*Coefficient d'absorption du silicium dopé et non dopé*	55
Chapitre III		
III.1	*Diffusion des impuretés de dopage dans le réseau cristallin des semi-conducteurs: (a)diffusion des lacunes ;(b) diffusion interstitielle.*	61
III.2	*Coefficient de diffusion en fonction de 1/T des éléments dopants, antimoine, arsenic, bore et phosphore dans le silicium.*	63

III.3	*Schéma d'un implanteur ionique avec séparateur de masse*	65
III.4	*Phénomènes de surface et profil de distribution d'un matériau dopé par implantation ionique.*	66
III.5	*Profils d'implantation*	68
III.6	*Profils de température obtenus sur un four RTP lors d'un recuit spike et un recuit standard avec plateau*	70
III.7	*Cinétique d'oxydation du Si poly-cristallin (▁) et du Si monocristallin (--) : Variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde thermique (sous O_2 sec et à 1 atm) en fonction de la durée du traitement, pour trois température :T=900 °C (□), T=950 °C (◊), T=1000 °C (⊿)*	73
III.8	*Distribution des atomes de dopant et des porteurs dans une couche de silicium poly-cristallin*	74
III.9	*Diagramme de phase du système binaire Si-B*	75
III.10	*Diagramme de phase du système binaire Si-As*	76
Chapitre IV		
IV.1	*Four d'élaboration du silicium poly-cristallin.*	80
IV.2	*Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces*	81
IV.3	*Représentation schématique du four LPCVD.*	83
IV.4	*Influence de la température de croissance épitaxiale de silicium pour quatre sources différentes.*	84
IV.5	*Taille des grains du poly-silicium implanté bore et recuit à 1000 °C en fonction de la température de dépôt*	85
IV.6	*Schéma illustrant le principe de mesure de l'effet Hall.*	86
IV.7	*Coefficient correcteur pour la relation entre la résistivité et les résistances de Van Der Pauw*	89
IV.8	*Différentes étapes de mesure de la résistivité et la mobilité.*	89
IV.9	*Différentes configurations utilisées dans les mesures par effet Hall*	91
IV.10	*Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des 4 pointes.*	92
Chapitre V		
V.1	*Banc de mesure d'effet Hall*	99
V.2	*Logiciel d'exploitation du système d'effet Hall.*	100
V.3	*Résistivité en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les courbes en discontinues représentent les échantillons ayant subis des traitements thermiques avant implantation.*	101

V.4	*Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les courbes en discontinues représentent les échantillons ayant subis des traitements thermiques avant implantation.*	102
V.5	*Mobilité de Hall des porteurs en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les courbes en discontinues représentent les échantillons ayant subis des traitements thermiques avant implantation.*	103
V.6	*Concentration des porteurs libérés par les traitements thermiques avant dopage en fonction de la concentration moyenne de dopant.*	104
V.7	*Rapport de la concentration des porteurs libérés par les traitements thermiques avant dopage sur la concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant.*	105
V.8	*Conductivité en fonction de la température du recuit avant implantation.*	107
V.9	*Conductivité en fonction de la température du recuit après implantation.*	108
V.10	*Mobilité des porteurs en fonction de la température du recuit avant implantation.*	109
V.11	*Mobilité des porteurs en fonction de la température du recuit après implantation.*	110
V.12	*Mobilité des porteurs en fonction de la température du recuit après implantation.*	111
V.13	*Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par les courbes en discontinues.*	113
V.14	*Résistivité en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par les courbes en discontinues.*	114
V.15	*Mobilité de Hall des porteurs en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par les courbes en discontinues.*	115
V.16	*Concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène en fonction de la concentration moyenne de dopant.*	116
V.17	*Rapport de la concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène sur la concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant.*	117
V.18	*Concentration des porteurs libres en fonction de la température de recuit avant implantation. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par la courbe en discontinue.*	118
V.19	*Résistivité en fonction de la température de recuit avant implantation. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par la courbe en discontinue.*	119
V.20	*Concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène en fonction de la température de recuit avant implantation.*	120
V.21	*Rapport de la concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène sur la concentration des porteurs libres en fonction de la température de recuit avant implantation.*	121

Liste des tableaux

Tableau	Désignation	Page
Chapitre I		
I.1	*Energie de gap pour différents semi-conducteurs*	6
I.2	*Rendement et domaines d'applications de diverses cellules solaires*	23
I.3	*Tableau comparatif des technologies des cellules photovoltaïques*	24
I.4	*Processus de fabrication des cellules photovoltaïques.*	25
	Chapitre III	
III.1	*Coefficient de diffusion et énergie d'activation pour les éléments dopants les plus utilisés dans le silicium.*	62
Chapitre V		
V.1	*Conditions de dopage et de traitements thermiques des couches étudiées*	98

Liste des symboles

a : Paramètre cristallin de la maille

B : Champ magnétique

c : Vitesse de la lumière dans le vide

c_m : Vitesse de la lumière dans le milieu étudié

C : Concentration d'atomes de dopage

C_p : Concentration au pic de la gaussienne

C_s : Concentration de surface

d : Epaisseur du film de silicium poly-cristallin

$d_{1,2}$: Diodes

D : Coefficient de diffusion

D_I : Dose implantée

E : Eclairement énergétique en $W.m^{-2}$

E_a : Energie d'activation

E_d : Energie de seuil de déplacement

E_g : Energie du gap

E_H : Champ électrique de Hall

E_{ph} : Energie des photons

$E_{électrique}$: Energie disponible aux bornes de la cellule PV

$E_{lumineuse}$: Energie incidente

E_{pertes} : Energie perdue

EQE : Rendement quantique externe

E_t : Niveau d'énergie des états pièges

f : Coefficient correcteur

F : Force de Lorentz

F_e : Force électrostatique

FF : Facteur de forme

g : Coefficient d'idéalité de la jonction

h : Constante de Planck

I : Courant appliqué au semi-conducteur

I_{abs} : Courant d'obscurité

I(V) : Courant délivré par une cellule

I_{cc} : Courant de court circuit

I_d : Courant de diode

I_I : Courant d'implantation

I_m : Courant correspondant à la puissance maximale fournie

I_{ph} : Courant photo-généré

IQE : Rendement quantique interne

I_s : Courant de saturation inverse de la jonction PN

k : Coefficient d'extinction

K : Constante de Boltzmann

K_e : Vecteur d'onde de l'électron

K_p : Vecteur d'onde d'un photon

L : Taille moyenne des grains

L_n : Longueur de diffusion des électrons

L_p : Longueur de diffusion des trous

N : Concentration des électrons

n_r : Indice de réfraction

N : Concentration des atomes dopants

N_{oc} : Indice optique complexe

P : Concentration des trous

P_m : Puissance optimale de la cellule

q : Charge élémentaire

Q_t : Densité d'états pièges

R : Distance entre deux proches voisins

R : Coefficient de réflexion

R_b : Résistance de la région des barrières

R_g : Résistance globale d'un grain

R_H : Constante de Hall

R_n : Résistance de la région neutre

R_P : Résistance parallèle

R_S : Résistance série

R_{SP} : Réponse spectrale

R_T : Réflexion totale

S : Surface de la cellule

S_I : Surface implantée

t : Temps d'implantation

T : Température

T_t : Température de transition séparant les dépôts si-amorphe du Si-poly

V : Vitesse des porteurs de charges

V : Tension aux bornes de la jonction

V_b : Tension aux bornes de la région des barrières

V_{co} : Tension de circuit ouvert

V_g : Tension aux bornes d'un grain

V_H : Tension de Hall

V_m : Tension correspondante à la puissance maximale fournie

V_n : Tension aux bornes de la région neutre

V_p : Différentielle de potentiel parasite

V_{RC} : Tension due au décalage des contacts

W : Largeur du semi-conducteur

w_b : Largeur de la région des barrières

w_d : Largeur moyenne des régions désertées

w_{gb} : Largeur moyenne des joints de grains

ΔR_p : Ecart moyen de la distribution des impuretés

μ_n : Mobilité des électrons

μ_p : Mobilité des trous

η : Rendement

λ : Longueur d'onde

ϕ : Flux d'atomes de dopant

α : Coefficient d'absorption

P : Résistivité globale du film de silicium poly-cristallin

ρ_b : Résistivité des régions de barrières

ρ_n : Résistivité des régions neutres

σ : Conductivité électrique

Sommaire

Introduction générale ……. 1

Chapitre I : Théorie de la conversion photovoltaïque

I.1 Introduction…… ……..…… 4
I.2 Théorie de la conversion photovoltaïque……. 5
I.2.1 Historique……... 5
I.2.2 Principe d'une cellule solaire à base de silicium…….. 5
I.2.3 Structure d'une cellule photovoltaïque……. 7
I.2.4 Caractéristique I-V……..…… 8
I.2.5 Schéma électrique équivalent…… 10
I.2.6 Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque…… 12
I.2.7 Sensibilité spectrale…….. 14
I.2.8 Constantes optiques et réflectivité……. 15
I.2.9 Rendement d'une cellule photovoltaïque…….. 16
I.2.10 Influence de l'ensoleillement et de la température…… 16
I.3 Différentes technologies des cellules photovoltaïques…… 18
I.3.1 Technologie cristalline…….. 19
I.3.1.1 Silicium monocristallin (mono c-Si)…….. 19
I.3.1.2 Silicium multi-cristallin (multi c-Si)…… 20
I.3.1.3 Silicium en ruban (EFG)…… 20
I.3.2 Technologie en couches minces…… 20
I.3.2.1 Silicium poly-cristallin (Poly c-Si) ou micro cristallin (µc-Si)…… 20
I.3.2.2 Silicium amorphe (a-Si)…….. 20
I.3.2.3 Tellurure de cadmium (CdTe)……... 21
I.3.2.4 Diséléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS) …… 21
I.3.2.5 Arséniure de gallium (GaAs)…….. 21
I.3.2.6 Cellules de Grätzel …… 21
I.3.3 Cellules polymères photovoltaïques…… 21
I.4 Rendement des différentes technologies photovoltaïques……... 22
I.5 Processus de fabrication……... 24
I.6 Applications photovoltaïques…….. 26
I.6.1 Applications autonomes……. 26
I.6.2 Applications raccordées…… 26

I.7 Conclusion…….. 27
I.8 Références…….. 28

Chapitre II : Propriétés physiques du silicium poly-cristallin

II.1 Introduction…… 30
II.2 Structure cristalline…….. 31
II.3 Différents types de silicium…….... 33
II.3.1 Silicium amorphe…….. 33
II.3.2 Silicium cristallin…….. 34
II.3.2.1 Silicium monocristallin.…… 34
II.3.2.2 Silicium multi-cristallin.…….. 35
II.3.2.3 Silicium poly-cristallin.…… 35
II.4 Propriétés structurales du silicium poly-cristallin……... 36
II.4.1 Structure d'un film de silicium poly-cristallin……... 36
II.4.2 Défauts cristallographiques…….. 38
II.4.2.1 Joints de grains.…… 38
II.4.2.2 Défauts intra-granulaires.……... 38
II.4.3. Effet de la température sur la taille des grains…….. 39
II.5 Propriétés électriques du silicium poly-cristallin……. 40
II.5.1 Effet du dopage sur les caractéristiques électriques……. 40
II.5.2 Influence de la température de recuit sur les caractéristiques électriques…… 46
II.5.3 Influence de la température de dépôt sur résistivité du silicium poly-cristallin 47
II.6. Modélisation de la conduction électrique dans des couches de silicium….. 48
II.6.1 Modèle de ségrégation des dopants……... 48
II.6.2 Modèle de piégeage des porteurs……... 49
II.6.3 Modèle pour le calcul de la résistivité des couches de silicium poly-cristallin 50
II.7 Propriétés optiques……... 52
II.7.1 Réflectivité du silicium cristallin…….. 53
II.7. 2 Coefficient d'absorption du silicium cristallin……. 54
II.7. 3 Influence du niveau de dopage sur les paramètres optiques……. 54
II.8 Conclusion…… 55
II.9 Références…… 56

Chapitre III : Dopage et traitements thermiques du silicium poly-cristallin

III.1 Introduction…….. 59
III.2 Dopage du silicium poly-cristallin……... 59
III.2.1 Dopage in situ……... 60
III.2.2 Dopage par diffusion…… 60
III.2.3 Dopage par implantation ionique…….. 63
III.2.3.1 Avantages de l'implantation ionique.…… 64

III.2.3.2 Inconvénients de l'implantation ionique…….. 64
III.2.3.3 Implanteur ionique…….. 65
III.2.3.4 Profil de distribution des atomes implantés…….. 67
III.2.3.5 Activation des dopants…….. 68
III.2.3.6 Implantation ionique : origine des défauts…….. 68
III.3 Traitements thermiques…… 69
III.3.1 Recuit thermique…….. 69
III.3.1.1 Recuit rapide standard (RTP)…….. 69
III.3.1.2 Recuit Flash…….. 70
III.3.1.3 Recuit laser…….. 71
III.3.2 Oxydation thermique…… 71
III.3.2.1 Présentation…… 71
III.3.2.2 Cinétique d'oxydation du silicium…… 72
III.4 Distribution des atomes de dopant dans le silicium poly-cristallin……. 73
III.4.1 Solubilité du bore dans le silicium…… 75
III.4.2 Diagramme de phase Si-As…….. 75
III.5 Conclusion…….. 76
III.6 Références…….. 77

Chapitre IV : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

IV.1 Introduction…….. 79
IV.2 Elaboration du silicium poly-cristallin……. 80
IV.2.1 Dépôt du silicium poly-cristallin en couches minces…….. 80
IV.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression LPCVD…… 82
IV.2.3 Influence de la température de dépôt sur la structure du poly-silicium……. 84
IV.3 Mesure des propriétés électriques…… 85
IV.3.1 Effet Hall…….. 85
IV.3.2 Méthode de Van Der Pauw…….. 88
IV.3.3 Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes…….. 91
IV.4 Conclusion…….. 92
IV.5 Références…….. 93

Chapitre V : Etude de l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de silicium poly-cristallin

V.1 Introduction…… 96
V.2 Techniques expérimentales……..…… 97
V.2 .1 Conditions de dopage et de traitements……..…… 97
V.2 .2 Méthode de caractérisation…….. 99
V.3 Influence du dopage sur l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de Si-poly……. 100

V.3.1 Résistivité……. 100
V.3.2 Concentration des porteurs libres……..…….. 101
V.3.3 Mobilité de Hall des porteurs……...……... 103
V.4 Influence des traitements thermiques sur l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de Si-poly……. 106
V.4.1 Conductivité électrique…….. 107
V.4.2 Mobilité de Hall des porteurs……. 108
V.5 Influence de l'hydrogène sur l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de Si-poly……. 111
V.5.1 Influence de l'hydrogène sur l'activité électronique des joints de grains des couches de Si-poly différemment dopées…..…… 112
V.5.2 Influence de l'hydrogène sur l'activité électronique des joints de grains des couches de Si-poly ayant subit différent traitements thermiques…….. 118
V.6 Conclusion…… 121
V.7 Références……. 123
Conclusion générale……. 127

Introduction générale

L'énergie est le pilier de l'économie moderne et de toute société développée. Du transport à l'industrie, en passant par la consommation des particuliers. Ses sources se sont diversifiées au cours du temps, afin de satisfaire les besoins toujours grandissantes de l'industrie et des consommateurs. Les pays développés sont ainsi passés du bois au charbon, à des hydrocarbures plus avancés, à l'hydro électricité puis, enfin, au nucléaire. Cependant, les réserves de combustibles fossiles et nucléaires sont limitées. Leur utilisation, dans le cas des combustibles fossiles, est responsable des pluies acides et du réchauffement de la planète, et le nucléaire présente des risques d'accidents gaves. L'énergie éolienne, photovoltaïque, géothermique, hydroélectrique et la biomasse, sont autant de formes d'exploitation du potentiel des énergies renouvelables éparpillées sur différents sites. Parmi ces différents moyens de générer l'électricité, l'énergie solaire photovoltaïque est la plus élégante. Silencieuse et discrète, elle présente l'avantage de s'intégrer facilement à l'habitat (façade de bâtiments, toits).

Le photovoltaïque représente une solution attrayante pour répondre aux besoins énergétiques et aux problèmes environnementaux de la planète, même si actuellement, elle n'a pas la prétention de se substituer aux sources d'énergie conventionnelles (hydrocarbures, nucléaire…). Car, cet enthousiasme de l'utilisation de l'énergie photovoltaïque est nuancé par son coût élevé, et la réduction du prix du watt photovoltaïque constitue l'enjeu majeur pour sa viabilité économique. En effet, le coût du kilowattheure photovoltaïque est d'environ 3 à 6 fois supérieure à celui provenant respectivement du nucléaire ou de l'hydroélectrique. Pour parer à cet inconvénient, les industriels doivent augmenter le rendement de conversion de leurs cellules, tout en diminuant leurs coûts de production. A cette fin, diverses filières correspondant à l'usage de différents matériaux de conversion photovoltaïque sont explorées, chacune avec ses avantages et ses inconvénients.

Actuellement, le silicium sous ses formes amorphe et cristalline, reste le matériau le plus utilisé dans la fabrication des cellules solaires. En effet, grâce à l'intense activité de recherche qu'a suscité le silicium amorphe, et qui a permis une compréhension approfondie de ses propriétés structurales et électroniques, et son procédé d'élaboration, le rendement de

conversion des cellules solaires à base de ce matériau n'a cessé d'augmenter. Toutefois, un sérieux inconvénient du silicium amorphe réside dans son caractère métastable, qui implique que ses propriétés électroniques se dégradent après exposition prolongée à la lumière. Pour l'heure, les meilleurs rendements de conversion sont obtenus à partir des cellules en silicium cristallin. En effet, la production de l'électricité basée sur la conversion de la lumière du soleil par des photopiles à base de silicium monocristallin, est la voie la plus avancée sur le plan technologique, mais reviennent très chères. Les efforts de recherche pour la filière cristalline sont donc orientés vers la diminution des coûts de production, qui passe par l'utilisation du silicium de moins bonne qualité et sous forme de couches minces. Or, la technologie du silicium poly-cristallin répond à ces critères.

Les photopiles à base de silicium poly-cristallin, présentent un certain nombre d'avantages dans la course à la production de modules solaires à grande échelle. En effet, elles donnent une capacité de produire de grandes plaques où l'interconnexion des cellules est intégrée, avec une consommation très réduite de matière et une faible consommation énergétique durant le cycle de production. De plus, elles ont l'avantage d'être sensibles aux faibles éclairements, et de coûter beaucoup moins chères que celles fabriquées à base de silicium monocristallin. Cependant, le faible rendement de conversion photovoltaïque obtenu avec des cellules solaires réalisées sur du silicium poly-cristallin (12 %) est dû essentiellement à l'activité électronique des joints de grains, du fait de la forte densité de centres de recombinaisons, entraînant l'atténuation de la collecte des porteurs minoritaires. Pour que l'avantage économique de l'utilisation du silicium poly-cristallin soit effectif, il faudrait que les effets nuisibles au rendement de conversion photovoltaïque soient éliminés ou du moins réduits.

Dans notre travail, nous allons étudier l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de silicium poly-cristallin, en ayant pour objectif d'éliminer ou à la limite réduire la nuisance des joints de grains sur le rendement de conversion photovoltaïque.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons la physique des cellules solaires, où nous décrivons la structure, le fonctionnement et les caractéristiques des cellules photovoltaïques à base de silicium. Nous y abordons le principe de conversion photovoltaïque, les paramètres caractéristiques et l'architecture des cellules solaires. Puis, nous présentons les intérêts des cellules photovoltaïques en couches minces.

- Le second chapitre présente les différentes propriétés structurales, électriques et optiques du silicium poly-cristallin.
- Dans le troisième chapitre, nous décrivons les différents moyens de dopage, en mettant l'accent sur l'implantation ionique, technique que nous avons utilisée dans la réalisation de ce travail. De plus, étant donné l'importance des traitements thermiques sur la redistribution des dopants et l'amélioration des propriétés structurales du silicium poly-cristallin, une étude préliminaire sur les traitements thermiques sera réalisée.
- Le quatrième chapitre décrit les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation utilisé dans la préparation de ce travail.
- Dans le cinquième chapitre, nous présentons une étude expérimentale sur l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de silicium poly-cristallin, destinées a être utilisées comme couches absorbantes dans la fabrication des cellules solaires. Nous commencerons ce chapitre par l'étude de l'influence du dopage et des traitements thermiques sur les caractéristiques électriques du si-poly. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous traiterons la passivation des joints de grains par l'hydrogène.

Pour terminer, une conclusion générale couronne cette thèse par la récapitulation de nos résultats, analyses, remarques et suggestions.

CHAPITRE I

1

Chapitre I : Theorie de la conversion photovoltaïque

I.1. Introduction

Une cellule solaire est un dispositif qui permet de transformer la lumière qu'il reçoit en énergie électrique. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap suffisamment faible pour absorber le maximum du spectre solaire. De tous les semi-conducteurs qui possèdent un tel gap, le silicium est le plus prometteur, car il est non-toxique et très abondant sur terre. De plus, ce matériau étant déjà à la base de toute la technologie de l'électronique, son utilisation est relativement mieux maîtrisé. Les premières cellules solaires utilisaient du silicium monocristallin, c'est-à-dire du cristal de silicium pur. Cependant, afin de faire baisser le coût de production, plusieurs types de silicium, et en particulier le silicium poly-cristallin, ont été étudiés. Ainsi, on produit actuellement beaucoup de panneaux solaires en silicium poly-cristallin.

I.2. Théorie de la conversion photovoltaïque

I.2.1. Historique

Découvert en 1839 par Henri Becquerel, l'effet photovoltaïque permet la transformation de l'énergie lumineuse en électricité. Ce principe repose sur la technologie des semi-conducteurs. Il consiste à utiliser les photons pour libérer des électrons et créer une différence de potentiel entre les bornes de la cellule, qui génère un courant électrique continu.

A la différence des autres énergies renouvelables, l'énergie solaire est disponible partout sur la terre. L'Europe reçoit en moyenne chaque jour 3 kWh par mètre carré et les déserts les plus ensoleillés recueillent jusqu'à 7 kWh. Il n'y a donc pas de problème de gisement pour cette source. En 1875, le physicien Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Malheureusement, le phénomène est encore considéré comme anecdotique jusqu'à la seconde guerre mondiale. Les premières vraies cellules sont apparues en 1930 avec les cellules à oxyde cuivreux puis au sélénium. Ce n'est qu'en 1954 que trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince mettent au point une cellule photovoltaïque. On entrevoit alors la possibilité de fournir de l'électricité grâce à ces cellules. Au même moment, l'industrie spatiale naissante cherche de nouvelles solutions pour alimenter ses satellites. En 1958, une cellule avec un rendement de 9% est mise au point et en même temps, les premiers satellites avec panneau solaires sont envoyés dans l'espace. Par la suite, l'industrie spatiale, à la recherche du meilleur moyen pour alimenter ses satellites, va permettre le développement de la technologie photovoltaïque. Au cours des années 80, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts, et est même devenue familière à des consommateurs à travers de nombreux produits de faible puissance (montres, calculatrices, balises radio et météorologiques, pompes et même réfrigérateurs solaires). De nos jours, la nécessité d'une énergie respectueuse de l'environnement a permis aux panneaux photovoltaïques de devenir une alternative plus que crédible pour produire de l'électricité.

I.2.2. Principe d'une cellule solaire à base de silicium

Une cellule photovoltaïque au silicium est constituée de deux couches minces semi-conductrices (*figure I.1*). Ces deux couches sont dopées différemment en électrons et en trous. Pour la couche N, c'est un apport d'électrons et pour la couche P c'est un déficit d'électrons.

Une différence de potentiel apparait entre les deux couches. La collecte des charges est réalisée par des électrodes déposées sur les deux couches minces semi-conductrices [1].

L'électrode supérieure, transparente et conductrice, reliée à une grille permet le passage des rayons lumineux. Une couche antireflet est généralement déposée sous cette électrode afin de favoriser l'absorption des photons incidents [2-4].

Lors de la mise en contact des couches N et P, les électrons excédentaires de la zone N diffusent dans la zone P et inversement, entrainant la création d'une zone de charge d'espace (ZCE). Une différence de potentiel s'établit au niveau de cette zone. Les électrons peuvent passer de la zone P vers la région N mais pas en sens inverse et vice versa pour les trous. Le champ électrique créé permet donc la séparation des électrons entraînés d'un côté et des trous, entraînés de l'autre.

Le rayonnement solaire est composé de photons qui transportent chacun une quantité d'énergie déterminée.

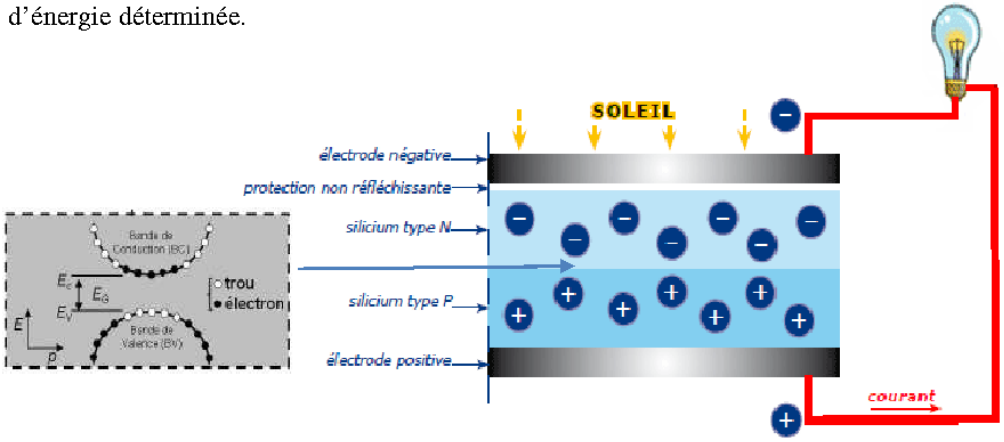


Figure I.1 : *Schéma d'une cellule photovoltaïque au silicium.*

Dans un semi-conducteur, la largeur de la bande interdite est faible (0.5 à 2 eV). Cette énergie de transition d'une bande à l'autre est l'énergie du gap (*Eg*). L'intérêt est de pouvoir utiliser l'énergie des photons de la lumière du soleil pour faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui en contre partie, crée un trou dans la bande de valence. L'énergie des photons, fonction de la longueur d'onde de la lumière, doit être supérieure ou égale à l'énergie du gap. Le *tableau I.1* montre l'énergie du gap pour différents semi-conducteurs à 300 °K.

	Ge	***Si***	***GaAs***	***InP***	***CdS***	***CdTe***
E_g (eV)	0.67	1.12	1.43	1.29	2.41	1.44

Tableau I.1: *Energie du gap pour différents semi-conducteurs.*

Un photon possédant une énergie égale au gap du silicium (1.12 eV) a une longueur d'onde de 1.11 µm située dans le proche infrarouge. Pour le silicium amorphe, *Eg = 1.7 eV*, ce qui correspond à une longueur d'onde de 0.72 µm. Les photons sont caractérisés par une longueur d'onde relié à l'énergie par :

$$E_{ph}(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} \qquad (I.1)$$

Seuls les photons ayant une énergie suffisante pour créer une paire électron-trou, c'est-à-dire ceux ayant une énergie plus grande que celle du gap du silicium vont contribuer au processus de conversion. Tous les photons de longueur d'ondes inférieures sont donc susceptibles de produire l'effet photovoltaïque.

Comme la longueur de diffusion des électrons photo-générés (L_n) est supérieure à celle des trous photo-générés (L_p), on dope préférentiellement la base de type P. De plus, elle est faiblement dopée (10^{15} à 10^{16} at/cm^3) afin de limiter les recombinaisons.

Le fort dopage de la zone de type N, appelée émetteur, assure l'existence d'un champ électrique suffisant dans la Z.C.E et minimise la résistance série au niveau du contact métallique.

I.2.3. Structure d'une cellule photovoltaïque

La cellule photovoltaïque est composée de plusieurs couches minces (*figure I.2)* :

- une couche « anti-reflet » sur la face avant dont le but est de faciliter la pénétration d'un maximum de photons à travers la surface et de réduire les pertes par réflexion [5] ;
- une grille conductrice avant « collectrice des électrons » qui doit également être liée au silicium et ne pas être sensible à la corrosion ;
- une couche dopée N avec porteurs de charges libres négatifs (électrons) ;
- une couche dopée P avec porteurs de charges positifs (trous) ;
- une surface de contact conductrice en métal « collectrice des électrons » ayant une bonne conductivité ainsi qu'un bon accrochage sur le silicium.

La texturisation de la surface peut également être utilisée pour limiter la réflectivité de la surface. La texturisation consiste à modifier la planéité de la surface en introduisant un relief bien déterminé. Ce dernier, tout en augmentant la surface, induit des réflexions multiples sur les facettes le constituant, piégeant ainsi un maximum de lumière. La

texturisation de surface peut se faire par voie chimique (attaque acide [6] ou basique), par voie mécanique [7], par gravure plasma RIE (Reactive Ion Etching) [8], ou par utilisation de silicium poreux [9].

-

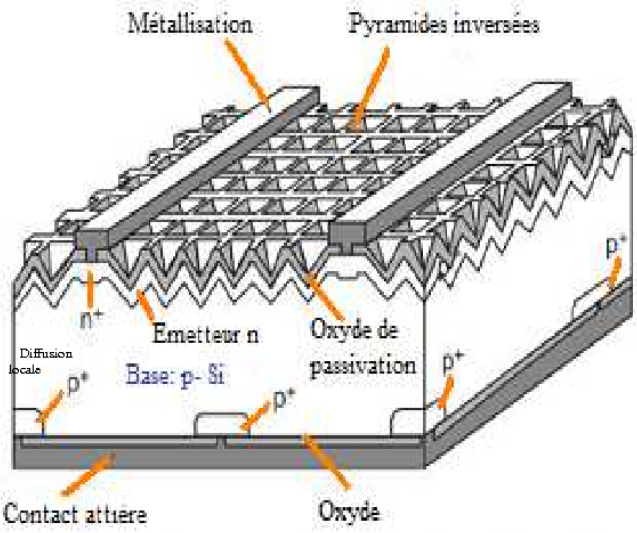


Figure I.2: *Cellule PERL (passivated emitter, rear locally diffused) d'un rendement de 24,2% [10].*

I.2.4. Caractéristique I-V

Sous l'obscurité, le courant dans une telle structure de type jonction PN est appelé courant d'obscurité et a la forme suivante :

$$I_{abs} = I_s\left(exp\left(\frac{qV}{gKT}\right)-1\right) \qquad (I.2)$$

Avec :

q : charge élémentaire ;

V : tension aux bornes de la jonction ;

K : constante de Boltzmann ;

T : température;

I_s : courant de saturation inverse de la jonction PN ;

g : coefficient d'idéalité de la jonction

Le courant d'obscurité correspond au courant de diode (I_d) ; il résulte de la polarisation de la jonction.

Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit alors :

$$I(V) = I_{ph} - I_{abs}(V) \qquad (I.3)$$

Soit :

$$I(V) = I_{ph} - I_s\left(exp\left(\frac{qV}{gKT}\right) - 1\right) \qquad (I.4)$$

Ainsi, dans une cellule photovoltaïque deux courants s'opposent: le courant d'éclairement et le courant d'obscurité.

La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode, sous éclairement la caractéristique à l'allure présentée sur la *figure I.3*.

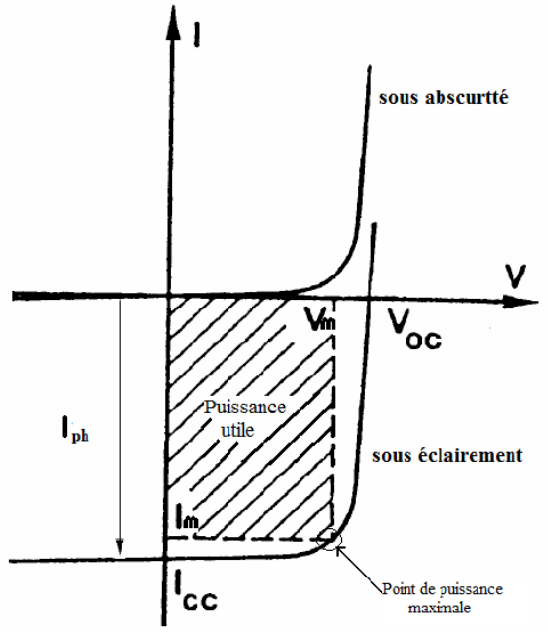


Figure I.3 : *Caractéristiques I=f (V) sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque.*

Les grandeurs caractéristiques suivantes peuvent être extraites de ce graphique :

- V_{co} : tension de circuit ouvert : elle représente la tension aux bornes de la cellule sous éclairement sans circuit de charge. V_{co} est donnée par la relation :

$$V = \frac{KT}{q} Ln\left(\frac{I_{CC}}{I_s} - 1\right) \qquad (I.5)$$

- I_{cc} : courant de court-circuit correspondant à $V=0$;

- V_m : tension correspondant à la puissance maximale fournie ;
- I_m : courant correspondant à la puissance maximale fournie.

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale, soit : $P_m = V_m.I_m$.

On définit les deux autres paramètres suivants :

- FF : facteur de forme, il détermine la qualité électrique de la cellule.

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{CO} \times I_{CC}} \qquad (I.6)$$

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

- η : rendement : le rendement est le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance incidente.

$$\eta = \frac{V_m \times I_m}{E \times S} \qquad (I.7)$$

Avec, E : Eclairement énergétique en $W.m^{-2}$;

S : Surface de la cellule en m^2.

I.2.5. Schéma électrique équivalent

L'analogie entre le fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclairement, et celui d'un générateur de courant produisant un courant I_{ph} auquel se soustrait le courant de la diode en polarisation directe, n'est qu'une représentation simplifiée du fonctionnement réel de la cellule.

Pour tenir compte des différentes limitations de la cellule photovoltaïque, on introduit le modèle à deux diodes représenté sur la *figure I.4*.

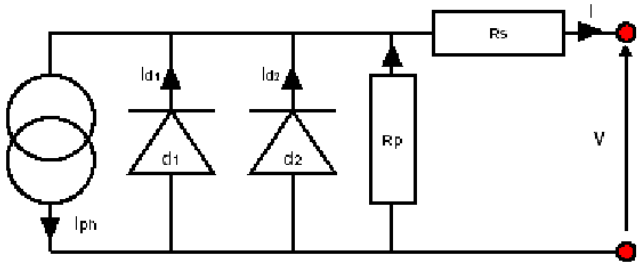


Figure I.4 : *Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque* [11].

Les différents paramètres de ce modèle sont :

- *Le générateur de courant* : il délivre le courant I_{ph} correspondant au courant photo-généré.
- *La résistance série* R_s : elle prend en compte la résistivité propre aux contacts entre les différentes régions constitutives de la cellule, à savoir l'émetteur, la base et les contacts métalliques.
- *La résistance parallèle* R_p : également connue sous le nom de résistance de court-circuit. Elle traduit l'existence de shunts à travers l'émetteur.
- *La diode* d_1 : elle modélise la diffusion des porteurs dans la base et l'émetteur. Son influence sera d'autant plus grande que le matériau présentera une bonne longueur de diffusion.
- *La diode* d_2 : elle modélise la génération-recombinaison des porteurs dans la zone de charge d'espace.

Le courant au sein de la cellule photovoltaïque est donné par la relation :

$$I = I_{S1}\left(exp\left(\frac{q(V-IR_s}{g_1KT}\right)-1\right)+I_{S2}\left(exp\left(\frac{q(V-IR_s}{g_2KT}\right)-1\right)+\frac{V-IR_s}{R_P}-I_{ph} \qquad \text{(I.8)}$$

Le terme en I_{S1} correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur *;* I_{S1} à proprement parler est le courant de saturation de ce phénomène. Le paramètre g_1 est le facteur d'idéalité de la diode d_1, et doit être proche de 1 dans ce cas.

Le terme en I_{S2} traduit la recombinaison de porteurs au sein de la zone de charge d'espace. I_{S2} est le courant de saturation, et g_2 est le facteur d'idéalité de la diode d_2, qui doit être ≥ 2.

Cette représentation schématique de la photopile est idéalisée. Une photopile comporte en réalité une résistance série (R_s) et une résistance en dérivation ou shunt (R_p) Ces résistances auront une certaine influence sur la caractéristique (I-V) de la photopile *(figure I.5)* :

- la résistance série est la résistance interne de la cellule ; elle dépend principalement de la résistance du semi-conducteur utilisé, de la résistance de contact des grilles collectrices et de la résistivité de ces grilles ;
- la résistance shunt est due à un courant de fuite au niveau de la jonction; elle dépend de la façon dont celle-ci a été réalisée [12].

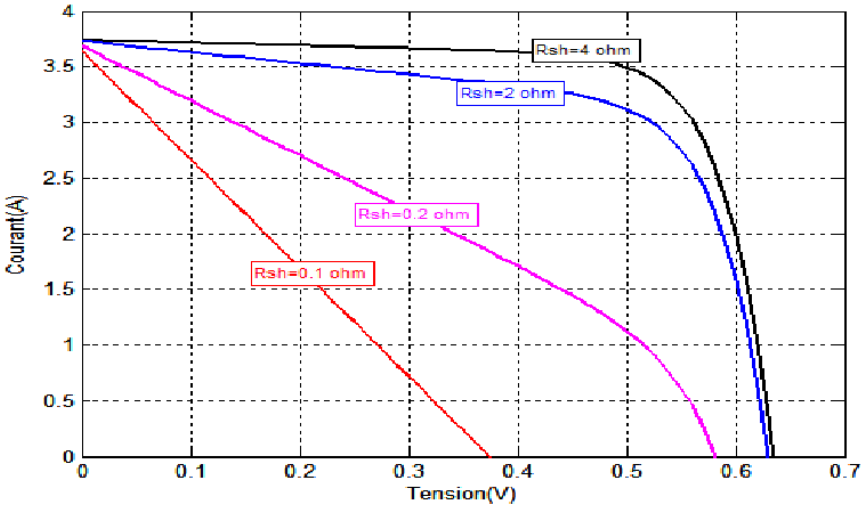


Figure I.5 : *Influence des résistances série et shunt sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque.*

I.2.6. Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. La réponse spectrale R_{SP} est donnée par la relation :

$$R_{SP} = \frac{q\lambda}{hc} EQE \qquad (I.9)$$

EQE représente le rendement quantique externe de la cellule, c'est à dire le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère un électron.

On peut accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. Ainsi, en raison de la variation du coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde *(figure I.6)*, Les photons de faible longueur d'onde sont absorbés près de la surface (vers la zone d'émetteur), alors que ceux de forte longueur d'onde sont plus en profondeur du dispositif (au niveau de la base). Ainsi, ce paramètre est diminué par plusieurs facteurs : les phénomènes de recombinaison en surface et en volume y jouent une part importante. La réflexion sur la face avant et la faible longueur de diffusion des porteurs ont pour conséquence de diminuer le rendement quantique sur toute la gamme de longueurs d'onde *(figure I.7)*.

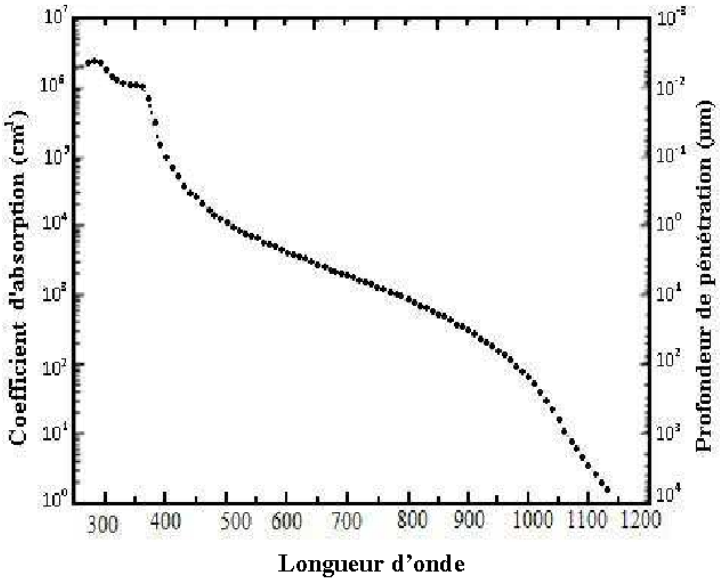


Figure I.6 : *Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde* [11,12].

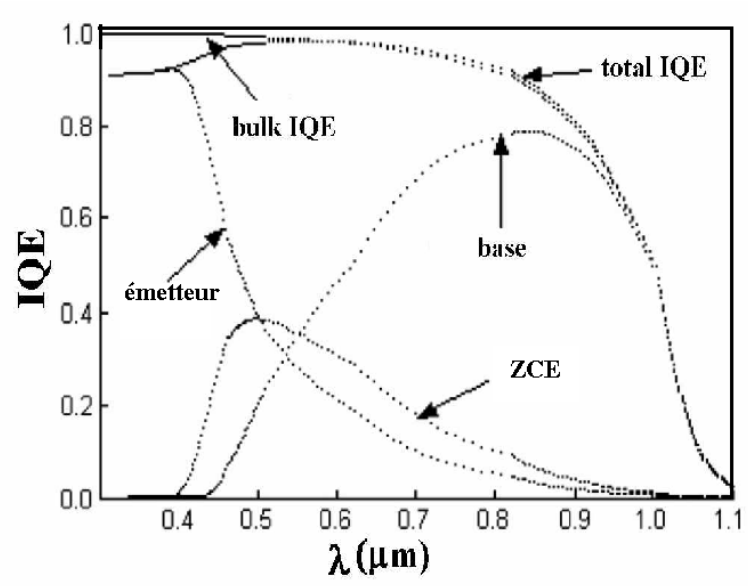


Figure I.7 : *Exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque [13]*

En tenant compte des pertes par réflexion totale (R_T), nous pouvons déterminer le nombre des photons interagissant avec le silicium, ce qui définit la notion du rendement quantique interne *IQE* [13]:

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{(1-R_T)} = \frac{1}{(1-R_T)} \cdot \frac{hc}{q\lambda} R_{SP} \qquad (I.10)$$

La limite supérieure en longueur d'onde correspond au gap du silicium soit 1.12 eV, limite qui peut être amenée à 1.052 eV si l'on prend en compte l'absorption assistée par phonons [14,15].

I.2.7. Sensibilité spectrale

C'est le rendement quantique obtenu pour une cellule et une longueur d'onde donnée. La sensibilité de la cellule ne couvre pas la totalité du spectre du rayonnement solaire. Il faut que l'onde électromagnétique ait une fréquence minimale et donc une énergie suffisante pour que les électrons puissent quitter la bande de valence.

On remarque que les photopiles n'ont pas la même sensibilité spectrale que l'oeil humain moyen *(figure I.8)*. Certaines sont plus sensibles aux rayons infrarouges ($\lambda > 800$ nm), d'autres, au rayonnement visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 800$ nm)

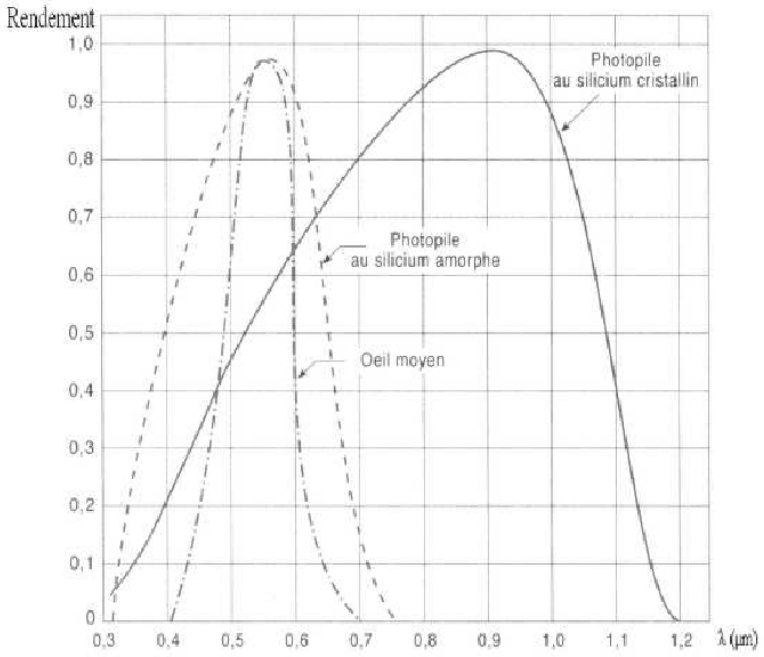


Figure I.8 : *Sensibilité spectrale de différentes cellules photosensibles [1].*

La courbe ci-dessous *(figure I.9)* montre l'évolution du rendement en fonction de l'énergie du gap E_g pour différents semi-conducteurs, en fonction de la température. Le rendement est défini comme le rapport entre la puissance électrique fournie par une certaine surface de cellules et le flux d'énergie solaire reçu par la même surface.

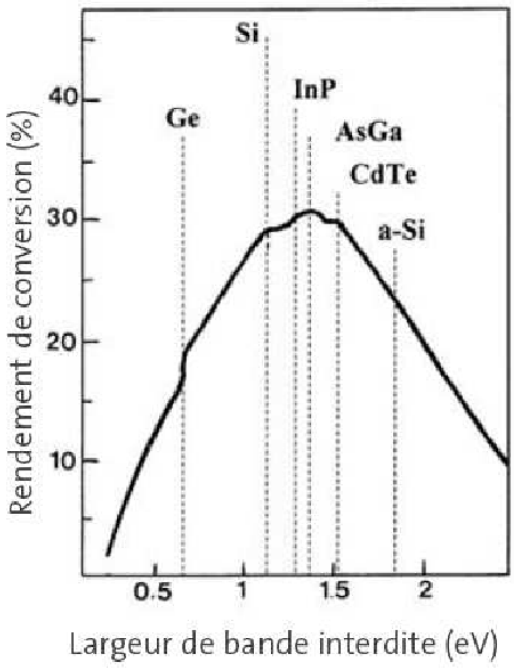


Figure I.9 : *Rendement de conversion en fonction de la largeur de la bande interdite [16].*

I.2.8. Constantes optiques et réflectivité

Les propriétés optiques de tout milieu peuvent être décrites par l'indice optique complexe N_{oc}, soit :

$$N_{oc} = n_r + ik \qquad \text{(I.11)}$$

La partie réelle n_r est l'indice de réfraction, c'est-à-dire le rapport entre la vitesse c de propagation de la lumière dans le vide et la vitesse c_m dans le milieu étudié ($n_r = c/c_m$).
La partie imaginaire k est le coefficient d'extinction et traduit l'absorption du rayonnement par le matériau (*figure I.10* pour le cas du silicium). Il est lié au coefficient d'absorption α, pour chaque longueur d'onde λ, par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \qquad \text{(I.12)}$$

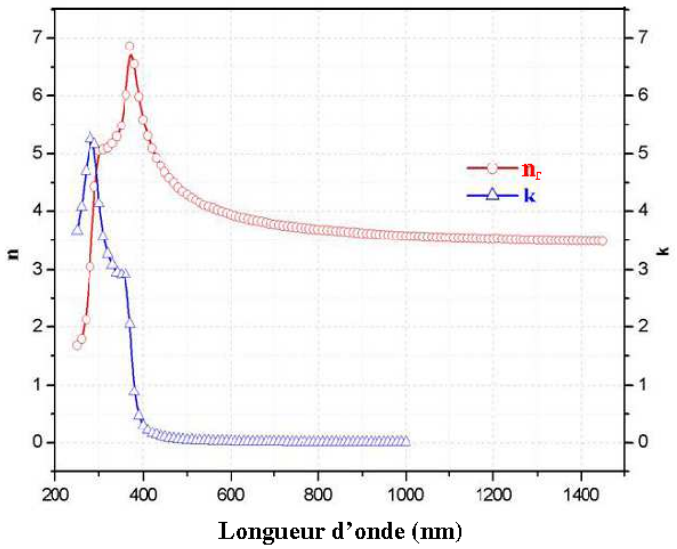


Figure I.10 : *Indice de réfraction n_r et coefficient d'extinction k du silicium* [12].

I.2.9. Rendement d'une cellule photovoltaïque

Le rendement d'une photopile est le rapport entre l'énergie électrique qu'elle fournit et l'énergie du rayonnement reçue, soit:

$$\eta = \frac{E_{électrique}}{E_{lumineuse}} \qquad \text{(I.13)}$$

Comme dans tous les systèmes énergétiques, l'énergie disponible aux bornes d'une cellule *PV* est fonction de l'énergie entrante et des pertes, ce que l'on peut écrire de la manière suivante :

$$E_{électrique} = E_{lumineuse} - E_{pertes} \qquad \text{(I.14)}$$

Avec,

$E_{électrique}$: l'énergie disponible aux bornes de la cellule *PV* ;

$E_{lumineuse}$: l'énergie incidente (flux lumineux) ;

E_{pertes} : l'énergie perdue (pertes thermiques principalement).

I.2.10. Influence de l'ensoleillement et de la température

La *figure I.11* montre que le courant produit par la photopile (I_{ph}) est pratiquement proportionnel au flux lumineux (E). Par contre, la tension (V) aux bornes de la jonction varie peu, car elle est fonction de la différence de potentiel à la jonction (*PN*) du matériau lui-

même. Pour le silicium monocristallin, elle est de 590 mV à T_j =25 °C. La tension de circuit ouvert ne diminuera que légèrement avec le flux lumineux. Ceci implique donc que [9, 12, 17, 18] :

- la puissance optimale de la cellule (P_m) est pratiquement proportionnelle à l'éclairement ;
- les points de puissance maximale se situent à peu près à la même tension.

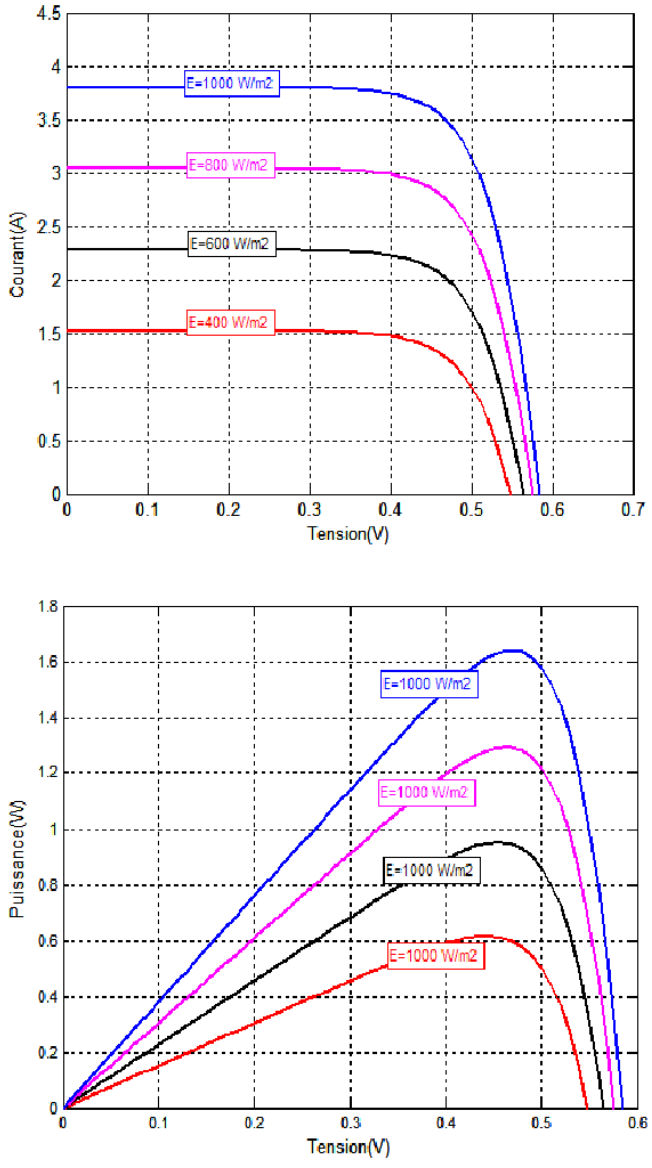


Figure I.11 : *Influence de l'ensoleillement sur les courbes (I-V) et (P-V).*

L'influence de la température est non négligeable sur la caractéristique courant/tension d'un semi-conducteur (*figure I.12*). Pour le silicium, lorsque la température augmente, le courant augmente. Cette influence devra être prise en compte lors du dimensionnement du générateur photovoltaïque [18].

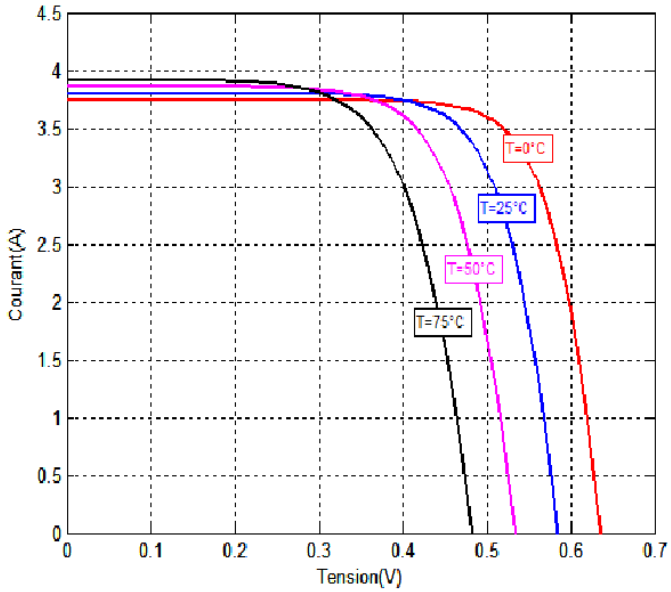


***Figure I.12**: Influence de la température sur la courbe (I-V)*

I.3. Différentes technologies des cellules photovoltaïques

Les technologies cristallines (multi-cristallin et monocristallin) sont de loin les plus utilisées aujourd'hui *(figure I.13)*, mais les technologies "couches minces", en particulier CIS et CdTe se développent de plus en plus sur le marché. D'autres filières basées sur l'utilisation de colorants ou de matériaux organiques, promettent un bel avenir à l'énergie photovoltaïque.

Il existe actuellement trois grandes familles de cellules solaires :

- Les technologies cristallines qui utilisent des cellules plates de 150 à 200 µm, soit 0.15 à 0.2 mm, découpées dans un lingot ou une brique obtenu par fusion et moulage, puis connectées en série les unes aux autres, pour être finalement posées et collées sur la face arrière du verre de protection du module. La matière première est toujours le silicium, pour aboutir à du silicium monocristallin, du silicium multi-cristallin ou du silicium amorphe.

- Les technologies "couches minces" sont fondées sur l'utilisation de couches extrêmement fines de quelque microns, et consistent à déposer sous vide sur un substrat (verre, métal, plastique, …) une fine couche uniforme composée d'un ou de plusieurs matériaux réduits en poudre. Les plus développées industriellement sont les technologies CdTe et CIS.
- Les cellules polymères photovoltaïques seront mentionnées pour information dans la mesure où leurs performances ne peuvent encore être observées que dans des conditions expérimentales et qu'elles ne constituent qu'une alternative à long terme.

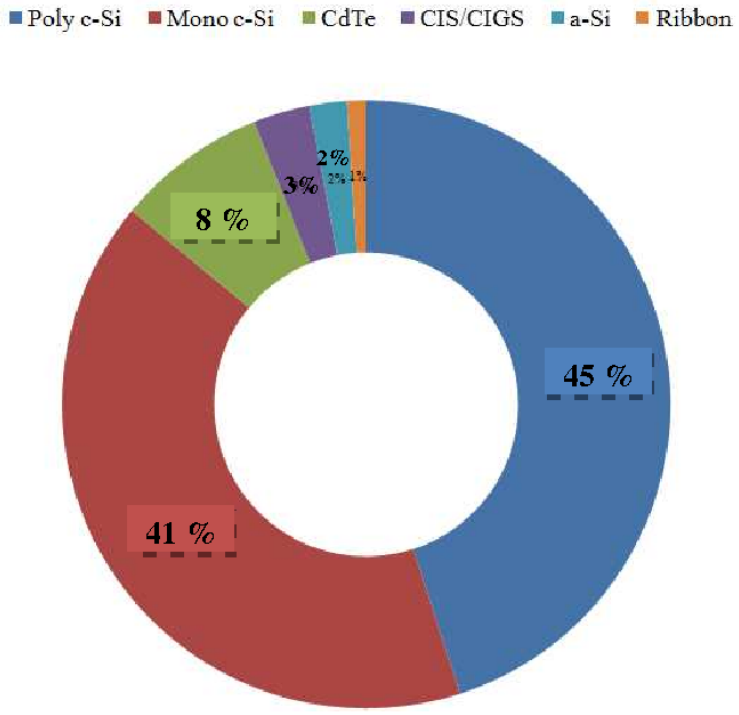


Figure I.13 : *Répartition des technologies des cellules solaires en 2011[17]*

I.3.1. Technologie cristalline

I.3.1.1. Silicium monocristallin (mono c-Si)

La technologie monocristalline est coûteuse car elle nécessite des barres de silicium pur. Son rendement est le plus élevé (14 à 16%). Ce qui a l'avantage de réduire la taille des modules pour une même puissance, chose utile lorsqu'un gain de place est nécessaire.

I.3.1.2. Silicium multi-cristallin (multi c-Si)

La technologie multi-cristalline est obtenue par la refonte de chute de cristaux de silicium de l'industrie électronique et elle nécessite 2 à 3 fois moins d'énergie que la technologie précédente. Son rendement un peu moindre (12 à 14 %), mais son coût est plus avantageux, ce qui permet à cette technologie de dominer actuellement le marché.

I.3.1.3. Silicium en ruban (EFG)

Cette technique permet de s'affranchir des lingots et des pertes de silicium lors de la découpe. Il s'agit de cristalliser du silicium fondu (quelques dizaines de micromètre) sur un ruban souple, permettant la division de la consommation de silicium par deux. La technique EFG (Edge defined film Fed Growth), est testée de longue date et industrialisée par certains fabricants [18].

I.3.2. Technologie en couches minces

Les principales filières couches minces sont le silicium poly-cristallin, le silicium amorphe, le CdTe (hétéro jonction cadmium telluride, sulfure de cadmium) et le CIS (hétéro jonction de diséléniure cuivre indium/ sulfure de cadmium). Ces premières technologies ouvrent actuellement d'autres voies, sans que l'on sache laquelle dominera [19].

I.3.2.1. Silicium poly-cristallin (Poly c-Si) ou micro cristallin (µc-Si)

Il s'agit de déposer une couche mince sur un substrat de verre ou de céramique. Les cellules à base de silicium poly-cristallin ont un rendement plus faible comparativement aux cellules monocristallines. Cependant, leur utilisation est très répandue parce que le rapport coût-rendement est le même. De plus, le silicium poly-cristallin est généralement obtenu par la refonte des chutes de silicium de l'industrie de la microélectronique, procédé simple et moins coûteux que la croissance d'un monocristal.

I.3.2.2. Silicium amorphe (a-Si)

Le silicium amorphe permet des rendements moins bons que le silicium cristallin. Il est souvent utilisé pour l'alimentation des appareils de petite puissance (montres, calculatrices, lampes). Un nouveau type de matériau, constitué d'une matrice amorphe dans laquelle sont noyées des nano-cristallites de silicium peut être obtenue. Ce matériau, appelé silicium hydrogéné polymorphe (pm-Si: H), présente des propriétés de transport améliorés par rapport au silicium amorphe hydrogéné (a-Si: H). Silicium hydrogéné polymorphe s'est

développée comme une alternative au silicium amorphe hydrogéné et son application aux cellules solaires a donné lieu à des dispositifs ayant une meilleure stabilité. Il se caractérise par une densité de défauts plus faible, une longueur de diffusion plus longue et une mobilité des trous considérablement plus élevé que le silicium amorphe hydrogéné, ce qui rend ce matériau un candidat intéressant pour les applications photovoltaïques. Des cellules solaires à base de silicium polymorphe avec un rendement proche de 10% ont été obtenues [20].

I.3.2.3. Tellurure de cadmium (CdTe)

Le tellurure de cadmium (CdTe) est un composé poly-cristallin déposé sur substrat de verre. Les premières cellules ont été développées en 1972. Il y a quelques années, cette technologie semblait être la plus adaptée pour les couches minces. Mais les problèmes de coût et de toxicité posés par le cadmium ont pesé lourdement sur son développement.

I.3.2.4. Diséléniure de cuivre et d'indium (CIS ou CIGS)

Le composé de diséléniure de cuivre et d'indium en couches minces peut être utilisé comme couche absorbante à des épaisseurs inférieures au micromètre. Il est présent aujourd'hui dans de nombreux projets industriels.

I.3.2.5. Arséniure de gallium (GaAs)

Les cellules photovoltaïques à base d'arseniure de gallium sont caractérisées par un haut rendement mais leur coût étant encore très élevé, leur utilisation reste cantonnée à des applications très spécifiques comme le domaine spatial.

I.3.2.6. Cellules de Grätzel

Ces cellules inventées en 1991 par le chimiste suisse Michael Grätzel sont composées d'une poudre de cristaux TiO_2 associée à un électrolyte et à un colorant qui absorbe la lumière. Cette technologie en est encore au stade expérimental. Le rendement est moyen et la stabilité à long terme est mauvaise, mais sa fabrication est en théorie plus facile que les autres cellules, et la matière première est bon marché.

I.3.3. Cellules polymères photovoltaïques

La troisième génération de cellules photovoltaïques met en jeu des polymères organiques voire inorganiques. Elles reposent sur des macromolécules dont les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie que ceux mis en œuvre pour les cellules traditionnelles à base de semi-conducteurs minéraux. Leur coût de revient très faible se

double de caractéristiques particulièrement attrayantes : plus légères et moins fragiles, leur nature flexible laisse même envisager des matériaux souples en polymères organiques ou en silicones. D'une durée de vie courte, elles n'offrent pour l'instant que des rendements de moins de 5 % en laboratoire et devront donc être améliorées avant de pouvoir servir de base au développement d'une filière industrielle.

A plus brève échéance, les systèmes à concentration se voient destinés aux centrales photovoltaïques. Installés sur des dispositifs mécaniques permettant de suivre la course du soleil et de bénéficier ainsi d'un ensoleillement maximal, ils se composent d'un dispositif optique concentrant la lumière solaire sur des cellules de tailles restreintes offrant un rendement particulièrement élevé tout en maintenant une température inférieure au point de fusion de la matière. Particulièrement prometteurs dans les zones à fort ensoleillement direct (car l'ensoleillement diffus ne peut faire l'objet d'une concentration), ils pourraient atteindre des performances de 50 % grâce aux qualités des cellules multi-jonction. Le coût de réalisation de ces équipements excède de beaucoup celui des cellules traditionnelles, mais la masse d'énergie produite en contrepartie suffirait à restaurer la rentabilité du système.

La recherche améliore d'année en année les technologies existantes, par exemple :

- réduction de l'épaisseur des plaquettes découpées à partir des lingots de silicium ;
- amélioration du rendement des lingots par traitement de surface ;
- technologie CIS avec des matériaux moins nobles, utilisant de nouveaux semi-conducteurs, des cellules à 2 ou 3 jonctions et des systèmes à concentrateurs.

I.4. Rendement des différentes technologies photovoltaïques

Le rendement d'une cellule photovoltaïque serait d'environ 85% si chaque photon pouvait transférer toute son énergie à un électron. Cependant, ce n'est pas le cas vu que le transfert d'énergie peut se faire uniquement selon la bande d'énergie propre à chaque semi-conducteur. Ainsi, les photons avec une énergie inférieure à cette valeur type ne pourront participer à l'effet photovoltaïque et leur énergie sera convertie en chaleur. De plus, les photons avec plus d'énergie ne peuvent transmettre que l'énergie propre au semi-conducteur et tout excès est dès lors perdu. Dans les cellules actuelles, ces 2 effets limitent le rendement théorique des cellules à 50 %.

Le *tableau I.2* rapporte les différents rendements des modules photovoltaïques pour différentes technologies :

Type	Rendement cellule (en labo)	Module (en labo)	Module (commercial)	Niveau de développement
1ère génération				
Silicium monocristallin	24.70 %	22.70 %	12-20 %	Production industrielle
Silicium polycristallin	20.30 %	16.20 %	11-15 %	Production industrielle
2ème génération				
Silicium amorphe	13.40%	10.40 %	5-9 %	Production industrielle
Silicium cristallin en couche mince		9.40 %	7 %	Production industrielle
CIS	19.30%	13.50 %	9-11 %	Production industrielle
CdTe	16.70%		6-9 %	Prêt pour la production
3ème génération				
Cellule organique	5,70 %			Au stade de la recherche
Cellule de Grätzel	11 %	8,40 %		Au stade de la recherche
Cellules multi-jonctions	39 %	25-30 %		Au stade de la recherche, production exclusivement pour applications spatiales

Tableau I.2 : *Rendement et domaines d'applications de diverses cellules solaires [20-22].*

Les avantages, les inconvénients et les perspectives des différentes technologies photovoltaïques sont rapportés par le *tableau I.3*:

Technologie	Durée de vie	Avantages	Inconvénients	Perspectives
Silicium multi cristallin	10 ans à 90 % Pc 25 ans à 80 % Pc	Bon rapport coût/ puissance surface	Assez chère, 2 à 3 fois moins d'énergie pour la production que le mono c-Si	Devrait dominer le marché dans les dix prochaines années
Silicium Poly cristallin	25 ans à 80 % de P_C	Cellules carrées Bon rendement par superficie	Coût de fabrication élevé Perte de matériel en cours de fabrication 2 à 3 fois moins que le mono c-Si	Bon avenir si le rendement encore améliorant
Silicium monocristallin	25 ans à 90 % Pc 30 ans à 80 % Pc	Meilleur rapport puissance/surface	Chère et forte consommation en énergie pour la production	Bon avenir si le coût baisse en améliorant encore le rendement
Silicium amorphe	10 ans	Meilleur coût par W_c	Faible rendement, donc grande surface de capteurs, faible durée de vie	Promis à un grand avenir si amélioration de la durée de vie
Silicium ruban		Croissance rapide du cristal		Décroissance du prix de production dans le futur
CdTe			Utilise certains matériaux toxiques	Décroissance du prix de production dans le futur
CIS			Ressource en Indium limité	Décroissance du prix de production dans le futur

***Tableau I.3**: Tableau comparatif des technologies des cellules photovoltaïques.*

I.5. Processus de fabrication

Le processus de fabrication des cellules photovoltaïques peut être décrit en 7 étapes *(tableau I.4)*.

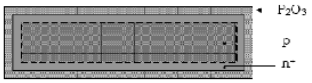
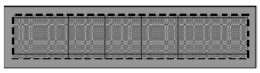
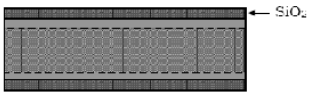
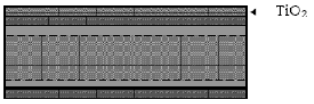
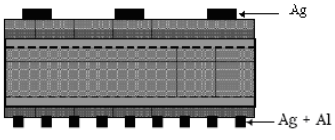
1ère étape : découpage	On découpe le silicium en plaques légèrement plus grandes que la taille finale de la cellule.	
2ème étape : Décapage et texturisation	Décapage du silicium dans un bain de soude. Ceci a pour but d'éliminer les défauts de structures du au sciage du Si. De plus, l'attaque se fait de manière préférentielle au niveau des régions denses, de ce fait, on verra apparaître à la surface des pyramides sur le grain orienté <100>. Ces pyramides jouent un véritable piège à photons, ce qui augmente le rendement.	
3ème étape : dopage du silicium	le dopage se fait par diffusion du phosphore provenant du $POCl_3$. On a donc bien l'intérieur dopé P et l'extérieur dopé N.	
4ème étape : décapage	Lors de la troisième étape, une couche de P_2O_3 s'est formée, il y a donc lieu de la décaper à l'HF.	
5ème étape : oxydation sèche	Cette étape a pour but d'assurer la passivation du dispositif.	
6ème étape : dépôt de la couche anti-refle	Cette étape se fait grâce à un spray de TiO_2.	
7ème étape : pose des contacts électriques	Les contacts électriques des faces avant et arrière doivent être en forme de grille fine de sorte à n'occulter qu'une surface minime.	

***Tableau I.4**: Processus de fabrication des cellules photovoltaïques.*

I.6. Applications photovoltaïques

Marquée par une grande variété permise par les caractéristiques intrinsèques de la technologie photovoltaïque, la longue liste des applications du photovoltaïque peut être divisée en deux grandes catégories :

I.6.1. Applications autonomes

Les applications autonomes, c'est-à-dire non-raccordées à un réseau électrique, apparues les premières, comportent quatre domaines distincts :

- **Les satellites artificiels** pour lesquels le photovoltaïque constitue la seule source d'énergie qui réponde à toutes les contraintes.
- **Les appareils portables**, calculettes, montres,…...
- **Les applications « professionnelles »**, relais de télécommunications, balises maritimes ou aéroportuaires, signalisation routière, bornes de secours autoroutières, etc.).
- **L'électrification rurale des sites isolés**, habitat dispersé, refuges, dispensaires et écoles dans les pays en voie de développement.

I.6.2. Applications raccordées

Les applications raccordées au réseau public de distribution d'électricité que l'on peut subdiviser en trois grands domaines :

- **Les systèmes attachés à un bâtiment :** consommateur d'électricité, qu'il soit à usage résidentiel (maisons individuelles, habitat collectif social ou privé) ou professionnel (bureaux, commerces, équipements publics, industrie, agriculture,…). Les modules peuvent être « sur-imposés » à la toiture (toit en pente ou toiture-terrasse) sans assurer le clos ni le couvert ou bien « intégrés au bâti » dans une logique de double fonction (clos et couvert, bardage, verrière, garde-corps,…). Leur surface active va de quelques dizaines à quelques milliers de mètres carrés, soit des puissances de quelques kilowatts-crêtes à quelques mégawatts-crêtes.
- **Les systèmes posés ou intégrés à des structures :** non-consommatrices d'électricité par elles-mêmes mais pour lesquelles les panneaux remplissent une fonction bien identifiée en sus de la production d'électricité (ombrière de parking, couverture de passage public ou de quai de gare, mur antibruit,…). Leur

surface active va en général de quelques centaines à quelques milliers de mètres carrés, soit des puissances de quelques dizaines à quelques centaines de kilowatts-crêtes.

- **Les parcs photovoltaïques au sol :** Les parcs photovoltaïques au sol sont constitués de quantités importantes de modules solaires, posés sur des structures porteuses, dont la production est exclusivement destinée à l'alimentation directe du réseau électrique. Leur surface active va de quelques milliers à plusieurs dizaines de milliers de mètres carrés (puissance de quelques centaines de kilowatts à plusieurs dizaines de mégawatts).

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé le fonctionnement et les caractéristiques des cellules solaires. La présentation des différents types de silicium utilisé dans l'industrie photovoltaïque, nous a permis de constater l'avantage offert par l'utilisation des couches minces de silicium poly-cristallin dans la fabrication des cellules solaires. Parmi ces avantages, on peut citer le cout de production, qui reste un facteur important dans l'industrie photovoltaïque.

I.8. Références

[1] A. Ricaud, " *Photodiode à semi-conducteur dans : Photopiles solaires - De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés* ", Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1997).

[2] A. Claverie, " *Etat de l'art mondial de la technique photovoltaïque et politiques de promotion*", Séminaire sur l'électricité photovoltaïque, Nice, 13, (1994).

[3] H. Mathieu "*Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques* ", Edition Masson, Paris, (1990).

[4] M. Orgeret, " *Les piles solaires, le composant et ses applications* ", Edition Masson, Paris, (1985).

[5] E. Fourmond, " *Développement de techniques de dépôt plasma et photo assistées pour la réalisation de couches antireflets passivantes en SiNx:H sur silicium multicristallin pour applications photovoltaïques* ", Thèse, INSA de Lyon, (2002).

[6] S. Wolf, R. Einhaus, K. De Clercq," *Towards industrial application of isotropic texturing for multi-crystalline silicon solar cells*", Proc. of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, United Kingdom, 1521, (2000).

[7] C. Gerhards, A. Fischer, P. Fath," *Mechanical microtexturization for multicrystalline Si solar cells*". Proc. of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, United Kingdom, 1390, (2000).

[8] A. Burgers, J. H. Bultman, C. Beneking, " *Silicon solar cells textured by reactive ion etching with natural lithography* ", Proc. of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, United Kingdom, 1427, (2000).

[9] R. R. Bilyalov, H. Lautenschlager, C. Schetter, "*Porous silicon as an antireflection coating for multicrystalline silicon solar cells*" , Proc. of the 14th European PV Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 788, (1997).

[10] A. Luque, S. Hegedus, "*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*", John Wiley and Sons, Chichester, (2003).

[11] S. M. Sze," *Semiconductor Devices*", John Wiley, New York, (1981).

[12] Honsberg, C. Bowden," *Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]*", Sydney (Aus), Univ. of New South Wales, (1998).

[13] W. J. Yang, Z. Q. Ma, X. Tang, C. B. Feng, W. G. Zhao, P. P. Shi, *"Internal quantum efficiency for solar cells"*, Solar Energy, **82**, 106, (2008).

[14] S. Kallel, *" Elaboration et caractérisation de couches minces de silicium polycristallin déposées par RT-LPCVD et dopées in situ au phosphore : Application à la réalisation de cellules solaires par procédés thermiques rapides* ", Thèse, INSA de Lyon, (1999).

[15] J. Szlufcik, S. Sivothaman, J.F. Nijs, Mertens R.P, "*Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells* ", Proceedings of the IEEE, **85**, 709, (1997).

[16] A. Laugie, J. A. Roger, " *Les photopile solaires, du matériau au dispositif*", Technique et Documentation, Paris, (1981).

[17] A. Kergommeaux, *" Synthèse de nouveaux types denanocristaux semi-conducteurs pour application en cellules solaires*", Thèse, 'Université de Grenoble, (2012).

[18] W . Schmidt, B . W oesten, J. K alejs, Prog. Photovolt., **10** ,129 , (2002)

[19] G. Beaucarne, *"Silicon Thin-Film Solar Cells"*, Advances in Optoelectronics, **2007**, 12, (2007)

[20] S. Hamma, P. I. Cabarrocas, *"Low-temperature growth of thick intrinsic and ultrathin phosphorous or boron-doped microcrystalline silicon films: Optimum crystalline fractions for solar cell applications"*, Sol. En. Mat., **69**, 217, (2001).

[21] J. J. Pireaux, " *Physique et énergie* ", Année académique (2006-2007).

[22] S. Astier, *" Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule"*, Techniques de l'ingénieur, **D3**, 935, (2008)

CHAPITRE II

2

Chapitre II : Proprietes physiques du silicium poly-cristallin

II.1. Introduction

Le silicium joue un rôle prépondérant en microélectronique. Les cristaux massifs de silicium sont les matériaux de base pour la fabrication des structures et des dispositifs à semi-conducteurs, comme les circuits intégrés. D'une façon générale, au delà de ses propriétés électroniques, le silicium est important, car il est non toxique et abondant ; il est extrait de la silice SiO_2, qui constitue plus de 50 % de la croute terrestre.

Le silicium monocristallin comporte peu de défauts recombinants et permet d'obtenir les meilleurs rendements. Cependant, son élaboration est très coûteuse, ce qui constitue un frein à son développement industriel pour les applications photovoltaïques. Les techniques de production du silicium poly-cristallin sont beaucoup plus simples et donc bien moins onéreuses à mettre en œuvre. Néanmoins, la qualité de ce matériau est moins bonne à cause de la présence de joints de grains, qui introduisent des zones fortement recombinantes.

Dans ce chapitre nous allons passer en revu les différents types de silicium avant d'étudier les propriétés structurales, électriques et optiques du silicium poly-cristallin. La modélisation de la conduction électrique dans le si-poly sera aussi traitée.

II.2. Structure cristalline

Le silicium fait partie de la famille des cristaux covalents, comme tous les éléments de la colonne IV de la classification périodique des éléments (C, Ge, Sn…). Ces éléments ont quatre électrons périphériques (électrons de valence) qu'ils mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes. Ces électrons de valence sont liés, leur énergie de liaison est forte dans le cas du carbone diamant (isolant), nulle pour le métal (conducteur) et intermédiaire dans le cas du silicium et du germanium (semi-conducteurs).

Le réseau du silicium est celui du diamant, il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrées décalés l'un de l'autre du quart (1/4, 1/4, 1/4) de la diagonale principale (*figure II.1*).

Dans ce type de structure chaque atome a quatre plus proches voisins disposés au sommet d'un tétraèdre et douze seconds plus proches voisins. La maille élémentaire contient huit atomes. Sur la *figure II.1* sont indiqués le paramètre cristallin a=*5.35 Å* et la distance entre deux proches voisins $r=\frac{a\sqrt{3}}{4}=2.35\text{Å}$

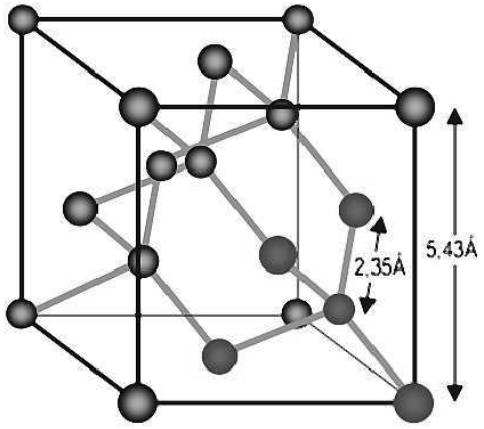


Figure II.1 : *Structure cristalline du diamant [1].*

Le maximum de la bande de valence n'étant pas aligné avec le minimum de la bande de conduction *(figure II.2),* le silicium est donc un semi-conducteur à gap indirect. La bande interdite (gap), séparant la bande de valence de la bande de conduction est égale à 1.12 *eV*. L'importance du gap (E_g) détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques du semi-conducteur.

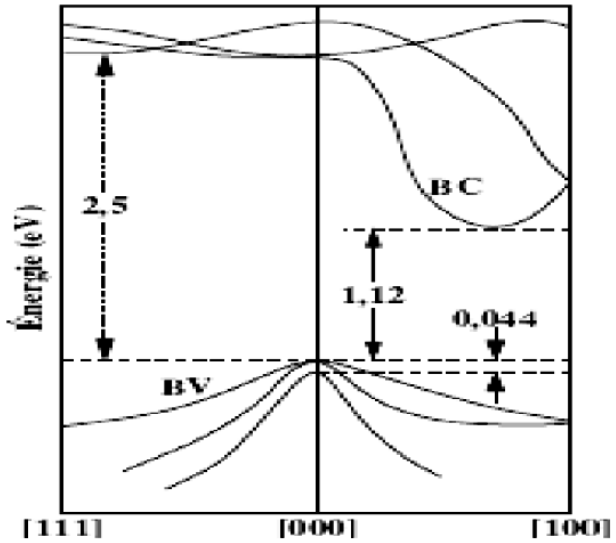


Figure II.2 : *Bandes d'énergie dans le silicium [2].*

La *figure II.3* montre la variation des propriétés optiques du silicium monocristallin, a savoir le coefficient de réflexion R et le coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde, mesurés a température ambiante [3]. Le spectre du coefficient de réflexion révèle 2 pics localisés autour de λ=275 nm et λ=365 nm, caractéristiques du silicium monocristallin. Ces pics sont associés respectivement a l'ordre a longue distance et a courte distance dans la structure cristalline. Le coefficient d'absorption est faible dans l'infrarouge à cause des faibles énergies d'excitation. La longueur d'absorption pour laquelle 63 % du faisceau lumineux est absorbé dans le matériau est de 100 µm pour des photons de longueur d'onde λ=2 µm. Elle prend cependant des valeurs très basses aux faibles longueurs d'onde, jusqu'à 10 nm dans l'ultraviolet. En particulier, on peut noter qu'à la longueur d'onde de 808 nm, le coefficient de réflexion du Si monocristallin est de 0.35 et le coefficient d'absorption est environ égal à 7.10^3 cm^{-1}.

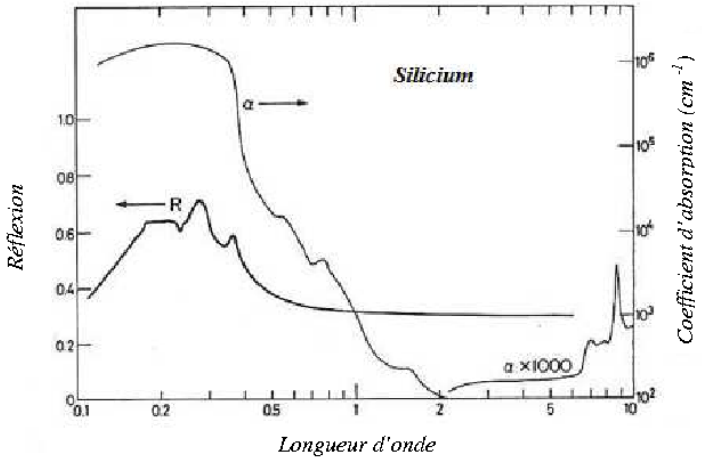


Figure II.3: *Coefficient de réflexion R et d'absorption α du silicium monocristallin en fonction de la longueur d'onde [3].*

Du point de vue photovoltaïque, le seul inconvénient du silicium réside dans sa structure électronique qui présente un gap indirect, gap à 1.12 eV ne correspondant donc pas exactement au maximum d'intensité du spectre solaire. Par conséquent, l'absorption du rayonnement solaire par le silicium sera plus faible que celle d'un semi-conducteur à gap direct comme l'arséniure de gallium GaAs. Enfin, il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant dans la matrice cristalline des atomes dopants, tel que le bore (induisant un dopage de type P) ou le phosphore (induisant un dopage de type N).

II.3. Différents types de silicium

On distingue deux types de silicium : l'amorphe et le cristallin

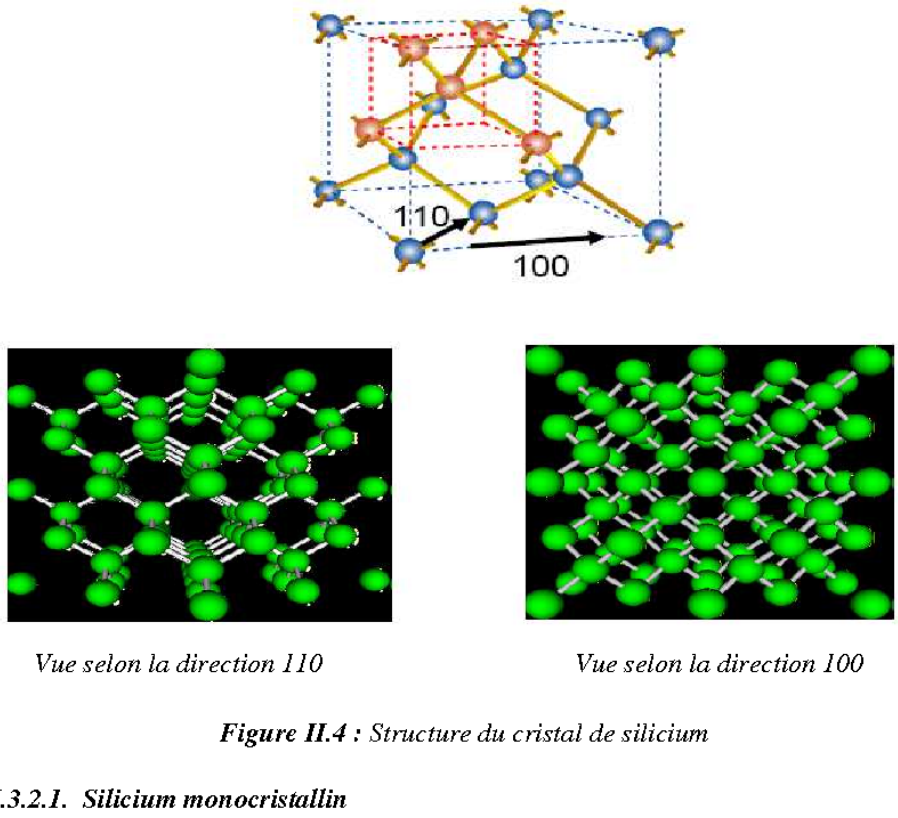
II.3.1. Silicium amorphe

Les cristaux de silicium sont gris à noirs, en forme d'aiguille ou d'hexaèdres (forme cubique). La phase amorphe est une poudre marron foncée, qui a une forme désordonnée avec une structure interne au hasard. Le silicium amorphe est notablement différent du silicium cristallin avec par exemple une largeur de bande interdite de 1.6 eV. L'utilisation du silicium amorphe s'est imposée dans la fabrication des cellules solaires [4]. La grande densité de défauts du silicium amorphe (liaisons pendantes, états d'interface, structure multi-cristalline) limite son rendement de conversion, rendement inférieur à 10 % pour les cellules solaires industrialisées. Tout comme le silicium cristallin, le silicium amorphe est organisé en réseau

tétraédrique dont, les atomes sont toujours liés par des liaisons covalentes. A la différence du réseau cristallin où les atomes occupent des positions bien définies et périodiques, le silicium amorphe présente des variations des longueurs des liaisons et de leurs angles. Ces défauts de structure constituent la cause principale de la présence des liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes agissent comme des pièges à électrons très efficaces et se manifestent par l'apparition d'états localisés au voisinage du centre du gap. L'incorporation d'atomes d'hydrogène dans le réseau de silicium amorphe permet de passiver les liaisons pendantes et donc d'améliorer efficacement les propriétés optoélectroniques du matériau.

II.3.2. Silicium cristallin

La structure cristalline du silicium est montrée par la *figure II.4*.



Vue selon la direction 110 *Vue selon la direction 100*

Figure II.4 : *Structure du cristal de silicium*

II.3.2.1. Silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est formé d'un seul grain sans défaut de structure et avec des distributions d'impuretés contrôlées, homogènes et susceptibles d'être abaissées pour atteindre des puretés remarquables, de l'ordre de 99.999999999 %. La technologie monocristalline, plus chère, utilise des barres pures de silicium, également employées dans la fabrication des puces électroniques, qui ont une très faible résistance au flux d'électrons [5].

Le silicium monocristallin permet d'obtenir des cellules de très bon rendement de conversion (16 à 17 % en production) mais reste relativement cher. Par exemple, en partant de 1 Kg de silice, on n'obtient pas plus de 100 g de silicium monocristallin pour une dépense énergique considérable, de l'ordre du MWh. De plus la moitié de ce cristal est perdue au cours de la découpe en tranches de 300 µm d'épaisseur pour l'élaboration de cellules photovoltaïques.

II.3.2.2. Silicium multi-cristallin

Le silicium multi-cristallin (*figure II.5*), moins onéreux que le silicium monocristallin, à été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 70. Il se présente sous forme de lingots de silicium, ce dernier étant constitué de grains d'une taille variant entre le millimètre et quelques centimètres [6].

L'utilisation du silicium multi-cristallin ne permet cependant pas de s'affranchir de l'étape de sciage des lingots. Du fait de la méthode d'élaboration, la concentration en impuretés est supérieure à celle du silicium monocristallin, et la structure granulaire induit des recombinaisons. En conséquence, le rendement de conversion photovoltaïque est limité.

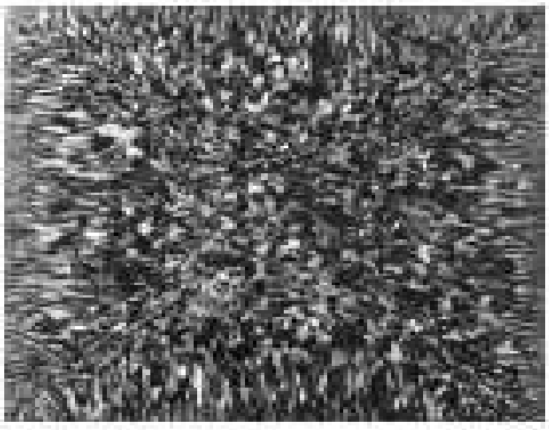


Figure II.5 : *Photographie d'une plaque de silicium multi-cristallin.*

II.3.2.3. Silicium poly-cristallin

L'apparition du silicium poly-cristallin remonte au début des années 70, afin de remplacer le métal dans la réalisation des grilles de transistors MOS. Il désigne un amas de cristaux, dont les dimensions et les orientations sont très variables, séparés par des zones perturbées, appelées joints de grains (*figure II.6*).

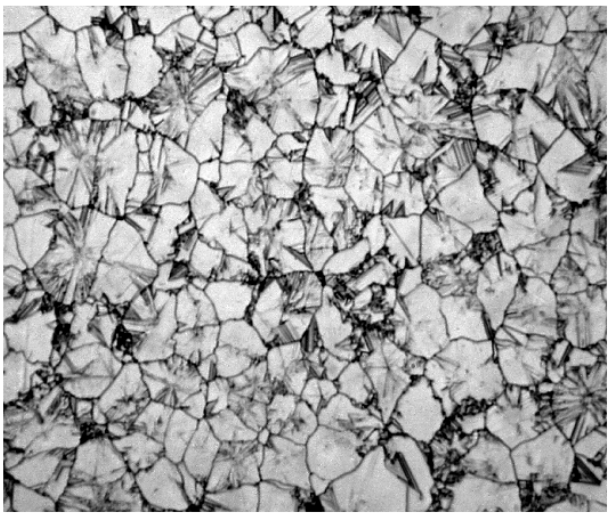


Figure II.6 : *Image de microscopie optique d'un film poly-cristallin.*

Parmi les cristaux orientés au hasard, seuls, ceux exposés au flux solaire participent à la collecte des porteurs, les autres sont isolés par la barrière de potentiel apparaissant aux joints de grains. Le rendement des cellules solaires à base de silicium poly-cristallin est plus faible que celui des cellules solaires fabriquées à partir du silicium monocristallin, en raison du piégeage des porteurs et la création des barrières de potentielles au niveau des joints de grains. Ces effets, qui ont pour conséquence de limiter la circulation des porteurs minoritaires, varient selon la structure cristalline du matériau et de son dopage. Cependant, le silicium poly-cristallin possède l'avantage de couter moins cher à la fabrication.

II.4. Propriétés structurales du silicium poly-cristallin

II.4.1. Structure d'un film de silicium poly-cristallin

Le silicium poly-cristallin est composé de grains et de joints de grains. Les grains sont considérés comme des cristallites de silicium. Un joint de grain est l'interface entre deux grains d'orientation cristalline différente. Les joints de grains sont des plans de défauts (liaisons pendantes ou contraintes, lacunes, interstitiels...). Un film de silicium poly-cristallin colonnaire possède des grains traversant verticalement son épaisseur.

La *figure II.7* schématise la structure d'un film de silicium poly-cristallin colonnaire.

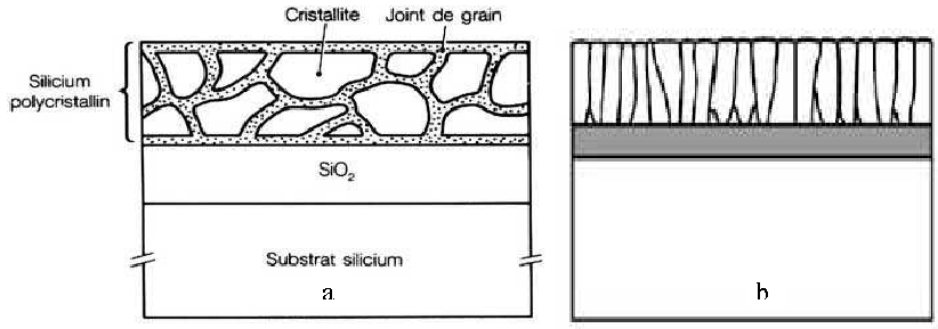


Figure II.7: *Structure granulaire (a) et colonnaire (b) du poly-silicium.*

Pour un film de silicium poly-cristallin colonnaire, la structure peut être décrite par une approximation d'homogénéisation locale. La densité de joints de grains est égale à la surface totale des joints de grains par unité de volume de silicium poly-cristallin. Elle est homogène à l'inverse d'une unité de longueur.

Pendant un traitement thermique, les phénomènes de croissance des grains sont susceptibles de diminuer la densité de joints de grains [7]. La présence d'impuretés peut augmenter cette croissance. Il a été ainsi démontré, qu'en fonction de leur concentration, les dopants de types N (comme l'arsenic et surtout le phosphore) accélèrent la migration des joints de grains [8]. En revanche, en présence de dopants de type P (comme le bore), aucune accélération n'est observée en comparaison d'un film de silicium poly-cristallin non dopé.

La ségrégation des dopants aux joints de grains les rend électriquement inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand vis-à-vis du rayon atomique du silicium. Le phénomène est donc plus important pour l'arsenic que pour le bore.

Le piégeage de certains porteurs aux joints de grains y localise une charge électrique qui va confiner les autres porteurs, demeurés libres, dans la région centrale du cristallite en créant une zone déserte isolante de part et d'autre du joint de grain et une barrière de potentiel qui limite le passage du courant (*figure II.8*).

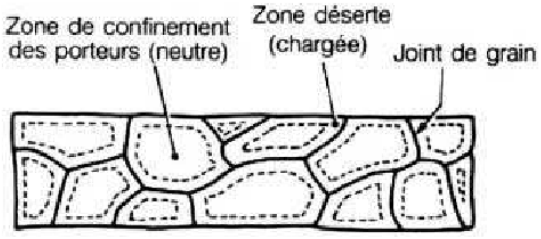


Figure II.8 : *Joint de grain, zone déserte et zone de confinement des porteurs dans un matériau poly-cristallin*

II.4.2. Défauts cristallographiques

II.4.2.1. Joints de grains

Les joints de grains délimitent des grains d'orientations différentes. Ils constituent des zones désordonnées, souvent assimilées a du silicium amorphe. Comme ce dernier, les joints de grains contiennent une forte densité de liaisons pendantes. Ces défauts introduisent des niveaux localisés dans la bande interdite qui ont pour effet de piéger les porteurs de charges minoritaires. En effet, les liaisons pendantes attirent les porteurs majoritaires. Il s'ensuit une zone de charge d'espace qui agit comme un puits de potentiel a l'égard des porteurs minoritaires. Ils constituent donc des centres de recombinaison. Cela entraine une atténuation de la densité des porteurs minoritaires, conduisant à une dégradation des propriétés électriques du semi-conducteur poly-cristallin dans sa globalité. Les joints de grains sont aussi le siège d'une ségrégation des éléments dopants qui deviennent inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand par rapport au rayon atomique du silicium, ou lorsque la densité en éléments dopants augmente.

II.4.2.2. Défauts intra-granulaires

Parmi les défauts intra-granulaires du silicium, nous distinguons les dislocations, les sous-joints et les joints de macle.

- Les dislocations sont des défauts linéaires, créées a partir d'un glissement de certains plans atomiques par rapport a d'autres ou de la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport a l'autre dans la structure cristalline. Elles sont dues aux chocs thermiques lors de l'élaboration du matériau ou encore à la présence d'impuretés. Ces défauts sont électriquement actifs. Ils augmentent la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires ce qui provoque la réduction de leur longueur de diffusion. De plus, elles induisent des liaisons pendantes, zones de ségrégation des impuretés. Cela entraine un affaiblissement des propriétés électriques du silicium poly-cristallin [9]. Une forte densité de dislocations entraine l'apparition de sous-joints.
- Les sous-joints séparent à l'intérieur d'un cristal des zones d'orientation proche. En général, l'angle de désorientation est inferieur à 15°. Ces joints sont actifs électriquement a cause de la présence de dislocations.
- Les joints de macle correspondent a l'interface séparant une association de cristaux en croissance simultanée. Ils divisent donc un grain en plusieurs cristallites d'orientation cristallographique proche. Les joints de macle sont cohérents et sont associes aux plans (111). La désorientation entre les deux grains formant la macle est de 60°.

II.4.3. Effet de la température sur la taille des grains

Le silicium poly-cristallin se présente sous la forme de grains monocristallins (cristallites) d'orientations différentes séparés par des joints de grains.

Les *figures II.9*, *II.10* et *II.11* montrent les effets des différents paramètres (dopage, épaisseur, température de dépôt et de recuit) sur la taille moyenne des grains.

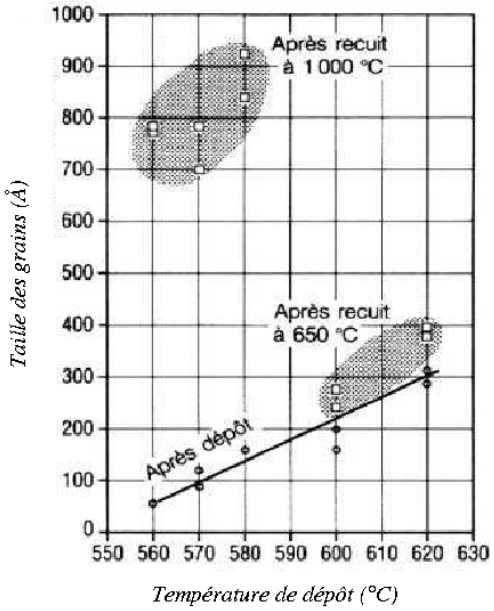


Figure II.9: *Taille moyenne des grains en fonction de la température de dépôt de silicium poly-cristallin (Epaisseur du dépôt 0.5µm)* [10]

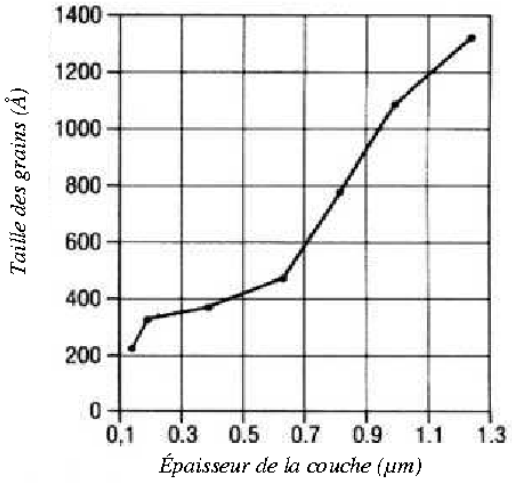


Figure II.10: *Taille moyenne des grains en fonction de l'épaisseur de la couche de silicium Poly-cristallin (Température de dépôt : 620 °C ; Température de recuit : 900 °C)* [11]

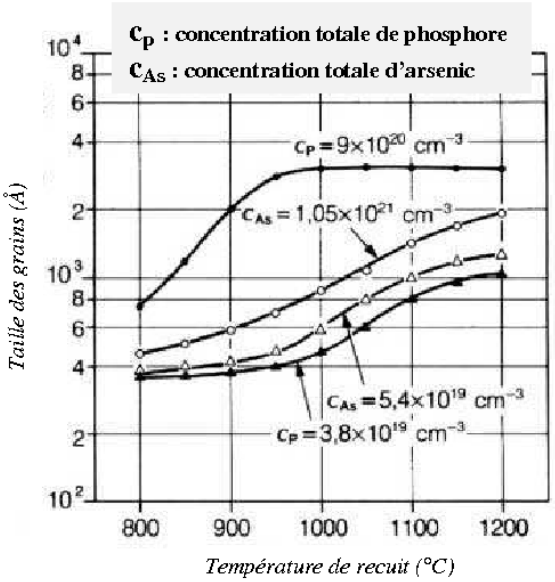


Figure II.11: *Taille moyenne des grains en fonction de la température de recuit (Recuit : 30 min dans N_2 sec) [12]*

La *figure II.9* montre que le recuit à 1000 °C, après dépôt de silicium poly-cristallin, a un effet important sur la taille des cristallites dans les couches déposées à basse température

II.5. Propriétés électriques du silicium poly-cristallin

Plusieurs études ont été réalisées [13,14] dans le but de mieux comprendre les propriétés électriques et photovoltaïques du silicium poly-cristallin.

Ce matériau contient de nombreux grains de formes géométriques différentes orientés de manière désordonnée. Ces grains sont entourés de zones à forte activité électrique appelées : joints de grains, qui constituent les principaux défauts dans les semi-conducteurs poly-cristallins. Les propriétés des joints de grains, qui sont des surfaces internes comprises entre deux grains adjacents, régissent la plupart des propriétés électriques et optiques des matériaux poly-cristallins. Leurs interactions avec les porteurs de charge libres, les défauts ponctuels intrinsèques (tels que les lacunes et les interstices) et les impuretés, sont les processus physiques les plus importants à considérer.

II.5.1. Effet du dopage sur les caractéristiques électriques

En silicium poly-cristallin, la mobilité et la durée de vie des porteurs ne dépendent pas seulement de la concentration de dopage et de la température [15-18], mais aussi sur la microstructure des grains. Il est largement considéré que les paramètres de transport à

l'intérieur des grains sont les mêmes que ceux de mono-silicium, mais que le comportement des mobilités et la durée de vie des porteurs aux joints de grains sont assez différentes de celles de mono-silicium. Les paramètres de transport des porteurs majoritaires dans le silicium poly-cristallin révèlent des différences significatives par rapport à celles du silicium monocristallin. Ces différences dépendent de la concentration de dopage et la taille des grains du matériau poly-cristallin.

Dans la *figure II.12*, il est noté que la résistivité du silicium poly-cristallin est significativement plus élevée que celle du silicium monocristallin (sc-Si) et plus particulièrement aux faibles niveaux de dopage.

Cette différence est encore plus importante lorsque la taille des grains est petite. Cependant, la concentration des porteurs dans le silicium monocristallin est égale à la concentration de dopants (*figure II.13*), alors qu'elle reste en dessous du dopage dans le cas du silicium poly-cristallin.

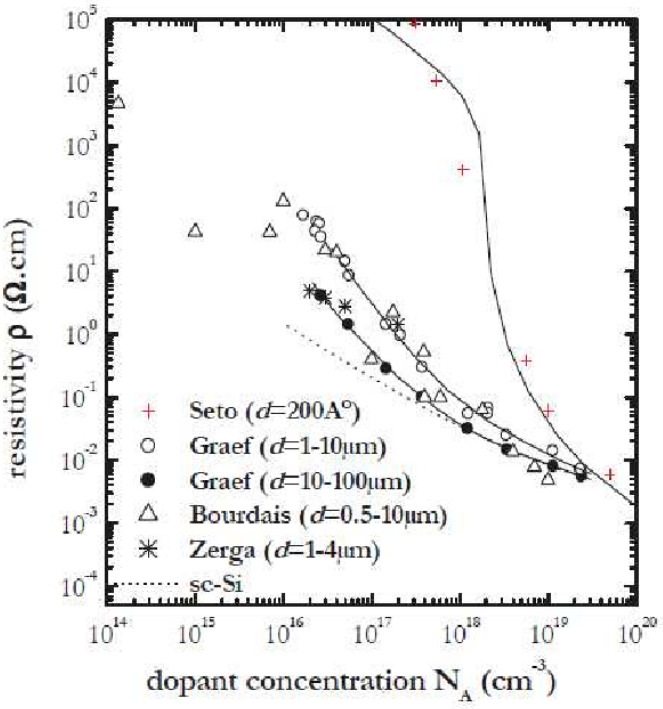


Figure II.12: *Résistivité du silicium poly-cristallin en fonction du dopage [19].*

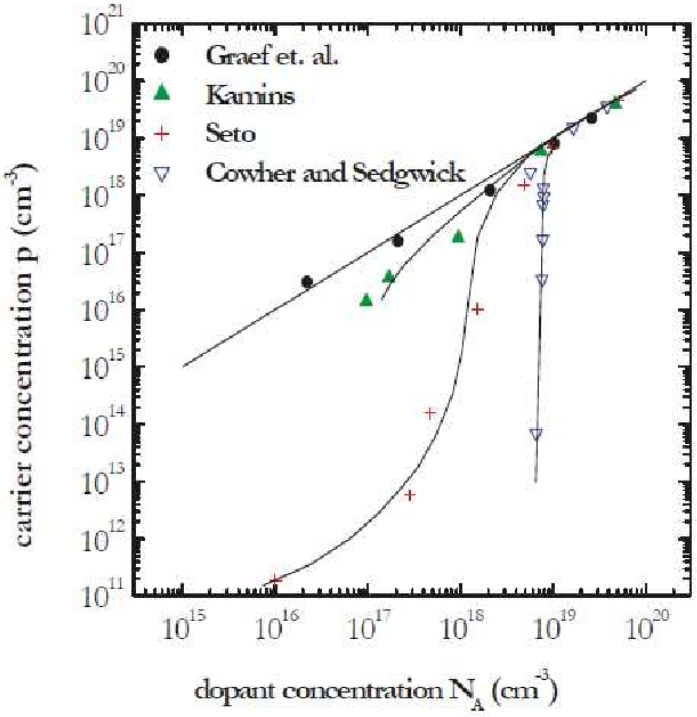


Figure II.13: *Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration de dopant [19].*

Dans la gamme des faibles niveaux de dopage, la concentration des porteurs libres varie légèrement, et reste très petite comparée à la concentration de dopant. Cependant, elle croit très rapidement dans la gamme des concentrations intermédiaires. Par contre, aux forts niveaux de dopage, elle s'approche de la concentration de dopant tout en restant légèrement inférieure.

Pour de faibles concentrations de dopant, la mobilité augmente à mesure que le dopage est augmenté, mais, elle reste toujours beaucoup plus petite que celle dans le silicium monocristallin (*figure II.14*). En outre, on constate l'apparition d'un minimum dans le domaine des concentrations intermédiaires. C'est dans cette gamme de dopage que se produit aussi bien la décroissance brusque de la résistivité que l'accroissement rapide de la concentration des porteurs libres.

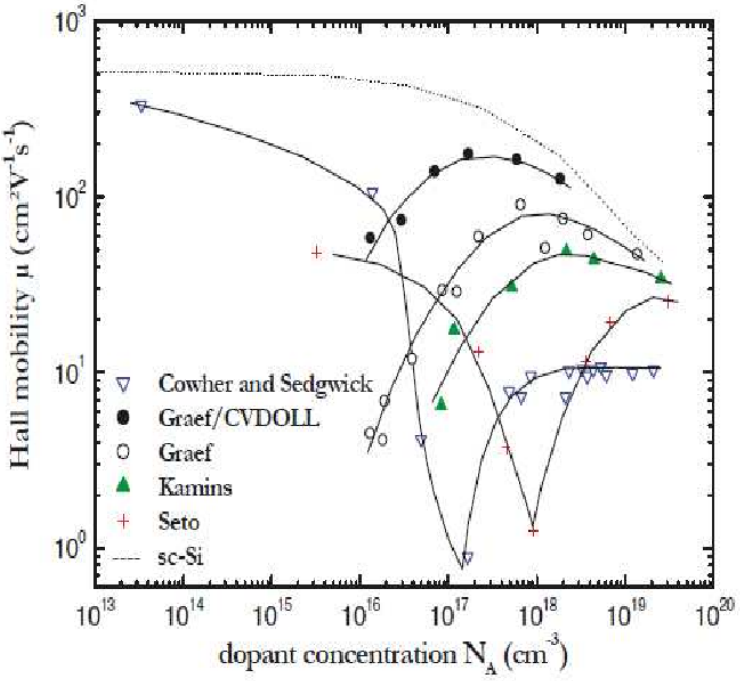


Figure II.14: *Mobilité des porteurs libres en fonction de la concentration de dopant [19].*

Aux faibles et aux fortes concentrations de dopant, la mobilité des porteurs reste approximativement constante, avec des valeurs plus faibles que celles de la mobilité dans une couche de silicium monocristallin similairement dopée.

Dans la littérature, plusieurs auteurs [15-18] ont tenté d'expliquer les variations des paramètres de transport par le phénomène de ségrégation des dopants. Malheureusement, cela ne justifie qu'en partie les différences dans la résistivité et la concentration de porteurs, et il ne fournit aucune explication satisfaisante à l'existence du minimum de la mobilité pour les dopages intermédiaires. Par conséquent, d'autres paramètres de modélisation ont été développés en intégrant le mécanisme de piégeage des porteurs libres dans les centres de recombinaison situé dans les limites de grain.

Les caractéristiques électriques de si-poly de type P montrent que ses propriétés sont différentes de ceux de type P. Le comportement particulier de la résistivité est montré par la *figure II.15*.

La résistivité d'un matériau poly-cristallin, de type N ou de type P est élevé pour les faibles dopages, décroit très rapidement aux dopages intermédiaires, pour que finalement elle se compare avec les valeurs du silicium monocristallin à des concentrations élevées de

dopage. Toutefois, pour des concentrations de dopant entre 10^{17} et $10^{20}cm^{-3}$, le silicium poly-cristallin de type N et P présentent une différence significative. Dans cette gamme de dopant, le si-poly de type N a une résistivité inférieure comparée à celle de type P.

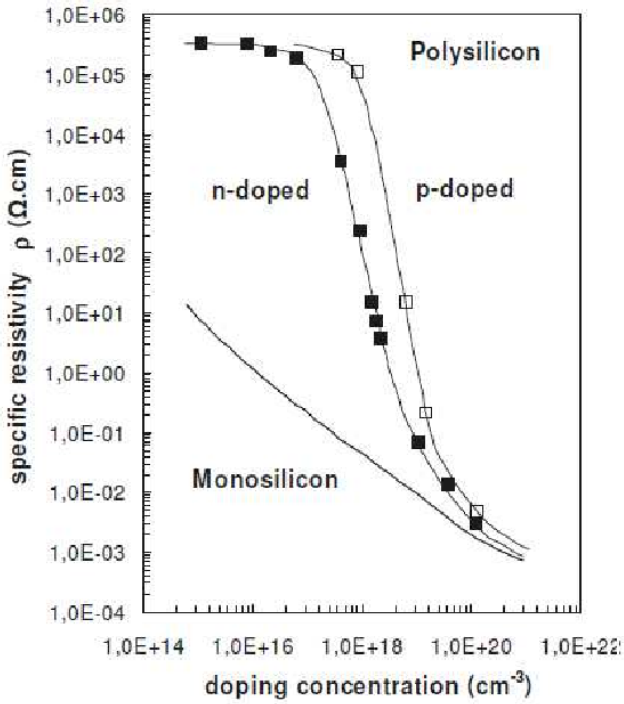


***Figure II.15**: Résistivité du silicium poly et monocristallin en fonction du niveau de dopage [9].*

La *figure II.16* illustre la mobilité à température ambiante en fonction des la température de recuit qui active et redistribue les atomes de dopant implantés. Les films de silicium poly-cristallin dopé par implantation ionique à l'arsenic, au phosphore et au bore avec une concentration moyenne de dopant de $2.10^{19}cm^{-3}$ ont été étudiés. Comme le montre la mobilité augmente à partir de 1000 °C (lignes en pointillés) sur recuit supplémentaire à des températures de plus en plus basses (lignes pleines).

Par ailleurs, la mobilité de Hall est significativement plus élevée dans les films de si-poly dopé phosphore, que dans des films dopés arsenic ou bore pour une même concentration de dopant. On a aussi constaté que la mobilité de Hall des films dopé phosphore (type N) sont presque trois fois plus élevé que celle des films dopé bore (type P).

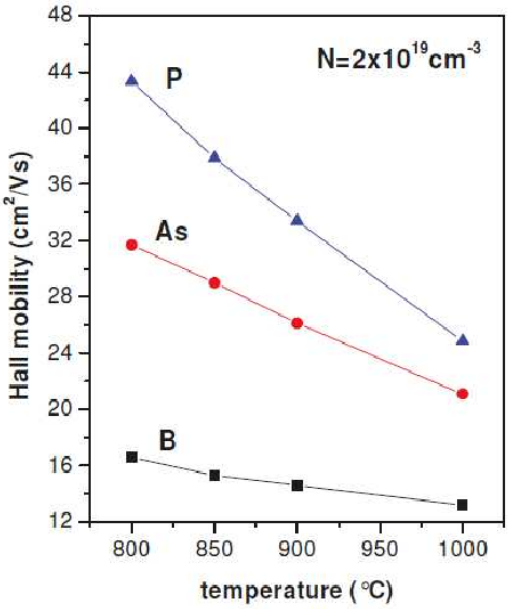


***Figure II.16**: Mobilité à température ambiante des films de silicium poly-cristallin en fonction du recuit [20].*

La *figure II.17* présente la variation de la conductivité électrique variant en fonction de l'épaisseur. La plus faible conductivité pour la couche amincie jusqu'à 560 nm peut être expliquée par une plus mauvaise qualité cristalline proche de l'interface. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure un effet du plasma même, qui peut dégrader la conductivité proche de la surface en l'amorphisant.

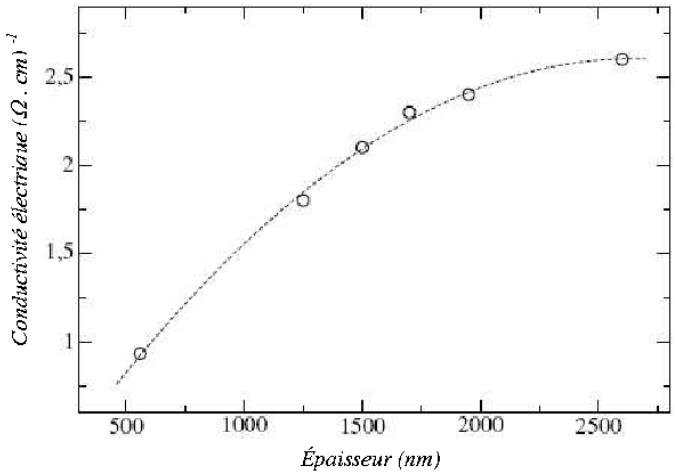


***Figure II.17**: Conductivité électrique d'une couche de Si-poly en fonction de son épaisseur d*

.

II.5.2. Influence de la température de recuit sur les caractéristiques électriques

Les *figures II.18*, *II.19* et *II.20* montrent que la conductivité électrique, la concentration des porteurs et la mobilité de Hall augmentent avec la température de recuit. Ces variations s'expliquent par le fait que l'élévation de la température augmente la résistivité des régions neutres et excite les porteurs libres qui passent de plus en plus facilement par-dessus les barrières de potentiels, ce qui diminue la résistivité des régions de barrières. Ceci est du à la réduction de la densité des états pièges et des sites de ségrégation, par le réarrangement du réseau des joints et la croissance des grains ; ce qui entraîne l'augmentation de la concentration des porteurs libres et la diminution de la hauteur des barrières de potentiel des régions désertées.

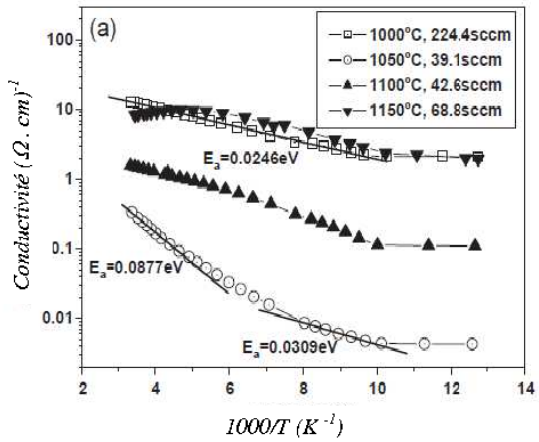


***Figure II.18**: Conductivité en fonction de la température [21].*

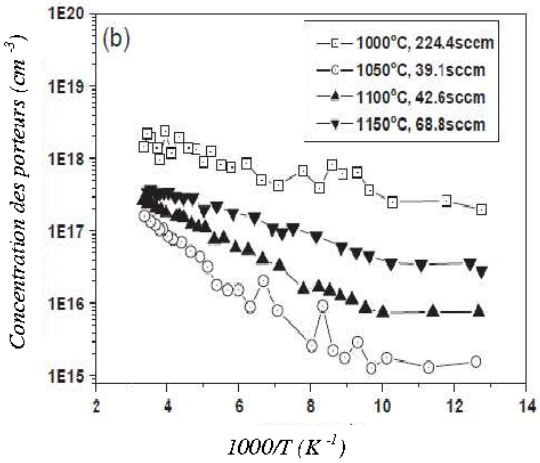


***Figure II.19**: Concentration des porteurs en fonction de la température [21].*

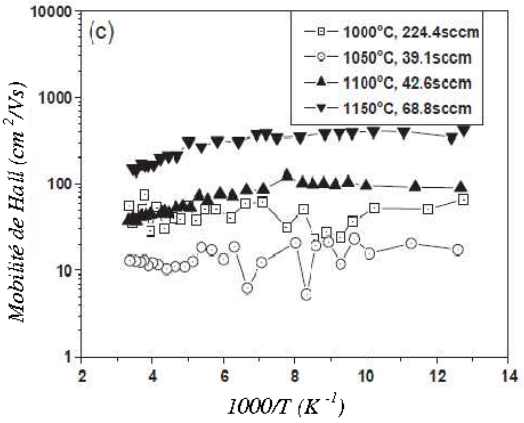


***Figure II.20**: Mobilité de Hall en fonction de la température [21].*

II.5.3. Influence de la température de dépôt sur résistivité du silicium poly-cristallin

Dans les joints de grains, la jonction de deux orientations cristallines qui se rencontrent provoque la création de liaisons pendantes. Lors du dopage du silicium poly-cristallin, les atomes dopants s'insèrent majoritairement dans les joints de grain et se fixent à ces liaisons pendantes, rendant les joints de grain électriquement neutres. Ils se comportent alors comme des barrières électriques similaires à des barrières Schottky [22] ou tunnel.

La résistivité du matériau dépend, elle aussi, des conditions de dépôt. Si le silicium poly-cristallin est déposé à une température supérieure à Tt, il en résulte un nombre de pièges plus important et donc une barrière de potentiel et une épaisseur des joints de grains plus importante. Ainsi, la résistivité des joints de grains étant supérieure à celle des grains, il en résulte une plus grande résistivité du silicium poly-cristallin.

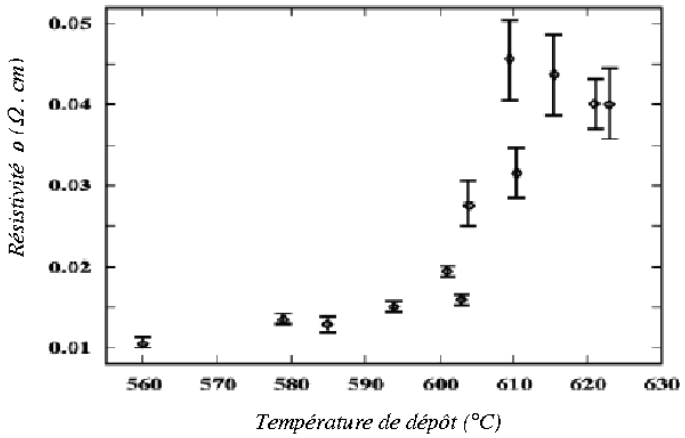


***Figure II.21**: Résistivité du poly-silicium en fonction de la température de dépôt [23].*

De même, les conditions de dépôt du silicium poly-cristallin influent énormément sur ses contraintes mécaniques intrinsèques, qui sont généralement négatives (dépôt en compression).

De trop fortes valeurs de contraintes peuvent être la source de nombreux problèmes, en particulier pour les microsystèmes et pour la fiabilité des transistors MOS. Une solution pour que les contraintes soient minimisées est un dépôt à une température inférieure à T_t suivi d'un recuit. Celui-ci, même effectué à basse température, permet aux zones amorphes de se cristalliser et, puisque la forme cristallisée a un plus faible volume que la forme amorphe, la modification du matériau permet de réduire la contrainte compressive. Mais il faut tenir compte qu'une compensation trop importante peut donner des contraintes en tension trop élevées.

II.6. Modélisation de la conduction électrique dans des couches de silicium poly-cristallin

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la variation des propriétés électriques des couches de silicium poly-cristallin en fonction de la concentration de dopant, de la température, de l'espèce dopante, de la taille des grains et des traitements thermiques avant et après dopage.

II.6.1. Modèle de ségrégation des dopants

Ce modèle a été proposé par Cowher et Sedgwick [24], pour expliquer la variation de la résistivité en fonction de la concentration de dopant : l'hypothèse de départ et que les joints de grains constituent des sites préférentiels pour la ségrégation des atomes de dopant. Pour les faibles concentrations de dopant, presque tous les atomes sont localisés aux joints de grains, ou ils sont supposées neutres et électriquement inactifs. En conséquence, la quantité de dopant à l'intérieur des grains est réduite, et la concentration de porteurs beaucoup plus faible que celle correspondant a la concentration totale de dopant supposé uniformément distribuer. Lorsqu'on augmente le dopage, les joints de grains deviennent saturés en dopant, et les atomes se retrouvent uniformément distribués à l'intérieur des grains. Par conséquent, la concentration en porteurs libres rejoint celle en dopant, et la résistivité du film de silicium poly-cristallin qui a d'abord diminué très rapidement, décroît linéairement avec la concentration de dopant aux forts dopages.

Ce modèle, basé sur le mécanisme de la ségrégation des dopants, n'est pas en mesure d'expliquer la variation de la résistivité avec la température, et le minimum de la mobilité de Hall des porteurs, observé aux concentrations intermédiaires de dopant.

II.6.2. Modèle de piégeage des porteurs

Ce modèle a été proposé pour la première fois par Kamins [25], pour expliquer les propriétés électriques des couches de silicium poly-cristallin. Cependant, Seto [26] a été le premier à développer ce modèle de façon quantitative, et à démontrer sa validité.

Ce modèle suppose que les joints de grains contiennent un grand nombre d'états pièges initialement neutres, et que les atomes de dopant sont uniformément distribués à l'intérieur des films de silicium poly-cristallin. En capturant des porteurs, les états pièges deviennent chargés électriquement, et créent ainsi des régions désertées de porteurs et des barrières de potentiel de part et d'autre de chaque joint, ce qui limite le passage des porteurs libres d'un grain à un autre. Si la concentration de dopant et plus faible que celle des états pièges, presque tous les porteurs sont piégés ; en conséquence, la concentration des porteurs libres et très faible et la résistivité très élevée. Cependant, quand on augmente la concentration de dopant, les états pièges se saturent en porteurs, les barrières de potentiel atteignent leur maximum et la mobilité son minimum, ce qui entraîne une augmentation rapide de la concentration des porteurs libres et une chute brusque de la résistivité. Sous l'effet d'une nouvelle augmentation du dopage, la largeur des régions désertées diminué, la hauteur des barrières de potentiel décroit et la mobilité des porteurs augmente. Finalement, aux fortes concentrations de dopant, la largeur des régions désertées devient très étroite avec des barrières de potentiel de très faible hauteur, la concentration des porteurs libres approche la valeur de la concentration de dopant et la résistivité approche celle du silicium monocristallin.

Seto [26] a développé en détail le modèle de piégeage des porteurs, qui a permis d'expliquer d'une façon satisfaisante l'allure des caractéristiques électriques du silicium poly-cristallin.

Le modèle de Seto illustré par la *figure II.22* et basé sur un certain nombre d'hypothèses :

- Grains identiques de taille L.
- Les joints de grains ont une épaisseur négligeable par rapport à la taille des grains, et contiennent une densité d'états pièges Q_t, situés à un niveau d'énergie E_t par rapport au niveau intrinsèque dans la région neutre.
- Les pièges sont initialement neutres et se chargent en piégeant des porteurs.

- Présence d'un seul type d'atomes de dopant uniformément distribués et totalement ionisés avec une concentration N dans la couche de silicium poly-cristallin.

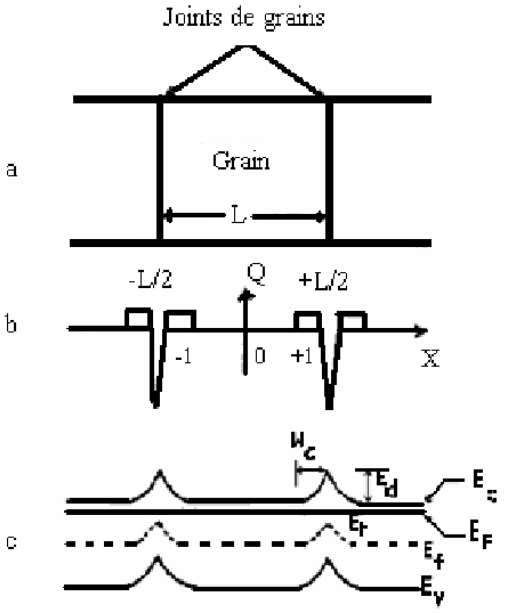


Figure II.22 : *Illustration du modèle de Seto pour le silicium poly-cristallin de type N.*
a- structure d'un film de silicium poly-cristallin ;
b- distribution de charges aux joints et à l'intérieur des grains ;
c- diagramme de bandes d'énergie.

Le modèle de piégeage des porteurs permet une meilleure explication des propriétés de conduction électriques dans des couches de silicium poly-cristallin. Cependant, il ne peut pas expliquer leurs variations en fonction des traitements thermiques et des différentes espèces dopantes. Finalement, pour permettre une bonne explication des propriétés de conduction électriques dans des couches de silicium poly-cristallin, les deux modèles doivent être combinés, c'est-à-dire qu'on doit se basé sur le modèle de piégeage en tenant compte de la ségrégation des dopants

II.6.3. Modèle pour le calcul de la résistivité des couches de silicium poly-cristallin

La *figure II.23* présente une illustration du modèle pour le calcul de la résistivité d'une couche de silicium poly-cristallin

La tension aux bornes d'un grain se trouve partagée entre deux régions différentes [27] :

$$V_g = V_b + V_n \qquad \text{(II.1)}$$

V_b: Tension aux bornes de la région des barrières (barrières des deux régions désertées et la barrière du joint).

V_n: Tension aux bornes de la région neutre.

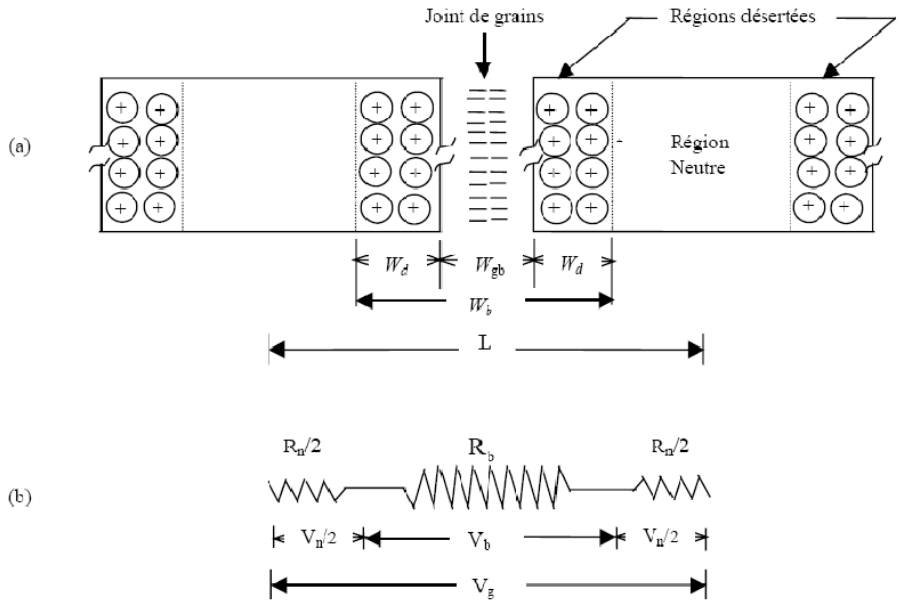


Figure II.23: *Illustration du modèle pour le calcul de la résistivité d'un film de silicium poly-cristallin [28].*
(a) Structure des grains à une dimension.
(b) Circuit équivalent des résistances d'un grain

La résistance globale d'un grain est la somme de deux résistances disposées en série, correspondant aux deux différentes régions du grain (région des barrières et région neutre):

$$R_g = R_b + R_n \qquad \text{(II.2)}$$

Où R_b est la résistance de la région des barrières :

$$R_b = \frac{\rho_b w_b}{L^2} = \frac{\rho_b (2w_d + w_{gb})}{L^2} \qquad \text{(II.3)}$$

Et R_n, la résistance de la région neutre:

$$R_n = \frac{\rho_n (L - w_b)}{L^2} = \frac{\rho_n (L - 2w_d - w_{gb})}{L^2} \qquad \text{(II.4)}$$

Avec,

ρ_b: Résistivité des régions de barrières.

ρ_n: Résistivité des régions neutres.

L: Taille moyenne des grains.

w_b: Largeur de la région des barrières.

w_d: Largeur moyenne des régions désertées.

w_{gb}: Largeur moyenne des joints de grains.

D'autre part:

$$R_g = \frac{\rho}{L} \qquad \text{(II.5)}$$

Où ρ est la résistivité globale du film de silicium polycristallin.

En substituant (II.3), (II.4) et (II.5) dans (II.2), on obtient :

$$\rho = \rho_b \frac{2w_d + w_{gb}}{L} + \rho_n \frac{L - 2w_d - w_{gb}}{L} \qquad \text{(II.6)}$$

Avec, d'une part, ρ_b est la résistivité des régions de barrières :

$$\rho_b = \frac{w_b}{j(2w_d + w_{gb})} \qquad \text{(II.7)}$$

Où J est la densité de courant due au déplacement des porteurs libres d'un grain à un autre [29].

-d'autre part, ρ_n est la résistivité des régions neutres, supposée égale à celle d'une couche de silicium monocristallin similairement dopée:

$$\rho_n = \rho_{mono} \qquad \text{(II.8)}$$

II.7. Propriétés optiques

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec le corps solide se traduit par des phénomènes de réflexion, de diffusion et en particulier d'absorption.

Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct, un électron de la bande de valence absorbe un photon de vecteur d'onde K_{ph} et d'énergie E_{ph}, son énergie augmente de E_{ph} et son vecteur d'onde K_e n'est pratiquement pas modifié car $K_{ph} << K_e$. La transition verticale est illustrée sur la *figure II.24* ; elle peut s'effectuer par l'absorption d'un photon, ou par l'émission de photons au cours de la transition bande conduction→ bande de valence. Il est donc possible de peupler la bande de conduction par irradiation avec la lumière de longueur d'onde convenable, et d'obtenir une inversion de population. On peut ainsi réaliser des diodes luminescentes, qui émettent un rayonnement par transitions radiatives spontanées de la bande de conduction préalablement peuplée vers la bande de valence [30].

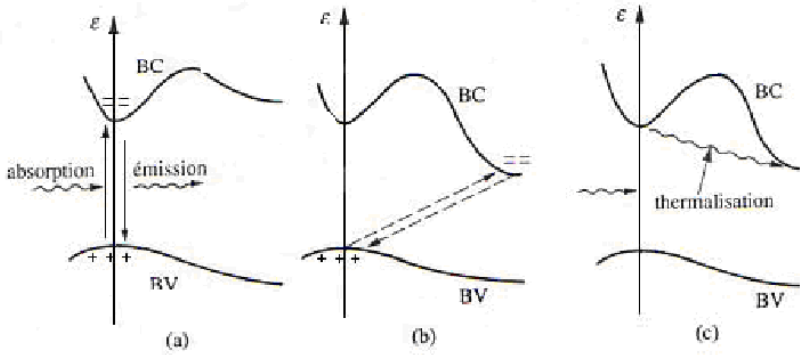


***Figure II.24** : Transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction :*
(a) transitions radiatives dans un semi-conducteur à gap direct ;
(b) transitions non radiatives dans un semi-conducteur à gap indirect ;
(c) absorption de photons dans un semi-conducteur à gap indirect, puis thermalisation des électrons excités dans la bande de conduction [31].

Par ailleurs, le silicium cristallin à gap indirect n'est pas luminescent. Des transitions non radiatives d'électrons à travers la bande interdite sont cependant possibles, mais elles requièrent un échange de quantité de mouvement avec les phonons.

II.7.1. Réflectivité du silicium cristallin

Sont reportées sur la *figure II.25* les mesures de la réflectivité du silicium cristallin de types N et P, qui ont été effectué à température ambiante, et pour une gamme de longueur d'onde λ s'étalant de 200 à 1200 nm.

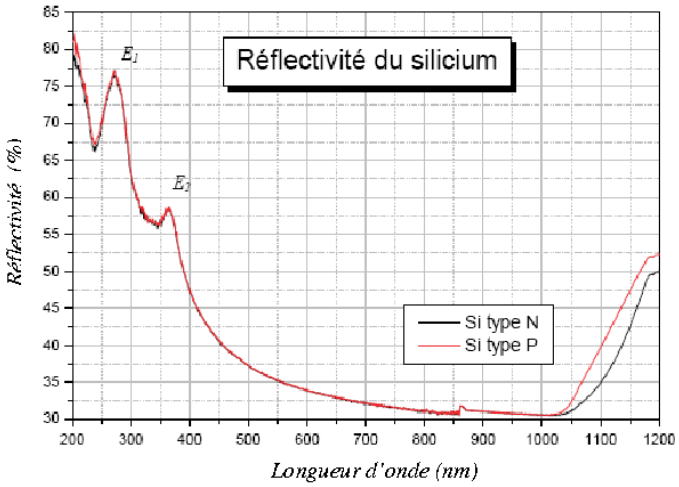


***Figure II.25 :** Réflectivité du silicium cristallin dopé P et dopé N en fonction de λ.*

L'analyse de ce spectre de réflexion nous permet d'identifier deux pics E_1 et E_2 respectivement localisés autour de λ=263 nm (4.7 eV) et de λ=361 nm (3.4 eV) :

Ces deux pics, qui sont bien résolus énergétiquement, sont caractéristiques de la structure monocristalline du silicium.

II.7. 2. Coefficient d'absorption du silicium cristallin

Le coefficient d'absorption du silicium cristallin à température ambiante, et pour une gamme de longueur d'onde s'étalant de λ=200 à 600 nm. Il ressort de la *figure II.26*, que le coefficient d'absorption d'une valeur de 1.7 10^6 à λ=200 nm, après le passage par deux pics à λ=263 nm et λ=361 nm, chute vertigineusement pour atteindre une très faible valeur dans l'infrarouge (basses énergies) à cause de l'absence de porteurs libres.

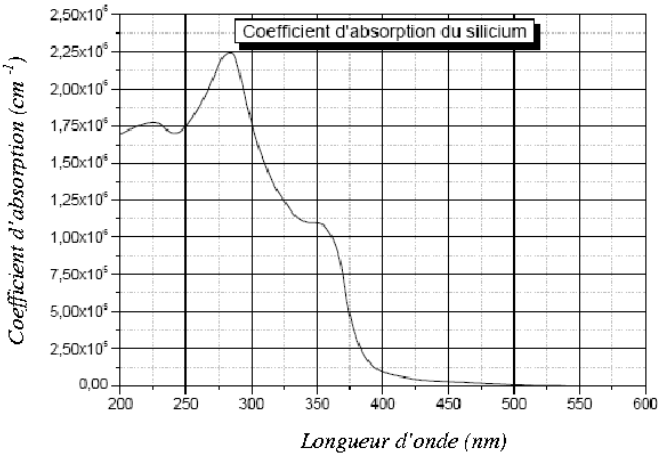


***Figure II.26** : Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde [32].*

II.7. 3. Influence du niveau de dopage sur les paramètres optiques

Les paramètres optiques sont impactés par les défauts présents dans le silicium. C'est ainsi que le dopage du silicium a pour conséquence de diminuer la réflectivité et d'augmenter le coefficient d'absorption.

Sur la *figure II.27*, sont visibles les variations du coefficient d'absorption du silicium intrinsèque et du silicium dopé en fonction de l'énergie des photons incidents. Les niveaux de concentration des différentes espèces dopantes sont tels que : 3.2 10^{20} cm^{-3} pour le bore, 3.10^{20} cm^{-3} pour le phosphore et 1.1 10^{20} cm^{-3} pour l'arsenic. Nous pouvons y remarquer qu'aux énergies inférieures à celle du gap direct, le coefficient d'absorption est plus élevé pour le

silicium dopé, et est fonction de l'espèce dopante, avec une différence nettement marquée pour le silicium dopé à l'arsenic. Le coefficient d'absorption est par contre peu dépendant du dopage lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure à celle du gap direct.

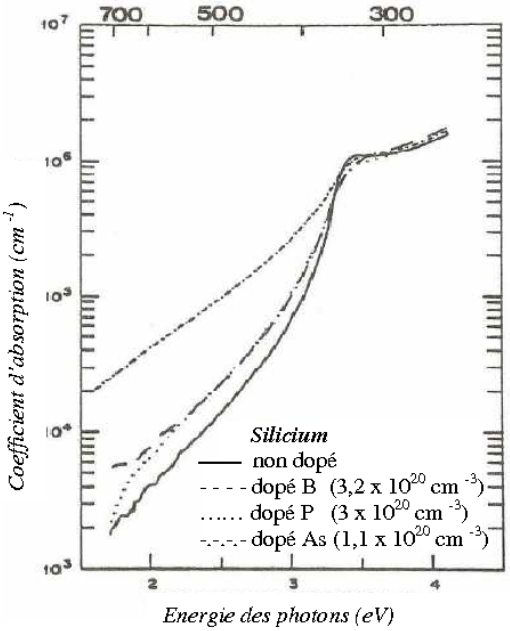


***Figure II.27** : Coefficient d'absorption du silicium dopé et non dopé [33].*

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales, électriques et optiques du silicium poly-cristallin. Cette étude nous a permis de déduire que la taille moyenne des grains du si-poly dépend du dopage et de la température de dépôt et des traitements thermiques. Nous avons montré, qu'aux concentrations moyennes de dopants, la résistivité décroît brusquement, par contre la concentration et la mobilité des porteurs augmentent rapidement pour se rapprocher des caractéristiques du silicium monocristallin. La modélisation de la conduction électrique dans des couches de silicium poly-cristallin a aussi été abordé; il a été déduit que l'utilisation du modèle de piégeage en tenant compte de la ségrégation des dopants, permet de mieux expliquer les propriétés de conduction électriques dans le poly-silicium.

II.9. Références

[1] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, "*Crystalline Silicon Solar Cells* ", Wiley, England, (1998).

[2] P. Münster, Thèse de doctorat d'état, Université de Rennes I (2001).

[3] M. Von Allmen, A. Blatter, "*Laser beam interactions with materials: physical principles and applications* ", 2nd Edition, Springer, New York, (1995).

[4] P. Siffert, " *Nouvelles techniques de réalisation de photopiles au silicium*", revue de physique appliquée, **14**, 169, (1979).

[5] M. Madani, "*Realisation des couches antireflets dans les cellules solaires à* couches minces", Thèse de magister, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen (2006).

[6] P. J. French, A. G. R. Evans, "*Piezoresistance in polysilicon and its applications to strain gauges*", Solid-State Electronics, **32**, 1, (1989).

[7] M. Lemiti, S. Audisio, C. Mai, B. Balland '' *Evolution of polysilicon grain size during tthermal treatements and oxidation''* revue de physique appliqué , **24**, (1989)

[8] L. Mei, M. Rivier, Y. Kwark, R.W. Dutton '' *Grain-Growth mechanisms in polysilicon*", journal of the electrochemical society, **129**, (1982).

[9] H. E. Ghitani, M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, '' *Influence of dislocations on photovoltaic properties of multicrystalline silicon solar cells* '', Journal de Physique III 3 ,**19**, 41, (1993)

[10] G. Harbeke, L. Krausbauer, E. F. Steigmeier, A. E. Widmer, H. F. Kappert, G. Neugebauer, "*Growth and physical properties of LPCVD polycrystalline silicon films,"* J. Electrochem. Soc., **131**, 675, (1984)

[11] N C C. Lu, C Y. Lu , M K. Lee, C C. Shih, C S. Wang, W. Reuter, T. T. Sheng, *"The Effect of Film Thickness on the Electrical Properties of LPCVD Polysilicon Films",* J. Electrochem. Soc., **131**, 897 (1984).

[12] J. Minota, Journal of applied Physics, **53**, 3702 (1982).

[13] H. J. Moller, *"Semiconductors For Solar Celles"*, Artech House. Inc. Norwood, MA (1993).

[14] A. B. Sproul, S. A. Edrniston, T. Puzzer, G Heiser. S. R.Wenham, M. A Green Proc 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, USA, May 1996).

[15] M. W. M. Graef, J. Bloem, L. J. Gilling, J. R. Monkowski, J. W. C Maes. In: Proc. 2nd European Photovoltaic Solar Energy Conf. (1979).

[16] M. W. M. Graef, L.J. Gilling, J. Bloem, *"Enhanced crystallinity of silicon films deposited by CVD on liquid layers (CVDOLL process): silicon on thin layers in the presence of hydrogen chloride"* J. of Appl. Phys., **48,** 3937, (1977).

[17] S. Bourdais, *''Etude du Dépôt et des Propriétés Physiques du Silicium Poly-cristallin obtenu par le procédé RTCVD sur Substrats de Mullite. Application aux Cellules Photovoltaïques en Couches Minces''*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (1999).

[18] A. Zerga, *''Caractérisation, modélisation et simulation numérique des cellules photovoltaïques à bases de silicium poly-cristallin en couches minces déposées par RTCVD''*, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, (2005).

[19] Ö. Tuzun, *''Polycrystalline Silicon Films by Aluminium Induced Crystallization and Epitaxy: Synthesis, Characterizations and Solar Cells''*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2009).

[20] M. M. Mandurah, K. C. Saraswat, T. I. Kamins, *"A model for conduction in polysilicon: part 1—theory; part 2—comparison of theory and experiment*", IEEE Trans. Electron. Dev., ED-**28**, 1163, (1981).

[21] B. Ai, H. Shen, Z. Liang, Z. Chen, G. Kong, X. Liao, *" Electrical properties of B-doped polycrystalline silicon thin films prepared by rapid thermal chemical vapor deposition"*, Thin Solid Films, **497**, 157, (2006).

[22] Cornwell et al, Solid-State Electronics, **9**, 3035, (1966)

[**23**] P. J. French, " *Polysilicon: a versatile material for microsystems* ", Sensors and Actuators, **99**, 3, (2002)

[**24**] M. E. Cowher, T. O. Sedgwick," *Chemical vapor deposited polycrystalline silicon*", J. Electrochem. Soc, **119**, 1565, (1972).

[**25**] T. I. Kamins, "*Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon*", J. Appl. Phys, **42**, 4357, (1971).

[**26**] J. Y. W. Seto, "*The electrical properties of polycrystalline silicon*", J. Appl. Phys, **46**, 5247, (1975).

[**27**] J. Martinez, J. Piqueras, *"On the mobility of polycrystalline semiconductors"*, Solid-State Electronics, **23**, 297, (1980).

[**28**] B. Hadjoudja, A. Chibani, *"modèle global pour la conduction électrique dans des couches de silicium polycristallin'',* Phys. Chem. News, **13**, 80, (2003).

[**29**] G. J. Korsh, R.S. Muller, *"Conduction properties of lightly doped, polycrystalline silicon",* Solid-State Electronics, **21**, 1045, (1978).

[**30**] M. Gerl, J. P. Issi, "*Physique des matériaux*", Presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1997).

[**31**] H. Mathieu, " *physique des semi-conducteurs et des composants électroniques* ", Masson, Paris, (1987).

[**32**] S. Coutanson, *"Etude du dopage laser en phases solide et liquide : Application à la formation de jonctions ultra-minces dans le silicium"* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (2008).

[**33**] G. E. Jellison, F. A. Modine, C. W. White, R. F. Wood, R. T. Young, *"Optical properties of heavily doped silicon between 1.5 and 4.1 eV* ", Phys. Rev. Lett., **46,** 1414, (1981).

CHAPITRE III

3

Chapitre III : Dopage et traitements thermiques du silicium poly-cristallin

III.1. Introduction

Dans plusieurs de ses applications, le silicium poly-cristallin nécessite des propriétés électriques précises. Pour cela des dopages sont nécessaires avec des éléments tri ou pentavalents, pour l'obtention des couches de type P ou N selon le besoin. Après chaque dopage, un traitement thermique est nécessaire pour permettre aux atomes dopants de se redistribuer à l'intérieure de la couche de si-poly, et par suite prendre des positions de substitution pour être électriquement actif.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les différentes techniques de dopage en générale et l'implantation ionique des dopants en particulier. Les différents traitements thermiques seront aussi passé en revu.

III.2. Dopage du silicium poly-cristallin

Les impuretés dopantes peuvent être introduites dans une couche de silicium poly-cristallin par trois méthodes différentes :

- durant le dépôt de la couche (dopage in situ);
- par diffusion thermique ;
- par implantation ionique.

III.2.1. Dopage in situ

La méthode de dopage in situ consiste à ajouter lors du dépôt, un gaz source d'atomes dopants pour que le silicium soit déposé et dopé simultanément. Elle est beaucoup moins étudiée que le dopage par implantation, mais comporte des avantages non négligeables : elle permet de s'affranchir de la création de défauts induits par l'implantation et du coût d'un implanteur, de réduire le nombre d'étapes du processus, et permet le dopage simultané d'un grand nombre de plaquettes.

Les applications sont pourtant nombreuses : le poly-silicium dopé in situ est utilisé pour réaliser des résistances, des MEMS [1], des émetteurs de transistors bipolaires [2], des TFT [3], les zones de source, canal et drain de transistors MOS [4].

Comme pour le dépôt du poly-silicium non dopé, les gaz utilisés en tant que source de silicium sont généralement le silane et, plus rarement, le disilane [5]

Quant aux gaz sources de dopants, il s'agit de la phosphine PH_3 [6] pour le type N, et le trichloroborane BCl_3 le diborane B_2H_6 pour le type P.

III.2.2. Dopage par diffusion

La diffusion des impuretés dans un solide est intense à température élevée. Le dopage par diffusion est donc un procédé, relativement à haute température. Les atomes dopants sont mis en contact à la surface du semi-conducteur, en phase gazeuse, dans un gaz porteur, par exemple, par déposition depuis la phase vapeur ou par contact avec une source métallique, éventuellement un oxyde dopé. Sous l'effet d'un chauffage, les atomes dopants diffusent de la surface vers l'intérieur du cristal. La concentration de dopant décroit de façon monotone à partir de la surface. Le profil de dopage dépend essentiellement de la température et de la durée de diffusion. Le procédé se prête bien à une pénétration dans la profondeur, donc à des jonctions profondes. Les températures de diffusion sont de l'ordre de 800 à 1200°C.

La diffusion des atomes dans le silicium suit les lois habituelles de la diffusion dans les corps solides. Deux modèles de base décrivent la diffusion des atomes dopants dans le réseau cristallin. L'un fait intervenir la diffusion des lacunes crées à haute température, l'autre s'applique surtout aux atomes de plus petite taille que les atomes du cristal avec un mécanisme de diffusion interstitielle *(figure III.1)*.

Le flux ϕ est défini en tant que nombre d'atomes d'impuretés qui traversent l'unité de temps. Dans une première approche, ϕ est proportionnel au gradient de la concentration C d'atome de dopage par unité de volume.

$$\Phi = -D \frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{(III.1)}$$

D est le coefficient de diffusion, ou diffusivité, qui est supposé indépendant de la concentration de dopage. Le signe moins exprime que la diffusion se déroule dans le sens des plus basses concentrations. L'équation de continuité dans ce modèle linéaire s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{(III.3)}$$

C'est l'équation de diffusion de Fick.

Sur une plage de température de plusieurs centaines de degré, la diffusion est activée thermiquement selon une loi classique :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \qquad \text{(III.5)}$$

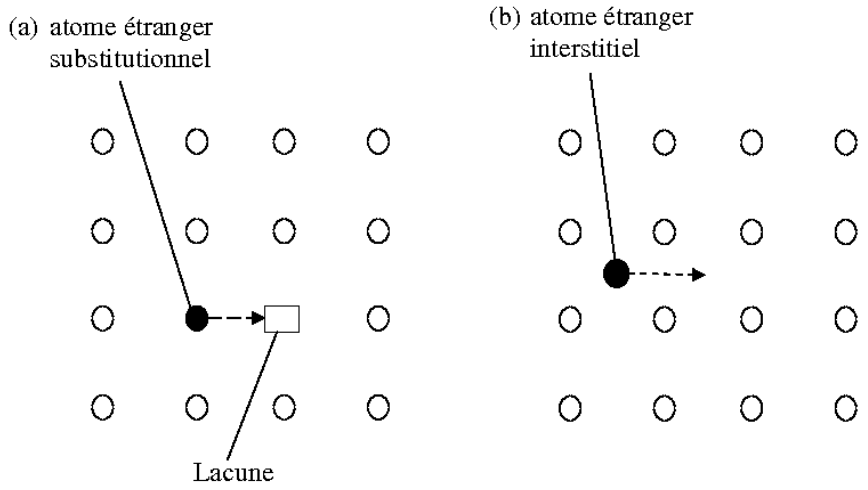


Figure III.1 : *Diffusion des impuretés de dopage dans le réseau cristallin des semi-conducteurs [7]:*
(a)diffusion des lacunes ;
(b) diffusion interstitielle.

Pour la diffusion interstitielle, l'énergie d'activation E_a varie entre 0.5 à 1.5 eV. Les atomes d'impureté interstitiels diffusent rapidement comme Cu et Na dans Si. Leur diffusivité est de dix ordres de grandeur supérieure à celle d'As dans Si à 1000 °C, pour lequel le

mécanisme de diffusion lacunaire est représentatif. L'énergie d'activation E_a de la diffusion des lacunes dépend de l'énergie nécessaire pour déplacer l'atome de dopage d'un site à l'autre, mais aussi de l'énergie de formation des lacunes. Elle est en général plus élevée que celle de la diffusion interstitielle, de l'ordre de 3 à 5 eV. Ainsi, les atomes diffusent sensiblement plus lentement par le mécanisme lacunaire, comme As et Sb dans le Si.

Les profils de dopage par diffusion dépendent des conditions initiales et aux limites. Deux procédés distincts sont possibles, l'un à concentration de surface constante, l'autre à dose totale de dopant constante. Dans le premier, l'impureté de dopage est transportée en phase vapeur à la surface du semi-conducteur. Sa pression partielle est maintenue constante pendant toute la duré du procédé ; la concentration C_S de surface reste constante. En fonction du temps, les atomes dopants pénètrent profondément à l'intérieur du semi-conducteur. Dans le deuxième procédé, une quantité déterminée d'atomes dopants est déposée en couche mince à la surface du semi-conducteur. Les impuretés diffusent progressivement dans le semi-conducteur. La concentration de surface C_S diminue, et la distribution du profil de dopage sous la surface est typiquement gaussienne.

Les coefficients de diffusion obéissent à une loi d'activation thermique de type Arrhénius de la forme suivante :

$$D_A = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \qquad \text{(III.7)}$$

Le facteur pré-exponentiel, D_o et l'énergie d'activation, E_a, dépendent de la nature de l'élément diffusant et de la nature du cristal dans lequel il diffuse, ainsi que de son orientation cristallographique.

Le *tableau III.1* donne les valeurs typiques de D_o et E_a pour les éléments dopants les plus utilisés dans le silicium.

Elément	Bore	Phosphore	Arsenic	Antimoine
D_o (cm^2/s)	0.76	3.85	23	0.21
E_a (eV)	3.46	3.66	4.1	3.65

Tableau III.1 : *Coefficient de diffusion et énergie d'activation pour les éléments dopants les plus utilisés dans le silicium.*

Une analyse rapide du tableau montre aisément que les éléments de petite dimension tels que le bore et le phosphore diffusent plus facilement dans le cristal, l'énergie d'activation ou la barrière énergétique qu'ils doivent franchir étant plus basse.

Des courbes en coordonnées semi-logarithmiques représentées sur la *figure III.2* et issues de la littérature mettent en évidence ce comportement. Les coefficients de diffusion du bore et du phosphore sont supérieurs dans toute la gamme de température à ceux de l'arsenic ou de l'antimoine [8].

Il peut être noter que dans les structures très fortement intégrées (technologie submicroniques), on s'intéresse de plus aux ions lourds qui diffusent donc moins et qui permettent de réaliser des zones dopées différemment de très petite dimension ; on minimise ainsi la diffusion en profondeur mais aussi la diffusion latérale.

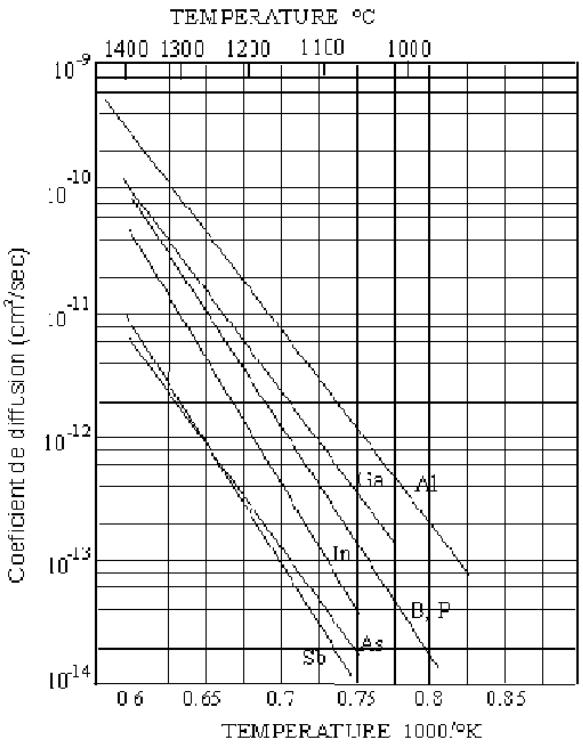


Figure III.2 : *Coefficient de diffusion en fonction de 1/T des éléments dopants, antimoine, arsenic, bore et phosphore dans le silicium.*

III.2.3. Dopage par implantation ionique

L'implantation ionique est un processus principalement mis en œuvre pour le dopage des matériaux. Cette technique est utilisée dans l'industrie électronique, depuis longtemps. En 1956, l'idée fût proposée pour la première fois pour le dopage des semi-conducteurs. A partir de 1971, le procédé fut industrialisé pour la fabrication des circuits intégrés [9]. Par la suite, la méthode à été appliquée sur divers matériaux (Métaux, céramiques, polymères, etc…) pour

l'amélioration de leurs propriétés. En effet, c'est une technique qui peut modifier différentes propriétés du matériau:

- **Structurelles :** création de défauts ponctuels ou étendus, formation d'agrégats, amorphisation.
- **Mécaniques :** micro-duretés, résistance à la fatigue ou à l'usure, formation de nouvelles phases.
- **Electriques :** dopage, possibilité d'ingénieries de défauts.
- **Optiques :** changements d'indice de réfraction.
- **Magnétiques :** formation de domaines magnétiques.

III.2.3.1. Avantages de l'implantation ionique

Les principaux avantages de l'implantation ionique sont [10]:

- Amélioration des propriétés de surface sans affecter les propriétés volumiques des matériaux ;
- Pas de problème d'interface ou d'adhérence contrairement aux dépôts ;
- Contrôle précis du nombre et de la profondeur de pénétration des ions ;
- Processus hors équilibre thermodynamique : possibilité de dépasser la solubilité limite
- Possibilité d'introduction d'éléments non miscibles dans la cible ;
- Le procédé est très simple ;
- Il n'y a pas de variation dimensionnelle (on peut l'appliquer directement sur les pièces finies);
- Les paramètres à gérer sont très peu nombrables: ils sont tous facilement reproductibles et contrôlables par un courant ou une tension ;
- La méthode s'applique pratiquement à n'importe quel type de substrat et à n'importe quel type d'impureté ;
- Pour des pièces de précision, elle ne provoque pas de déformation thermique ;
- Dispersion latérale réduite ;
- Très rapide (16 plaquettes ne peuvent prendre que quelques 6 secondes pour une dose modérée) ;
- Des profils complexes peuvent être réalisés par implantations à plusieurs énergies.

III.2.3.2. Inconvénients de l'implantation ionique

Les principaux inconvénients de l'implantation ionique sont [10]:

- Présence du caractère directionnel : il est très difficile de traiter des objets à 3D par ce procédé ;
- Les surfaces à traiter doivent être externes ou en vue directe du faisceau d'ions ;
- Présence de dégâts d'irradiation, sous forme des lacunes, interstitiels et défauts étendus, incomplètement récupérés par le recuit ;
- Souvent les sources de gaz employées sont extrêmement toxiques telles que l'arsine (AsH_3), et la phosphine (PH_3) ;
- Equipement lourd et très coûteux.

III.2.3.3. Implanteur ionique

Le principe de fonctionnement d'un implanteur ionique est schématisé sur la *figure III.3*. Les ions sont crées dans la source à partir de composés gazeux ou d'éléments métalliques vaporisés ou pulvérisés. Les éléments à implanter sont introduits dans la chambre d'ionisation sous forme de composés gazeux. Le passage du gaz réactif (Cl_2, N_2, etc…) sur le métal (placé dans un creuset), produit du fait des températures élevées, des composés volatils qui sont ensuite dissociés et ionisés au niveau du filament. Le faisceau d'ions est extrait de la source, focalisé puis accéléré à une énergie spécifique. Il passe ensuite dans un aimant qui assure un tri des ions en fonction de leurs masses. Une fois la pureté du faisceau est acquise, il est soumis à une tension accélératrice. Afin d'avoir une homogénéité des doses au niveau du matériau à implanter, le faisceau d'ions subit une focalisation et un balayage en x,y, avant son arrivée à la cible [11].

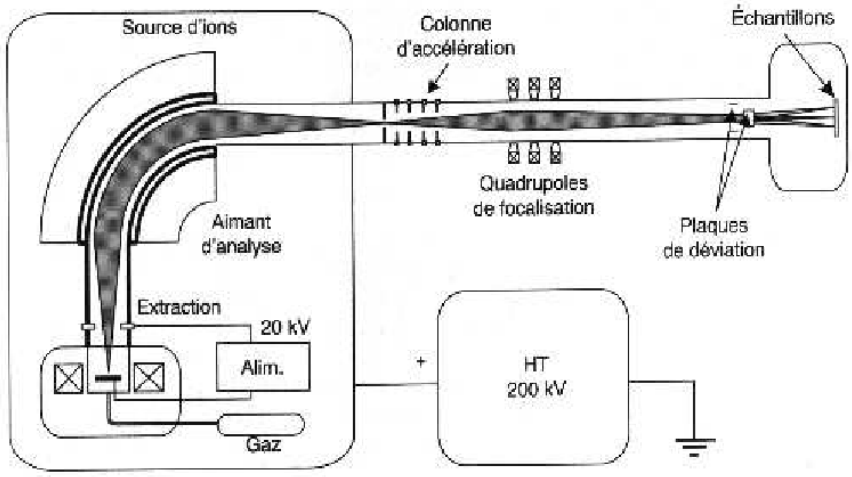


Figure III.3 : *Schéma d'un implanteur ionique avec séparateur de masse [12].*

L'implanteur ionique utilise des faisceaux d'ions d'énergie comprise entre 10 et 400 keV pour introduire pratiquement n'importe quel élément dans n'importe quel solide. Les ions peuvent traverser la surface en provoquant une succession de collisions avec les atomes du matériau *(figure III.4)*. La distribution en profondeur des impuretés est contrôlée par l'énergie du faisceau d'ions, et la quantité totale de dopant introduite (la dose) est contrôlée par la mesure du courant électrique, selon l'expression :

$$D_I = \frac{\frac{I_I}{q} t}{S_I} \qquad \text{(III.8)}$$

Avec,

D_I : dose implantée,
I_I : courant d'implantation,
q : charge de l'ion,
t : temps d'implantation,
S_I : surface implantée.

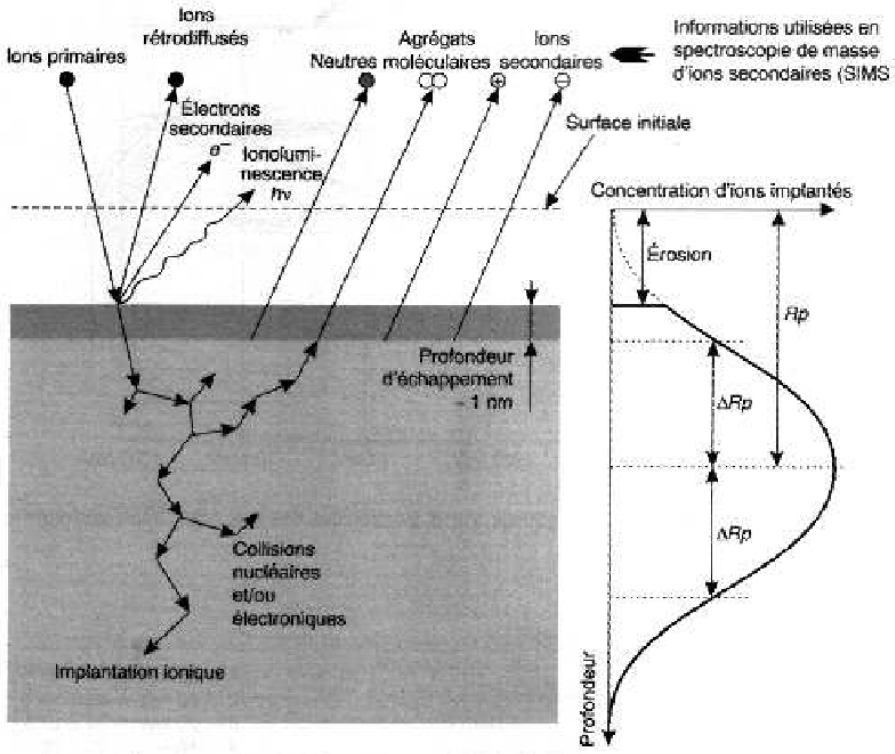


Figure III.4 *: Phénomènes de surface et profil de distribution d'un matériau dopé par implantation ionique.*

L'implantation ionique permet d'atteindre une excellente résolution en surface ; ainsi qu'une précision en profondeur de quelques dizaines de nanomètres. Cette étape est suivie d'une étape de recuit car le poly-silicium est endommagé ; les ions incidents ont créé des défauts ou une amorphisation modifiant les propriétés électriques du matériau et les impuretés occupent des sites interstitiels électriquement neutres. Il est donc nécessaire d'effectuer un recuit de redistribution afin de diminuer la proportion de défauts et de déplacer les impuretés sur des sites substitutionnels sur lesquels elles seront électriquement actives.

III.2.3.4. Profil de distribution des atomes implantés

Les ions accélérés par l'implanteur vont pénétrer dans le matériau jusqu'a une certaine profondeur. La décélération de l'ion, aboutissant à son arrêt à une certaine profondeur, se fait par interaction avec les atomes du réseau cristallin et avec les électrons présents dans le cristal. Le profil de concentration des impuretés implantées est en première approximation gaussien ; le sommet de la courbe étant situé a l'intérieur du substrat, a une profondeur égale à la pénétration moyenne des ions, notée R_p *(figure III.4)*. La largeur de cette distribution des impuretés est décrite par un écart moyen ΔR_p. Le profil d'implantation peut donc être décrit par la relation :

$$C(x,t) = C_p.\exp\left[-\frac{(x-R_P)^2}{2.\Delta R_p^2}\right] \qquad \text{(III.10)}$$

Où C_p est la concentration au pic de la gaussienne.

L'intégrale du dopant sous cette courbe nous donne la quantité totale implantée, ce qui permet de relier C_p à la dose implantée D_I:

$$C_p = \left[\frac{D_I}{\sqrt{\pi}\sqrt{2}.\Delta R_p}\right] \qquad \text{(III.11)}$$

La *figure III.5* présente une distribution des profils en profondeur pour différents éléments dopants. En première approximation, on constate que les profils ont des allures de gaussiennes. De plus, la distance moyenne à la surface (R_p) dépend de l'énergie d'implantation et des masses atomiques des éléments.

Une étape de recuit est ensuite nécessaire, non seulement pour restaurer la cristallinité de la région devenue amorphe après implantation, mais aussi pour redistribuer les atomes dopants dans les sites substitutionnels du réseau.

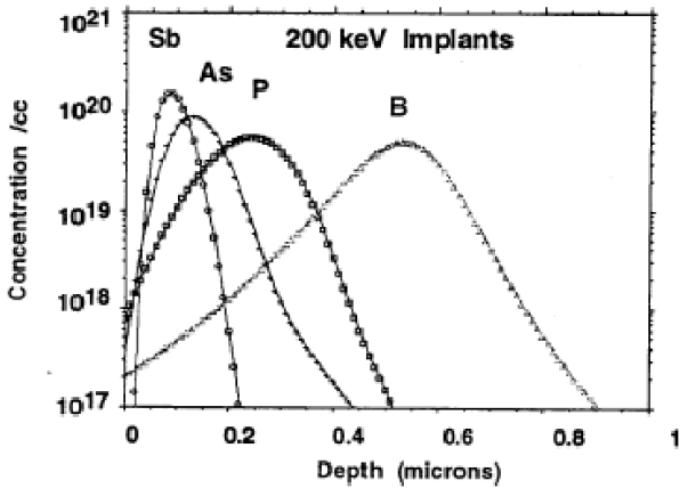


Figure III.5 : *Profils d'implantation.*

III.2.3.5. Activation des dopants

Lorsqu'ils sont introduits dans un substrat cristallin, les atomes dopants viennent se loger soit dans les interstices du réseau cristallin, c'est-à-dire dans un vide entre les atomes du réseau, on parle de position interstitielle; ils sont alors électriquement inactifs, soit dans un site substitutionnel du réseau (dans notre cas un site où aurait du se trouver un atome de silicium) ; on parle de position substitutionnelle. L'absence d'un atome sur un nœud du réseau cristallin est un défaut dit ponctuel, appelé lacune. Pour pouvoir être électriquement actif, l'atome dopant doit se trouver en position substitutionnelle, le déplacement des impuretés interstitielles en site substitutionnel nécessite une grande quantité d'énergie fournie par un recuit dit « d'activation » qui suit l'implantation. Toutefois, pour qu'il soit électriquement actif, l'atome de bore en position substitutionnelle doit aussi être ionisé. Un électron d'un atome de silicium voisin doit pouvoir être transféré et fixé sur l'atome de bore pour générer un porteur positif (ou trou) dans le cristal de silicium. L'énergie nécessaire à ce transfert est l'énergie d'ionisation, dans le cas du bore elle est très faible et l'énergie thermique à température ambiante est suffisante, d'où l'avantage de l'utilisation du bore comme dopant de type P.

III.2.3.6. Implantation ionique : origine des défauts

L'implantation ionique est le procédé le plus souvent utilisé par les industriels pour aboutir à la formation des jonctions P^+/N. Le principe de base de ce procédé est le suivant : les atomes de bore sont vaporisé, ionisés, accélérés et projetés sur le substrat de silicium dans

lequel se produisent de nombreuses collisions avec les atomes-cibles. Ces collisions peuvent être de deux types :

- élastiques dans le cas d'une collision avec un atome du substrat et ces collisions se produisent entre les noyaux ;
- inélastiques c'est une interaction coulombienne entre les électrons de l'atome de bore et ceux de l'atome de silicium.

Dans les semi-conducteurs, seules les collisions élastiques peuvent produire des défauts. Pour cela l'énergie transférée à l'atome de silicium par l'atome de bore doit être suffisamment grande pour permettre à ce dernier de quitter son site cristallin. L'énergie nécessaire pour qu'un atome du réseau quitte son site et laisse derrière lui une lacune est couramment notée E_d : énergie de seuil de déplacement [13]. Dans le silicium monocristallin, ce seuil est de 15 eV. Deux cas peuvent intervenir :

- soit l'énergie transférée à l'atome de silicium est très proche de E_d. Ainsi, une paire interstitiel-lacune (paire de Frenkel) est crée ;
- soit l'énergie transférée à l'atome de silicium est bien supérieure à E_d. Dans ce cas l'atome de silicium frappe à son tour un deuxième atome de silicium qui peut à son tour en frapper un autre, ce qui introduit la notion de cascade de collision.

III.3. Traitements thermiques

III.3.1. Recuit thermique

Une étape de recuit thermique est indispensable après l'étape d'implantation ionique, ceci afin d'apporter l'énergie nécessaire pour la recristallisation du substrat et pour la redistribution des atomes de bore dans les sites substitutionnels du réseau afin de les rendre électriquement actifs. Les caractéristiques principales des jonctions ultra-minces étant une faible profondeur et un niveau d'activation important, les recuits doivent être adaptés : leurs durées sont réduites pour minimiser la diffusion des dopants alors que les températures doivent augmenter pour améliorer l'activation.

III.3.1.1. Recuit rapide standard (RTP)

Les équipements RTP actuellement utilisés pour les recuits d'activation sont aussi utilisés pour les procédés de croissance (oxydes et oxynitrures). Ils permettent à la fois d effectuer des recuits avec plateau et des recuits « spike » *(figure III.6)*. La plaque de silicium est chauffée de façon radiative sur la face avant par des lampes tungstènes ou halogènes disposées en nid d'abeilles. Elle est en rotation afin de garantir une bonne uniformité du

procédé. Un balayage de gaz inerte (N_2 ou H_2) permet d assurer une bonne conductivité thermique dans la chambre de procédé et de refroidir la plaque lors de la descente en température. La mesure de la température est assurée par des pyromètres situés radialement en face arrière. Néanmoins lors du recuit, la présence de motifs ou de films sur la plaque peut modifier l'émissivité de celle-ci et ainsi perturber les pyromètres. Dans le cas des recuits spike, le contrôle de la température est d autant plus critique et nécessite un important travail d'optimisation. En effet, les rampes plus agressives (jusqu'à 250 °C/s en montée et 100 °C/s en descente) et l'absence de plateau requièrent un contrôle de température plus efficace et plus rapide pour un même contrôle de procédé.

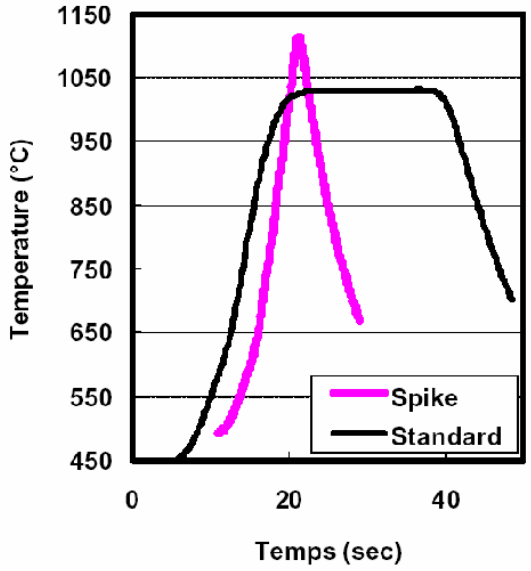


Figure III.6 : *Profils de température obtenus sur un four RTP lors d'un recuit « spike » et un recuit standard avec plateau*

III.3.1.2. Recuit Flash

Le recuit flash consiste dans un premier temps à chauffer la plaque de silicium à l'aide d'une lampe à arc jusqu'à une température dite intermédiaire T_i autour de 700 °C (rampe de montée comparable au recuit spike). Ensuite l'utilisation d'une lampe flash à haute énergie permet de fournir une puissance instantanée très importante et d'atteindre des rampes de température en montée et en descente proche de 10 °C/s. Lors du flash, seule une couche superficielle du substrat est chauffée (jusqu'à 1300 °C), ensuite la chaleur est principalement dissipée par conduction thermique dans le substrat jusqu'à Ti. Enfin, le retour à température ambiante s'effectue comme pour un recuit spike par radiation (utilisation de gaz inertes).

Cet équipement a été testé au cours de cette thèse en combinaison avec le dopage par plasma. En terme de compromis R_s/X_j, nous montrerons que les résultats sont inégalables avec les procédés actuels. Toutefois, son industrialisation nécessite une amélioration du contrôle du procédé (en particulier de l'uniformité, choc thermique de la plaquette).

III.3.1.3. Recuit laser

Il existe deux grandes familles d'équipements utilisés pour les recuits lasers selon qu'il y ait ou non fusion de la surface du substrat. Toutefois, la principale caractéristique de ce type de recuit est l'utilisation d un faisceau laser venant balayer la plaque de silicium. Les jonctions ainsi obtenues sont particulièrement fines, abruptes et peu résistives. L'industrialisation de tels équipements est néanmoins difficile car elle nécessite d'importants changements dans l'architecture des transistors (diffusion des dopants sous la grille difficile, désactivation éventuelle des dopants).

De plus, les jonctions formées sont métastables (particulièrement pour l'arsenic) ce qui peut conduire à une désactivation significative des dopants lors des procédés ultérieurs.
La technique GILD (Gas Immersion Laser Doping) consiste à immerger la plaque de silicium au sein d un gaz précurseur de façon à adsorber les molécules de dopant. Ensuite des impulsions lasers vont permettre à la fois de dissocier et d'incorporer les molécules de dopant au sein du substrat fondu en surface. Les caractéristiques de la jonction (dose incorporée, profondeur) vont ainsi dépendre de la densité d'énergies et des nombres de pulses du laser. Néanmoins plusieurs inconvénients rendent l'intégration de cette technique difficile : les interactions dopant/surface sont caractéristiques de chaque gaz dopant, la dose incorporée n est pas linéaire avec la pression utilisée.

III.3.2. Oxydation thermique

III.3.2.1. Présentation

Le silicium peut être oxydé thermiquement mais aussi par anodisation électrochimique et par réaction chimique dans un plasma. L'oxydation thermique est le procédé le plus important et le plus utilisé en technologie des dispositifs en silicium.

L'oxydation thermique de silicium est réalisée dans des fours cylindriques entre 900 et 1200 °C par voie humide dans un flux de vapeur d'eau pure ou par voie sèche dans un flux d'oxygène pur sec, les flux étant de l'ordre de 10^{-2} ms^{-1}. Les réactions chimiques de base sont simples :

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2 \qquad \text{(III.12)}$$

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2 \qquad \text{(III.13)}$$

Le processus d'oxydation est compliqué. Les paramètres thermiques, géométriques, hydrodynamiques doivent être sous contrôle précis. Pendant l'oxydation, l'interface SiO_2 –Si se déplace progressivement dans le silicium en consommant une épaisseur de silicium égale environ à la moitié de la couche d'oxyde produite. L'oxyde formé est amorphe avec une structure relativement ouverte propice à la diffusion de l'espace oxydante mais aussi à la contamination, comme par exemple le sodium qui y diffuse facilement.

L'oxydation thermique à température élevée produit inévitablement des défauts cristallins et des contraintes thermiques dans le substrat de silicium. Afin d'abaisser la température des processus d'oxydation sèche et humide, ces réacteurs fonctionnent à des pressions élevées atteignant plus 10^6 Pa. Avec la diminution de la duré d'oxydation, ce procédé réduit sensiblement le nombre de défauts induits par l'oxydation, par exemple les défauts d'empilement.

III.3.2.2. Cinétique d'oxydation du silicium

La cinétique d'oxydation du silicium poly-cristallin et celle du silicium monocristallin sont décrites sur la *figure III.7* qui représente la variation d'épaisseur de l'oxyde formé en fonction du temps et pour divers températures (900 °C, 950 °C et 1000 °C). On note que la croissance de la couche de SiO_2 est plus rapide sur le poly-cristallin que sur le monocristal.

L'orientation cristallographique des grains du poly-cristal a une influence déterminante. Comme pour le silicium monocristallin, les plans (110) s'oxydent plus rapidement que les plans (111). Cette orientation étant aléatoire, certains grains subissent une oxydation plus lente est émergent à l'interface silicium poly-cristallin.

A basse température, l'oxydation est contrôlée par une réaction de surface régie par le mécanisme de diffusion préférentielle aux joints de grains [14]. L'oxydation se produit plus au niveau de ces derniers (oxydation inter-granulaire). De plus, comme dans le cas du silicium monocristallin, la présence d'une plus forte concentration de phosphore favorise la croissance de l'oxyde.

Par contre, à plus haute température, la diffusion volumique de l'espace oxydante devient le processus prédominant, l'influence de l'orientation des grains et la présence des

joints de grains est beaucoup moins importante. La vitesse d'oxydation du silicium poly-cristallin tend alors vers celle du monocristal.

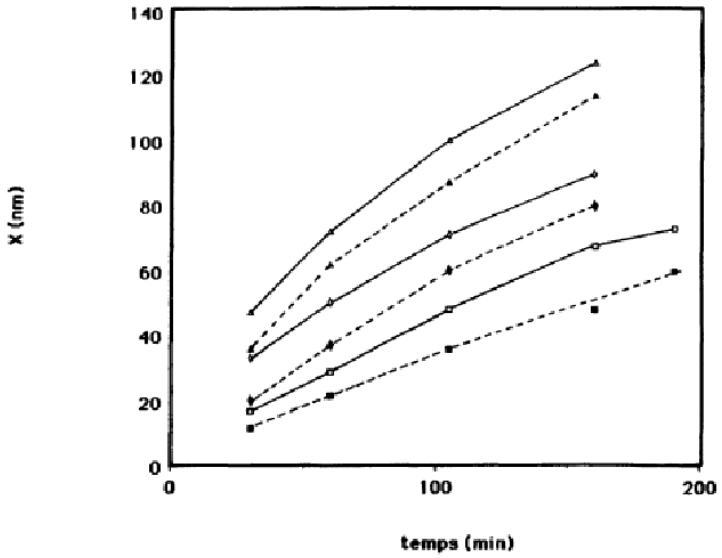


Figure III.7 : *Cinétique d'oxydation du Si poly-cristallin (__) et du Si monocristallin (--) : Variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde thermique (sous O_2 sec et à 1 atm) en fonction de la durée du traitement, pour trois température : T=900 °C (□), T=950 °C (◊), T=1000 °C (Δ) [14].*

III.4. Distribution des atomes de dopant dans le silicium poly-cristallin

Le dopage est un paramètre important, dont dépendent les propriétés physiques (taille des grains) et les propriétés électriques (résistivité, concentration des porteurs libres et mobilité des porteurs) du matériau silicium poly-cristallin.

La distribution des atomes de dopant dans une couche de silicium poly-cristallin dépend de plusieurs paramètres : espèce dopante, concentration du dopant, taille de grains, température et durée de recuit.

D'après la *figure III.8*, une partie du dopant et retenue aux joints de gains, où elle est immobilisée et électriquement inactive. L'autre partie et supposée distribuée à l'intérieur des grains qui sont considérés comme de petits monocristaux.

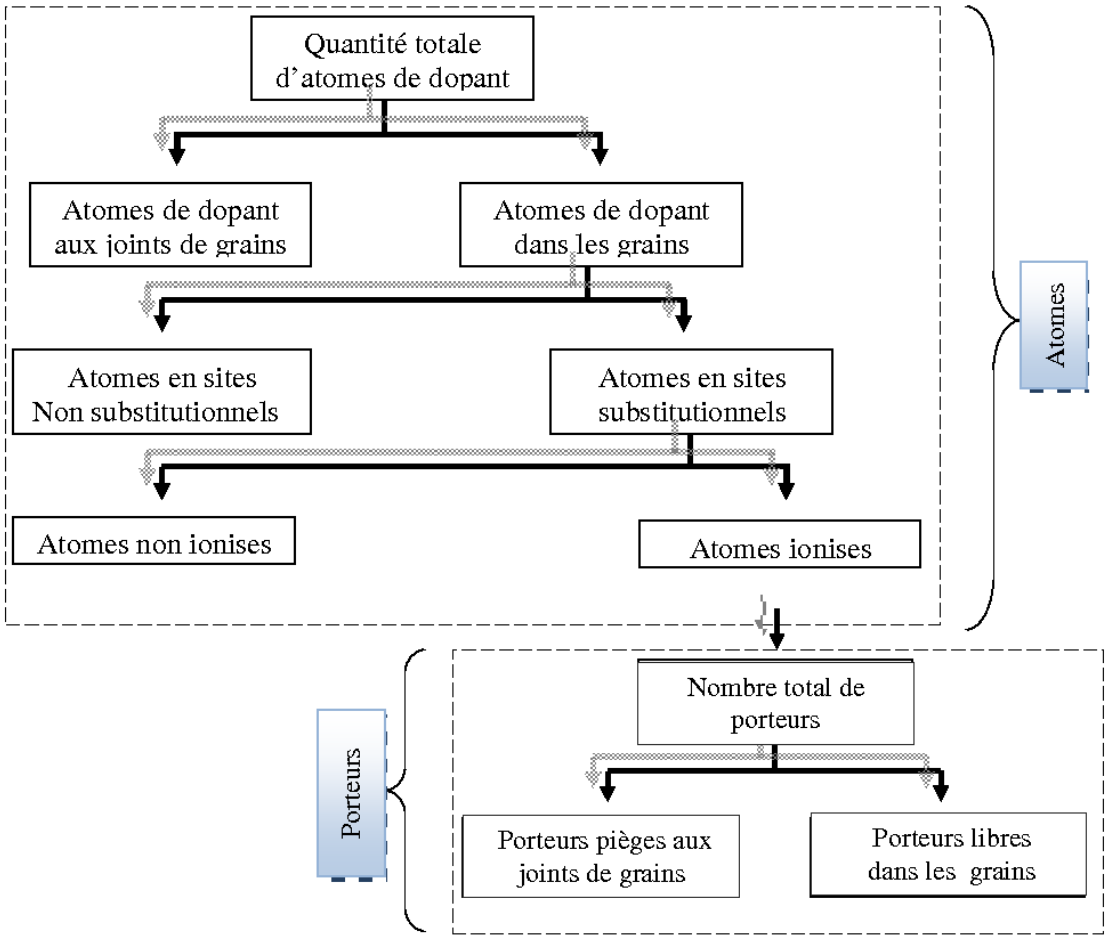


Figure III.8 : *Distribution des atomes de dopant et des porteurs dans une couche de silicium poly-cristallin.*

Certains atomes dans les grains vont se retrouver en sites non substitutionnels, surtout pour les forts dopages (formation d'amas de dopant et de précipités). De plus, parmi les atomes en sites substitutionnels, certains peuvent ne pas être ionisés à basse température ; l'énergie thermique n'étant pas suffisante pour permettre aux porteurs de charges de quitter le niveau extrinsèque du dopant et passer dans une bande permise. Enfin, une partie des porteurs issus de l'ionisation des atomes de dopant dans les microcristaux, se retrouvera piégée aux joints de grains. Finalement, on peut en déduire que la différence entre la concentration des porteurs libres dans un film de silicium poly-cristallin d'une part, et dans un matériau de silicium monocristallin similairement dopé, d'autre part, et due a la présence des joints de grains, qui jouent un double rôle : comme sites de ségrégation pour les atomes de dopant et comme états pièges pour les porteurs.

III.4.1. Solubilité du bore dans le silicium

Aujourd'hui, les procédures standards de fabrication d'une jonction ultra-mince consistent en l'introduction des concentrations de bore largement supérieures à la limite de solubilité du bore dans le silicium, à la température considérée. Le but est donc de déterminer l'évolution de cette forte concentration en bore. Un indicateur de la solubilité limite à l'équilibre du bore dans le silicium est le diagramme de phase du système binaire Si-B *(figure III.9)*. Par exemple, il montre que la solubilité limite du bore est inférieure à 1 % lorsque la température est d'environ 900 °C.

La phase SiB_3 est à priori métastable et précèderait la formation de la phase SiB_6 [15].

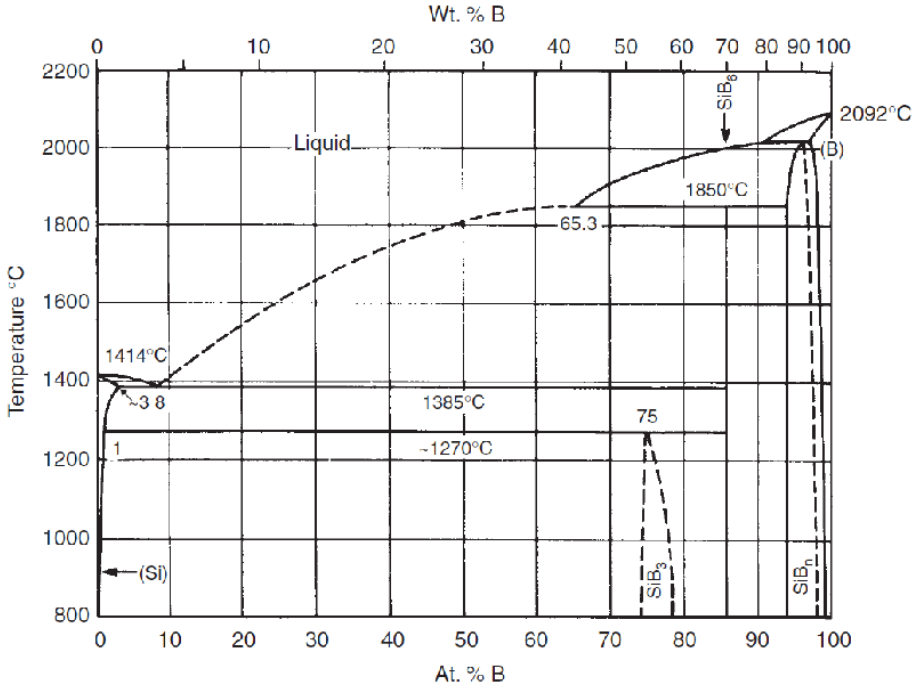


Figure III.9 : *Diagramme de phase du système binaire Si-B [15].*

III.4.2. Diagramme de phase Si-As

La *figure III.10* montre le diagramme de phase du système d'équilibre du silicium à une pression de 40 bars. Il présente des phases stables : (1) solution liquide, (2) solution solide de As dans Si, qui a une solubilité maximale d'environ 3.5 % at à 1200 °C, (3) solution solide de Si dans As.

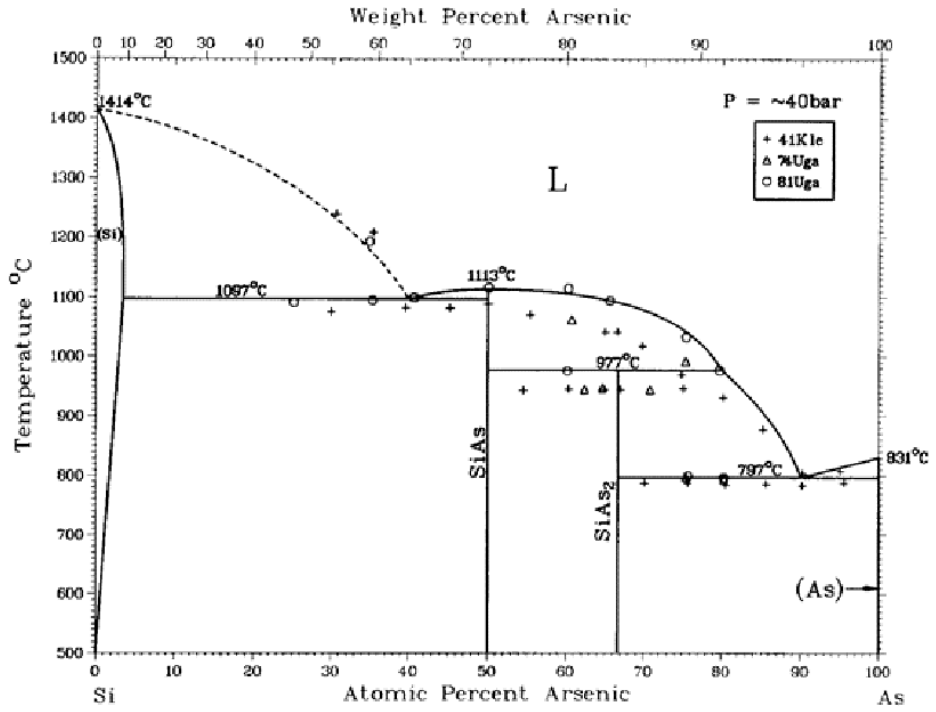


Figure III.10 : *Diagramme de phase du système binaire Si-As [16].*

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les principales méthodes de dopage : in-situ, par diffusion et par implantation. Contrairement aux autres méthodes de dopage, l'implantation ionique offre plusieurs avantages importants pour la fabrication de dispositifs électroniques. Elle permet entre autre, un contrôle précis de l'énergie du faisceau, et par conséquent de la distribution en profondeur des impuretés implantées, en connaissant parfaitement la dose introduite. Nous avons aussi montré, qu'après chaque dopage par implantation ionique, un recuit thermique est nécessaire pour permettre la restauration de la structure cristalline de la couche superficielle, et la redistribution des atomes de dopant à l'intérieur du silicium. Ceci va aboutir à l'uniformisation du profil de dopage, et au déplacement des atomes implantés vers des positions substitutionnelles, où ils seront électriquement actifs.

III.6. Références

[1] I. R. C. Post; P. Ashburn; G. R. Wolstenholme, "on *Poly-silicon emitters for bipolar transistors*", a review and re-evaluation of theory and experiment Transactions Electron Devices, **39**, 1717, (1992).

[2] V. Subramanian, *"High-Performance Germanium-Seeded Laterally Crystallized TFT's for Vertical Device Integration* ", Transactions on Electron Devices, **45**, 1934, (1998).

[3] L. Pichon; F. Raoult; K. Mourgues; K. Kis-Sion; T. Mohammed-Brahim; O. Bonnaud, "*Low temperature (≤ 600°C) unhydrogenated in-situ doped polysilicon thin film transistors: Towards a technology for flat panel displays",* Thin Solid Films, **296**, 133, (1997).

[4] K. Nakahata, Y, Sugihara, Abe, T. Ozeki, *"Low thermal budget selective epitaxial growth for formation of elevated source/drain MOS transistors"* , Journal of Crystal Growth, **264**, 79, (2004).

[5] S. Kallel; B. Semmache, M. Lemiti, H. Jaffrezic, A. Laugier, "*Structural and mechanical characterization of in-situ phosphorus-doped rapid transport low pressure chemical vapor deposition polycrystalline silicon films"*, Microelectronics Journal, **30**, 699, (2005).

[6] S. Yokoyama; H. Onizuka; Y. Yoshizawa; H. Kuwano, *"Solid-phase crystallization behaviors of in situ phosphorous-doped amorphous silicon films deposited using Si_2H_6 and PH_3"*, Journal of Applied Physics, **94**, 770, (2003).

[7] P. Siffert, *''Nouvelles techniques de réalisation de photopiles au silicium''*, revue de physique appliquée, **14**, 169, (1979).

[8] A. Laugie, J. A. Roger, " *Les photopile solaires, du matériau au dispositif*", Technique et Documentation, Paris, (1981).

[9] Y. Zhao, " *Glass waveg uide fabrication by ion implantation for optical communication applications* ", Thèse de Maître Es Science, Université de Laval, Québec, (2000).

[10] M. D. Giles, *"Ion Implantation in VLSI technology"*, New York, McGraw-Hill, 327, (1988).

[11] J. P. Rivier, *" Implantation ionique et les dépôts assistés par faisceau d'ion ",* Ed. Hermes (2001).

[12] B. E. Deal, A. S. Grove, *" General relationship for the thermal oxidation of silicon "*, J. Appl. Physics, **36**, (1965)

[13] Pierre Auger *"Les défauts cristallins"*, **2**, 26. (2005).

[14] M. Lemiti, S. Audisio, C, C. Mai et B.Balland, *"Evolution de la taille des grains du silicium polycristallin pendant des traitements thermiques ou oxydation"*, Revue Phys. Appl., 133, (1989).

[15] W. F. Gale, T. C. Totemeier, Smithells Metals Reference Book, 8ème édition, (2004)

[16] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *" The As-Si (Arsenic- Silicon) system",* Bulletin of alloy phase diagrams, **6,** (1985).

CHAPITRE IV

4

Chapitre IV : Methodes d'elaboration et techniques de caracterisation

IV.1. Introduction

Le développement des techniques d'élaboration et des méthodes de caractérisation des couches minces de silicium poly-cristallin, permettent d'élever les performances des composants à semi-conducteurs (diodes MIS, transistors TFT [1], etc…) et des cellules photovoltaïques [2]. A nos jours, les couches minces de silicium poly-cristallin déposées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à faible pression LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition), et dopées par des additifs tri ou pentavalents, trouvent de nombreuses applications dans les technologies de fabrication des composants microélectroniques et circuits intégrés. La complexité des circuits, et le degré de plus en plus élevé d'intégration des composants, nécessitent constamment l'amélioration et la maîtrise des propriétés de ce type de matériau [3-9].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes d'élaboration du silicium poly-cristallin en lingots et en couches minces. Les techniques de mesures nécessaires à la caractérisation des couches de si-poly vont aussi être étudiées.

IV.2. Elaboration du silicium poly-cristallin

Le silicium poly-cristallin, est obtenu par refonte des chutes de silicium monocristallin. Ces chutes sont placées dans un creuset porté à plus de 1430 °C *(figure IV.1)*.

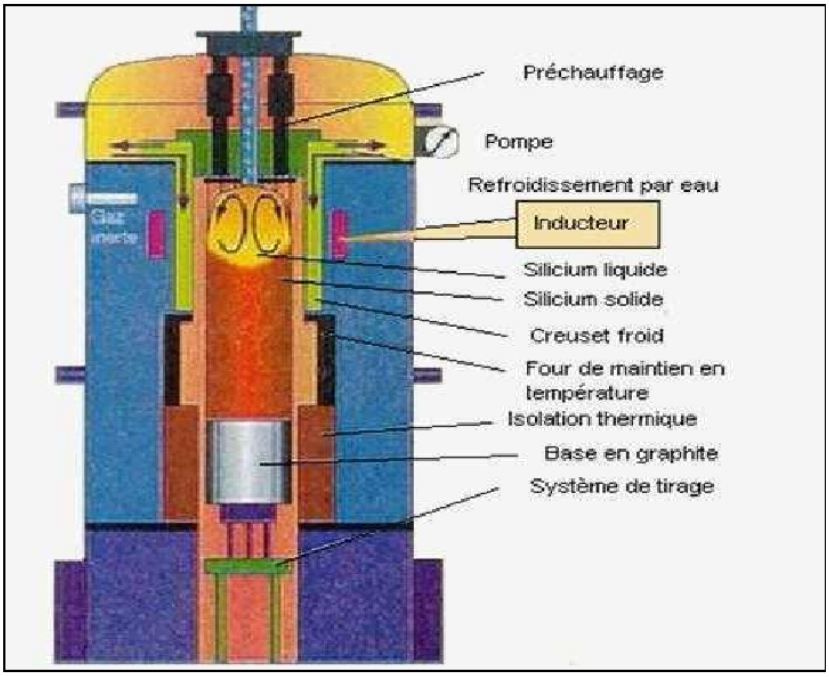


Figure IV.1: *Four d'élaboration du silicium poly-cristallin.*

Après la phase de fusion, le fond du creuset est refroidi. On oriente la solidification de bas en haut, pour lui donner une structure colonnaire multi-cristalline à gros grains. Le rendement du poly-silicium est légèrement inférieur à celui du silicium monocristallin mais il revient beaucoup moins cher à l'élaboration.

IV.2.1. Dépôt du silicium poly-cristallin en couches minces

Les couches minces de silicium poly-cristallin peuvent être obtenues par plusieurs méthodes de dépôt. Les plus utilisées industriellement sont : les techniques de dépôt physiques en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) et les techniques de dépôt chimiques en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition). La *figure IV.2* ci-dessous résume la classification des méthodes de dépôt de couches minces de silicium sous vide [10-17].

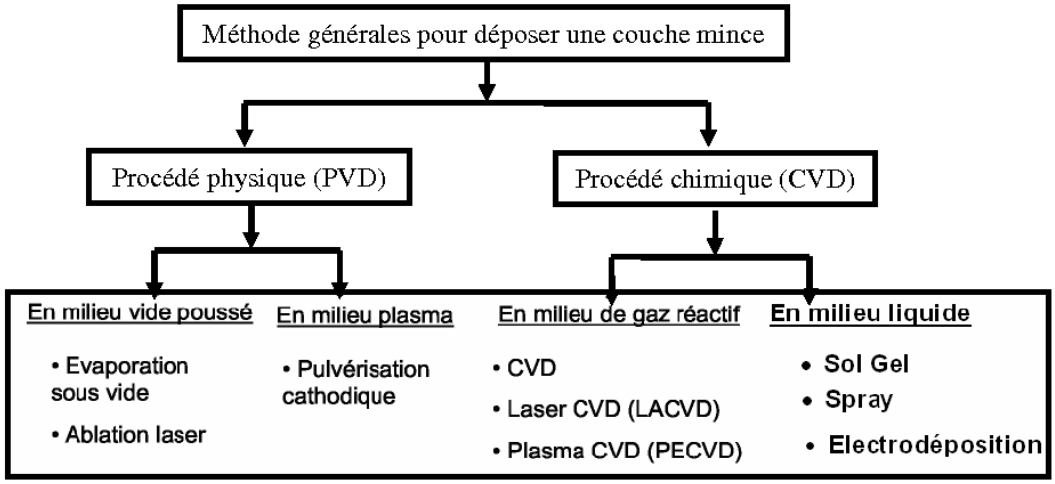


Figure IV.2 : *Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.*

Les techniques PVD fournissent des dépôts de moindre qualité. Elles permettent d'effectuer des dépôts qui interviendront principalement pour la réalisation de couches d'interconnections, ce qui rend les techniques CVD préférables.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Il s'effectue en général dans un four dans lequel seront introduits les composés volatils du matériau à déposer. Ces composés sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est donc obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. En dépôt CVD dite "classique", la température du substrat chauffé (600-1200 °C) fournit l'énergie d'activation nécessaire à la réaction chimique à l'origine de la croissance du matériau déposé. Afin de diminuer la température d'élaboration, pour répondre aux exigences de la microélectronique, différentes variantes se sont développées en faisant appel à l'utilisation de méthodes plus réactives tels que les plasmas CVD et les Lasers CVD. Les techniques de dépôt à faible pression LPCVD, permettent de déposer du silicium poly-cristallin, dont l'utilisation dans les procédés technologiques a permis une nette amélioration de l'intégration (auto-alignement des grilles des transistors MOS et des émetteurs des transistors bipolaires).

L'importance du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dans la l'industrie des dispositifs à semi-conducteurs est due à la facilité avec laquelle on peut faire croître les couches minces, la maîtrise des épaisseurs désirées et le contrôle de la concentration en impuretés. Ainsi, on obtient une bonne qualité des couches et une bonne

adaptabilité dans une chaîne de production. D'ailleurs, la technique LPCVD ou CVD à basse pression est devenue la méthode de préparation standard de films minces de silicium poly-cristallin.

Le silicium poly-cristallin est généralement déposé à partir du silane SiH_4, et plus rarement, du disilane Si_2H_6. Des études ont montré l'apport (les avantages) du disilane par rapport au silane. Une température de dépôt (450 ou 475 °C) inférieure à celle à laquelle le silane est utilisé. Il en résulte une mobilité supérieure, un temps de nucléation plus long, une vitesse de cristallisation plus faible et des grains plus gros pour des contraintes et une qualité cristalline à peu près équivalentes [18].

- ✓ Une résistivité plus faible pour le poly-silicium dopé bore [19].
- ✓ Une rugosité plus faible [20].
- ✓ L'ajout d'une faible quantité de disilane au silane permet d'accélérer le dépôt [21].
- ✓ L'utilisation du disilane permet des vitesses de dépôt plus élevées par rapport au silane car la quantité de silylène produite est 100 à 10000 fois plus élevée.

Les équations des réactions pour le silane sont :

$$SiH_{4(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 2H_{2(g)} \qquad \text{(IV.1)}$$

$$SiH_{4(g)} \rightarrow SiH_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad \text{(IV.2)}$$

$$SiH_{2(g)} \rightarrow Si_{(s)} + H_{2(g)} \qquad \text{(IV.3)}$$

La deuxième équation représente la décomposition par pyrolyse du silane pour donner naissance à la molécule de silylène, extrêmement réactive, qui est à l'origine de réactions en chaîne produisant des silanes d'ordre supérieur, dont la quantité est toujours négligeable devant la quantité de silane [22].

$$SiH_2 + SiH_{2n+2} \leftrightarrow Si_nH_{2n+2} \leftrightarrow Si_{n+1}H_{2n+4} \qquad \text{(IV.4)}$$

IV.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression LPCVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur à faible pression LPCVD [23,24] met en présence un ou plusieurs substrats avec des gaz réactifs spécifiques *(figure IV.3)*. Pour des conditions de température et de pression données, le mélange gazeux subit un ensemble de transformations chimiques qui aboutit à la formation d'une couche solide à la surface des substrats.

Les films obtenus par LPCVD, ont été déposés sur des substrats de silicium monocristallin, d'orientation (111), oxydés (SiO_2) ou non, selon les cas. Les plaquettes sont positionnées verticalement sur une nacelle en quartz, leur face polie tournée vers l'avant pour

recevoir le flux des gaz. L'écartement entre plaquettes est choisi constant afin d'avoir une bonne homogénéité de dépôt le long de la charge. Six plaquette-écrans, trois à l'avant et trois à l'arrière de la nacelle, permettent de s'affranchir de l'influence des zones d'entrée et de sortie du tube de dépôt. La nacelle chargée de plaquettes est positionnée au centre du four, i.e. au centre de la zone isotherme, puis est laissée le temps que le four retrouve son équilibre thermique et sa température de consigne. Ce laps de temps est utilisé pour purger l'atmosphère du four par l'intermédiaire d'une série de cycles de pompage et de remplissage en azote N_2.

Après un dernier pompage, les gaz réactifs sont introduits dans le tube et le dépôt commence alors effectivement. Il faut quelques secondes pour que la pression et les débits de gaz se stabilisent aux valeurs de consigne. Ce régime transitoire est généralement court devant le temps de dépôt et ses effets seront négligés.

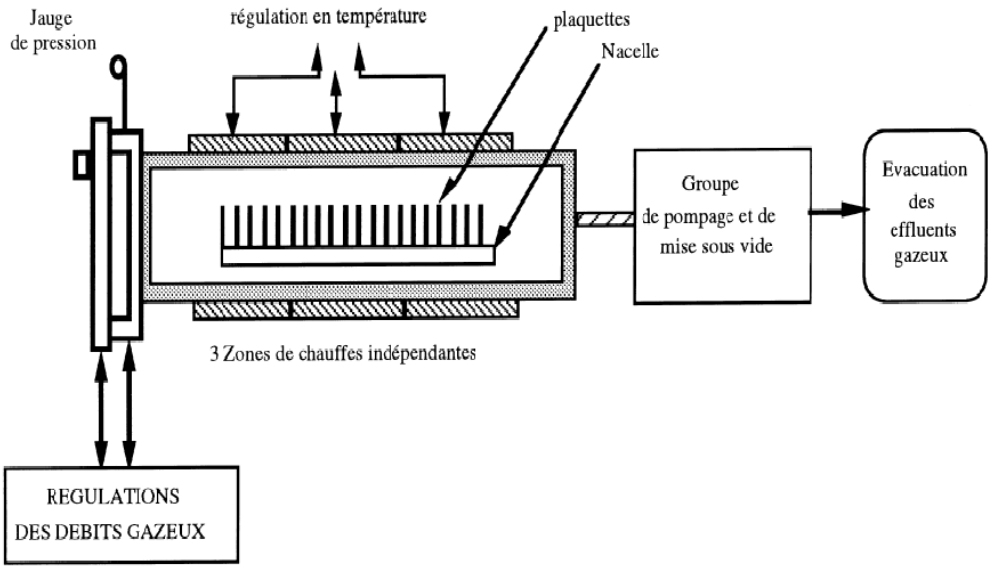


Figure IV.3 : *Représentation schématique du four LPCVD.*

Les réacteurs LPCVD ont un taux de croissance de la couche à déposer, qui est de plus en plus important lorsque la température de dépôt augmente *(figure IV.4)*. Le taux de croissance est limité dans la région A, mais, il est beaucoup plus important dans la région B.

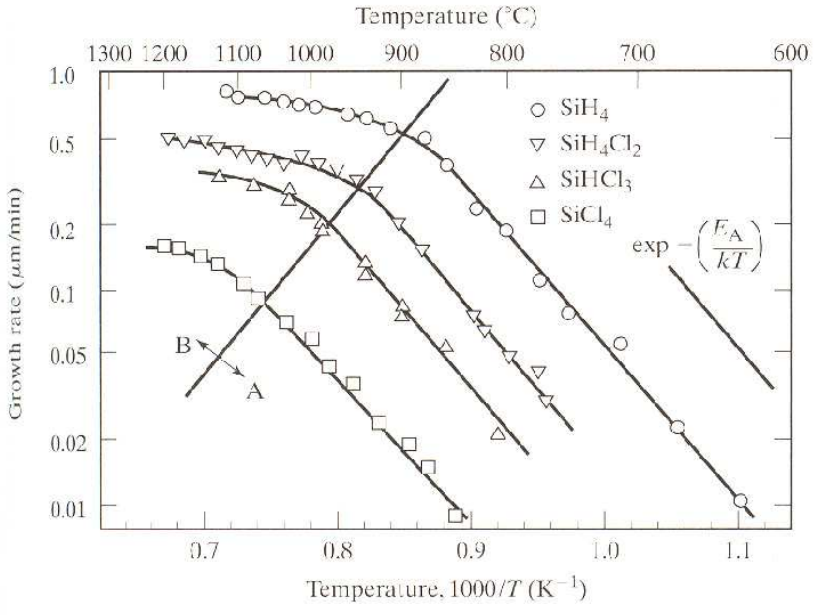


Figure IV.4 : *Influence de la température de croissance épitaxiale de silicium pour quatre* sources différentes [25].

IV.2.3. Influence de la température de dépôt sur la structure du poly-silicium

Le régime de dépôt du poly-silicium dépend des conditions technologiques d'élaboration : pression, débit, température. En fonction de la température de dépôt, on distingue deux types de dépôts séparés par une température de transition T_t dont la valeur varie selon que le poly silicium soit déposé dopé ou non et, dans le dernier cas, selon le niveau de dopage *(figure IV.5)*. Par contre, elle ne dépend pas du type de gaz utilisé.

- ✓ Si la température de dépôt est inférieure à T_t, le silicium est déposé amorphe ou mixte (zones amorphes et cristallisées), c'est-à-dire qu'il est composé d'un ensemble de grains monocristallins séparés par une couche amorphe. Au fur et à mesure que la température de dépôt diminue, la taille des grains ne change pas alors que l'épaisseur de la couche amorphe augmente.
- ✓ Si le silicium est déposé à une température supérieure à T_t, il est déjà poly-cristallin et sa structure est colonnaire.

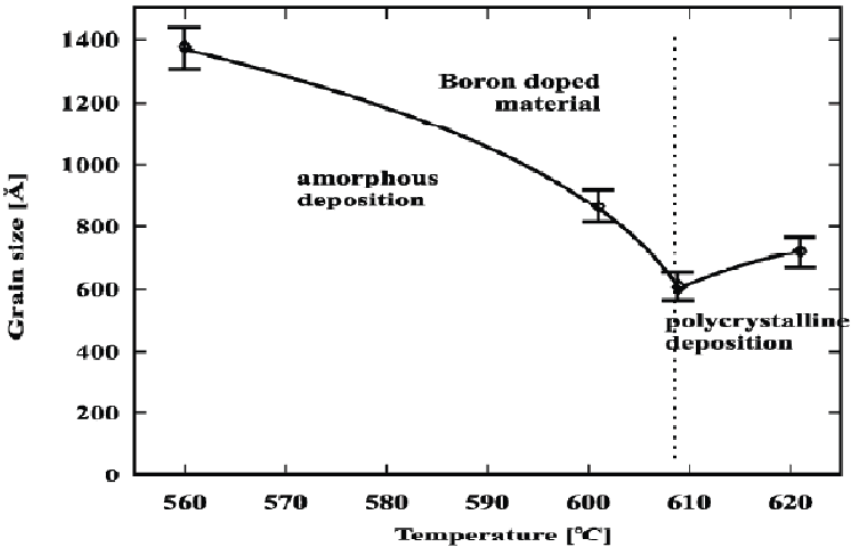


Figure IV.5 : *Taille des grains du poly-silicium implanté bore et recuit à 1000 °C en fonction de la température de dépôt [26].*

Le recuit d'activation revêt une importance particulière pour que la couche amorphe prenne l'orientation cristalline des grains adjacents et se réduise. Ainsi, le poly-silicium obtenu par cristallisation en phase solide du silicium amorphe présente des grains de taille nettement supérieure à celle du poly-silicium obtenu directement par dépôt [27]. De même, un dépôt amorphe, après cristallisation, permet d'obtenir une rugosité plus faible et un meilleur champ de claquage par rapport à un dépôt poly-cristallin [28].

Une rugosité excessive de l'interface poly-silicium/oxyde contribue à une variation du champ électrique local et à un abaissement de la hauteur de barrière, ce qui facilite la conduction à travers l'isolant.

IV.3. Mesure des propriétés électriques

IV.3.1. Effet Hall

La technique de mesure par effet Hall [29] permet de déterminer deux grandeurs fondamentales : la concentration des porteurs libres et leur mobilité. Elle permet aussi de connaître le type des porteurs (trous ou électrons).

Soit un métal ou un semi-conducteur de largeur W et d'épaisseur d parcouru par un courant I *(figure IV.6)*. Si on applique un champ magnétique B perpendiculaire au plan de l'échantillon, les porteurs de charges négatives, animés d'une vitesse v sont soumis à une force

de Lorentz $\vec{F} = -q.\vec{v} \wedge \vec{B}$. Ils sont de ce fait déviés vers l'une des faces de l'échantillon; par conséquent, il apparaît un champ électrique normal au champ E_x de drainage responsable du courant I.

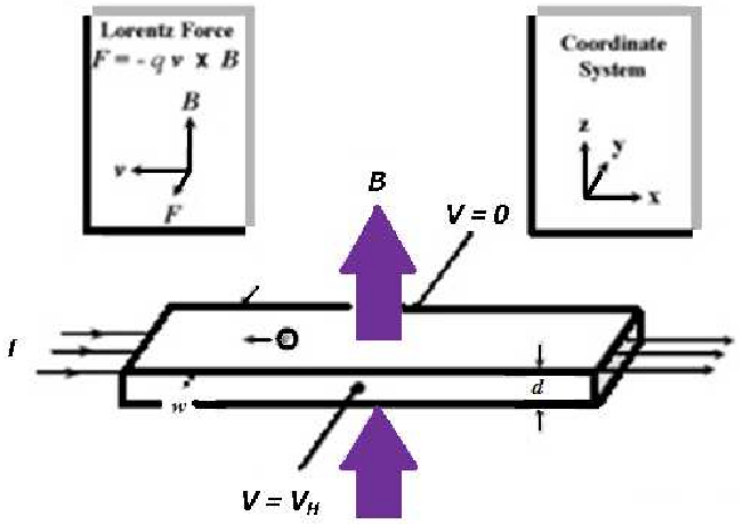


Figure IV.6 : *Schéma illustrant le principe de mesure de l'effet Hall.*

Le champ E_y croit avec l'accumulation des électrons. La force électrostatique agissant sur les électrons à cause de ce champ électrique E_y, tend à s'opposer au déplacement latéral des porteurs de charges négatives. Au bout d'un certain temps, il y aura suffisamment de charges sur les deux faces latérales (parallèles au champ B), pour que la force électrostatique compense exactement la force magnétique :

$$\vec{F}_e = -\vec{F} \qquad \text{(IV.5)}$$

$$\Rightarrow q\vec{E}_y = -q\vec{v} \wedge \vec{B} \qquad \text{(IV.6)}$$

$$\Rightarrow E_y = v.B \qquad \text{(IV.7)}$$

A ce moment là, les porteurs cessent d'être déviés et retrouvent leur trajectoire rectiligne initiale, par suite ils n'alimentent plus en charges électriques les deux faces latérales de l'échantillon. On dit qu'un régime permanant est atteint.

Ce régime est caractérisé par la présence dans le cristal d'un champ électrique perpendiculaire à I et à B, c'est le champ de Hall :

$$E_y = E_H = v.B \qquad \text{(IV.8)}$$

La vitesse des électrons:

$$v = -\mu_n E_x = -\mu_n \frac{V}{L} = -\mu_n . \frac{\rho}{w.d} I \qquad \text{(IV.9)}$$

Et comme, la mobilité des électrons est :

$$\mu_n = \frac{\sigma}{qn} = \frac{1}{\rho qn} \qquad \text{(IV.10)}$$

Donc,

$$v = -\frac{1}{\rho qn} . \frac{\rho}{w.d} I = -\frac{I}{q.n.w.d} \qquad \text{(IV.11)}$$

Par ailleurs, le champ de Hall :

$$E_y = E_H = \frac{V_H}{w} \qquad \text{(IV.12)}$$

Donc, la tension de Hall est :

$$V_H = wE_H = w.v.B \qquad \text{(IV.13)}$$

En remplaçant v par son expression dans celle de V_H, on obtient la tension de Hall :

$$V_H = -\frac{1}{qn} . \frac{I}{d} B \qquad \text{(IV.14)}$$

Où,

$R_H = -\frac{1}{qn}$ est la constante de Hall pour les électrons.

La présence de la concentration des porteurs libres (n) dans le dénominateur de V_H permet de comprendre le manque d'importance de l'effet Hall dans les métaux où la concentration des porteurs est très élevé ($n=10^{22}$ cm^{-3}). En revanche, l'effet Hall est important quand la concentration des porteurs y est plus faible (10^{16} cm^{-3}).

Si le courant longitudinal I est du à des trous, au lieu des électrons, il suffit de remplacer dans l'expression de V_H :

$$\begin{cases} -q \text{ par } q \\ \text{et } n \text{ par } p \end{cases}$$

Soit :

$$V_H = \frac{1}{qp} \frac{I}{d} . B \qquad \text{(IV.15)}$$

Où,

$$R_H = \frac{1}{qp} \qquad \text{(IV.16)}$$

est la constante de Hall pour les trous.

Le signe de la tension Hall permet de nous renseigner sur la nature des porteurs libres qui assurent le transport. Si V_H est négative, le courant est transporté par des électrons, par contre, si elle est positive, le courant est transporté par des trous.

En mesurant la tension de Hall, nous pouvons déterminer la concentration n des porteurs libres (électrons) et leur mobilité d'après les équations :

$$n = -\frac{1}{q.V_H}\frac{I}{d}.B \qquad \text{(IV.17)}$$

Et

$$\mu_n = \frac{1}{\rho q n} \qquad \text{(IV.18)}$$

Si on tient compte de la dispersion des porteurs suite aux collisions avec les impuretés et les atomes du réseau, les porteurs présenteraient une distribution de vitesse, et non pas une vitesse unique. Les coefficients de Hall devront donc être corrigés en considérant la dispersion. Dans ce cas, les constantes de Hall doivent être multipliées par un terme correctif (*r*) compris entre 1.18 et 1.93.

Si le courant est transporté simultanément par des électrons et des trous, l'expression de la constante de Hall s'écrit :

$$R_H = -\frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{q\left(n\mu_n + p\mu_p\right)^2} \qquad \text{(IV.19)}$$

IV.3.2. Méthode de Van Der Pauw

Van der Pauw a proposé une méthode expérimentale pour déterminer la résistivité et l'effet Hall dans un échantillon de forme quelconque. Sur cet échantillon, on applique quatre contacts A, B, C, et D et on définit les résistances suivantes *(figure IV.8)*:

$$R_{AB\,CD} = V_{CD}/I_{AB} \qquad \text{(IV.20)}$$

On fait circuler le courant entre A et B et on mesure la tension entre C et D. On mesure de même $R_{BC\,DA}$ et on déduit la résistivité de l'échantillon :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69}\frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \qquad \text{(IV.21)}$$

La fonction *f* est tracée en fonction du rapport (R_{ABCD}/R_{BCDA}).

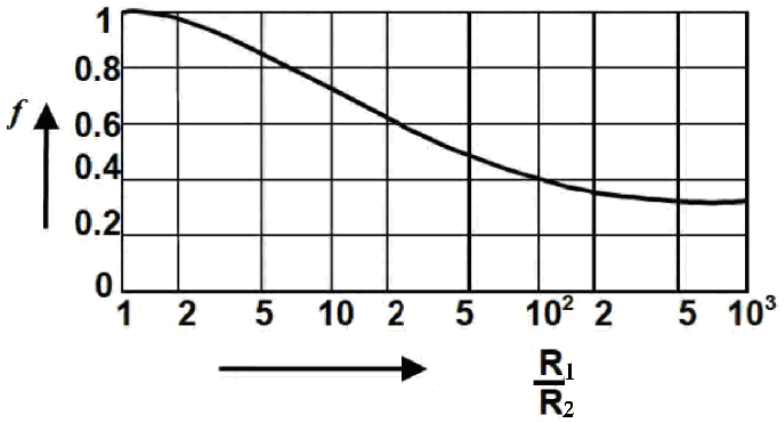
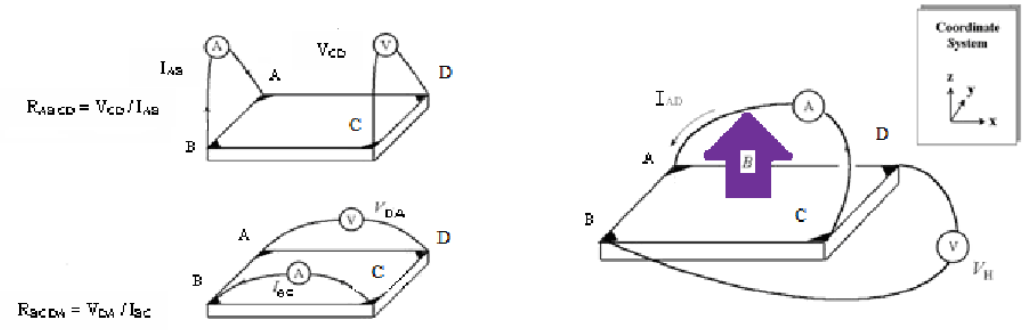


Figure IV.7 : *Coefficient correcteur pour la relation entre la résistivité et les résistances de Van Der Pauw*



(a) mesures avec B=0 *(b) mesures avec B*

Figure IV.8 : *Différentes étapes de mesure de la résistivité et la mobilité.*

Pour déterminer la constante de Hall on fait passer le courant entre A et C et on mesure la tension entre B et D une fois le champ magnétique est appliqué.

$$R_H = V_{BD}.d/B\ .I_{AC} \qquad \text{(IV.22)}$$

Afin d'avoir $f=1$ on a intérêt à prendre autant que possible un échantillon comportant quatre parties symétriques (tel un trèfle proposé par Van der Pauw).

Au bord de cet échantillon, on dispose arbitrairement de quatre contacts A, B, C et D *(figure IV.8)*. Si un courant parcourt l'échantillon de A vers B (I_{AB}), et si la tension est relevée entre C et D (V_{CD}), on définit une résistance :

$$R_{AB.CD}=V_{CD}/I_{AB} \qquad \text{(IV.23)}$$

De même on définit la résistance :

$$R_{BC.DA}=V_{DA}/I_{BC} \qquad \text{(IV.24)}$$

A partir de la relation de van der Pauw :

$$\exp(-\pi d\frac{R_{ABCD}}{\rho})+\exp(-\pi d\frac{R_{BCDA}}{\rho})=1 \qquad \text{(IV.25)}$$

On tire l'expression de ρ :

$$\rho=\frac{\pi d}{0.69}\frac{(R_{ABCD}+R_{BCDA})}{2}f \qquad \text{(IV.26)}$$

Où, d : Epaisseur de l'échantillon ;

f : Coefficient correcteur, qui tient compte de la symétrie du dispositif, il est donné par un abaque (f en fonction de R_{ABCD}/R_{BCDA}).

En pratique, les contacts ne sont ni idéalement ponctuels ni parfaitement à la périphérie de l'échantillon. Pour minimiser l'influence de la position et de la dimension des contacts, la méthode de van der Pauw préconise une forme d'échantillon la plus symétrique possible comme un carré avec des contacts aux quatre coins ou encore un trèfle. Dans cette condition $f=1$. Dans ce travail, nous utilisons des échantillons de forme carrée. Afin d'éliminer les dissymétries du montage, on effectue quatre mesures de différence de potentiel (ddp) entre B et D, suivant le sens injecté entre A et C et de l'induction magnétique $\vec{B}$ $(-\vec{B})$. L'inversion du champ magnétique permet d'éliminer la ddp due au mauvais alignement des contacts BD (V_{RC}) ($V_{BD}=0$ pour $B=0$). Quant à l'inversion du courant I, elle permet d'éliminer la ddp due aux effets électromagnétiques autres que l'effet Hall : effet dus au gradient de température qui génère la ddp parasite V_P, qui est indépendante du sens de courant. Si V_H est la tension de Hall, V_{RC} la tension due au décalage des contacts BD et V_P celle des autres effets, on peut écrire algébriquement:

$$\begin{cases} V_{\grave{a}}^{-} = V_H - V_{RC} - V_P \\ V_{\otimes}^{+} = V_H + V_{RC} + V_P \\ V_{\grave{a}}^{+} = -V_H + V_{RC} - V_P \\ V_{\otimes}^{-} = -V_H - V_{RC} + V_P \end{cases} \qquad \text{(IV.27)}$$

Finalement la tension de Hall s'écrit :

$$V_H=\frac{1}{4}\left[(V_{\otimes}^{+}-V_{\grave{a}}^{+})-(V_{\otimes}^{-}-V_{\grave{a}}^{-})\right] \qquad \text{(IV.28)}$$

Soit :

$$\Delta R_{BDAC}=\frac{V_H}{I}=\frac{R_H B}{e} \qquad \text{(IV.25)}$$

Connaissant la résistivité, la mesure du coefficient de Hall $R_H = 1/qn$, permet de déduire la valeur de la concentration des porteurs libres et de leur mobilité. Tout ceci sous réserve qu'il n'y ait qu'un seul type de porteurs de charge, ce qu'on peut considérer comme valable pour un semi-conducteur dopé.

Pour les couches minces, on utilise quatre contacts sur chaque angle de l'échantillon *(figure IV.9)*.

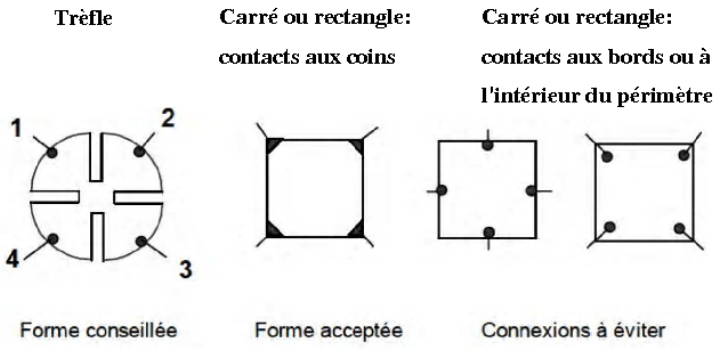


Figure IV.9 : *Différentes configurations utilisées dans les mesures par effet Hall [30].*

On effectue des mesures successives en prenant différentes paires de contacts sur l'échantillon (*figure IV.8*), en inversant à chaque fois le sens du courant et du champ magnétique, ce qui fait 16 mesures. Les mesures (a) se font sans champ magnétique, ils permettent de déduire la résistivité, en calculant la moyenne. Les mesures (b) se font avec champ magnétique, ils permettent de mesurer la tension de Hall, et par suite la concentration et la mobilité suivant les relations ci-dessus.

IV.3.3. Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable aussi bien pour un matériau épais que pour une couche mince (déposée sur un substrat isolant ou isolée par une jonction). C'est une technique qui s'applique très bien pour des couches implantées en surface d'un substrat. Elle permet de mesurer rapidement la résistivité de tous types de semi-conducteurs.

Pour mettre en œuvre la technique de résistivité par la méthode des quatre pointes [31], on applique quatre pointes métalliques (généralement en alliage de tungstène), alignées sur la surface du spécimen *(figure IV.10)*. Les deux pointes externes (1 et 4) servent à l'injection d'un courant *I*. Quant aux pointes (2 et 3), elles sont utilisées pour la prise de la différence de potentiel.

Notons que l'écart "S", entre les différentes pointes, est en général fixé à 1mm

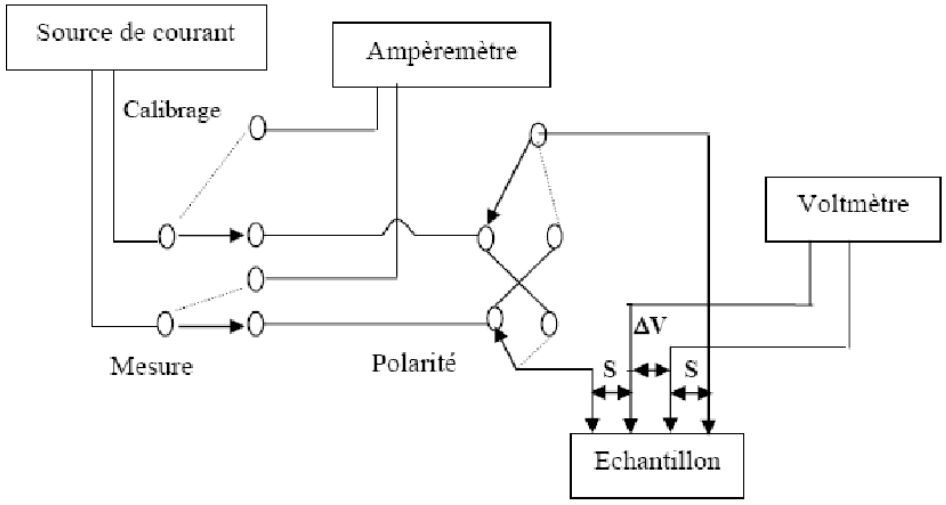


Figure IV.10 : *Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des 4 pointes.*

En considérant un échantillon d'épaisseur d << S (distance entre les pointes), la résistivité est donnée par la relation suivante :

$$\rho = 4{,}52d\frac{\Delta V}{I} \qquad \text{(IV.26)}$$

La mesure de la tension, nous a permis de mesurer la résistivité en se basant sur les hypothèses suivantes [32, 33] :

- Le diamètre du contact des pointes sur l'échantillon est petit devant S.
- L'épaisseur de la couche est très inférieure à la distance entre les pointes S.
- La vitesse de recombinaison à l'interface pointes–échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés s'y recombinent et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revu les différentes méthodes utilisées pour l'élaboration du silicium poly-cristallin, et plus particulièrement la technique de dépôt LPCVD. Par la suite, nous avons présenté et étudié les techniques de caractérisation par effet Hall, Van Der Pauw et des quatre pointes. En effet, la technique de mesure par effet Hall et très utilisé pour la caractérisation des propriétés électriques des semi-conducteurs. Elle nous permet, d'une part, de nous renseigner sur la nature des porteurs libres qui assurent le transport, et d'autre part, de déterminer la concentration des porteurs libres et leur mobilité.

IV.5. Références

[1] F. Petinot, F. Plais, D. Mencaraglia, P. Legagneux, C. Reita, O. Huet, D. Pribat, "*Defects in solid phase and laser crystallised polysilicon thin film transistors*", J. of Non-Cryst. Solids, **227-230**, 1207, (1998).

[2] R. Rogel, K. Kission, T. Mohammed-Brahim, M. Sarret, O. Bonnaud, J. P. Kleider, Proc. 2nd World Conf., Vienna, 6-10 juillet, 1701, (1998).

[3] J. Y. W. Seto, "*The electrical properties of polycrystalline silicon films*", J. Appl. Phys. **46**, 5247, (1975).

[4] T. Kamiya, Z. A. K. Durrani, H. Ahmed, "*Control of grain-boundary tunneling barriers in polycrystalline silicon*", Appl. Phys. Lett., **81**, 2388, (2002).

[5] R. Mahamdi, R. Mahamdi, F. Mansour, E. Scheid, B. T. Boyer, L. Jalabert, "*Boron diffusion and activation during heat treatement in heavily doped polysilicon thin films for P^+ Metal-Oxyde-Semiconductor transistors gates*" , Jpn. J. Appl. Phys., **40**, 6723, (2001).

[6] R. Rogel, M. Sarret, T. Mohammed-Brahim, O. Bonnaud, J. P. Kleider., "*High quality unhydrogenated low-pressure chemical vapor deposited polycrystalline silicon*", J. Of Non-Crys. Soli., **266-269**, 141, (2000).

[7] X. Li, Y. Zohar, M. Wong, "*Fabrication and characterization of nickel-induced laterally crystallized polycrystalline silicon piezo-resistive sensors*", Sensors and Actuators, **82**, 281, (2000).

[8] B. Hadjoudja, A. Chibani, R. Zeggari, B. Chouial, "*Modelisation Des Variations de da Résistivité des Couches de Silicium Polycristallin*", Physical & Chemical News, Physical & Chemical News, **13**, 85, (2003).

[9] B. Hadjoudja, A. Chibani, "*Modèle global pour la conduction électrique dans des couches de silicium poly-cristallin*", Ann. Chim. Sci. Mat., **31**, 121, (2006).

[10] C. E. Morosanu, "*Thin Films by Chemical Vapour Deposition*", Thin Films Science and Technology, **7**, (1990).

[11] H. O. Pierson, "*Handbook of Chemical Vapour Deposition*", Norwich, NY Noyes Publications, (1999).

[12] L. Vescan, "*Handbook of Thin Films Process Technology*"; **B**, IOP Publishing Ltd, (1995).

[13] P. A. Jones, A. D. Jackson, P. D. Lickiss, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson, "*The enhanced chemical vapour deposition of $CuInSe_2$*", Thin solid films, **238**, (1994).

[14] Z. M. Jarzebski, "*Oxide semiconductors*" Pergamon press, (1973).

[15] K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nisho, M. Murozono, *" Pyrosol technique to deposit highly transparent, low-resistance SnO_2: F thin films from dimethyltindichloride"* ,Journal of the electrochemical society, **146**, (1999)

[16] U. Schmatz, G. Delabouglise, M. Labeau, J. Garden, *"Electrical and microstructural studies of SnO_2 ceramics obtained by tin sulfate pyrolysis*" Journal of the Electrochemical Society, **141**, (1994)

[17] S. Shirakata, T. Murakami, T. Kariya, S. Isomura, "*Preparation of $CuInSe_2$ Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis*", Jpn. J. Appl. Phys., **35**, (1996)

[18] L. Jalabert, "*Ingénierie de grille pour application à la micro-électronique MOS sub-micronique*", Thèse (2001).

[19] J. W. Lee, T. F. Lei, C. L. Lee, "*Thin Oxides Grown on Disilane-Based Polysilicon*", Japanese Journal of Applied Physics, **(part 1) 41(6A)**, 3651, (2002).

[20] A. Hammad, E. Amanatides, D. Mataras, D. Rapakoulias, "*PECVD of hydrogenated silicon thin films from SiH_4+H_2+Si_2H_6 mixtures*" , Thin Solid Films **451-452**, 255, (2004).

[21] G. Fresquet, C. Azzaro, J. P. Couderc, "*Analysis and Modeling of In Situ Boron-Doped Polysilicon Deposition by LPCVD*", Journal of Electrochemical Society **142**, 538, (1995)

[22] E. Carvou, F. Le Bihan, A. C. Salaün, R. Rogel, O. Bonnaud, Y. Rey-Tauriac, X. Gagnard, L. Roland, "*Reliability improvement of high value dope polysilicon-based resistors*", Microelectronics Reliability, **42**, 1369, (2002).

[**23**] X. Jing, L. Yunfei, Y. Jinling, T. Longjuan, Y. Fuhua " *Stress and resistivity controls on in si tu boron doped LPCVD polysilicon films for high-Q MEMS applications"*, Journal of Semiconductors, **30**, (2009)

[**24**] R. S. Rosler, *"Low Pressure CVD Production Processes for Poly, Nitride and Oxide "*, Solid State Techn.,**63**, (1977)

[**25**] R. C. Jaeger, "*Introduction to Microelectronic Fabrication*". 2nd ed. Prentice Hall, Inc, New Jersey, (2002)

[**26**] E. Jordana, "*Conception, réalisation et caractérisation de grilles en silicium poly-cristallin déposé amorphe à basse température et dopé bore in situ*", Thèse de doctorat Université Paul Sabatier de Toulouse, (2005).

[**27**] G. Harbeke, L. Krausbauer; E. Steigmeier; A. Widmer; H. Kappert; G. Neugebauer, " *Growth and Physical Properties of Lpcvd Polycrystalline Silicon Films*", Journal of Electrochemical Society, **131**,675, (1984).

[**28**] Kamins, "*Polycrystalline silicon for integrated circuits applications*", Kluwer Academic Publishers, (1991).

[**29**] V. Yam, S. Retailleau, E. Cassan, "*Caractérisation électrique d'un matériau semiconducteur par effet Hall*", Université Paris-Sud-11, PMIPS.

[**30**] L. J. Van der Pauw, "*A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*", Philips Research Reports, **20**, n° 8, 1, (1958).

[**31**] L. B. Valdez, "*Resistivity measurements on germanium for transistors*", Proc. IRE, **42**, 420, (1954).

[**32**] A. Vapaille, R. Castagne, "*Dispositifs et circuits intégrés*", Edition (1990).

[**33**] P. Blood, J.W. Orton, "*The electrical characterisation of semi-conducteurs: majority carriers and electron states"* , Academic Press Limited, London (1992).

CHAPITRE V

5

Chapitre V : Etude de l'activite electronique des joints de grains dans des couches minces de silicium poly-cristallin

V.1. Introduction

Les photopiles solaires fabriquées à base de silicium poly-cristallin sont affectées par la présence des joints de grains. Ces joints forment des shunts électriques et augmentent la résistance série, ils diminuent ainsi les performances photovoltaïques de ces dispositifs, ce qui nécessite l'amélioration et la maîtrise des propriétés de ce type de matériau [1-4]. De plus, le faible rendement de conversion photovoltaïque obtenu avec des cellules solaires réalisées sur du silicium poly-cristallin est dû essentiellement à l'activité électronique des joints de grains, du fait de la forte densité de centres de recombinaisons entraînant l'atténuation de la collecte des porteurs minoritaires. Pour que l'avantage économique de l'utilisation du silicium poly-cristallin soit effectif, il faudrait que les effets nuisibles au rendement de conversion photovoltaïque soient éliminés ou du moins réduits.

Dans beaucoup de ses applications, le silicium poly-cristallin fait l'objet de divers traitements thermiques qui ont pour but de réduire les défauts et permettre aux ions implantés de prendre des positions où ils seront électriquement actifs [5]. Aussi, plusieurs études [6–15] relatives à l'effet de l'hydrogène sur des couches de silicium poly-cristallin ont été réalisées, en ayant pour objectif de réduire sinon d'éliminer les défauts électriquement actifs. En effet, l'amélioration des paramètres photovoltaïques passe, d'une part, par la réduction du volume globale des joints de grains, chose qu'on peut obtenir en augmentant la taille des grains par des traitements thermiques, et d'autre part, par la passivation des joints de grains par l'hydrogène. Ces deux processus améliorent le rendement photovoltaïque des photopiles solaires fabriquées à partir de ce matériau. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de silicium poly-cristallin, dopées et soumises à différents traitements thermiques sous azote ou sous hydrogène.

V.2. Techniques expérimentales

V.2.1. Conditions de dopage et de traitements

Des couches de silicium poly-cristallin d'épaisseur 6880 Å, déposées par LPCVD [16] sur des substrats de silicium monocristallin d'orientation <111> et de résistivité 6 à 12 ohm-cm ont été étudiées. Un film d'oxyde d'épaisseur 1160 Å permet d'isoler les couches du substrat, et d'éviter les fuites de courant vers ce dernier. Les couches de silicium poly-cristallin ont été déposées par décomposition du silane SiH_4 à 620 °C à basse pression (environ 0.2 torr). La taille moyenne des grains des couches étudiées est estimée à 400 Å. Les couches de silicium poly-cristallin ont été dopées bore (2. 10^{14} à 10^{16} cm^{-2}) et arsenic (2. 10^{14} à 5. 10^{16} cm^{-2}) par implantation ionique avec une énergie de 180 kev. Des traitements thermiques ont été réalisés avant et après implantation, respectivement aux températures de 1000 à 1150 °C pendant 120 mn et de 1050 °C à 1200 °C pendant 30 mn *(tableau IV.1)*. Ces traitements thermiques ont été suivis d'un recuit de fin de procédé à 450 °C pendant 30 mn sous azote ou sous hydrogène.

Des mesures d'effet Hall et de résistivité réalisées sur les couches préparées, nous ont permis d'extraire la concentration des porteurs de charges, la mobilité et la résistivité des couches.

Elément dopant	**Traitement thermique avant implantation**	**Dose implantée [cm^{-2}]**	**Recuit après implantation**	**Recuit de fin de procédé**
Arsenic		$2.10^{14} – 5.10^{16}$	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous azote
Arsenic	1150 °C, 120 mn	$2.10^{14} – 5.10^{16}$	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous azote
Arsenic	1150 °C, 120 mn	$2.10^{14} – 5.10^{16}$	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous hydrogène
Arsenic		10^{15}	1050 - 1200 °C 30 mn	450 °C, 30 mn sous azote
Arsenic	1150 °C, 120 mn	10^{15}	1050 - 1200 °C 30 mn	450 °C, 30 mn sous azote
Arsenic	1000 °C - 1150 °C 120 mn	10^{15}	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous azote
Arsenic	1000 °C - 1150 °C 120 mn	10^{15}	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous hydrogène
Bore		$2.10^{14} –10^{16}$	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous azote
Bore	1150 °C, 120 mn	$2.10^{14} – 10^{16}$	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous azote
Bore	1150 °C, 120 mn	$2.10^{14} – 10^{16}$	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous hydrogène
Bore		10^{15}	1050 - 1200 °C 30 mn	450 °C, 30 mn sous azote
Bore	1000 °C - 1150 °C 120 mn	10^{15}	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous azote
Bore	1000 °C - 1150 °C 120 mn	10^{15}	1100 °C, 30 mn	450 °C, 30 mn sous hydrogène

Tableau V.1 : *Conditions de dopage et de traitements thermiques des couches étudiées.*

V.2.2. Méthode de caractérisation

La caractérisation par effet Hall [17] nécessite deux mesures distinctes. Une première mesure, où l'échantillon n'est pas soumis au champ magnétique, permet de déterminer la résistivité de l'échantillon. Une seconde mesure, pendant laquelle l'échantillon est soumis à un champ magnétique, donne la constante de Hall. Dans ce travail, la mesure est effectuée selon la méthode de Van der Pauw [18] qui permet de déterminer la résistivité et la constante de Hall sur un échantillon de forme quelconque, sans tenir compte de la répartition des lignes de courant. Le système utilisé pour la caractérisation *(figure IV.1)* est équipé d'une source de courant constant, d'un aimant permanent de 0.55 Tesla, ainsi que d'un logiciel d'exploitation *(figure IV.2)*. Ce système permet la mesure des caractéristiques électriques des couches minces de silicium poly-cristallin étudiées. Ces caractéristiques sont : la résistivité, la concentration des porteurs libres et la mobilité de Hall des porteurs.

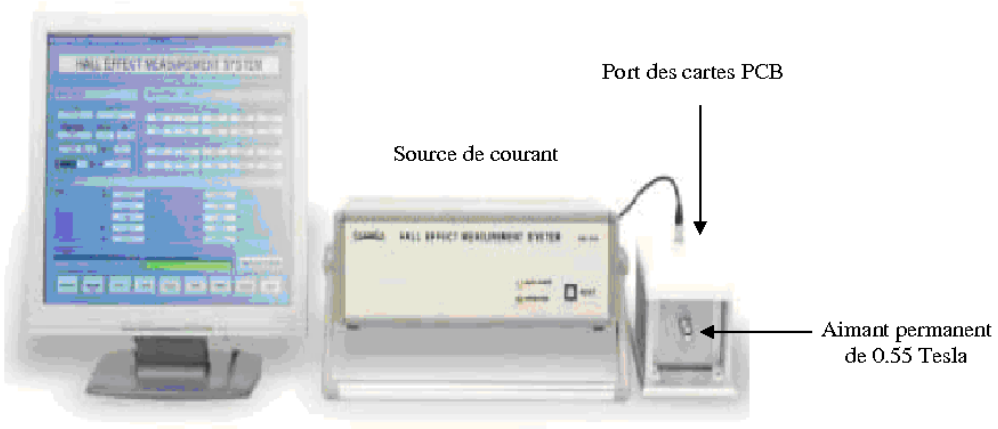


Figure V.1 : *Banc de mesure d'effet Hall.*

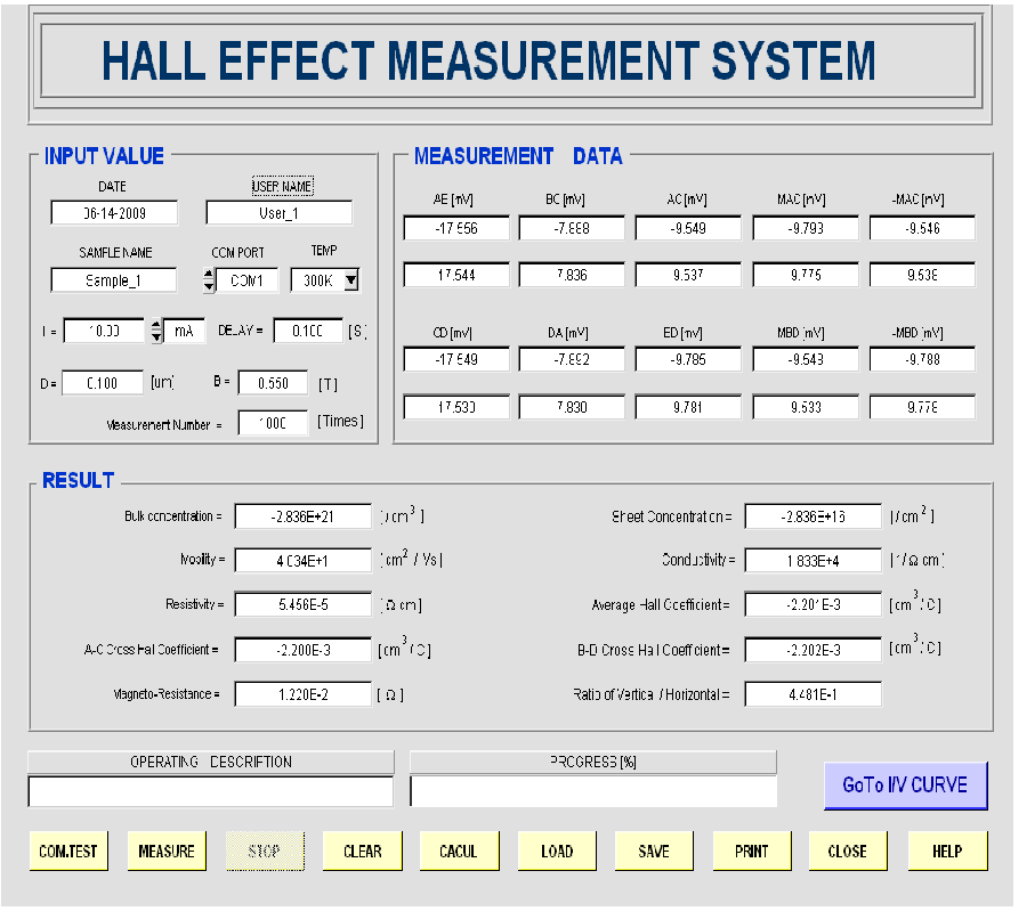


Figure V.2 : *Logiciel d'exploitation du système d'effet Hall.*

V.3. Influence du dopage sur l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de Si-poly

Les propriétés électriques des couches minces de silicium poly-cristallin sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires et les écrans plats. Parmi les caractéristiques mesurées et que nous allons présentés et discutés, on cite la résistivité, la concentration des porteurs libres et la mobilité de Hall des porteurs. Nous avons donc réussi d'améliorer le comportement électrique.

V.3.1. Résistivité

La *figure V.3* indique que la résistivité diminue lorsque la concentration de dopant augmente, et qu'elle est plus élevée pour un dopage en arsenic que pour un dopage en bore.

La deuxième indication peut s'expliquer par une grande densité des états pièges et une forte tendance à la ségrégation dans le cas d'un dopage en arsenic [19]. Nous avons donc réussi d'amélioré le comportement électrique des ces couches de silicium poly-cristallin [20].

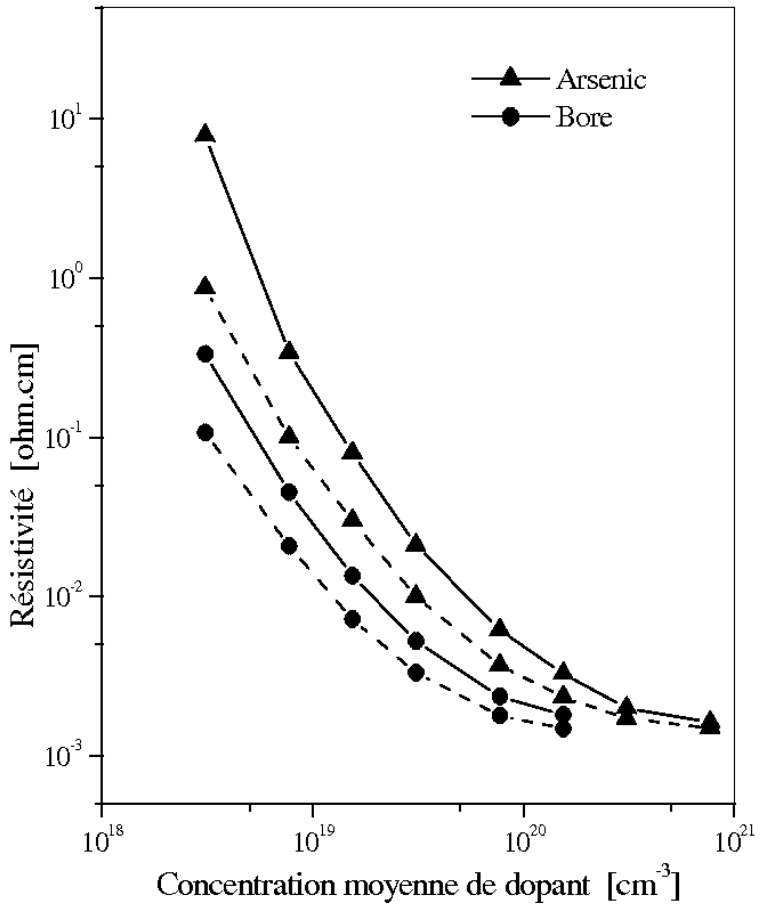


Figure V.3 : *Résistivité en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les courbes en discontinues représentent les échantillons ayant subis des traitements thermiques avant implantation.*

Par ailleurs, les couches ayant subi des traitements thermiques avant implantation sont moins résistives ; cela peut être attribué au réarrangement des atomes du réseau des joints et à la croissance des grains ; et par conséquent, à la réduction de la densité des états pièges et des sites de ségrégation.

V.3.2. Concentration des porteurs libres

D'après la *figure V.4*, on constate que les concentrations des porteurs libres dans un film dopé bore ou ayant subi un traitement thermique avant implantation sont respectivement

supérieures a celles que l'on détermine dans un film dopé arsenic ou n'ayant pas subi de traitement thermique avant implantation. Ces différences peuvent s'expliquer par l'existence en grande quantité d'atomes de dopant et de porteurs piégés aux joints de grains dans le cas d'un dopage en arsenic et des films non traités thermiquement avant implantation.

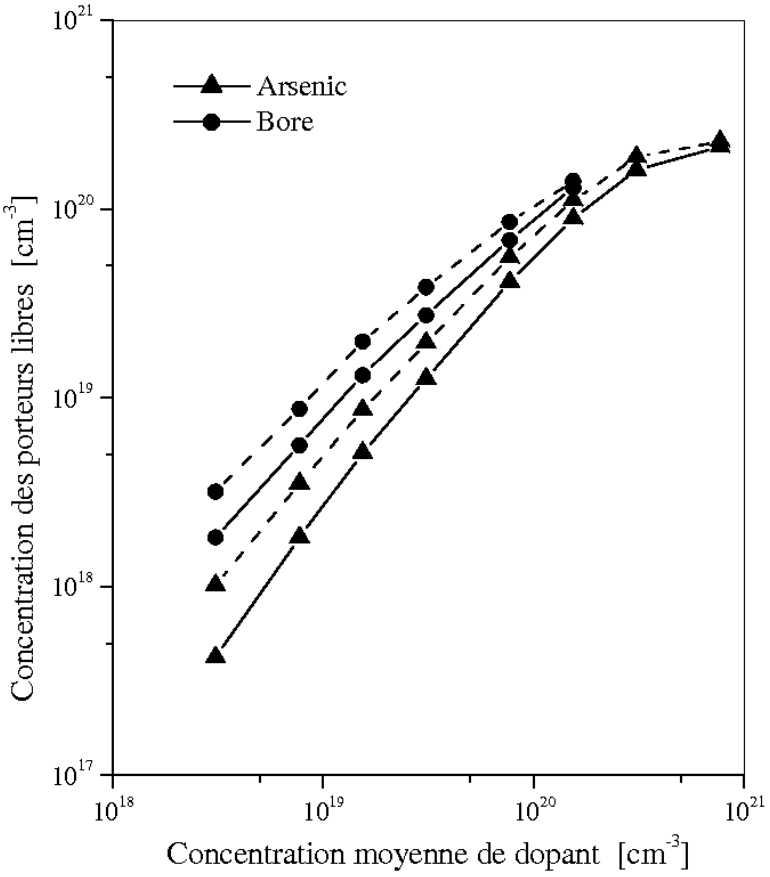


Figure V.4 : *Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les courbes en discontinues représentent les échantillons ayant subis des traitements thermiques avant implantation.*

Pour des concentrations d'atomes d'arsenic supérieures à 3.08 10^{20} cm^{-3}, la résistivité *(figure IV.3)* et la concentration des porteurs libres *(figure V.4)* tendent vers une saturation, cela est probablement du à la solubilité limite qui doit se situer dans la gamme (3.10^{20} à 5.10^{20} cm^{-3}) selon Lifshitz [21]. La quantité des atomes dépassant la solubilité limite de dopant se retrouve sous la forme SiAs [22], aussi bien à l'intérieur des grains que dans les joints [23].

V.3.3. Mobilité de Hall des porteurs

La *figure V.5* montre l'augmentation rapide de la mobilité de Hall des porteurs aux faibles niveaux de dopage ; cette augmentation s'explique par la forte diminution de la hauteur des barrières de potentiel des régions désertées.

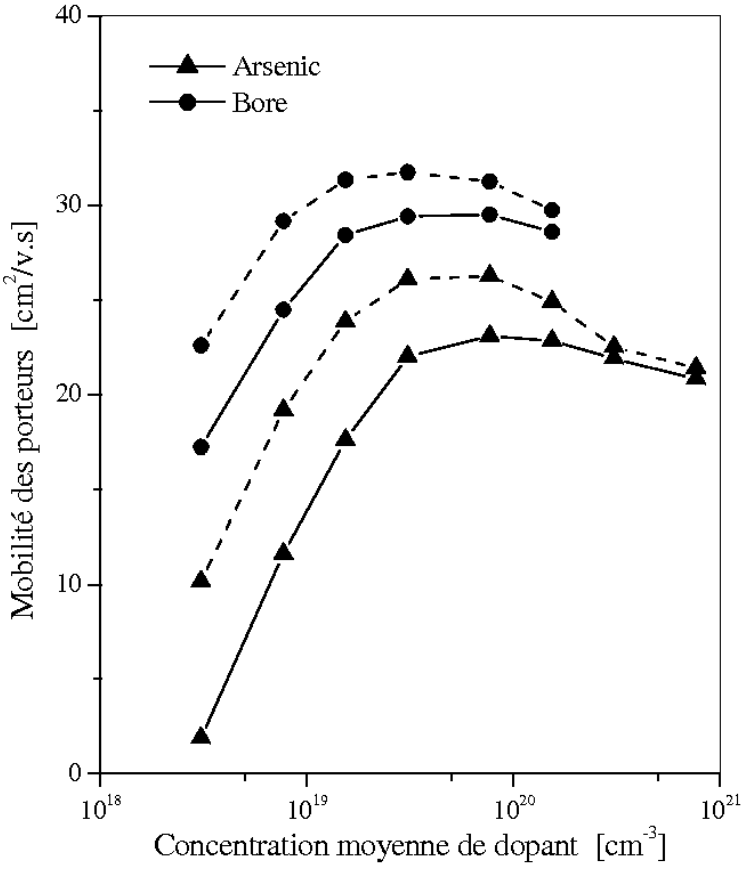


Figure V.5 : *Mobilité de Hall des porteurs en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les courbes en discontinues représentent les échantillons ayant subis des traitements thermiques avant implantation.*

Lorsqu'on accroît le dopage, ces barrières deviennent moins élevées alors que la concentration des atomes ionisés devient quant à elle de plus en plus grande ; d'où la tendance de la mobilité à atteindre une valeur limite supérieure, avant de diminuer à cause de la dispersion des porteurs libres par les atomes ionisés. Aux très forts dopages, la solubilité limite freine l'augmentation de la concentration des atomes ionisés, et par conséquent, la réduction de la mobilité, surtout pour les films traités thermiquement avant implantation et dopés arsenic ; les atomes en excès par rapport à la concentration de solubilité limite,

demeurent électriquement inactifs et non apparemment aucune n'influence sur la mobilité [24]. D'autres part, on constate que la mobilité de Hall des porteurs dans les films ayant subi un long traitement thermique avant implantation (1150 °C ; 120 mn) ou dopé bore, est plus grande que la mobilité obtenue dans les films n'ayant pas subi de tel traitement thermique avant implantation ou dopé arsenic ; cela est principalement du à la différence de hauteur des barrières de potentiel.

La variation de la quantité des porteurs libres supplémentaires, obtenue en pratiquant des traitements thermiques avant dopage sur les couches de Si-poly étudiées est montrée respectivement en concentration *(figure V.6)* et en pourcentage par rapport à la concentration des porteurs libres *(figure V.7)*. La concentration des porteurs libérés sous l'effet des traitements thermiques avant implantation a été obtenu en faisant la différence entre les courbes en pointillées et celles en traits pleins *(figure V.4)*.

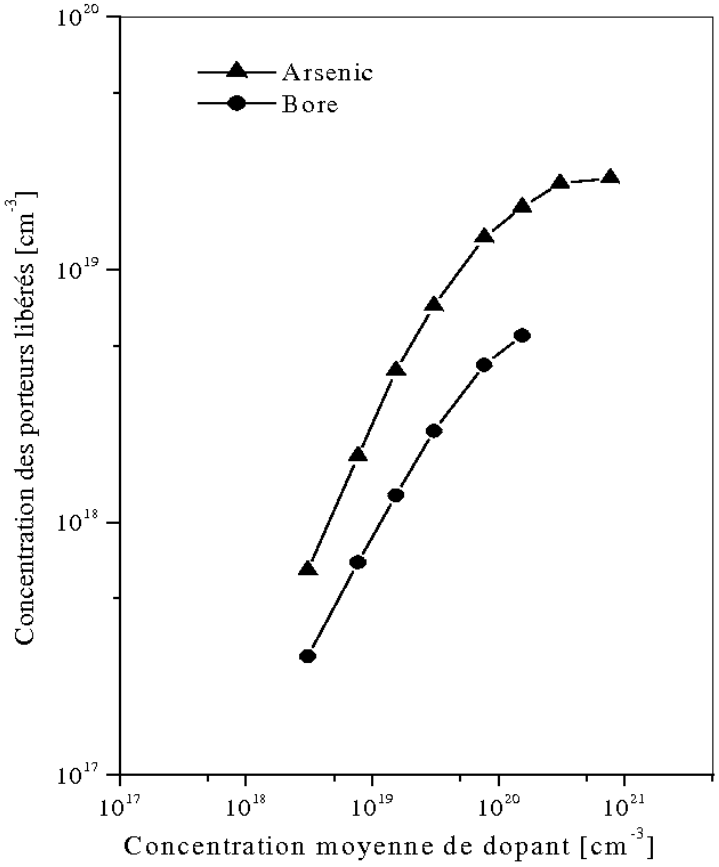


Figure V.6 : *Concentration des porteurs libérés par les traitements thermiques avant dopage en fonction de la concentration moyenne de dopant.*

D'après ces deux figures, on constate que la quantité des porteurs supplémentaire obtenue sous l'effet des traitements thermiques avant dopage, varie sensiblement pour les moyens dopages en augmentant en concentration et en diminuant en pourcentage, et qu'elle tend vers la saturation pour les forts dopages. Pour des faibles dopages, les traitements thermiques avant implantation ont permis une amélioration de la concentration des porteurs libres de 100 % pour un dopage en arsenic et 23 % pour un dopage en bore. D'autre part, on a remarqué que l'effet des traitements thermiques avant dopage est beaucoup plus prononcé pour un dopage en arsenic qu'un dopage en bore. Ceci peut s'expliquer par le faite que l'arsenic a une forte tendance à la ségrégation. En effet, les traitements thermiques avant dopage ont pour but, d'une part, de grossir les grains et d'autre part, de réduire le volume global des joints de grains. Car ces derniers représentent non seulement des états pièges aux porteurs libres, mais aussi, des sites de ségrégation aux atomes dopants.

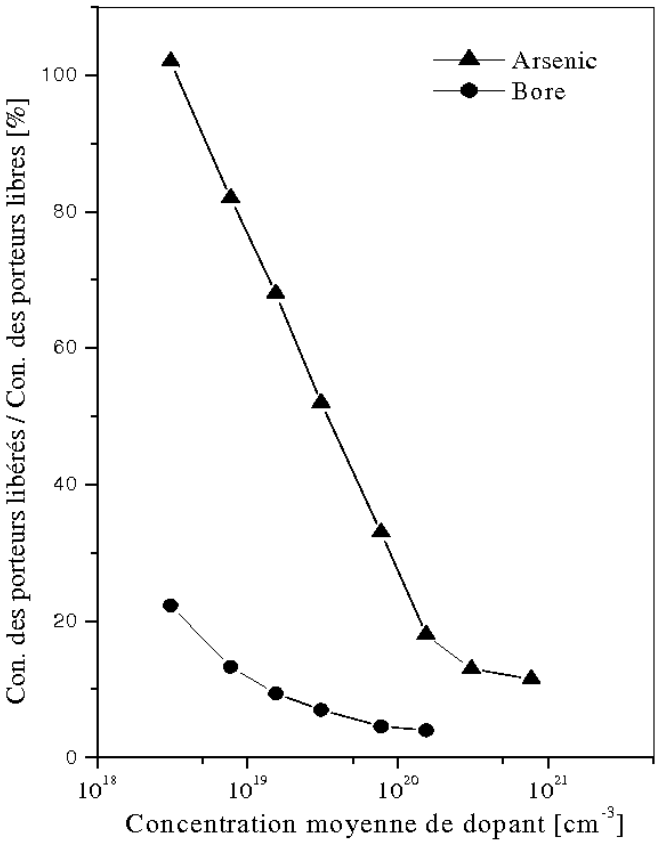


Figure V.7 : *Rapport de la concentration des porteurs libérés par les traitements thermiques avant dopage sur la concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant.*

Pour les forts dopages d'arsenic, les saturations constatées sur les deux caractéristiques (concentration des porteurs supplémentaire et rapport de la concentration des porteurs libérés par les traitements thermiques avant dopage) sont du à la solubilité limite de l'arsenic, qui a été atteinte dans cette gamme de dopage. En effet, une fois la solubilité limite atteinte, les atomes d'arsenic ne vont plus tendre à se ségréger aux joints de grains ou a se distribuer à l'intérieur des grains, mais à se ressembler en amas sur tout le volume de la couche de Si-poly (grains et leurs joints). Ces atomes d'arsenic rassemblés en amas ne peuvent plus se redistribuer à l'intérieur des grains, et occuper des positions substitutionnels pour être électriquement actif.

Ceci est du aux traitements thermiques avant implantation qui font que l'élévation de la température n'entraine pas seulement l'augmentation de la taille des grains, mais aussi, la diminution du volume global des joints de grains ; et par suite, la densité des états pièges, donc la quantité des porteurs piégés.

V.4. Influence des traitements thermiques sur l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de Si-poly

Devant l'offre de fortes sources d'énergies conventionnelles à des prix relativement bas ; l'utilisation du silicium poly-cristallin abouti aux cellules poly-cristallines à faible coût de production. Cependant, les paramètres photovoltaïques de ce type de cellules, sont affectés par l'existence des joints de grains et la ségrégation des impuretés à leurs niveaux. Ceci nous a emmenés à nous intéressé dans le cadre de ce travail à l'influence des traitements thermiques sur le comportement électrique des couches de silicium poly-cristallin destinées à des applications photovoltaïques. Les résultats obtenus ont montrés que les couches dopées arsenic sont plus résistives que celles dopées bore, et que les traitements thermiques réduisent le nombre de porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains. D'autre part, cette étude nous a permis de constater que l'élévation de la température des traitements thermiques favorise l'augmentation de la conductivité électrique. De plus, la conductivité électrique dans des couches dopées bore est plus élevée que celle dans des couches dopées arsenic.

Parmi les caractéristiques mesurées et que nous allons présentés et discutés, on cite la conductivité électrique et la mobilité de Hall des porteurs.

V.4.1. Conductivité électrique

Les *figures V.8* et *V.9* montrent l'augmentation de la conductivité électrique, pour une dose de 10^{15} cm^{-2}, lorsque la température de recuit avant et/ou après implantation augmente. Cette augmentation de la conductivité peut être attribué aux réarrangements des atomes du réseau des joints et à la croissance des grains, et par conséquent, à la réduction de la densité des états pièges et des sites de ségrégation [25] ; et d'autre part, à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge [26], puisque la densité des défauts au niveau des joints de grains, susceptibles de diffuser les porteurs est plus faible lorsque des recuits à haute température sont réalisés.

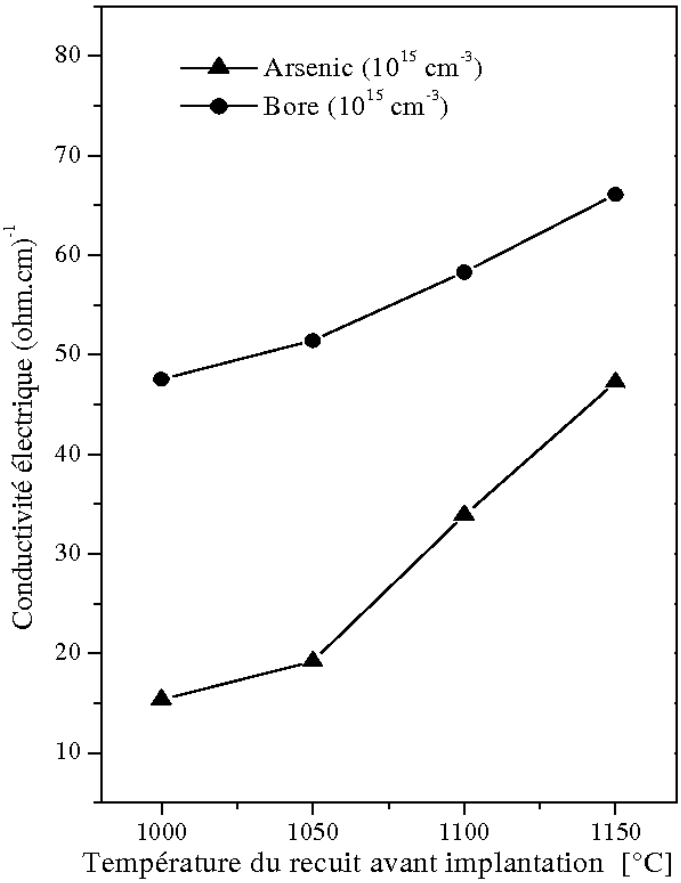


Figure V.8: *Conductivité en fonction de la température du recuit avant implantation.*

Par ailleurs, la forte augmentation de la conductivité des films dopés arsenic montre, d'une part, qu'il y a beaucoup plus d'atomes de dopant qui se retrouvent à l'intérieur des

grains lorsque la température de recuit avant implantation augmente [27], que dans le cas du dopage en bore *(figure IV.8)*, et d'autre part, que la diffusion des atomes d'arsenic des joints vers l'intérieur des grains est plus importante que celle du bore *(figure V.9)*.

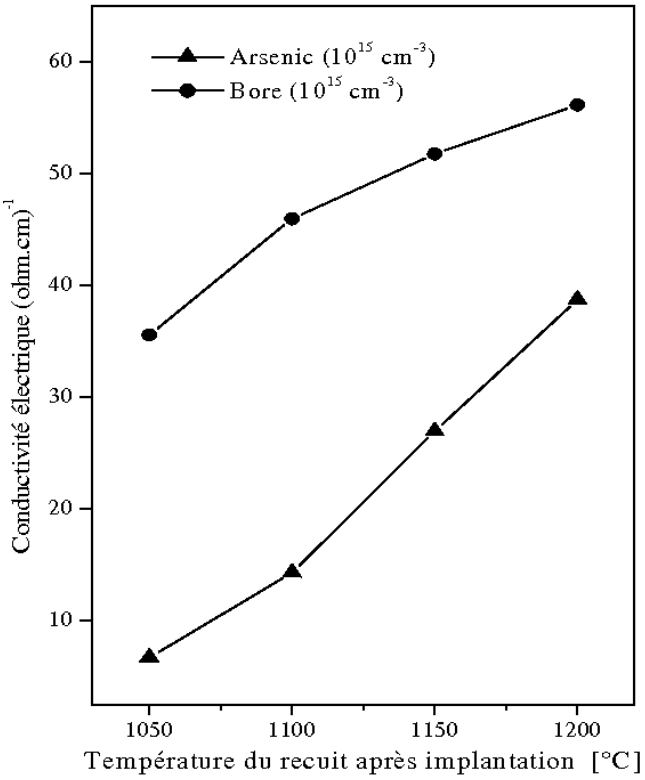


Figure V.9 : *Conductivité en fonction de la température du recuit après implantation.*

V.4.2. Mobilité de Hall des porteurs

L'étude de l'influence des traitements thermiques sur la mobilité des porteurs dans des couches de silicium poly-cristallin nous a permis de constater que l'accroissement du dopage et l'élévation de la température des traitements thermiques favorisent l'augmentation de la mobilité des porteurs. De plus, la mobilité des porteurs dans des couches dopées bore est plus élevée que celle dans des couches dopées arsenic. Par ailleurs, pour de fortes concentrations d'arsenic, des saturations suivies d'une réduction de la mobilité des porteurs ont été observées. Les différents mécanismes qui contribuent à la limitation de la mobilité des

porteurs dans une couche de silicium poly-cristallin sont : la dispersion par la surface de la couche de silicium poly-cristallin, la hauteur des barrières de potentiel des régions désertées, la dispersion par les joints de grains et la dispersion par les impuretés ionisées. La dispersion des porteurs libres par la surface devient importante lorsque le libre parcours moyen de ces porteurs devient comparable à l'épaisseur de la couche [28]. Cependant, dans le cas de nos échantillons, le libre parcours moyen des porteurs est très inférieur à l'épaisseur de la couche ; d'où la limitation de la mobilité des porteurs due à leur dispersion par la surface est négligeable.

Les *figures V.10* et *V.11* montrent l'augmentation de la mobilité lorsque la température de recuit avant et/ou après implantation croit, cette augmentation de la mobilité peut être attribué aux réarrangements des atomes du réseau des joints et à la croissance des grains et par conséquent, à la réduction de la densité des états pièges et des sites de ségrégation [25].

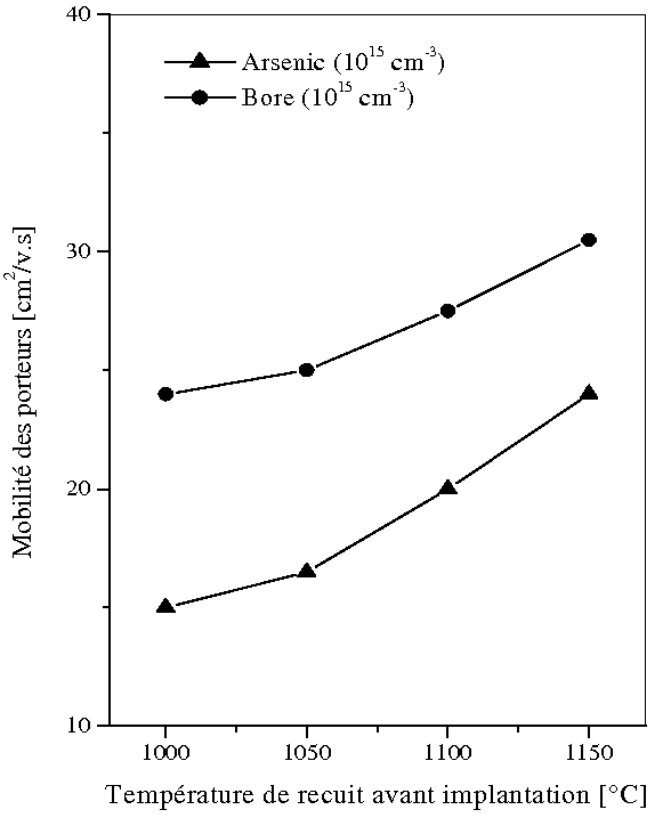


Figure V.10 : *mobilité des porteurs en fonction de la température du recuit avant implantation.*

Par ailleurs, la forte augmentation de la mobilité des films dopés arsenic montre, d'une part, qu'il y a beaucoup plus d'atomes de dopant qui se retrouvent à l'intérieur des grains lorsque la température de recuit avant implantation croit, que dans le cas du dopage en bore, et d'autre part, que la diffusion des atomes d'arsenic des joints vers l'intérieur des grains est plus importante que celle du bore.

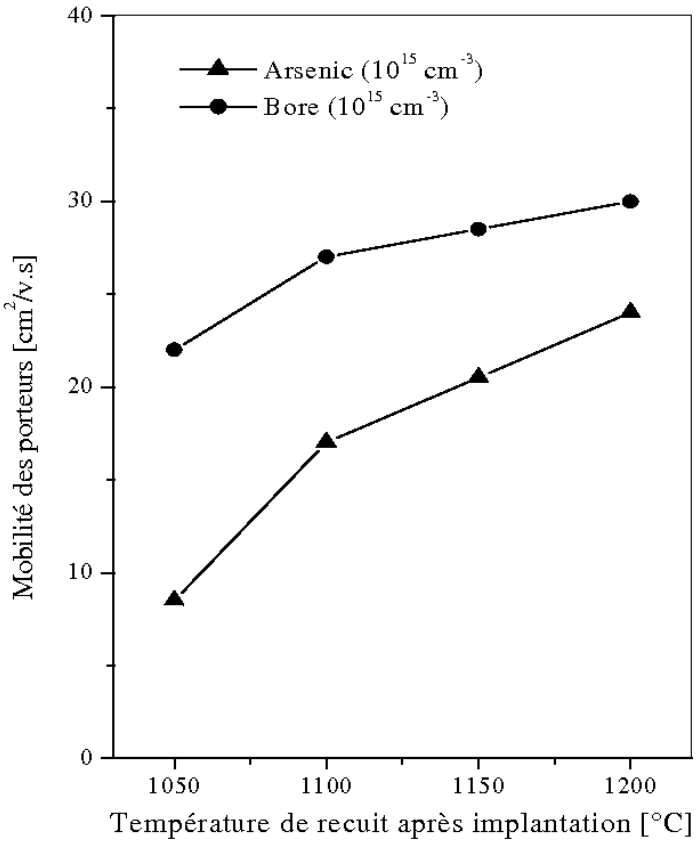


Figure V.11: *Mobilité des porteurs en fonction de la température du recuit après implantation.*

D'après la *figure V.12*, on constate que la mobilité des porteurs reste constante pour des recuits après implantation inférieure à 1150 °C, et qu'elle ne varie que pour des températures supérieures ; cela nous indique que la taille moyenne des grains demeure constante pour des températures de recuit inférieures à celle du traitement thermique avant implantation, et qu'elle augmente pour des températures supérieures.

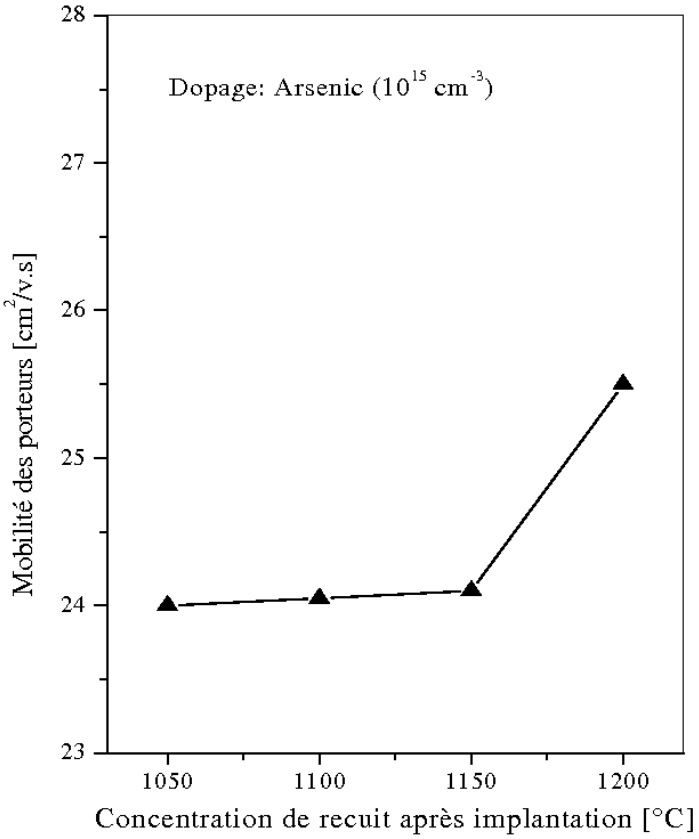


Figure V.12 : *Mobilité des porteurs en fonction de la température du recuit après implantation.*

V.5. Influence de l'hydrogène sur l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de Si-poly

Les joints de grains constituent des centres de recombinaison des porteurs de charges. Ils sont électriquement actifs et tendent à limiter les performances du silicium poly-cristallin. La réduction de leur densité est une condition nécessaire au bon fonctionnement du composant. L'incorporation d'atomes d'hydrogène pendant ou après l'élaboration du matériau permet de passiver les défauts. Le procédé consiste à former des liaisons entre les atomes d'hydrogène et les défauts structuraux contenus dans le silicium (liaisons pendantes). Les barrières de potentiel créées dans les joints de grains se trouvent réduites ainsi que la densité d'états électroniques dans la bande interdite. La mobilité des porteurs de charge se trouve activée et leur longueur de diffusion augmentée.

Pour étudier l'influence de l'hydrogène sur les propriétés électriques des couches minces de silicium poly-cristallin. Des traitements thermiques ont été réalisés avant et après implantation respectivement à 1150 °C pendant 120 mn et à 1100 °C pendant 30 mn. Ces traitements thermiques ont été suivis d'un recuit de fin de procédé à 450 °C pendant 30 mn sous Azote ou sous Hydrogène. Des mesures d'effet Hall et de résistivité ont été faites sur les couches préparées.

V.5.1. Influence de l'hydrogène sur l'activité électronique des joints de grains des couches de Si-poly différemment dopées.

En observant les caractéristiques expérimentales de la concentration des porteurs libres *(figure V.13)*, de la résistivité *(figure V.14)* et de la mobilité de Hall des porteurs *(figure V.15)* en fonction de la concentration moyenne de dopant, on constate que l'hydrogène, augmente la concentration des porteurs libres, réduit la résistivité et améliore la mobilité. Honda et al. [29] ont montré que la passivation à l'hydrogène est essentielle pour améliorer les propriétés des couches minces de silicium poly-cristallin. Ils ont observé que l'hydrogénation d'une durée n'excédant pas 30 mn passive efficacement les défauts, réduit la densité d'états pièges et améliore aussi bien la mobilité de Hall et l'intensité de photoluminescence. Par ailleurs, pour des traitements à l'hydrogène à plus de 60 mn, l'intensité de photoluminescence diminué. En fait, l'hydrogénation excessive non seulement, elle passive les défauts, mais aussi, elle créé de nouveaux défauts dans les grains. La *figure V.15* montre une augmentation rapide de la mobilité des porteurs pour les faibles niveaux de dopage. Cette augmentation peut s'expliquer par la forte réduction de la hauteur des barrières de potentiel des régions désertées. En effet, dans cette gamme de dopage, en dépit de l'augmentation de la concentration des atomes ionisés, la réduction de la hauteur des barrières de potentiel des régions désertées favorise l'augmentation de la mobilité des porteurs. Lorsque le dopage augmente, la hauteur des barrières de potentiel des régions désertées diminue moins vite, alors que la concentration des atomes ionisés devient de plus en plus importante. Ainsi, la mobilité tend vers une valeur maximale, puis diminue en raison de la dispersion des porteurs libres par les atomes ionisés.

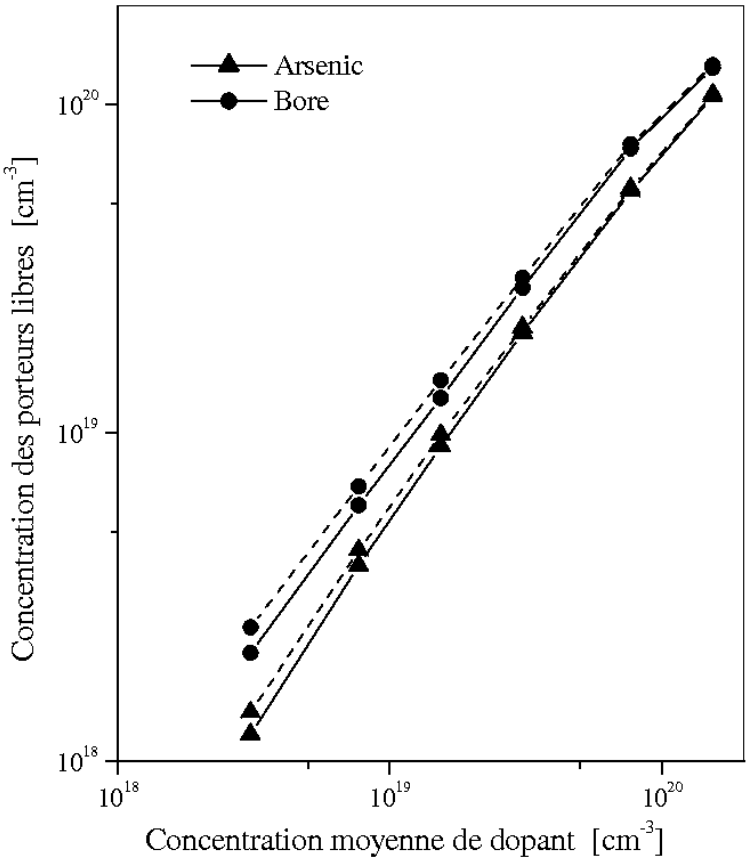


Figure V.13: *Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par les courbes en discontinues.*

L'augmentation de la mobilité peut s'expliquer par la diminution sous l'effet de l'hydrogène des barrières de potentiel des régions désertées. D'autre part, l'accroissement de la concentration des porteurs libres sous l'effet de l'hydrogène est de plus en plus faible lorsque le dopage augmente ; cela est probablement dû à la ségrégation des dopants aux joints de grains, qui est de plus en plus importante lorsque le dopage augmente.

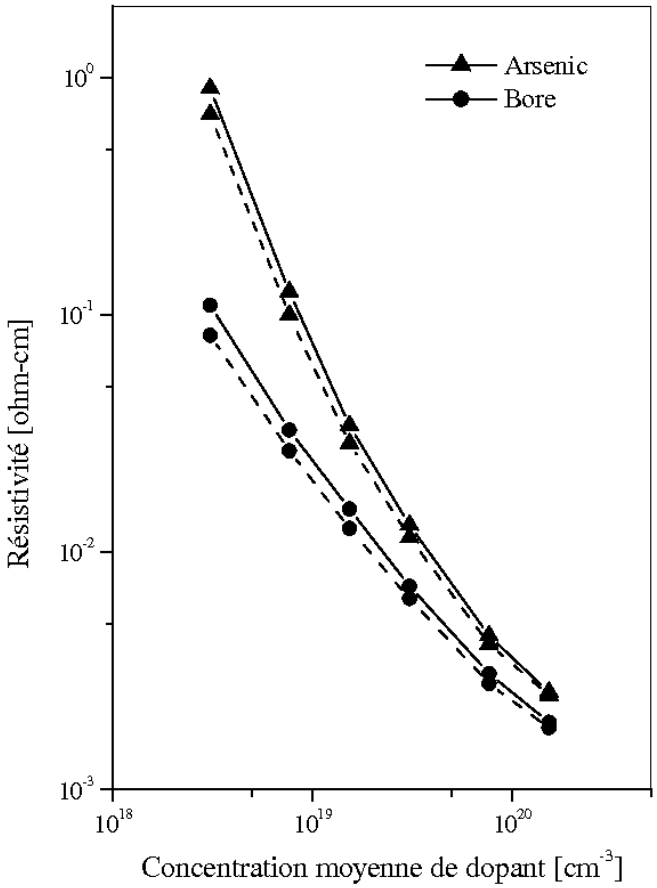


Figure V.14: *Résistivité en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par les courbes en discontinues.*

La *figure V.15* montre l'augmentation rapide de la mobilité des porteurs pour les niveaux de dopage faible, cette augmentation s'explique par la forte réduction de la hauteur de potentiel des zones désertes. En effet, dans cette gamme de dopage, en dépit de l'augmentation de la concentration des atomes ionisés, la réduction de la hauteur des barrières de potentiel des zones désertiques favorise l'augmentation de la mobilité des porteurs. Lorsque le dopage augmente, hauteur des barrières de potentiels des zones désertes diminue moins rapidement, alors que la concentration des atomes ionisés devient de plus en plus importante. Ainsi, la mobilité tend vers une valeur maximale puis diminue à cause de la dispersion des porteurs libres par les atomes ionisés.

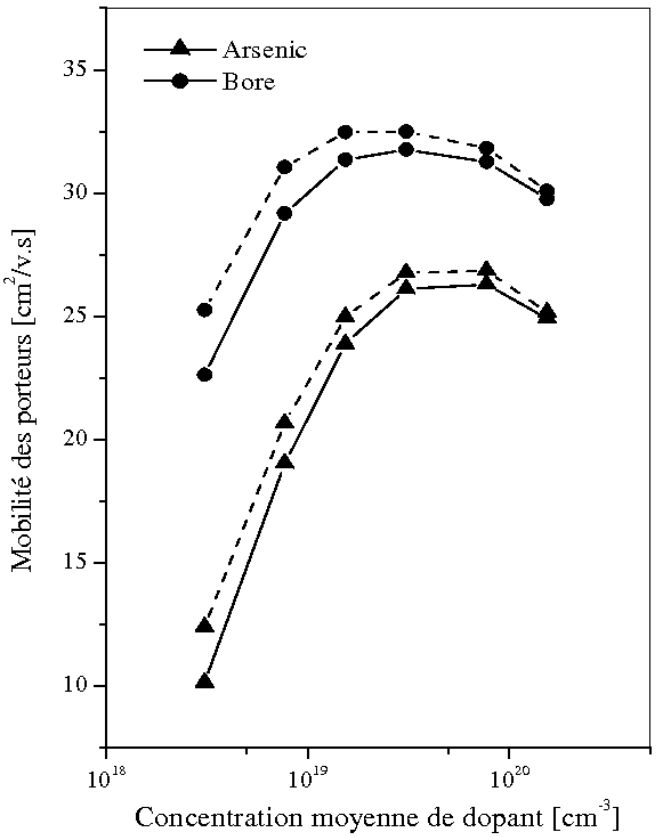


Figure V.15: *Mobilité de Hall des porteurs en fonction de la concentration moyenne de dopant. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par les courbes en discontinues.*

La différence entre les courbes en pointillées et celles en traits pleins *(figure V.13)* nous donne la concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène pour différents dopages. La variation de la quantité des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène en fonction de la concentration moyenne de dopant est montrée respectivement en concentration *(figure V.16)* et en pourcentage par rapport à la concentration des porteurs libres *(figure V.17)*. D'après ces deux figures, nous constatons plus clairement l'importance de l'effet de l'hydrogène dans les couches de silicium poly-cristallin. En effet, la quantité des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène varie sensiblement pour les moyens dopages en augmentant en concentration et en diminuant en pourcentage, et qu'elle tend vers la saturation pour les forts dopages. De plus, pour des faibles dopages, le recuit sous hydrogène a permis une amélioration de la concentration des porteurs libres de 12.5 % pour un dopage en arsenic et 16.5 % pour un dopage en bore.

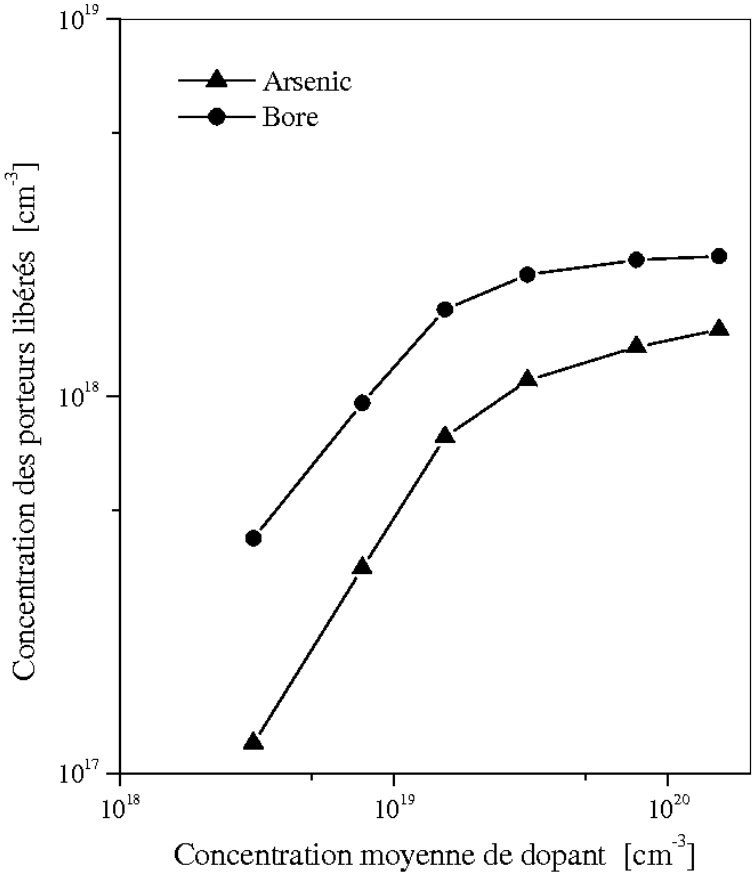


Figure V.16 : *Concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène en fonction de la concentration moyenne de dopant.*

D'autre part, on remarque que l'effet de l'hydrogène est beaucoup plus prononcé pour un dopage en bore qu'un dopage en arsenic. Ceci peut s'expliquer par une meilleure pénétration de l'hydrogène à l'intérieur des joints de grains des films dopés bore que ceux dopés arsenic, du fait de la faible tendance à la ségrégation des atomes de bore. Seager et Ginley [30, 31] ont signalé que la ségrégation des atomes de dopage au niveau des joints de grains pourrait ralentir le processus de pénétration de l'hydrogène. La faible augmentation des porteurs libres dans les films dopés arsenic, peut donc être attribuée à la forte tendance des atomes d'arsenic à s'accumuler aux joints de grains. Cette bonne pénétration de l'hydrogène permet une meilleure passivation des liaisons pendantes des films dopés au bore. En effet, comme il a été rapporté par plusieurs auteurs [32, 33], l'hydrogénation des couches poly-cristallines permet de passiver les liaisons pendantes se trouvant dans les joints de grains. On

peut donc en déduire que l'introduction de l'hydrogène dans les films de silicium poly-cristallin permet la réduction de la densité d'états pièges, et par suite, l'augmentation de la concentration des porteurs libres et l'amélioration de leur mobilité [34]. Par conséquent, les porteurs minoritaires vont passer de plus en plus facilement à travers la barrière de potentiel des joints de grains, ce qui se traduit par une amélioration du rendement photovoltaïque de cellules solaires à base des couches de silicium poly-cristallin. En effet, une amélioration systématique des caractéristiques I-V des cellules solaires à base de silicium poly-cristallin passivé à l'hydrogène a été rapportée par Seager et al. [35].

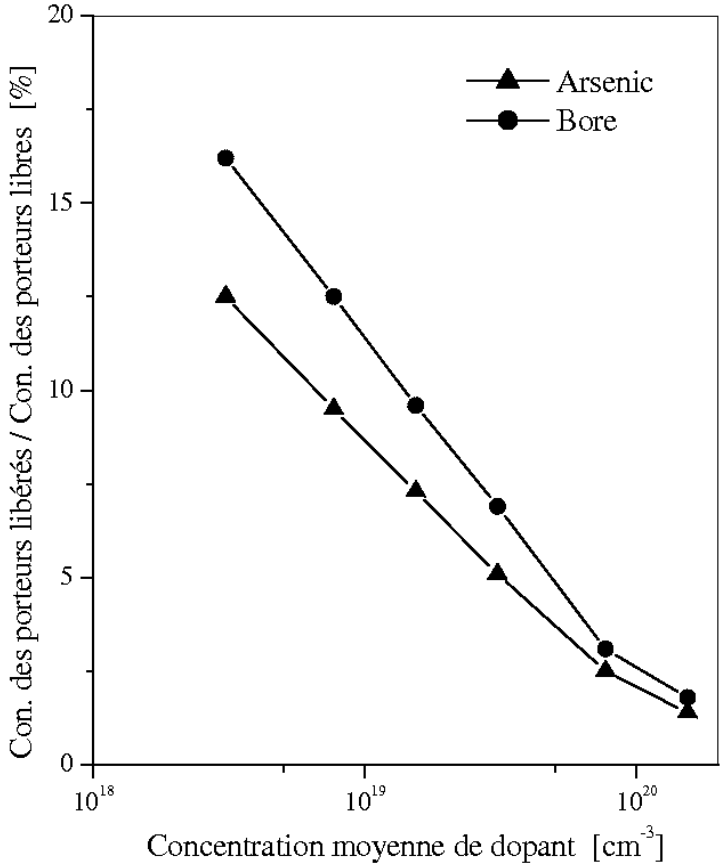


Figure V.17 : *Rapport de la concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène sur la concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant.*

V.5.2. Influence de l'hydrogène sur l'activité électronique des joints de grains des couches de Si-poly ayant subit différent traitements thermiques.

D'après les *figures V.18* et *V.19*, on constate que l'accroissement de la concentration des porteurs libres et la réduction de la résistivité sous l'effet de l'hydrogène sont de plus en plus faible lorsque la température du recuit avant implantation augmente ; cela résulte de la diminution rapide du nombre des porteurs piégés par rapport à celui des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène, en raison de la réduction de la densité des états pièges, causé par le traitement thermique avant implantation. D'autre part, l'augmentation de la concentration des porteurs libres et la réduction de la résistivité avec l'élévation de la température du recuit avant implantation sont dus à la réduction des états pièges et des sites de ségrégation par le réarrangement du réseau des joints et la croissance des grains.

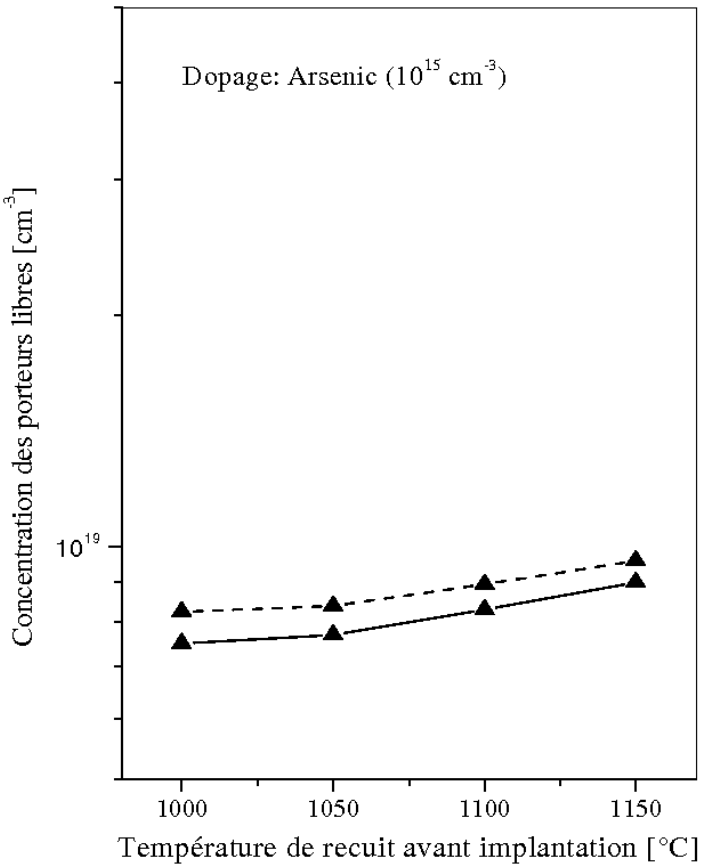


Figure V.18 : *Concentration des porteurs libres en fonction de la température de recuit avant implantation. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par la courbe en discontinue.*

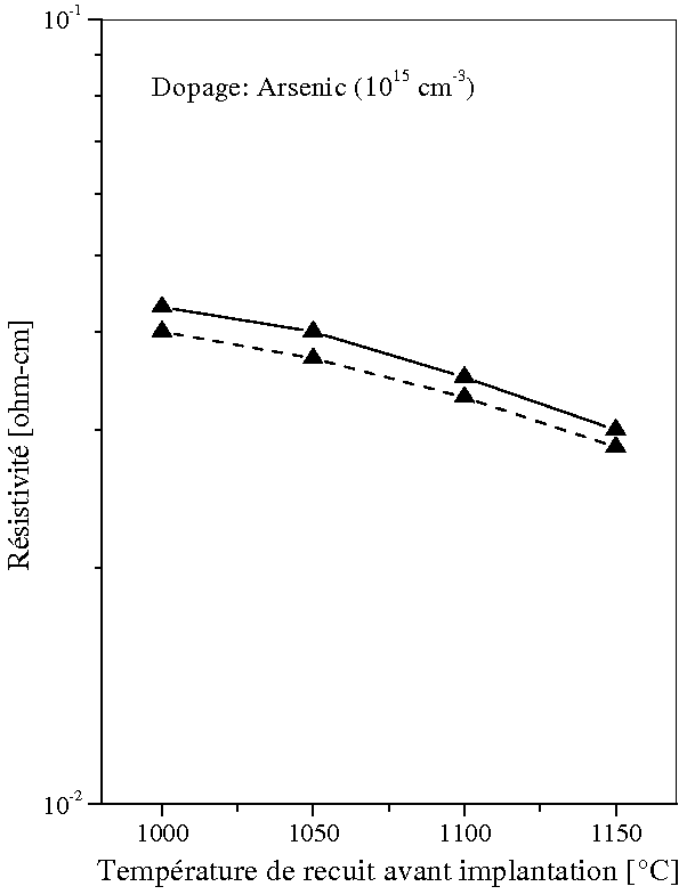


Figure V.19 : *Résistivité en fonction de la température de recuit avant implantation. Les échantillons ayant subi des recuits de fin de procédé sous hydrogène sont représentés par la courbe en discontinue.*

La *figure V.20* montre la variation de la concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène en fonction de la température de recuit avant implantation. D'après cette figure, on constate que la quantité des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène diminue lorsque la température de recuit avant implantation augmente. Ceci est du aux traitements thermiques avant implantation qui font que l'élévation de la température n'entraine pas seulement l'augmentation de la taille des grains, mais aussi, la diminution du volume global des joints de grains ; et par suite, la densité des états pièges, donc la quantité des porteurs piégés.

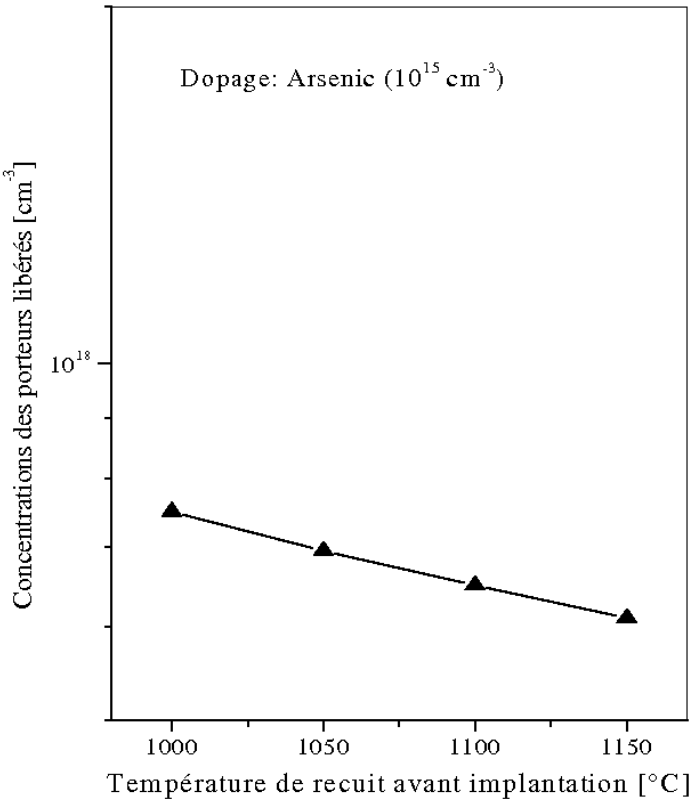


Figure V.20 : *Concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène en fonction de la température de recuit avant implantation.*

Le rapport de la concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène sur la concentration des porteurs libres en fonction de la température de recuit avant implantation est montré par la *figure V.21*. Sur cette figure, on constate que ce rapport passe de 10 à 7 % lorsque la température passe de 1000 à 1150 °C. Ceci est du à la densité des états pièges et par suite à la quantité des porteurs piégés qui sont de plus en plus faibles lorsque la température de traitement thermique avant implantation augmente.

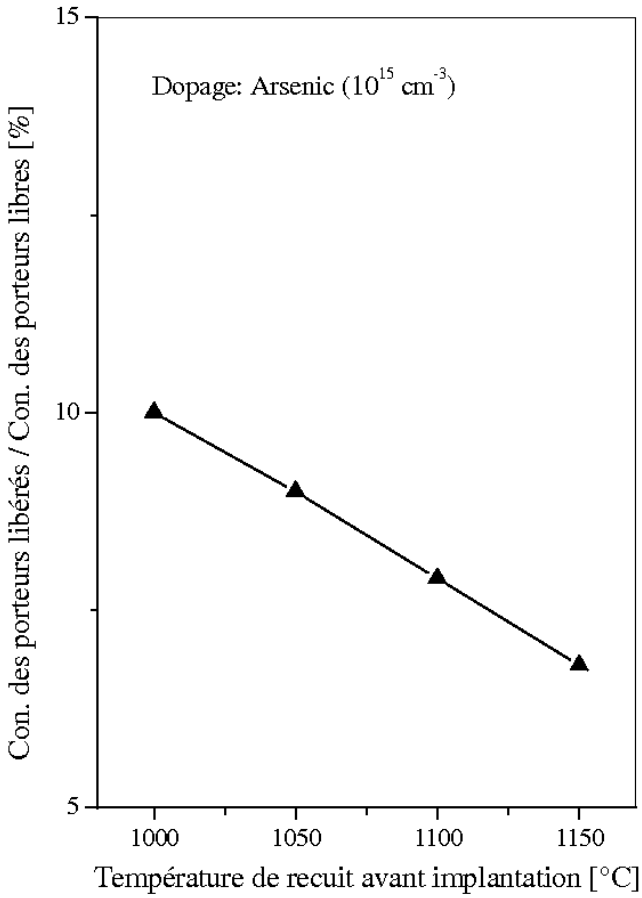


Figure V.21 : *Rapport de la concentration des porteurs libérés sous l'effet de l'hydrogène sur la concentration des porteurs libres en fonction de la température de recuit avant implantation.*

V.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté, discuté et interprété les résultats obtenus concernant les propriétés de conduction électrique dans des couches minces de silicium poly-cristallin, que nous avons caractérisé. Nous avons constaté que pour une même concentration de dopant, les couches dopés arsenic sont plus résistives et contiennent moins de porteurs libres que les couches dopées bore. Nous avons aussi remarqué que les traitements thermiques avant implantation réduisent le nombre de porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains. Pour des faibles dopages, les traitements thermiques avant implantation ont permis une amélioration de la concentration des porteurs libres de 100 % pour un dopage en arsenic et 23 % pour un dopage en bore. Par ailleurs, il a été constaté que la mobilité des

porteurs dans des couches dopées bore est plus élevée que celle dans des couches dopées arsenic. De plus, pour de fortes concentrations d'arsenic, des saturations suivies d'une réduction de la mobilité des porteurs ont été observées. L'introduction de l'hydrogène dans des couches minces de silicium poly-cristallin augmente la concentration des porteurs libres, réduit la résistivité et améliore la mobilité. De plus, on a constaté que l'effet de l'hydrogène est beaucoup plus prononcé pour les faibles concentrations de dopant, pour les basses températures de traitement thermique avant implantation et pour un dopage en bore qu'un dopage en arsenic. Pour des faibles dopages, le recuit sous hydrogène a permis une amélioration de la concentration des porteurs libres de 12.5 % pour un dopage en arsenic et 16.5 % pour un dopage en bore. D'autre part, on a remarqué que l'effet principal de l'hydrogène dans une couche de silicium poly-cristallin est la réduction de la densité des états pièges, et que la ségrégation des dopants aux joints de grains réduit son effet en retardant sa pénétration. On peut donc en déduire, que les traitements thermiques suivis d'un recuit sous l'hydrogène, permettent d'augmenter la concentration des porteurs libres et d'améliorer leur mobilité. Ceci va faciliter le passage des porteurs minoritaires à travers les joints de grains ; entrainant l'amélioration du rendement photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à base de silicium poly-cristallin.

V.7. Références

[1] A. Haddad, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa, "*Characterization of Structure and Role of Different Textures in Polycrystalline Si Films*" Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 210, (2005).

[2] B. Hadjoudja, A. Chibani *"Modèle global pour la conduction électrique dans des couches de silicium polycristallin"* Ann. Chim. Sci. Mat., **31** 121, (2006).

[3] B. Yu, D. H. Ju, W. C. Lee, N. Kepler, T. J. King, C. Hu, *"Gate Engineering for Deep-Submicron CMOS Transistors" IEEE Trans. Elec. Dev.*, 45, 1253, (1998).

[4] R. Mahamdi, F. Mansour, E. Scheid, B. T. Boyer, L. Jalabert, *"Boron Diffusion and Activation during Heat Treatment in Heavily Doped Polysilicon Thin Films for P+ Metal-Oxide-Semiconductor Transistors Gates"* Jpn. J. Appl.Phys., **40,** 6723, (2001).

[5] B. Hadjoudja, A. Chibani, R. Zeggari, B. Chouial, *Modélisation des variations de la résistivité des couches de silicium poly-cristallin*" Physical & Chemical News, **13**, 85, (2003).

[6] D. L. Chen, D. W. Greve, A. M. Guznave, *"Influence of hydrogen implantation on resistivity of polycrystalline silicon"*, J. Appl. Phys, **57**, 408, (1985).

[7] C. H. Seager, D. J. Sharp, J. K. G. Panitz, J. I. Hanoka," *Hydrogen passivation of polycrystalline silicon photovoltaic cells"*, J. de Phys, Suppl. au N°10, **43**, 103, (1982).

[8] H. W. Lam, *"Conductivity enhancement in laser–recrystallized polycrystalline silicon on-insulator using molecular hydrogen annealing"*, Appl. Phys. Lett, **40**, 54, (1982).

[9] K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, Y. Okamoto, A. Nakajima, *"Thin film Si solar cell fabricated at low temperature"*, J. Non-Cryst. Solids, **266-269**, 1082, (2000).

[10] Y. Nasuno, M. Kondo, A. Matsuda, *"Effects of Substrate Surface Morphology on Microcrystalline Silicon Solar Cells"*, Jpn. J. Appl. Phys, **40**, 303, (2001).

[11] N. H. Nickel, W. B. Jackson, N. M. Johnson, *"Light-induced creation of metastable paramagnetic defects in hydrogenated polycrystalline silicon"*, Phys. Rev. Lett, **71**, 2733, (1993).

[12] Y. Nasuno, M. Kondo, A. Matsuda, H. Fukuhori, Y. Kanemitsu, *"Formation of interface defects by enhanced impurity diffusion in microcrystaline silicon cells"*, Appl. Phys. Lett, **81**, 3155,(2002).

[13] R. Rogel, *"High quality unhydrogenated low-pressure chemical vapor deposited polycrystalline silicon"*, Journal of Non-Crystalline Solids, **266-269**, 141, (2000).

[14] A. S. Ferlauto, R. J. Koval, C. R. Wronski, R. W. Collins, *"Extended phase diagrams for guiding plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films for photovoltaics applications"*, Appl. Phys. Lett., **80**, 2666, (2002).

[15] I. Perichaud, S. Martinuzzia, *"Passivation of dislocations in silicon by hydrogenation"*, Physica B, **170**, 553, (1991).

[16] R. S. Rosler, *"Low pressure CVD production processes for poly, nitride and oxide"*, Solid State Technol. **20**, 63, (1977).

[17] V. Yam, S. Retailleau, E. Cassan, "*Caractérisation électrique d'un matériau semi-conducteur par effet Hall*", Université Paris-Sud-11, PMIPS.

[18] L. J. Van der Pauw, "*A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*", Philips Research Reports, **13**, 1, (1958).

[19] M. M. Mandurah, K. C. Saraswat, C. R. Helms, T. I. Kamins, "*Dopant segregation in polycrystalline silicon*", J. Appl. Phys, **51**, 5755, (1980).

[20] B. Zaidi, B. Hadjoudja, H. Felfli, B. Chouial, A. Chibani, "*Effet des traitements thermiques sur le comportement électrique des couches de silicium poly-cristallin pour des applications photovoltaïques*" Revue de Métallurgie., **108**, 443, (2011).

[21] N. Lifshitz, "*solubility of implanted dopants in poly-silicon: phosphorus and arsenic*", J. Elec., Soc., **130**, 2464, (1983).

[22] R. O. Schwenker, E. S. Pan, R. F. Lever, "*Arsenic clustering in silicon*", J. Appl. Phys., **42**, 3195, (1971).

[23] T. Shibata, K. F. Lee, J. F. Gibbons, T. J. Magee, J. Peng, J. D. Hong, "*Resistivity reduction in heavily doped polycrystalline silicon using CW-laser and pulsed-laser annealing*", J. Appl. Phys, **52**, 3625, (1981).

[24] G. Masetti, M. Severi, S. Solmi, "*Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic, phosphorus and boron doped- silicon*", IEEE Trans. Elec. Dev, **ED30**, 764, (1983).

[25] J. Murota , T. Sawai , "*Electrical characteristics of heavily arsenic and phosphorous doped polycrystalline silicon",* J. Appl. Phys. **53**, 3702, (1983).

[26] B. Zaidi , B. Hadjoudja , H. Felfli , A. Chibani , **"***Influence of doping and heat treatments on carriers mobility in polycrystalline silicon thin films for photovoltaic application",* Turk. J. Phys. **35,** 185, (2011).

[27] Ai B., Shen H., Liang Z., Chen Z., Kong G., Liao X., *"Electrical properties of B-doped polycrystalline silicon thin films prepared by rapid thermal chemical vapor deposition",* Thin Solid Films, **497,** 157,(2006).

[28] S. Solmi, M. Severi, R. Angelucci, L. Baldi, R. Bilenchi, *"Electrical properties of thermally and laser annealed polycrystalline silicon films heavily doped with arsenic and phosphorus"* J. Electrochem. Soc., **129**, 1811, (1982).

[29] S. Honda, T. Mates, M. Ledinsky, J. Oswald, A. Fejfar, J. Kocka, T. Yamazaki, Y. Uraoka, T. Fuyuki, "*Effect of Hydrogen Passivation on Polycrystalline Silicon Thin Films"*, Thin Solid Films, **487**, 152, (2005).

[30] C. H. Seager, D. S. Ginley, *"Passivation of grain boundaries in polycrystalline silicon",* Appl. Phys. Lett., **34**, 337, (1979).

[31] C. H. Seager, D. S. Ginley, *"Studies of the hydrogen passivation of silicon grain boundaries",* J. Appl. Phys, **52**, 1050, (1981).

[32] R. A. Ditizio, G. Liu, S. J. Fonash, B.C. Hseih, D. W. Greve, "*Short time electron resonance hydrogenation of polycrystalline silicon thin film transistor structures",* Appl. Phys. Lett., **56**, 1140, (1990).

[33] D. Jousse, S. L. Delage, S. S. Iyer, "*Grain boundary states and hydrogenation of*

fine grained polycrystalline silicon films deposited by molecular beams", Philosophical Magazine Part., **B 63**, 443, (1991).

[**34**] B. Zaidi, B. Hadjoudja, B. Chouial, S. Gagui, H. Felfli, A. Chibani *"Hydrogenation Effect on Electrical Behavior of Polysilicon Thin Films"*, Silicon, DOI 10.1007/s12633-014-9186-2, (2014).

[**35**] C. H. Seager, D. J. Sharp, J. K. G. Panitz, R. V. Ajello, J. Vac. Sci. Technol., **20**, 430, (1982).

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude de l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de silicium poly-cristallin destinées à des applications photovoltaïques.

Avant de présenter les résultats de la partie expérimentale de ce travail, nous allons passer en revu les différents résultats auxquels, nous nous sommes parvenu, concernant la conversion photovoltaïque, les propriétés du si-poly et les différentes techniques de dopage, de traitement thermique, d'élaboration et de caractérisation.

La présentation des différentes filières d'utilisation du silicium dans l'industrie photovoltaïque, nous a permis de constater, l'avantage offert par l'utilisation des couches minces de silicium poly-cristallin dans la fabrication des cellules solaires. Parmi ces avantages, on peut citer l'économie de matière et le cout d'élaboration du si-poly qui reste très faible comparativement au si-mono. Par ailleurs, L'étude des propriétés structurales, électriques et optiques du silicium poly-cristallin a montré que la taille moyenne des grains du si-poly dépend du dopage, de la température de dépôt et des traitements thermiques. De plus, pour des forts dopages, les caractéristiques électriques du si-poly s'approchent de plus en plus de celles du si-mono. En abordant la modélisation de la conduction électrique dans des couches de silicium poly-cristallin, nous avons montré que l'utilisation du modèle de piégeage en tenant compte de la ségrégation des dopants, permet de mieux expliquer les propriétés de conduction électriques dans le poly-silicium. En étudiant les principales méthodes de dopage : in-situ, par diffusion et par implantation, nous avons constaté, que contrairement aux autres méthodes de dopage, l'implantation ionique offre plusieurs avantages importants pour la fabrication de dispositifs électroniques. Elle permet entre autre, un contrôle précis de l'énergie du faisceau, et par conséquent de la distribution en profondeur des impuretés implantées, en connaissant parfaitement la dose introduite. Nous avons aussi montré, qu'après chaque dopage par implantation ionique, un recuit thermique est nécessaire pour permettre, d'une part, la restauration de la structure cristalline de la couche superficielle, et d'autre part, la redistribution des atomes de dopant à l'intérieur du silicium. Ceci va aboutir à l'uniformisation du profil de dopage et au déplacement des atomes implantés vers des positions substitutionnelles, où ils seront électriquement actifs. Concernant les méthodes d'élaboration des couches minces du silicium poly-cristallin, nous avons déduit que le dépôt chimique en phase vapeur à faible pression (LPCVD), qui est l'un des procédés le plus

souvent utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour la production des couches minces, permet de produire des matériaux solides de haute performance et de grande pureté. Nous avons aussi abordé plusieurs techniques de caractérisation et en particulier la technique de mesure par effet Hall. En effet, cette technique de mesure est très utilisée pour la caractérisation des propriétés électriques des semi-conducteurs. Elle nous permet, d'une part, de nous renseigner sur la nature des porteurs libres qui assurent le transport, et d'autre part, de déterminer la concentration des porteurs libres et leur mobilité.

La partie expérimentale de ce travail concerne l'étude de l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de silicium poly-cristallin, dopées bore ou arsenic par implantation ionique, et soumises à différents traitements thermiques. Ces traitements thermiques ont été suivis d'un recuit de fin de procédé à 450 °C pendant 30 mn sous Azote ou sous Hydrogène. Ces couches, nous les avons caractérisées par mesures d'effet Hall et de résistivité. Les résultats obtenus ont été présentés, discutés et interprétés dans le cadre de ce travail.

Dans la première partie de ce travail expérimental, nous avons étudié l'effet du dopage et des traitements thermiques sur l'activité électronique des joints de grains du silicium poly-cristallin. Les résultats obtenus ont montré que pour une même concentration de dopant, les couches dopés arsenic sont plus résistives et contiennent moins de porteurs libres que les couches dopées bore. De plus, les atomes d'arsenic ont une plus grande tendance à la ségrégation aux joints de grains que les atomes de bore. Nous avons aussi remarqué que les traitements thermiques avant implantation réduisent le nombre des porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains. Pour des faibles dopages, les traitements thermiques avant implantation ont permis une amélioration de la concentration des porteurs libres de 100 % pour un dopage en arsenic et 23 % pour un dopage en bore. D'autre part, on a remarqué que l'effet des traitements thermiques avant dopage est beaucoup plus prononcé pour un dopage en arsenic qu'un dopage en bore. Ceci peut s'expliquer par le faite que l'arsenic a une forte tendance à la ségrégation. En effet, les traitements thermiques avant dopage ont pour but, d'une part, de grossir les grains et d'autre part, de réduire le volume global des joints de grains. Car ces derniers représentent non seulement des états pièges aux porteurs libres, mais aussi, des sites de ségrégation aux atomes dopants. Par ailleurs, il a été constaté que la mobilité des porteurs dans des couches dopées bore est plus élevée que celle dans des couches dopées arsenic. De plus, pour de fortes concentrations d'arsenic, des saturations suivies d'une réduction de la mobilité des porteurs ont été observées. Ceci est du à la solubilité limite qui freine l'augmentation de la concentration des atomes ionisés, et par

conséquent, la réduction de la mobilité, surtout pour les couches traitées thermiquement avant implantation et dopés arsenic. Les atomes en excès par rapport à la concentration de solubilité limite, demeurent électriquement inactifs et non apparemment aucune influence sur la mobilité.

La deuxième partie du travail expérimental a été consacré à la passivation des joints de grains par l'introduction de l'hydrogène dans les couches minces de silicium poly-cristallin étudiées. Nous avons remarqué que les couches de si-poly traitées thermiquement sous hydrogène, augmente la concentration des porteurs libres, réduit la résistivité et améliore la mobilité. De plus, on a constaté que l'effet de l'hydrogène est beaucoup plus prononcé pour les faibles concentrations de dopant, pour les basses températures de traitement thermique avant implantation et pour un dopage en bore qu'un dopage en arsenic. Pour des faibles dopages, le recuit sous hydrogène a permis une amélioration de la concentration des porteurs libres de 12.5 % pour un dopage en arsenic et 16.5 % pour un dopage en bore. D'autre part, on a remarqué que l'effet principal de l'hydrogène dans une couche de silicium poly-cristallin est la réduction de la densité des états pièges, et que la ségrégation des dopants aux joints de grains réduit son effet, en retardant sa pénétration.

Finalement, on peut en déduire, que le dopage en bore, les traitements thermiques avant implantation et le recuit sous hydrogène permettent une forte réduction de l'activité électronique des joints de grains des couches de Si-poly. Ceci entraine la réduction de la probabilité des porteurs minoritaires d'être piégés, et leur permet de passer de plus en plus facilement à travers les joints de grains; ce qui se traduit par l'amélioration du rendement photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau.