

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة –

Année 2010

Faculté des Sciences  
Département de Physique

**MEMOIRE**

*Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister*

**Etude de la conduction électrique dans le matériau  
silicium poly-cristallin destiné à des applications  
photovoltaïques**

*Option : semi-conducteurs*

Par

**M. Beddief ZAIDI**

Rapporteur : M. Bouzid HADJOUJJA M.C. Univ. Annaba

Devant le jury :

Président M. Abdelaziz DOGHMANE Prof. Univ. Annaba

Examineurs: M. Mokhtar GHERS Prof. Univ. Annaba

M. Allaoua CHIBANI Prof. Univ. Annaba

M. Noureddine BOUCERREDJ M.C. Univ. Annaba

# **Dédicace**

*A mes parents avec toute ma reconnaissance,  
A Ridha, A mes chères neveux Hamza et Anasse.*

**B. ZAIDI**

## Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour la préparation de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des semi-conducteurs du département de physique à l'université Badji Mokhtar de Annaba.

Mes plus vifs remerciements s'adressent d'abord à mon directeur de mémoire, le docteur **Bouzid HADJOUJJA**, maître de conférences au département de physique à 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.

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, et surtout pour ses discussions de qualité, et qui n'a cessé de m'encourager tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements à monsieur le professeur **Mokhtar GHERS**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui m'a honoré en acceptant de faire partie du jury et d'examiner ce travail,

Mes remerciements vont également à monsieur le docteur **Nouredine BOUCERRADJ** du département de physique de l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner 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 ce mémoire.

## المخلص

يُدرج 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) وذلك بتقنية الغرس الأيوني، كما تُعرض هذه الشرائح إلى معالجات حرارية مختلفة. اعتمدنا في تحديد المميزات الكهربائية لهذه الشرائح على تقنية فعل هول (Effet HALL) وقياس المقاومة. النتائج المحصل عليها بينت أن الشرائح المطعمة بالزرنيخ هي أكثر مقاومة وتحتوي على عدد أقل من الحوامل الحرة مقارنة بتلك المطعمة بالبور. وبالإضافة إلى ذلك، فإن ذرات الزرنيخ لديها ميل أكبر للتجمع في حدود الحبيبية مقارنة بذرات البور. لاحظنا أيضا أن المعالجة الحرارية قبل الغرس، قللت من عدد الحوامل المفخخة وكمية الذرات المتجمعة في الحدود الحبيبية. هذه الدراسة أظهرت لنا أن زيادة التطعيم، والمعالجة الحرارية قبل الغرس، يُساعدان في زيادة حركية الحوامل، يُقللان من المقاومة ويزيدان من الحوامل الحرة. إضافة إلى ذلك، فإن حركية الحوامل في الشرائح المطعمة بالبور هي أعلى من التي طعمت بالزرنيخ. من جهة أخرى، لاحظنا أنه عند التركيزات العالية من الزرنيخ، هناك تشبعات للخصائص الكهربائية. وهذا راجع إلى القيمة الحدية لذوبان المطعمات داخل شرائح السيلسيوم، لا يمكن بعدها أن تتأين ذرات التطعيم.

**الكلمات المفتاحية :** السيلسيوم المتعدد البلورات، الشرائح الرقيقة، الخلايا الشمسية، المعالجات الحرارية، الناقلية الكهربائية، التطعيم.



## Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire rentre dans le cadre du développement de la filière couches minces pour la fabrication des cellules solaires. Les couches de silicium polycristallin étudiées, sont dopées bore ou arsenic par implantation ionique et soumises à différents traitements thermiques. Ces couches, nous les avons caractérisées par mesures d'effet Hall et de résistivité. Les résultats obtenus ont montrés que les couches dopées arsenic sont plus résistives et contiennent moins de porteurs libres que celles 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 de porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains. Cette étude nous a permis de constater, que l'accroissement du dopage, et les traitements thermiques avant implantation, favorisent l'augmentation de la mobilité des porteurs, font diminuer la résistivité et font croître la concentration des porteurs libres. 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 des caractéristiques électriques, ont été observées. Ces limitations sont dues à la solubilité limite au-delà duquel, les atomes dopants ne peuvent plus s'ioniser.

**Mots Clés :** Silicium poly-cristallin, couches minces, photopiles solaires, traitements thermiques, conduction électrique, dopage.

## Abstract

The work presented in this thesis is situated within the framework of the development of thin film for manufacturing solar cells. The polycrystalline silicon films studied are boron or arsenic doped by ion implantation and subjected to different heat treatments. These films were characterized by measurements of Hall effect and resistivity. The results have shown that arsenic doped films are more resistive and contain less free carriers than boron doped film. In addition, the arsenic atoms have a greater tendency to segregation at the grains boundaries than boron atoms. We also noticed that the heat treatment before implantation reduces the number of trapped carriers and the amount of dope atoms at the grains boundaries. This study showed that the increase of doping and heat treatments before implantation, favor the increase of carrier mobility, reduce the resistivity and increase the concentration of free carriers. In addition, the carrier mobility in boron doped films is higher than that in the arsenic doped films. Moreover, for high arsenic concentrations, saturations of the electrical characteristics were observed. These limitations are due to the solubility limit beyond which the dope atoms cannot ionize.

**Keywords:** Polycrystalline silicon, thin film, solar cells, heat treatment, electrical conductivity, doping.

## Liste des figures

Figure	Désignation	Page
<b>Chapitre I</b>		
I.1	Structure cristalline du diamant.	4
I.2	Première zone de Brillouin et structure de bande d'énergie du silicium.	5
I.3	Différentes formes des matériaux de silicium.	5
I.4	Structure granulaire (a) et colonnaire (b) du poly-silicium.	6
I.5	Image de microscopie optique d'un film poly-cristallin obtenu par dépôt CVD.	8
I.6	Schématisation d'une structure de silicium poly-cristallin.	8
I.7	Schématisation d'un joint de grains.	8
I.8	Variation de la taille des grains en fonction de la température de dépôt.	9
I.9	Population des porteurs du S.C intrinsèque.	10
I.10	Libération des électrons par des atomes de phosphore	10
I.11	Libération des trous par des atomes de phosphore.	11
I.12	Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique	13
I.13	Schéma d'un implantateur ionique avec séparateur de masse.	14
I.14	Profil de distribution des ions implantés dans un semiconducteur.	15
I.15	Distribution du dopant dans une couche de silicium poly-cristallin.	17
I.16	Résistivité du silicium poly-cristallin dopé : a) bore, b) phosphore.	18
I.17	Résistivité du silicium poly-cristallin et monocristallin en fonction du dopage.	19
I.18	Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration de dopant.	19
I.19	Mobilité des porteurs libres en fonction de la concentration de dopant.	20
I.20	Illustration du modèle de SETO pour silicium poly-cristallin de type N.	22
I.21	Transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction.	23
<b>Chapitre II</b>		
II.1	Transition inter-bande d'électrons dans un semi-conducteur.	30
II.2	Jonction PN à l'équilibre thermodynamique.	31
II.3	Jonction PN polarisée dans le sens passant.	32
II.4	Jonction PN polarisation en inverse.	33
II.5	Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque.	34

II.6	Caractéristiques $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclairage d'une cellule PV.	36
II.7	Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque.	37
II.8	Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde.	39
II.9	Exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque.	39
II.10	Illustration d'une cellule PV typique.	41
II.11	Cellules solaires au silicium poly-cristallin.	42
II.12	Utilisation des matériaux photovoltaïques en 2003.	44
<b>Chapitre III</b>		
III.1	Electrolyse dans un four à arc.	51
III.2	Principe de la méthode de tirage Czochralski.	52
III.3	Principe de la méthode de la zone fondue (ZF).	53
III.4	Représentation schématique du procédé Bridgman.	54
III.5	Coupe verticale du four HEM.	55
III.6	Schéma d'un four de croissance de lingot POLIX.	56
III.7	Principe de la méthode EFG.	57
III.8	Schéma du dispositif de tirage des rubans E.P.R.	58
III.9	Recristallisation de silicium en ruban par faisceau laser.	59
III.10	Représentation d'un bâti d'épitaxie par jet moléculaire.	60
III.11	L'épitaxie en phase liquide EPL avec un creuset à glissière.	61
III.12	Classification des méthodes d'épitaxie en phase vapeur.	61
III.13	Principe de la pulvérisation cathodique.	62
III.14	Principe de l'évaporation thermique.	63
III.15	Représentation du dispositif de dépôt par ablation laser.	64
III.16	Représentation schématique du four LPCVD.	65
III.17	Représentation schématique du four PECVD.	66
<b>Chapitre IV</b>		
IV.1	Représentation de l'organisation d'un solide idéal.	70
IV.2	Schéma du principe du montage Bragg – Brentano.	71
IV.3	Interaction électron – atome.	72
IV.4	Principe de fonctionnement du MEB.	73
IV.5	Principe de fonctionnement du MET.	75
IV.6	Schématisme d'ellipsomètre.	76
IV.7	Schéma illustrant le principe de mesure de l'effet Hall.	78
IV.8	Différentes étapes de mesure de la résistivité et la mobilité.	81

<b>IV.9</b>	Différentes configurations utilisées dans les mesures par effet Hall.	82
<b>IV.10</b>	Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des 4 pointes.	83
<b>Chapitre V</b>		
<b>V.1</b>	Banc de mesure d'effet Hall.	89
<b>V.2</b>	Logiciel d'exploitation du système d'effet Hall.	90
<b>V.3</b>	Résistivité en fonction de la concentration moyenne de dopant.	91
<b>V.4</b>	Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration moyenne de dopant.	92
<b>V.5</b>	Mobilité de Hall des porteurs en fonction de la concentration moyenne de dopant.	93

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Désignation</b>	<b>Page</b>
<b>Figure II</b>		
<b>II.1</b>	Processus de fabrication des cellules photovoltaïques	43
<b>II.2</b>	Rendement et domaines d'application de diverses cellules solaires	46
<b>Figure IV</b>		
<b>IV.1</b>	Avantages et inconvénients de l'ellipsométrie	77
<b>Figure V</b>		
<b>V.1</b>	Conditions de dopage et de traitement des couches étudiées	87

## Liste des symboles

B	Champ magnétique.
$C_p$	Concentration au pic de la gaussienne.
$C_s$	Solubilité limite de l'impureté à la température de diffusion donnée pour le Si.
$C_T$	Capacité de transition.
$D_1$	Coefficient de diffusion qui suit la loi d'Arrhenius de la température.
$d_{1,2}$	Diode.
$d_{hkl}$	Distance inter réticulaire.
$D_n$	Coefficient de diffusion des électrons.
$D_p$	Coefficient de diffusion des trous.
E	Eclairement énergétique.
$E_{\text{électrique}}$	L'énergie disponible aux bornes de la cellule.
$E_{\text{lumineuse}}$	L'énergie incidente.
$E_{\text{pertes}}$	L'énergie perdue (pertes thermiques principalement).
$E_F$	Niveau de Fermi.
$E_{ph}$	Energie de photon.
erfc	Fonction erreur complémentaire.
$E_x$	Champ électrique.
$E_y, E_H$	Champ électrique de Hall.
F	Force de Lorentz.
$F_e$	Force électrostatique.
FF	Facteur de forme.
g	Coefficient d'idéalité de la jonction.
$I_{abs}$	Courant d'obscurité.
$I_{cc}$	Courant de court-circuit.
$I_m$	Courant correspondant à la puissance maximale fournie.
$I_S$	Courant de saturation.
k	Constante de Boltzmann.
$L_n$	Longueur de diffusion des électrons.
$L_p$	Longueur de diffusion des trous.
n	Concentration des électrons.

$N_a$	Concentration des accepteurs.
$N_d$	Concentration des donneurs.
$P$	Concentration des trous.
$P_m$	Puissance maximale.
$Q$	Densité initiale de charges par unités de surface.
$q$	Charge élémentaire.
$Q_t$	Densité d'états pièges.
$R_H$	Constante de Hall.
$R_p$	Résistance parallèle.
$R_s$	Résistance série.
$R_{Sp}$	Réponse spectrale.
$S$	Surface de la cellule.
$T$	Température.
$t_1$	Temps de pré-dépôt.
$T_t$	Température de transition.
$V$	Tension aux bornes de la jonction.
$v$	Vitesse.
$V_{co}$	Tension de circuit ouvert.
$V_H$	Tension de Hall.
$V_m$	Tension correspondant à la puissance maximale fournie.
$\Delta$	Déphasage entre les deux ondes normale et parallèle.
$\Delta R_p$	Distribution des impuretés est décrite par un écart moyen.
$\Delta V$	Différence de potentiel.
$\Delta V_\phi$	Hauteur de barrière de potentiel.
$\lambda$	Longueur d'onde.
$\mu_n$	Mobilités des électrons.
$\mu_p$	Mobilités des trous.
$\rho_b$	Résistivité des joints de grains.
$\rho_g$	Résistivité des grains.
$\sigma$	Conductivité électrique.
$\eta$	Rendement de la cellule solaire.



# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Propriétés du silicium poly-cristallin**

I.1	Introduction.....	4
I.2	Structure cristalline.....	4
I.3	Classification des matériaux de silicium.....	5
I.4	Propriétés structurales du silicium poly-cristallin .....	6
I.4.1	Défauts dans le silicium poly-cristallin.....	6
I.4.1.1	<i>Défauts intra-granulaires</i> .....	6
I.4.1.2	<i>Défauts inter-granulaires</i> .....	7
I.4.2	Jointes de grains.....	7
I.5	Influence des conditions de dépôt et de recuit sur la structure du Si-poly.....	8
I.6	Dopage des semi-conducteurs.....	9
I.6.1	Généralités.....	9
I.6.2	Techniques de dopage.....	11
I.6.2.1	<i>Diffusion thermique</i> .....	11
I.6.2.1.1	<i>Phénomène de diffusion</i> .....	11
I.6.2.1.2	<i>Mécanismes de transport et de diffusion atomique</i> .....	13
I.6.2.2	<i>Implantation ionique</i> .....	13
I.6.2.2.1	<i>Implanteur ionique</i> .....	14
I.6.2.2.2	<i>Dose implantée</i> .....	15
I.6.2.2.3	<i>Profil de distribution des atomes implantés</i> .....	15
I.6.2.2.4	<i>Redistribution des dopants</i> .....	16
I.6.2.2.5	<i>Recuit rapide</i> .....	16
I.7	Distribution des atomes de dopant dans le silicium poly-cristallin.....	16
I.8	Propriétés électriques du silicium poly-cristallin.....	18
I.8.1	Résistivité.....	18
I.8.2	Concentration des porteurs libres.....	19
I.8.3	Mobilité des porteurs libres .....	20
I.9	Modélisation de la conduction électrique dans des couches de Si-poly.....	20
I.9.1	Modèle de ségrégation des dopants.....	21
I.9.2	Modèle de piégeage des porteurs.....	21
I.10	Propriétés optiques.....	23
I.11	Conclusion.....	24
I.12	Références.....	25

## **Chapitre II :Cellules photovoltaïques en silicium**

II.1	Introduction.....	28
II.2	L'effet photovoltaïque .....	28
II.2.1	Historique .....	28
II.2.2	Principe de fonctionnement.....	29
II.3	Jonction PN.....	30
II.3.1	Jonction PN à l'équilibre thermodynamique.....	30
II.3.2	Jonction polarisée en direct.....	31
II.3.3	Jonction polarisée en inverse.....	32
II.3.4	Structure d'une cellule photovoltaïque.....	33
II.3.5	Caractéristiques électriques.....	35
II.3.6	Schéma électrique équivalent.....	37
II.3.7	Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque.....	38
II.3.8	Rendement d'une cellule photovoltaïque.....	40
II.4	Fabrication de cellules photovoltaïques.....	40
II.4.1	Notions préliminaires.....	40
II.4.2	Architecture de la cellule photovoltaïque.....	41
II.4.3	Processus de fabrication.....	43
II.5	Utilisation du silicium dans le domaine photovoltaïque.....	44
II.5.1	Silicium monocristallin.....	44
II.5.2	Silicium poly-cristallin.....	45
II.5.3	Cellules en couches minces.....	45
II.5.4	Cellules en silicium amorphe.....	45
II.6	Conclusion.....	46
II.7	Références.....	47

## **Chapitre III :Méthodes d'élaboration du silicium**

III.1	Introduction.....	50
III.2	Purification du silicium.....	50
III.2.1	Sources du Silicium.....	50
III.2.2	Réduction de la silice.....	50
III.2.3	Purification du silicium.....	52
III.3	Elaboration du silicium massif.....	52
III.3.1	Méthodes d'élaboration de silicium monocristallin.....	52
III.3.1.1	Méthode de Czochralski.....	52
III.3.1.2	Méthode de la zone fondue (ZF).....	53
III.3.1.3	Méthode de Bridgman.....	53
III.3.2	Méthodes d'élaboration du silicium polycristallin.....	54

	III.3.2.1	Méthode de l'échangeur thermique HEM.....	54
	III.3.2.2	Méthode de polix.....	55
III.3.3		Préparation du ruban de silicium.....	57
	III.3.3.1	Méthode de croissance (EFG : Edge Defined Film Fed Growth	57
	III.3.3.2	Tirage du ruban de silicium polycristallin E.P.R.....	58
	III.3.3.3	Cristallisation d'un ruban a partir d'un film polycristallin.....	58
III.4		Elaboration du silicium en Couches minces.....	59
	III.4.1	L'épitaxie par jet moléculaire.....	59
	III.4.2	l'épitaxie en phase liquide (EPL).....	60
	III.4.3	L'épitaxie en phase vapeur (VPE ou CVD).....	61
	III.4.3.1	Dépôt physique en phase vapeur PVD.....	62
	III.4.3.1	Pulvérisation cathodique.....	62
	III.4.3.1	Evaporation.....	62
	III.4.3.1	Ablation laser.....	63
	III.4.3.2	Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	64
	III.4.3.2	Dépôts chimiques en phase vapeur sous faible pression	64
	III.4.3.2	Technique de MOCVD.....	65
	III.4.3.2	Dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma..	66
III.5		Conclusion.....	66
III.6		Références.....	67

## **Chapitre IV :Techniques de caractérisation**

IV.1		Introduction.....	70
IV.2		La diffraction des rayons X.....	70
	IV.2.1	Analyse standard des couches minces : mesures en $\theta$ et $2\theta$ .....	71
IV.3		La microscopie électronique.....	72
	IV.3.1	La microscopie électronique à balayage.....	72
	IV.3.2	La microscopie électronique à transmission.....	74
IV.4		Mesure d'épaisseur par L'ellipsometrie.....	75
	IV.4.1	Principe de la méthode de mesure.....	75
	IV.4.2	Conditions pratiques de la méthode.....	76
IV.5		Mesure des propriétés électriques.....	78
	IV.5.1	Effet Hall.....	78
	IV.5.2	Méthode de Van Der Pauw.....	81
	IV.5.3	Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.....	82
IV.6		Conclusion.....	83
IV.7		Références.....	84

## **Chapitre V : Etude de la conduction dans des couches minces de silicium poly-cristallin**

V.1	Introduction.....	86
V.2	Techniques expérimentales.....	86
	V.2.1 Conditions de dopage et de traitements.....	86
	V.2.2 Technique de caractérisation.....	87
V.3	Caractéristiques électriques.....	90
	V.3.1 Résistivité.....	90
	V.3.2 Concentration des porteurs libres.....	91
	V.3.3 Mobilité de Hall des porteurs.....	92
V.4	Conclusion.....	94
V.5	Références.....	95
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>97</b>

## **Introduction générale**

L'utilisation de l'énergie dans les pays développés, est passée du bois au charbon, à des hydrocarbures plus avancés et à l'hydroélectricité, 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 graves. Pour cela, il est évident que la dynamique énergétique du 21<sup>e</sup> siècle, rassemblera de nouveaux acteurs issus du secteur des énergies renouvelables, assurant ainsi un développement durable. 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 et toits).

La production de l'électricité basée sur la conversion de la lumière du soleil par des photopiles à base de silicium est la voie la plus avancée sur le plan technologique, mais revient très chère. Les cellules poly-cristallines 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 éclairagements, 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'effet du dopage et des traitements thermiques sur les propriétés électriques des couches minces de silicium poly-cristallin, destinées à être utilisées comme couches absorbantes dans la fabrication des cellules solaires.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous présentons les différentes propriétés structurales, électriques et optiques du silicium poly-cristallin.
- ❖ Le second chapitre présente 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 de la cellule photovoltaïque. Puis, nous présentons les intérêts des cellules photovoltaïques en couches minces.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous décrivons les différentes méthodes d'élaboration des massifs et des couches minces du silicium en général et poly-cristallin en particulier.
- ❖ Le quatrième chapitre concerne les techniques, méthodes et dispositifs de caractérisations structurales, électriques et optiques du silicium.
- ❖ Dans le cinquième chapitre, nous présentons une étude expérimentale sur la conduction dans des couches minces de silicium poly-cristallin, dopées et soumises à différents traitements thermiques.

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

# Chapitre I :

## Propriétés du silicium poly-cristallin

### Sommaire

---

I.1	Introduction.....	4
I.2	Structure cristalline.....	4
I.3	Classification des matériaux de silicium.....	5
I.4	Propriétés structurales du silicium poly-cristallin .....	6
I.4.1	Défauts dans le silicium poly-cristallin.....	6
I.4.1.1	Défauts intra-granulaires.....	6
I.4.1.2	Défauts inter-granulaires.....	7
I.4.2	Joints de grains.....	7
I.5	Influence des conditions de dépôt et de recuit sur la structure du Si-poly.....	8
I.6	Dopage des semi-conducteurs.....	9
I.6.1	Généralités.....	9
I.6.2	Techniques de dopage.....	11
I.6.2.1	Diffusion thermique.....	11
I.6.2.1.1	Phénomène de diffusion.....	11
I.6.2.1.2	Mécanismes de transport et de diffusion atomique.....	13
I.6.2.2	Implantation ionique.....	13
I.6.2.2.1	Implanteur ionique.....	14
I.6.2.2.2	Dose implantée.....	15
I.6.2.2.3	Profil de distribution des atomes implantés.....	15
I.6.2.2.4	Redistribution des dopants.....	16
I.6.2.2.5	Recuit rapide.....	16
I.7	Distribution des atomes de dopant dans le silicium poly-cristallin.....	16
I.8	Propriétés électriques du silicium poly-cristallin.....	18
I.8.1	Résistivité.....	18
I.8.2	Concentration des porteurs libres.....	19
I.8.3	Mobilité des porteurs libres .....	20
I.9	Modélisation de la conduction électrique dans des couches de Si-poly.....	20
I.9.1	Modèle de ségrégation des dopants.....	21
I.9.2	Modèle de piégeage des porteurs.....	21
I.10	Propriétés optiques.....	23
I.11	Conclusion.....	24
I.12	Références.....	25

---

## I.1. Introduction

Le silicium monocristallin comporte peu de défauts recombinaux 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 recombinautes.

Dans ce chapitre, nous donnerons une étude bibliographique sur le silicium en général et le silicium poly-cristallin en particulier

## I.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 I.1)

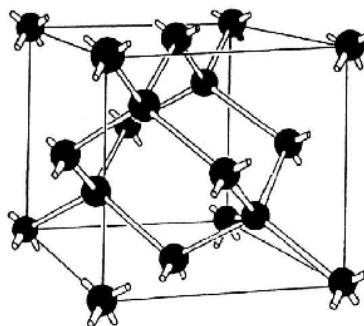


Figure I.1 : Structure cristalline du diamant [1].

Le minimum de la bande de conduction du silicium est situé dans la direction (001), au point d'abscisse  $(0 \ 0 \ k_0)$  avec  $k_0=0,85.K_x$ , où  $K_x$  représente l'abscisse du point X, limite de la première zone de Brillouin dans la direction  $\Delta$  (figure I.2). Le maximum de la bande de



valence se situant à  $k=0$ , et n'étant pas aligné avec le minimum de la bande de conduction, le silicium est un semi-conducteur à gap indirect.

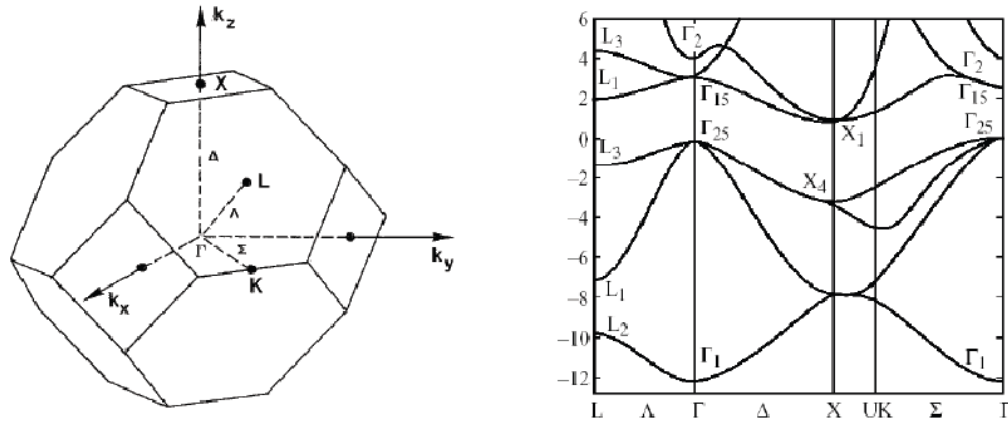


Figure I.2: Première zone de Brillouin et structure de bande d'énergie du silicium.

### I.3. Classification des matériaux de silicium

Le silicium est le matériau le plus utilisé dans le domaine photovoltaïque. Il se présente sous différentes formes, selon son mode d'élaboration : monocristallin, multicristallin, poly-cristallin ou amorphe (figure I.3). La différence entre ces matériaux repose essentiellement sur la taille des grains que contient le matériau. Le monocristallin s'applique à un matériau entièrement constitué d'un seul cristal. Le poly-cristallin contient plusieurs grains d'orientations diverses de l'ordre de 10 nm à 100 microns. Le microcristallin a une taille de grains variant de 2 à 100 nm (on l'appelle parfois silicium nanocristallin). Enfin le silicium amorphe est quant à lui complètement désordonné.

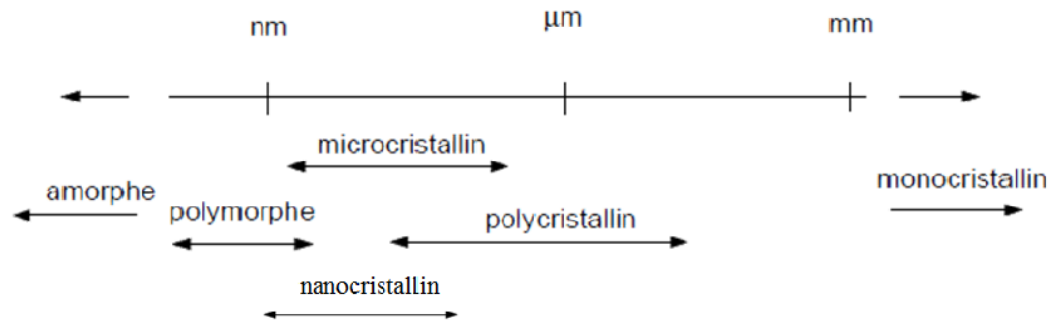


Figure I.3: Différentes formes des matériaux de silicium.

## I.4. Propriétés structurales du silicium poly-cristallin

Le cristal de silicium poly-cristallin, dont la structure peut être colonnaire ou granulaire (figure I.4), est constitué de grains de silicium monocristallin, d'orientations cristallines différentes, qui sont séparés par des joints de grains.

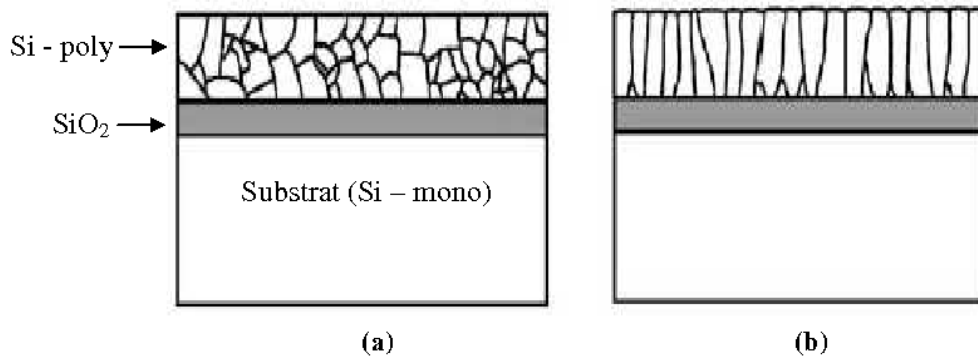


Figure I.4: Structure granulaire (a) et colonnaire (b) du poly-silicium [2].

Dans un film de silicium poly-cristallin, la taille moyenne des grains est un paramètre significatif, dont dépendent les propriétés physiques et électriques du film. Cette taille moyenne des grains est fonction des conditions de dépôt, du dopage et des traitements thermiques.

### I.4.1. Défauts dans le silicium poly-cristallin

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

#### I.4.1.1. Défauts intra-granulaires

Le plus important vient des impuretés, telles que le carbone ou l'oxygène, introduites essentiellement pendant la croissance du lingot. Leur influence sur les propriétés électroniques du silicium est cependant faible, bien qu'elles existent en concentration élevée. Elles peuvent toutefois devenir électriquement actives en s'associant avec d'autres défauts. Si ces impuretés sont des métaux de transition, des niveaux d'énergie profonds sont introduits dans la bande interdite du semi-conducteur, constituant des centres recombinants. Lors de l'élaboration et des différents traitements du matériau, les contraintes thermiques vont entraîner des dislocations dans le réseau cristallin. Elles peuvent également survenir par l'introduction d'impuretés avec un fort gradient de concentration, ou par précipitation de

certaines d'entre elles, résultant en une variation de volume. Elles sont énergétiquement favorables à leur occupation par des impuretés, et deviennent alors fortement recombinantes : on parle de dislocation décorée.

#### I.4.1.2. Défauts inter-granulaires

Ces défauts correspondent aux joints de grains et sont une source importante de recombinaisons dans le volume du matériau. Leur quantité dépend de la taille des grains, qui peut varier d'une méthode de production à l'autre, et qui est fonction de leur localisation au sein d'un même lingot : les grains périphériques sont en général plus petits que ceux situés au centre, car ils sont soumis à plus de contraintes thermiques. La géométrie des joints de grains est difficile à décrire, et leur comportement est compliqué par la ségrégation d'impuretés qui y est favorisée. On associe au joint de grains une vitesse de recombinaison de surface, qui permet d'estimer la probabilité de recombinaison des porteurs. Pour éviter d'importantes pertes, la taille des grains doit être d'au moins quelques millimètres, ce qui peut également favoriser l'extension des grains de la face avant vers la face arrière de la cellule, favorisant la diffusion des porteurs.

#### I.4.2. Joints de grains

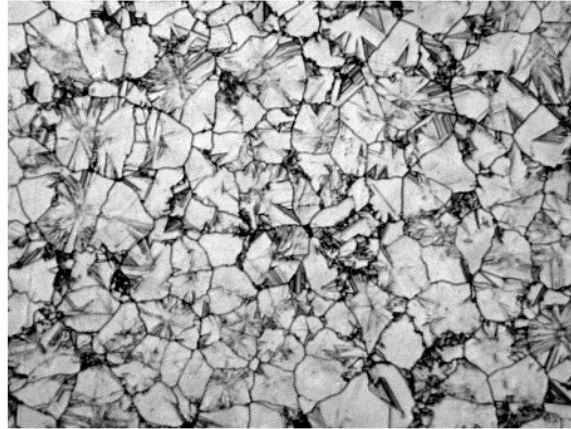
Les joints de grains sont constitués par les surfaces adjacentes de grains d'orientations cristallographiques différentes, et contiennent beaucoup de liaisons pendantes. Ils ont pour effet de réduire la durée de vie globale des porteurs. En outre, ces joints de grains bloquent le flux de porteurs, et sont une voie éventuelle d'un courant de fuite à travers la jonction.

Les grains et les joints de grains sont les sièges de deux types de défauts :

- Les dislocations qui induisent l'apparition de liaisons pendantes électriquement actives ;
- Les macles qui peuvent être électriquement actives ou non, selon qu'elles se terminent à l'intérieur du grain (apparition de dislocations) ou en surface.

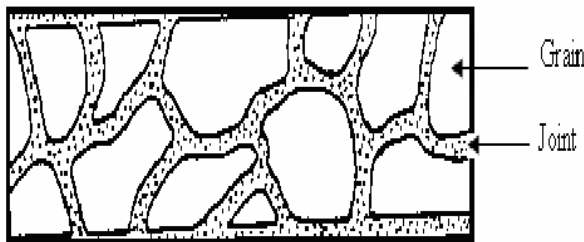
La structure des joints de grains peut être considérée comme intermédiaire entre celle d'un silicium monocristallin complètement ordonnée et celle d'un silicium amorphe hautement désordonnée. Les joints de grains ont des effets néfastes sur les performances et le bon fonctionnement des composants électroniques en silicium poly-cristallin, par comparaison avec ceux à base de silicium monocristallin.

La figure I.5 montre l'image de microscopie optique d'un film poly-cristallin obtenu par dépôt CVD.

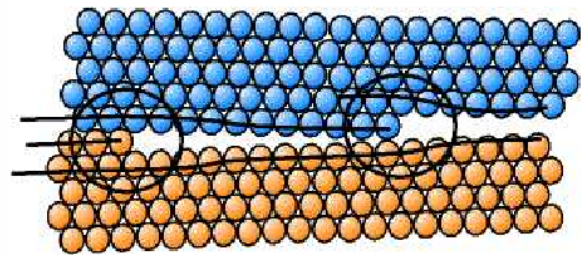


*Figure I.5 : Image de microscopie optique d'un film poly-cristallin obtenu par dépôt CVD.*

Le silicium poly-cristallin est constitué de petits cristaux (grains) de taille variable (du  $\mu\text{m}$  au  $\text{cm}$ ) juxtaposés. Les surfaces de raccordement sont appelées "joints de grains"; elles assurent la cohésion entre les cristaux d'orientations différentes (figure I.6). Ce n'est forcément pas une cause d'affaiblissement mécanique du matériau, car la rupture ne se produit pas le long des joints de grains; par contre, ce sont des régions plus sensibles à la corrosion chimique. Lorsque les désorientations entre grains sont faibles ( $< 20^\circ$ ), la structure des joints est simple : combinaison de plusieurs dislocations-coin espacées d'une distance  $D$  (figure I.7).



*Figure I.6 : Schématisation d'une structure de silicium poly-cristallin.*



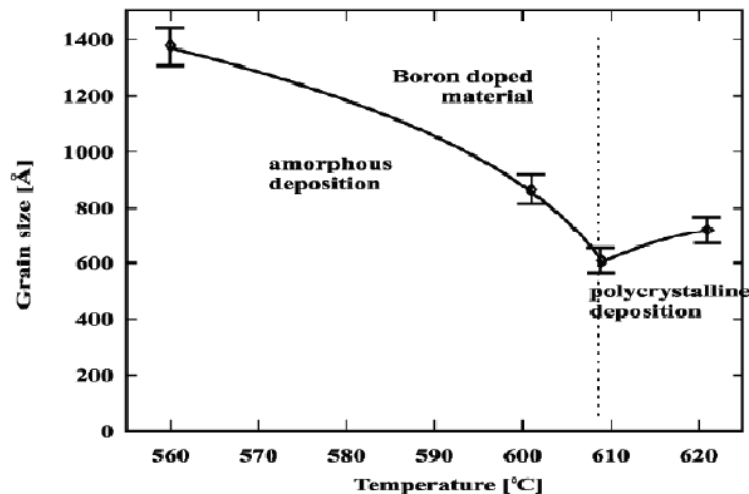
*Figure I.7 : Schématisation d'un joint de grains*

### **I.5. Influence des conditions de dépôt et de recuit sur la structure du Si-Poly**

Le régime de dépôt du matériau silicium poly-cristallin 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. Par contre, elle ne dépend pas du type de gaz utilisé. La figure I.8 montre la

variation de la taille des grains en fonction de la température de dépôt d'un cristal de silicium poly-cristallin, dopé bore et recuit à 1000 °C.

- Si la température de dépôt est inférieure à  $T_t$  (température de transition), le silicium est déposé amorphe ou mixte (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 I.8:** Variation de la taille des grains en fonction de la température de dépôt [3].

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.

## I.6. Dopage des semi-conducteurs

### I.6.1 Généralités

Dans un semi-conducteur intrinsèque, les électrons de la bande de conduction proviennent uniquement de la bande de valence et laissent derrière eux des états vacants, appelés trous. Les niveaux du bas de la bande de conduction sont donc peuplés par des électrons, alors que les niveaux du haut de la bande de valence sont peuplés par des trous (figure I.9).

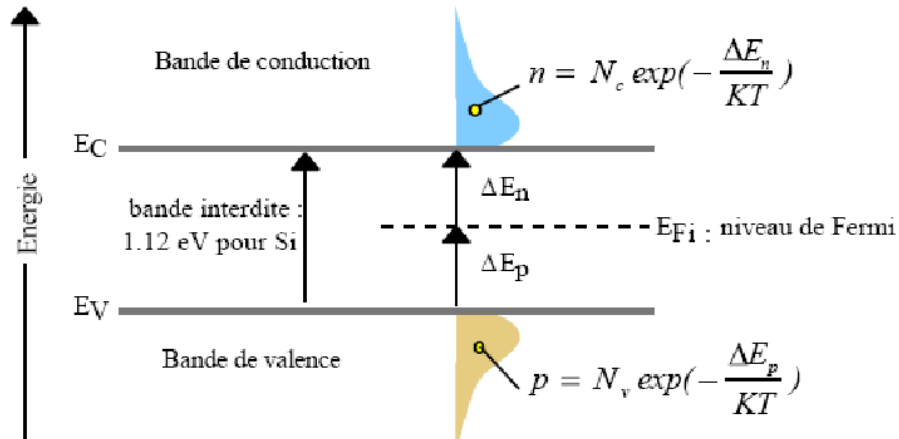


Figure I.9 : Population des porteurs dans un semi-conducteur intrinsèque.

Lorsqu'on dope un semi-conducteur avec des atomes de dopant convenablement choisis, on modifie de façon remarquable les propriétés de conductivité. Si les atomes du dopant sont pentavalents, les niveaux du bas de la bande de conduction sont de plus en plus remplis par des électrons qui proviennent des atomes de dopant (figure I.10). Par contre, si les atomes de dopant sont trivalents, les niveaux du haut de la bande de valence sont de plus en plus remplis par des trous qui proviennent des atomes de dopant (figure I.11).

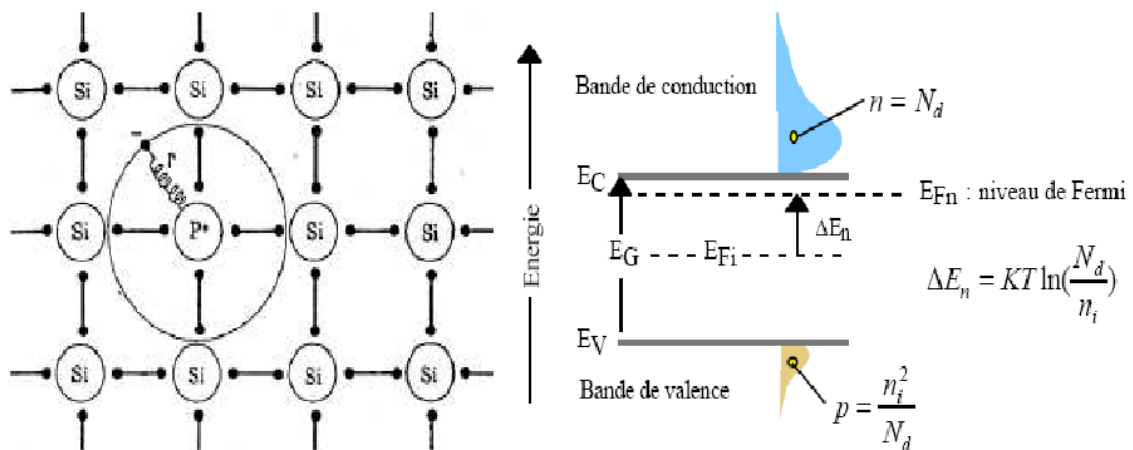


Figure I.10 : Libération des électrons par des atomes de phosphore.

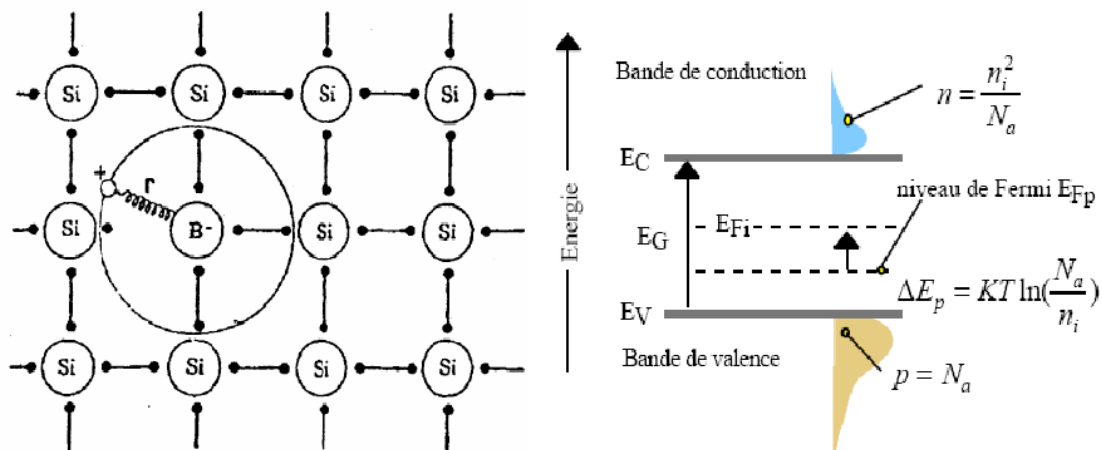


Figure I.11 : Libération des trous par des atomes de bore.

## I. 6.2. Techniques de dopage

Le dopage consiste à introduire des impuretés qui se substituent à des atomes de silicium dans le réseau cristallin, de façon à le rendre de type N ou P. Deux principales méthodes sont généralement utilisées pour réaliser ce dopage : la diffusion thermique et l'implantation ionique.

### I.6.2.1. Diffusion thermique

#### I.6.2.1.1. Phénomène de diffusion

Le phénomène de diffusion est un phénomène très général dans la nature, qui correspond à la tendance à l'étalement d'espèces, particules, atomes ou molécules grâce à une excitation énergétique apportée par la chaleur [4]. Suivant le milieu dans lequel se déplacent ces espèces, l'étalement sera plus ou moins grand.

À température ambiante, le phénomène de diffusion sera très important dans un milieu gazeux, plus faible dans un milieu liquide et pratiquement nul dans un milieu solide. Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal, il faudra chauffer le matériau à des températures voisines de 1000 °C.

Dans la suite, nous nous intéresserons essentiellement aux mécanismes de diffusion dans le milieu solide, sachant qu'il est possible d'utiliser aussi des mécanismes en milieu gazeux voire liquide au niveau des mises en œuvre technologiques de procédés particuliers.

Pour mieux comprendre l'aspect macroscopique du phénomène de diffusion, il faut avoir une idée des phénomènes et mécanismes mis en jeu à l'échelle atomique.

Le processus de diffusion thermique est la combinaison de deux étapes :

- La première est le pré-dépôt, où le dopant est fourni sous forme gazeuse en quantité contrôlée et suffisante pour que la concentration en surface atteigne la solubilité limite du dopant dans le silicium. La répartition des impuretés au voisinage de la surface obéit alors à la loi de diffusion à concentration superficielle constante qui est définie par :

$$C(x,t) = C_s \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1}}\right) \quad (\text{I.1})$$

Où,

$\operatorname{erfc}$  : est la fonction erreur complémentaire,

$D_1$  : le coefficient de diffusion qui suit la loi d'Arrhenius en fonction de la température,

$C_s$  : la solubilité limite de l'impureté à la température de diffusion donnée pour le silicium,

$t_1$  : le temps de pré-dépôt.

- La seconde étape est la redistribution ; les plaquettes soustraites à toute source de dopant, subissent un long traitement thermique destiné à faire pénétrer plus profondément les impuretés introduites au cours de la première étape. La nouvelle distribution des impuretés obéit à la loi de diffusion à source d'impuretés limitée qui est une gaussienne :

$$C(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_2 t_2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t_2}\right) \quad (\text{I.2})$$

Où,

$Q$  : est la densité initiale de charges par unité de surface, soit la quantité totale d'impuretés en  $\text{cm}^{-2}$  dans la couche de pré-dépôt supposée de taille très mince.

Les dopants qui peuvent être utilisés sont les suivants :

- Pour avoir un semi-conducteur de type N, on doit doper avec un élément pentavalent (phosphore, arsenic, antimoine ou lithium).
- Pour avoir un semi-conducteur de type P, on doit doper avec un élément trivalent (bore, aluminium, gallium ou indium).

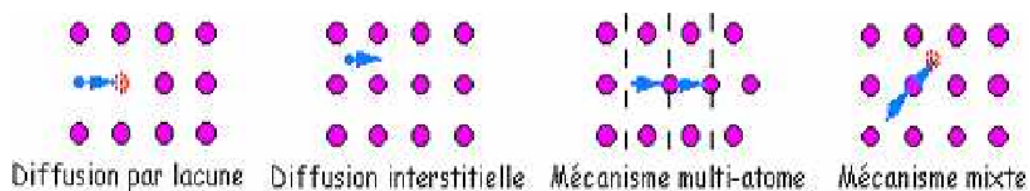


### I.6.2.1.2. Mécanismes de transport et de diffusion atomique

La diffusion est la migration d'une espèce sous l'effet de l'agitation thermique. La migration peut aussi avoir lieu sous l'effet d'une force électrostatique dans le cas d'espèces chargées. Les contributions des différents mécanismes se superposent et se combinent pour permettre la migration de l'espèce.

Les mécanismes de diffusion dans un cristal dépendent de la nature du cristal et de l'espèce diffusante. On signale que les atomes constituant le cristal peuvent eux-mêmes diffuser, on parlera alors de mécanisme d'autodiffusion. Cette autodiffusion est importante puisqu'elle permet notamment de créer des lacunes dans le réseau cristallin. D'une manière générale, la diffusion à l'échelle atomique (figure I.12) peut avoir lieu via l'un des quatre mécanismes cités ci-dessous :

1. **Mécanisme lacunaire** : correspondant à l'occupation d'une lacune laissée vacante par un atome du réseau cristallin.
2. **Mécanisme interstitiel** : correspondant au déplacement des atomes entre les sites interstitiels du réseau cristallin. Ce mécanisme est prépondérant pour les petits atomes.
3. **Mécanisme interstitiel combiné (ou multi-atome)** : correspondant au déplacement d'un atome (initialement positionné en site interstitiel) en site substitutionnel en envoyant l'atome d'origine en site interstitiel.
4. **Mécanisme mixte (ou de groupe)** : mettant en jeu plusieurs atomes. Ce mécanisme est prépondérant pour les gros atomes.



*Figure I.12 : Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique [5].*

### I.6.2.2. 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 [6]. 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.

#### I.6.2.2.1. Implanter ionique

Le principe de fonctionnement d'un implanter ionique est schématisé sur la figure I.13. Les ions sont créés 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 ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ , 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 xy avant son arrivé à la cible.

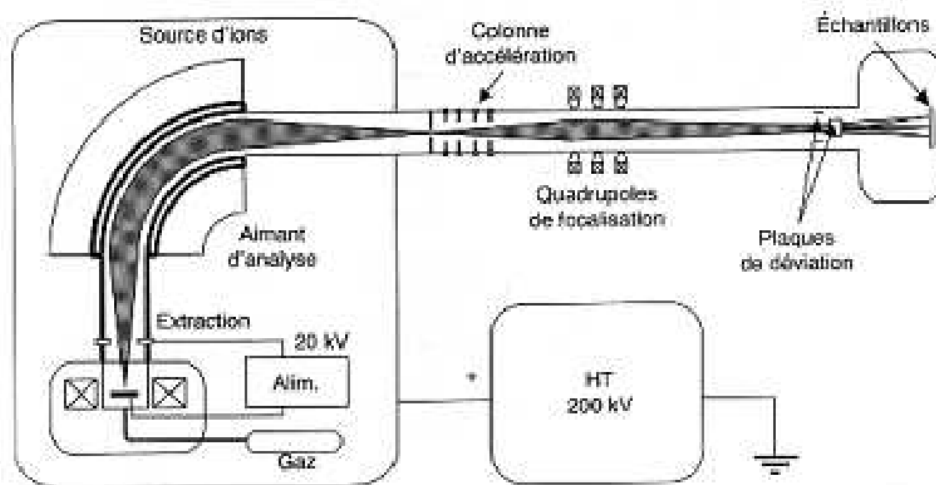


Figure I.13 : Schéma d'un implanter ionique avec séparateur de masse [4].

### I.6.2.2.2. Dose implantée

La dose implantée se mesure en nombre d'atomes par unité de surface. Cette mesure est possible, car le flux d'ions atteignant la surface de l'échantillon correspond à un courant. L'intégration du courant pour une surface bien définie, sur la durée de l'implantation, permet de mesurer la dose.

### I.6.2.2.3. Profil de distribution des atomes implantés

Les ions accélérés par l'implanteur vont pénétrer dans le matériau jusqu'à 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 à l'intérieur du substrat, à une profondeur égale à la pénétration moyenne des ions, notée  $R_p$  (figure I.14). La largeur de cette distribution des impuretés est décrite par un écart moyen  $\Delta R_p$ . Le profil d'implantation peut donc être décrit par la relation :

$$C(x, t) = C_p \cdot \exp \left[ -\frac{(x - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2} \right] \quad (I.3)$$

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  $N$ :

$$C_p = \left[ \frac{N}{\sqrt{\pi} \sqrt{2} \Delta R_p} \right] \quad (I.4)$$

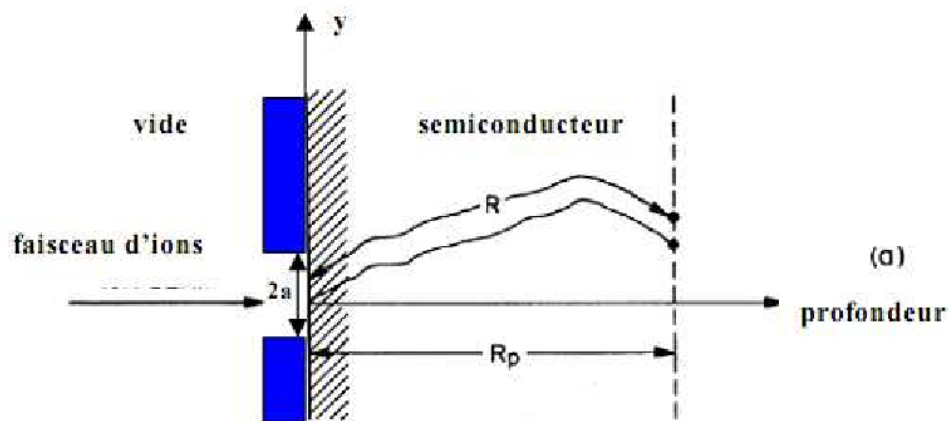


Figure I.14 : Profil de distribution des ions implantés dans un semi-conducteur [7].

#### I.6.2.2.4. Redistribution des dopants

Après toute étape d'implantation, il est bon d'opérer un recuit thermique qui va restaurer la structure cristalline du silicium et permettre aux impuretés implantées de s'introduire en positions substitutionnelles, et donc, de devenir électriquement actives. Cette étape de diffusion thermique (800 à 1000 °C) des dopants conduit à un étalement du profil gaussien obtenu par implantation. La quantité totale d'atomes d'impureté reste constante et la nouvelle distribution est alors elle aussi gaussienne.

La position du pic de concentration  $R_p$ , reste inchangée, mais pas l'étalement de la distribution ainsi que la valeur du pic de concentration.

#### I.6.2.2.5. Recuit rapide

Ce type de traitement thermique est souvent désigné par RTA (Rapid Thermal Annealing) ou RTP (Rapid Thermal Processing). Dans le cas du silicium, l'énergie d'activation nécessaire à la réorganisation cristalline vaut 5 eV, tandis que celle liée à la diffusion des dopants est comprise entre 3 et 4 eV [8]. A cause de ces différences, lorsque la température est élevée, la recristallisation devient plus rapide que la diffusion. Si la durée est courte, il est possible d'obtenir un bon réarrangement atomique sans que le profil de dopants ne s'élargisse. Le RTP est généralement utilisé pour la fabrication des jonctions ultra fines. Les spécifications actuelles pour les transistors CMOS ont pour but d'aboutir à des jonctions de l'ordre de 65 nm ou en deçà. Pour cette raison, on a recours à des températures plus élevées (1000 – 1200 °C) et des durées de recuit beaucoup plus courtes (une centaine de secondes).

### I.7. Distribution des atomes de dopant dans le silicium poly-cristallin

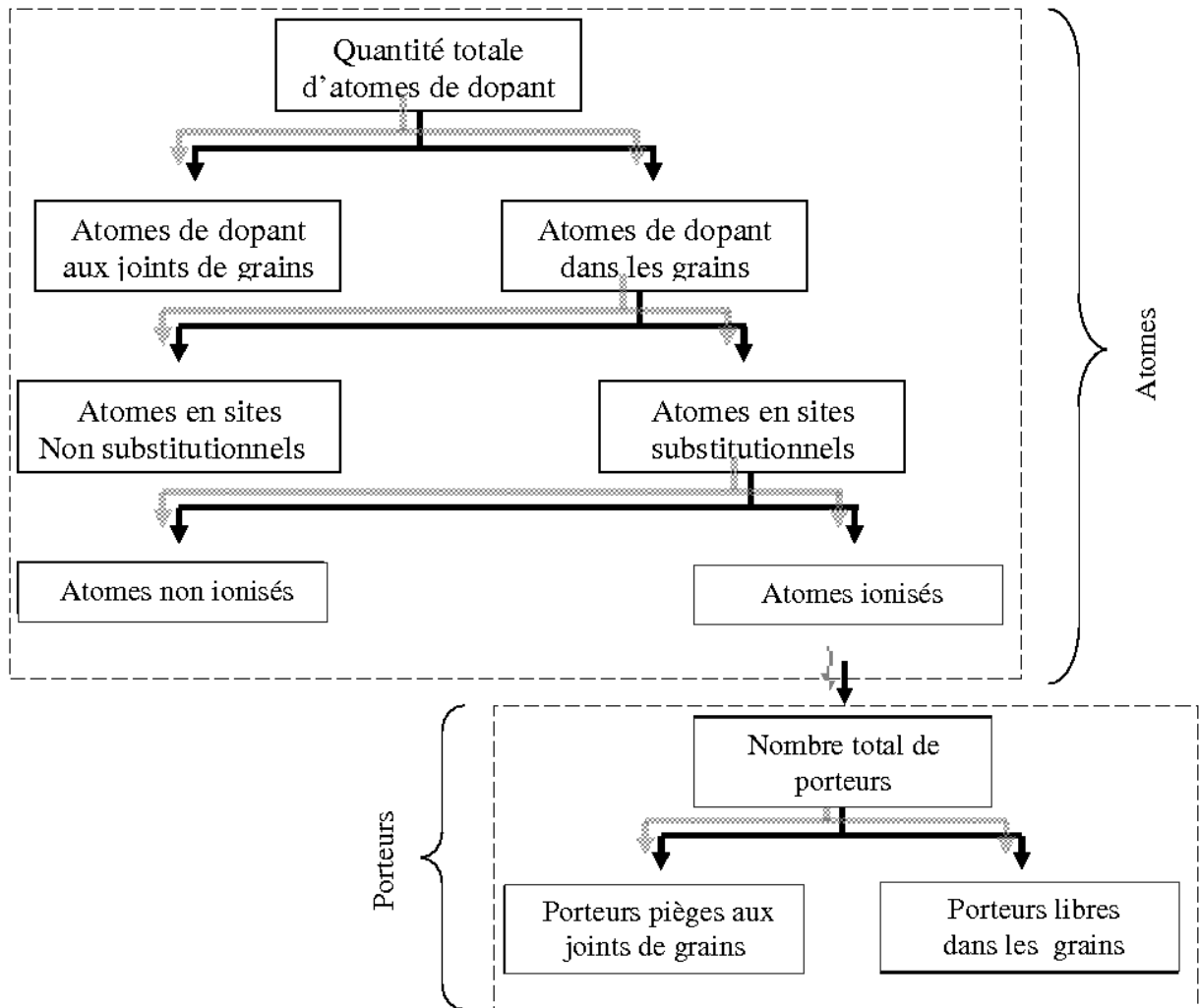
Le dopage est un paramètre important, dont dépendent les propriétés physiques (taille des grains) et les propriétés électriques (résistivité, concentration des porteurs libres et mobilité des porteurs) du matériau silicium poly-cristallin.

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

- durant le dépôt de la couche ;
- par diffusion thermique ;
- par implantation ionique.

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 I.15, une partie du dopant est retenue aux joints de gains, où elle est immobilisée et électriquement inactive. L'autre partie est supposée distribuée à l'intérieur des grains qui sont considérés comme de petits monocristaux.



**Figure I.15 :** Distribution des atomes de dopant et des porteurs dans une couche de silicium poly-cristallin [9].

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 à 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.

## I.8. Propriétés électriques du silicium poly-cristallin

### I.8.1. Résistivité

La variation de la résistivité du silicium poly-cristallin dépend fortement du dopage. Volklein et Baltes [10] ont étudié l'évolution des paramètres physiques du silicium poly-cristallin en fonction du dopage. Ils ont montré que la résistivité varie beaucoup plus en fonction de la température pour de faibles dopages que pour de forts dopages (figure I.16).

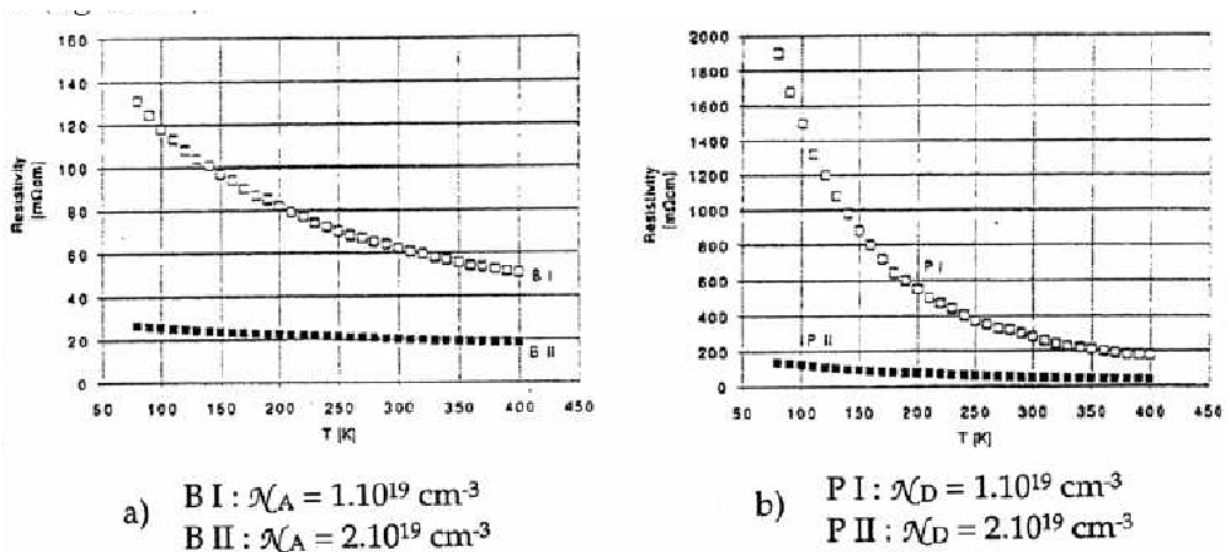
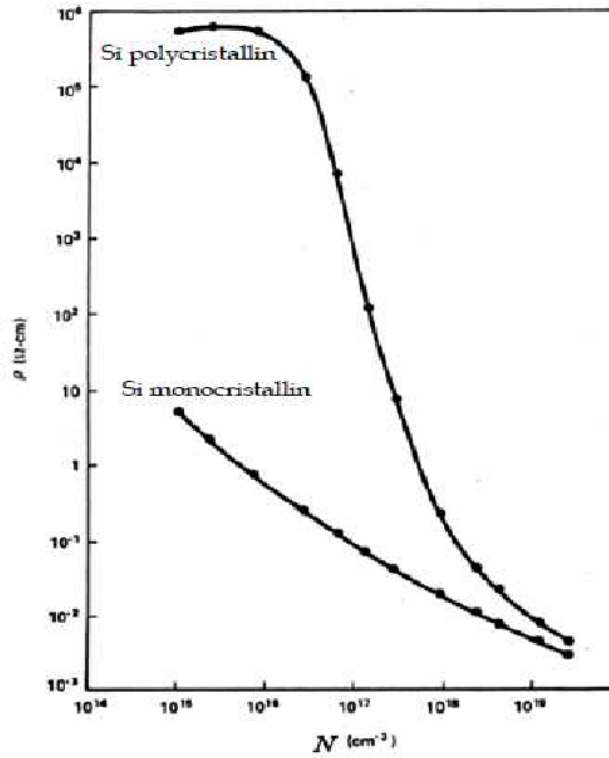


Figure I.16: Résistivité du silicium poly-cristallin dopé : a) bore, b) phosphore [10].

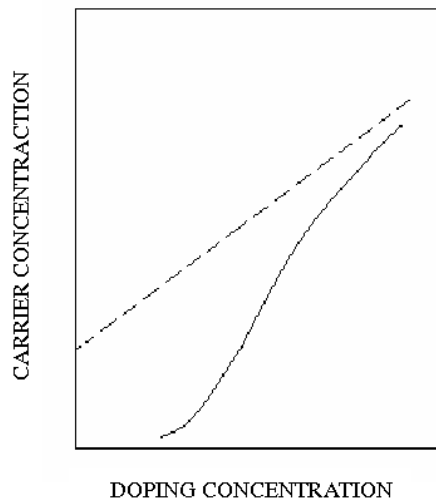
La résistivité d'un film de silicium poly-cristallin légèrement dopé est plus élevée, de plusieurs ordres de grandeur, que celle d'une couche de silicium monocristallin similairement dopée (figure I.17). Aux faibles niveaux de dopage, la résistivité varie légèrement ; cependant, l'augmentation de la concentration de dopant (concentrations intermédiaires) conduit à une décroissance brusque de la résistivité pour des concentrations élevées de dopant. La résistivité tend vers celle du silicium monocristallin mais elle reste légèrement supérieure.



**Figure I.17 :** Résistivité du silicium poly-cristallin et monocristallin en fonction du dopage [11].

**I.8.2. Concentration des porteurs libres**

La concentration des porteurs libres dans un film de silicium poly-cristallin est toujours plus faible que la concentration de dopant (figure I.18).

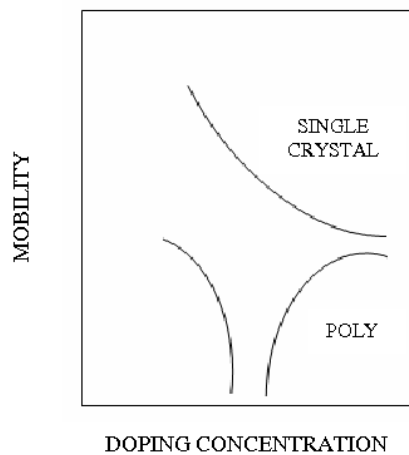


**Figure I.18 :** Concentration des porteurs libres en fonction de la concentration de dopant [12].

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 croît 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.

### I.8.3. Mobilité des porteurs libres

La variation de la mobilité des porteurs libres en fonction de la concentration de dopant est tout à fait remarquable (figure I.19).



*Figure I.19 : Mobilité des porteurs libres en fonction de la concentration de dopant [12].*

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.

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.

## I.9. 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.



### I.9.1. Modèle de ségrégation des dopants

Ce modèle a été proposé par Cowher et Sedgwick [13], pour expliquer la variation de la résistivité en fonction de la concentration de dopant : l'hypothèse de départ est 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 supposés 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 à 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.

### I.9.2. Modèle de piégeage des porteurs

Ce modèle a été proposé pour la première fois par Kamins [14], pour expliquer les propriétés électriques des couches de silicium poly-cristallin. Cependant, Seto [15] a été le premier à développer ce modèle de façon quantitative, et à démontrer sa validité.

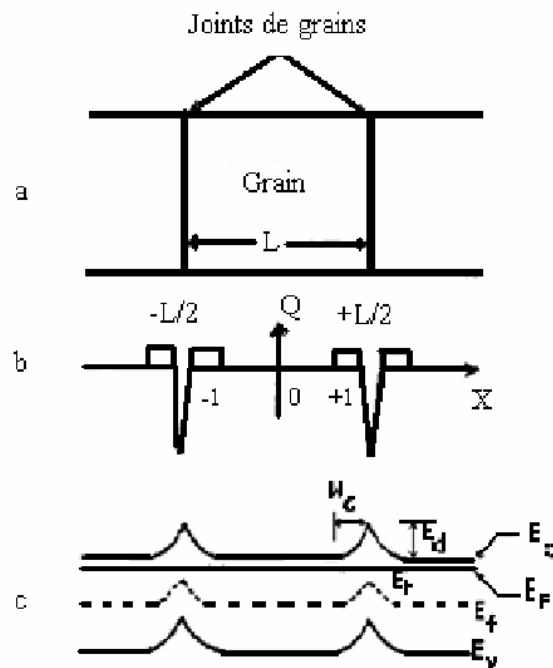
Ce modèle suppose que les joints de grains contiennent un grand nombre d'états pièges initialement neutres, et que les atomes de dopant sont uniformément distribués à l'intérieur des films de silicium poly-cristallin. En capturant des porteurs, les états pièges deviennent chargés électriquement, et créent 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 est plus faible que celle des états pièges, presque tous les porteurs sont piégés ; en conséquence, la concentration des porteurs libres est très faible et la résistivité très élevée. Cependant, quand on augmente la concentration de dopant, les états pièges seaturent 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 diminue, la hauteur des barrières de potentiel décroît 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 [15] 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 montrées par les figures I.17, I.18 et I.19.

Le modèle de Seto illustré par la figure I.20 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 piéges  $Q_t$ , 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 I.20** : 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.

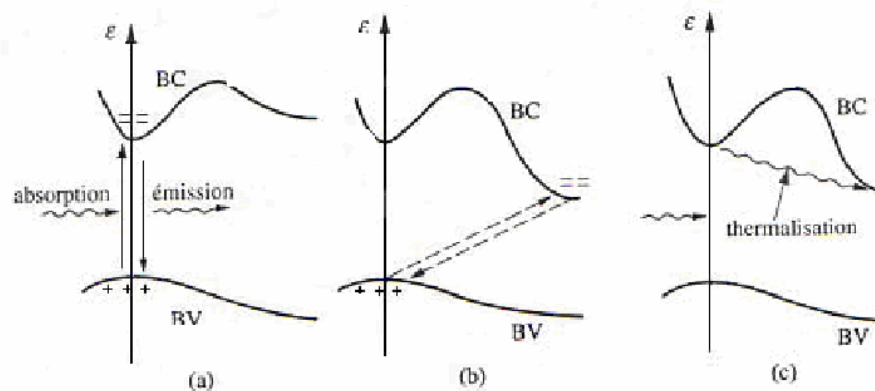
Le modèle de piégeage des porteurs est généralement plus utilisé pour l'explication des propriétés de conduction électriques dans des couches de silicium poly-cristallin. Cependant, il ne peut pas expliquer les propriétés électriques dans le poly-silicium en fonction des traitements thermiques et des différentes espèces dopantes ; car, il ne tient pas compte de la ségrégation des atomes de dopant aux joints de grains.

Après étude des deux modèles de conduction, on peut en déduire 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 des couches de silicium poly-cristallin.

## I.10. 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  $K$  n'est pratiquement pas modifié car  $K_{ph} \ll K$ . La transition verticale est illustrée sur la figure I.21 ; elle peut s'effectuer par l'absorption d'un photon, ou par l'émission de photons au cours de la transition bande conduction  $\rightarrow$  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 [16].



**Figure I.21 :** 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 [17].

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.

### **I.11. Conclusion**

Ce chapitre nous a permis de présenter le silicium poly-cristallin et ses principales caractéristiques. Nous avons étudié ses propriétés structurales, électriques et optiques; par la suite, nous avons passé en revue les deux principales méthodes de dopage : l'implantation et la diffusion. Après chaque dopage par implantation ionique, un recuit thermique est nécessaire, pour permettre la restauration de la structure cristalline du silicium et permettre aux impuretés implantées de s'introduire en positions substitutionnelles, et donc, de devenir électriquement actives. La modélisation de la conduction électrique dans des couches de silicium poly-cristallin a aussi été abordée ; 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.

## I.12. Références

- [1] A. Goetzberger , J. Knobloch , B. Voss, " *Crystalline Silicon Solar Cells* ", Wiley, England, (1998).
- [2] 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, Toulouse, (2005).
- [3] P. J. French, " *Poly-silicon: a versatile material for micro-systems*", Sensors and Actuators **99**, 3, (2002).
- [4] B. E. Deal, A. S. Grove, " *General relationship for the thermal oxidation of silicon* ", J. Appl. Physics, **36**, (1965).
- [5] B. E. Deal, A. S. Grove, " *General relation for the oxidation of silicon* ". J. Appl. Phys., **36**, (1965).
- [6] Y. ZHAO, " *Glass waveguide fabrication by ion implantation for optical communication applications* ", Thèse de Maître Es Science, Université de Laval, Québec, (2000).
- [7] M. Szachowicz, " *Réalisation et étude spectroscopiques de guides d'ondes monocristallins* ", Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2004).
- [8] F. H. Eisen., H. C. Chadon, " *First international conference on Ion implantation* ", New York, Gordon and Breach, **464**, (1971).
- [9] B. Hadjoudja, " *Etude expérimental et modélisation de la conduction électrique dans des couches de silicium poly-cristallin déposées par LPCVD, dopées bore ou arsenic par implantation ionique et soumises a différents traitements thermiques*", Thèse de doctorat, Université de Rennes I, (1985).
- [10] F. Volklein, H. Baltes, " *Thermoelectric properties of polysilicon films doped with phosphorous and boron* ", Sensors & Mat, **3**, 325, (1992).
- [11] T. Kamins, " *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuit Applications* ", Kluwer Academic Publishers, (1991).
- [12] M. M. Mandurah, " *The physical and electrical properties polycrystallin silicon* ", Thèse PHD, Stanford University, California, (1981).
- [13] M. E. Cowher, T. O. Sedgwick," *Chemical vapor deposited polycrystalline silicon*", J. Electrochem . Soc, **119**, 1565, (1972).

- [14] T. I. Kamins, "*Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon*", J. Appl. Phys, **42**, 4357, (1971).
- [15] J. Y. W. Seto, "*The electrical properties of polycrystalline silicon*", J. Appl. Phys, **46**, 5247, (1975).
- [16] M. Gerl, J. P. Issi, "*Physique des matériaux*", Presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1997).
- [17] H. Mathieu, "*physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*", Masson, Paris, (1987).

## ***Chapitre II :***

# ***Cellules photovoltaïques en silicium***

### Sommaire

---

II.1	Introduction.....	28
II.2	L'effet photovoltaïque .....	28
II.2.1	Historique .....	28
II.2.2	Principe de fonctionnement.....	29
II.3	Jonction PN.....	30
II.3.1	Jonction PN à l'équilibre thermodynamique.....	30
II.3.2	Jonction polarisée en direct.....	31
II.3.3	Jonction polarisée en inverse.....	32
II.3.4	Structure d'une cellule photovoltaïque.....	33
II.3.5	Caractéristiques électriques.....	35
II.3.6	Schéma électrique équivalent.....	37
II.3.7	Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque.....	38
II.3.8	Rendement d'une cellule photovoltaïque.....	40
II.4	Fabrication de cellules photovoltaïques.....	40
II.4.1	Notions préliminaires.....	40
II.4.2	Architecture de la cellule photovoltaïque.....	41
II.4.3	Processus de fabrication.....	43
II.5	Utilisation du silicium dans le domaine photovoltaïque.....	44
II.5.1	Silicium monocristallin.....	44
II.5.2	Silicium poly-cristallin.....	45
II.5.3	Cellules en couches minces.....	45
II.5.4	Cellules en silicium amorphe.....	45
II.6	Conclusion.....	46
II.7	Références.....	47

---

## II.1. Introduction

Une cellule solaire photovoltaïque 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, qui se situe principalement entre 1eV et 5eV. De tous les semi-conducteurs qui possèdent un tel gap (Ge, Si, GaAs, InP, ...), le silicium est le plus prometteur, car il est non-toxique et très abondant sur la terre. De plus, ce matériau étant déjà à la base de toute la technologie de l'électronique, son utilisation est relativement mieux maîtrisée.

Les premiers prototypes de cellules solaires développés en laboratoire utilisaient du silicium monocristallin, c'est-à-dire du cristal de silicium pur. En laboratoire, une simple jonction PN de silicium monocristallin suffit pour atteindre des rendements de plus de 20%. Depuis, beaucoup de types de silicium différents, moins coûteux à la fabrication, ont été étudiés afin d'aborder le point crucial des coûts de production. Ainsi, on produit actuellement beaucoup de panneaux solaires en silicium poly-cristallin.

## II.2. L'effet photovoltaïque

### II.2.1. Historique

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel, qui a démontré qu'il s'agissait d'une conversion directe de la lumière en énergie électrique. A cette époque, les appareils électriques n'existaient pas encore, donc il n'y avait pas d'utilisation pratique de cette découverte.

En 1905, Albert Einstein a écrit que la lumière pouvait entrer à l'intérieur des atomes, et que la collision entre les photons et les atomes pouvait faire sortir des électrons de leurs orbites et permettre la création d'un courant électrique.

Il a fallu attendre le XXème siècle pour voir se développer aux États-Unis une série de travaux et de réalisations se rapportant à l'énergie solaire. Les laboratoires de Bell Telephone (États-Unis) vont en 1954 mettre au point la première cellule photovoltaïque de rendement acceptable (environ 6%) [1]. Ce rendement a été par la suite augmenté grâce à la découverte de la photosensibilité du silicium, qui pouvait être augmentée en ajoutant des impuretés. Ceci a permis d'atteindre des rendements proches de 15% au début des années 1960. Lors de la



course vers l'espace, les photopiles ont fait des progrès intéressants. En effet, les photopiles sont une solution idéale pour combler les besoins en électricité des satellites.

En 1973, suite au choc pétrolier, l'énergie solaire subit un essor considérable. Au début des années 90, la prise de conscience des limites de l'électrification rurale conventionnelle (le réseau câblé), oblige les marchés du photovoltaïque à s'ouvrir afin d'atteindre les campagnes de façon plus rentable.

### II.2.2. Principe de fonctionnement

L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique utilisable de type continu.

A chaque photon, on associe une énergie  $E_{ph} = h\nu$ , où  $\nu$  est la fréquence associée à la longueur d'onde du photon ( $\lambda = c / \nu$ , avec  $c$  la célérité de la lumière dans le vide).

Pour passer de l'énergie du photon  $E_{ph}$  à la longueur d'onde, on utilise la relation suivante :

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

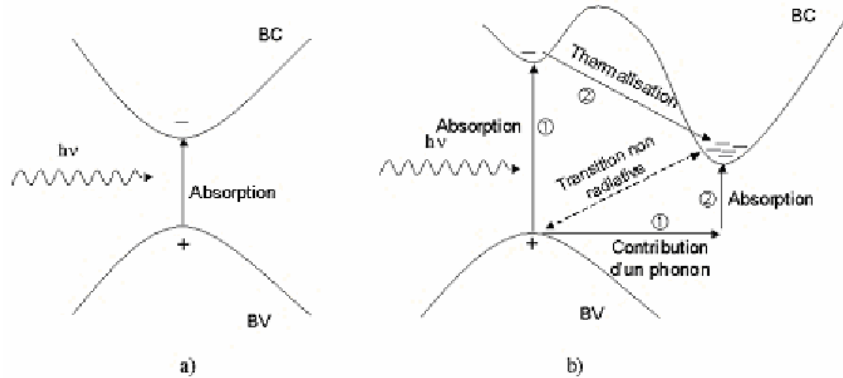
Où  $\lambda$  est en  $\mu m$ .

La cellule solaire n'est sensible que dans un domaine de longueur d'onde particulier, et seul un matériau semi-conducteur dispose de la structure de bande nécessaire à la génération, à partir du rayonnement solaire, de paires électron-trou utilisables.

Dans un semi-conducteur, la structure des bandes de conduction et de valence définissent un gap plus faible que dans le cas des isolants : de 0,3 à 3 eV. Si le minimum de la bande de conduction coïncide avec le maximum de celle de valence, le gap est dit direct, les transitions sont donc directes et radiatives.

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

pour absorber un photon (figure II.1). Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1,12 eV à 300 °K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm), mais celle du premier gap direct vaut 3,4 eV (soit 365 nm).



**Figure II.1 :** Transition inter bande d'électrons dans un semi-conducteur [2].  
 a) Gap direct.  
 b) Gap indirect.

## II.3. Jonction PN

### II.3.1. Jonction PN à l'équilibre thermodynamique

Elle résulte de la juxtaposition dans un même matériau semi-conducteur de deux zones :

- l'une de type P (majoritaire en trous  $p_p = N_a$  , minoritaire en électrons  $n_p = \frac{n_i^2}{N_a}$  ) ;
- et l'autre de type N (majoritaire en électrons  $n_N = N_d$  , minoritaire en trous  $p_N = \frac{n_i^2}{N_d}$  ).

Dès la juxtaposition, des courants de diffusion de trous et d'électrons se développent autour de la jonction, et créent au voisinage immédiat de celle-ci une barrière de potentiel, qui s'oppose aux courants de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone. Lorsque l'équilibre est atteint, le champ électrique créé par la barrière de potentiel est suffisant pour équilibrer les courants de diffusion des porteurs majoritaires et des porteurs minoritaires, d'où un courant global de diffusion nul. Les niveaux d'énergie au voisinage de la jonction sont alors donnés par la figure II.2

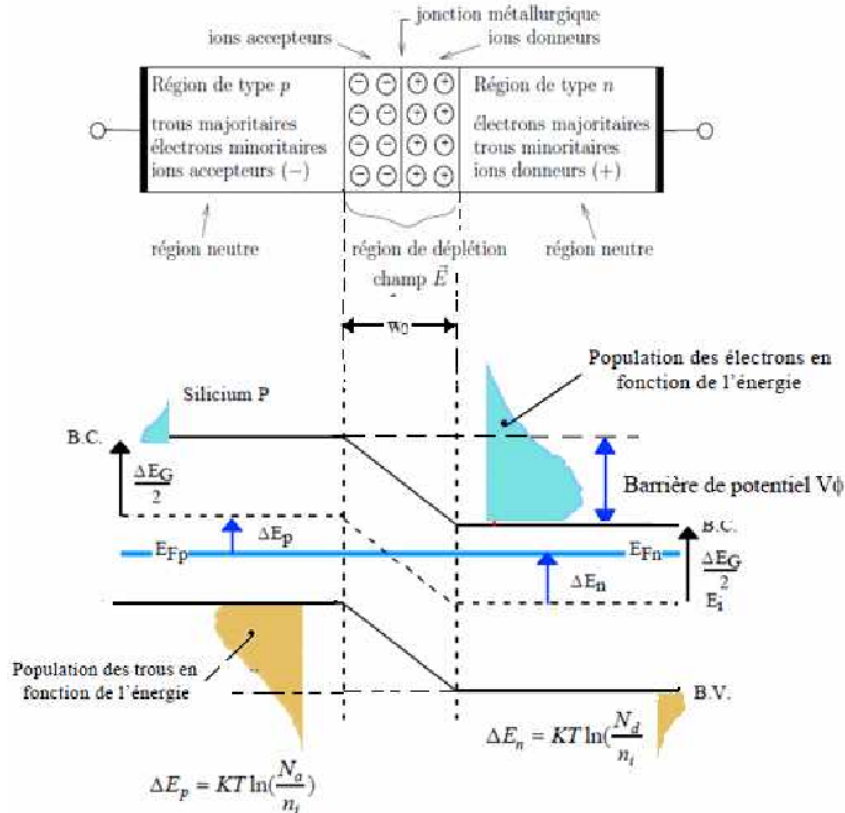


Figure II.2 : Jonction PN à l'équilibre thermodynamique.

On sait que la variation d'énergie potentielle  $\Delta E$  d'un électron soumis à une différence de potentiel  $\Delta V$  est telle que :  $\Delta E = - q \Delta V$ . Dans ces conditions, à la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les bandes, on fait correspondre une différence de potentiel interne appelée hauteur de barrière de potentiel  $\Delta V_\phi$  telle que :

$$V_\phi = \frac{KT}{q} \cdot \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (II.2)$$

### II.3.2. Jonction polarisée en direct

Le fait de polariser la jonction sous une tension  $V_{direct}$  réduit la hauteur de barrière qui devient :  $V_\phi - V_{direct}$ , entraînant une diminution de l'épaisseur de la zone de charges d'espace (Z.C.E).

De nombreux électrons de la région N et de trous de la région P peuvent alors franchir cette barrière de potentiel, pour passer dans la zone opposée où ils se recombinent (figure II.3). Cette recombinaison consomme près de la Z.C.E, des trous dans la région P et des électrons dans la région N. Pour rétablir l'équilibre, les trous de la région neutre P se mettent

en mouvement vers la zone où se produit la recombinaison (déficit en trous). Les électrons de la région neutre N sont soumis à un phénomène analogue. C'est ce phénomène de recombinaison locale qui explique la circulation du courant direct  $I_A$  dans la jonction. Ce courant s'écrit:

$$I_0 \exp\left(-\frac{V_\phi - V_{direct}}{U_T}\right) \quad (II.3)$$

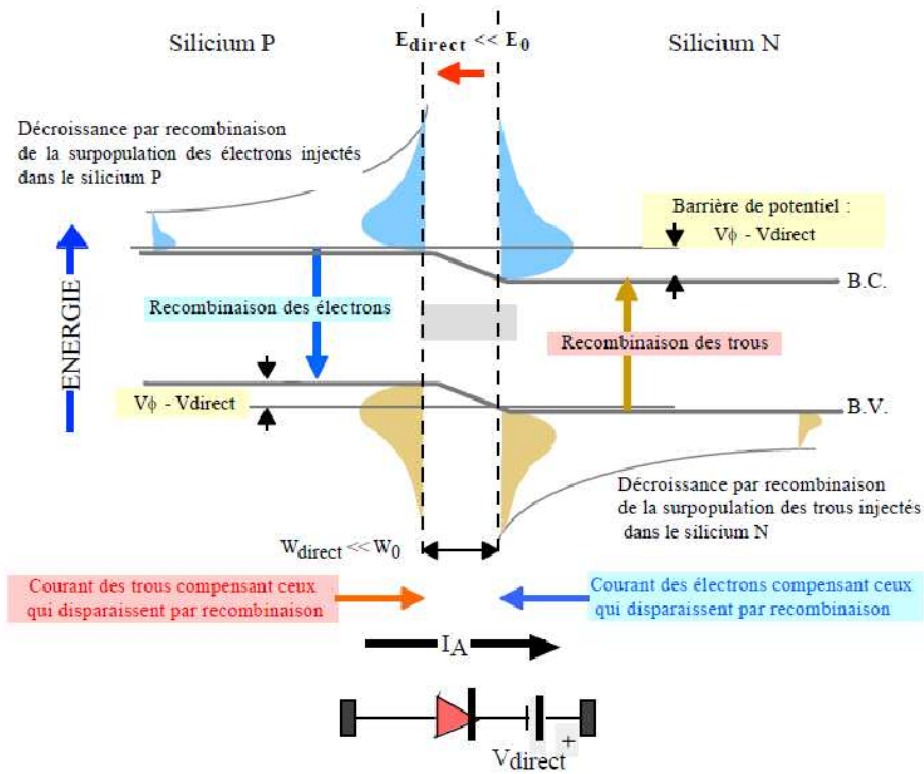


Figure II.3: Jonction PN polarisée dans le sens passant.

### II.3.3. Jonction polarisée en inverse

Lorsque la jonction est polarisée en inverse, la hauteur de barrière entre les régions P et N devient renforcée par la tension extérieure appliquée  $V_{inv}$ , et devient  $V_\phi + V_{inv}$  (figure II.4).

Le champ électrique dans la Z.C.E. augmente ainsi que son étendue. Les porteurs majoritaires des régions N et P n'ont pas l'énergie nécessaire pour sauter cette barrière de potentiel.

La jonction est alors traversée par le très faible courant de saturation  $I_S$ . Ce courant issu du phénomène d'ionisation thermique du silicium, dépend uniquement de la température.

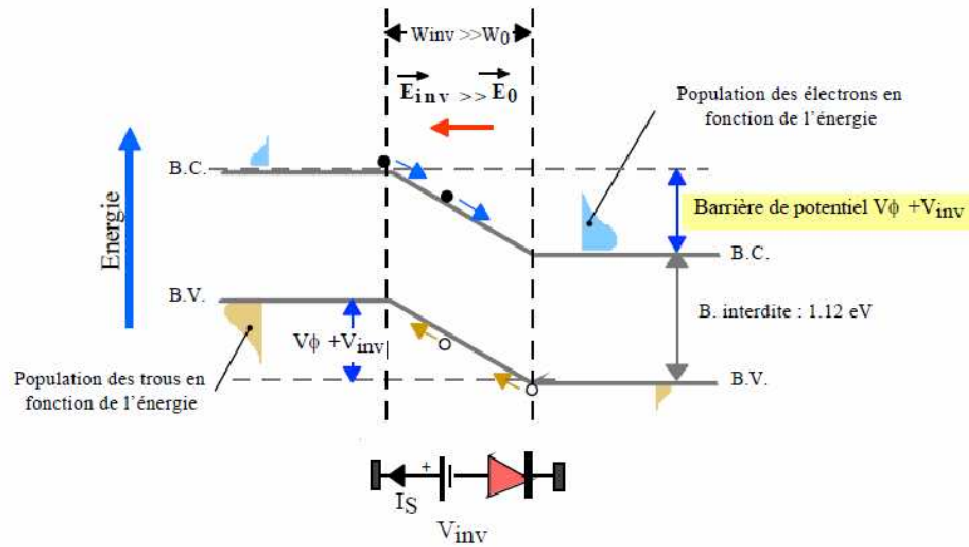


Figure II.4 : Jonction PN polarisée en inverse.

La jonction PN est constituée de deux charges opposées immobiles. Elle se comporte donc comme un condensateur, dont la Z.C.E est le diélectrique, et les régions N et P les électrodes. La capacité correspondante est nommée capacité de transition:

$$C_T = \epsilon_0 \epsilon_{Si} \frac{S}{W} \tag{II.4}$$

Avec S l'aire de la jonction et W l'épaisseur de la Z.C.E qui dépend de la hauteur de barrière. Aussi, on peut écrire :

$$C_T = \frac{C_{T0}}{\sqrt{1 - \frac{V_a}{V_\phi}}} \tag{II.5}$$

Où  $C_{T0}$  correspond à  $V_{inv}=0$

### II.3.4. Structure d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique [3-5]. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

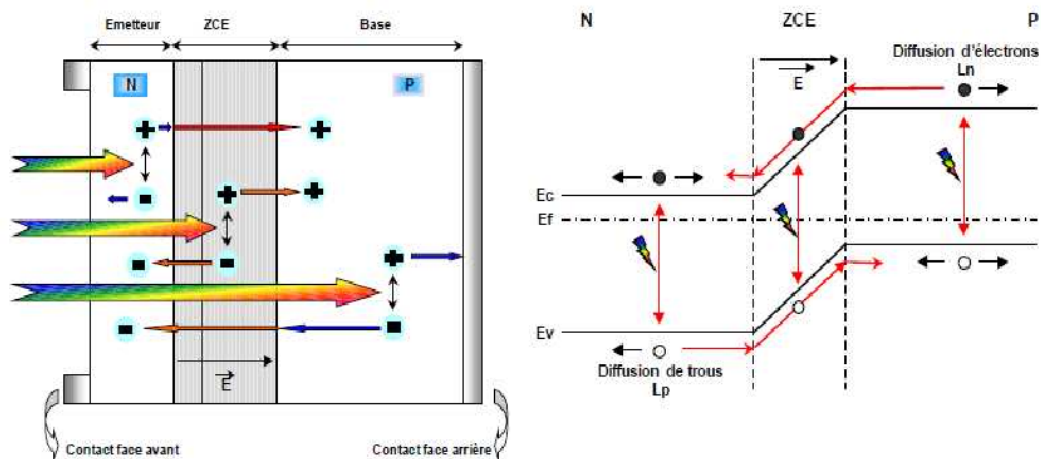
1. Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif ;

2. conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron-trou dans le matériau semi-conducteur ;
3. collecte des particules générées dans le dispositif [6].

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie, et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque.

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électrons-trous créées est nécessaire. Pour cela, on utilise le plus souvent une jonction PN. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les schottky peuvent également être utilisées.

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque est illustré sur la figure II.5.



**Figure II.5 :** Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque.

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones N et P, et dans la zone de charge d'espace. Les photo-porteurs auront un comportement différent suivant la région :

- Dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace, sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons), où ils seront majoritaires. On aura un photo-courant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P. On aura un photo-courant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photo-courant résultant  $I_{ph}$ . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse.

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<sup>3</sup>) 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.

### II.3.5. Caractéristiques électriques

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

$$I_{abs} = I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{gKT}\right) - 1 \right) \quad (II.6)$$

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 :

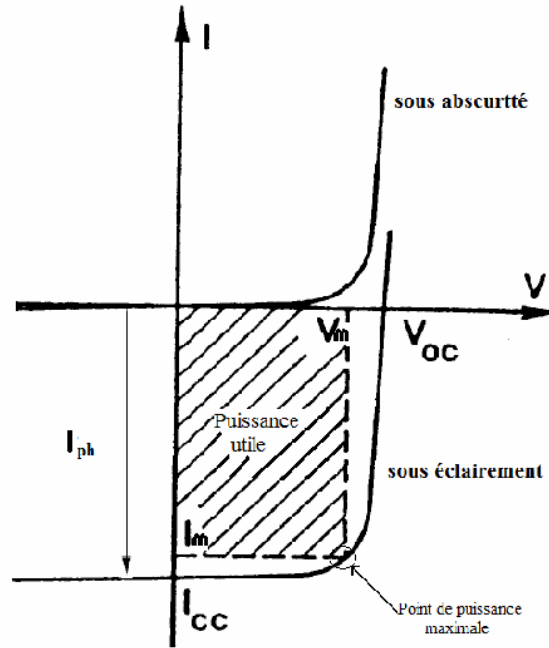
$$I(V) = I_{ph} - I_{abs}(V) \quad (II.7)$$

Soit :

$$I(V) = I_{ph} - I_s \left( \exp\left(\frac{qV}{gKT}\right) - 1 \right) \quad (II.8)$$

Ainsi, dans une cellule photovoltaïque deux courants s'opposent: le courant d'éclairément 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 II.6.



**Figure II.6 :** 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 :

$$V = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{cc}}{I_s} - 1\right) \quad (\text{II.9})$$

- $I_{cc}$  : 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 :  $P_m = V_m \cdot I_m$ .

On définit les deux autres paramètres suivants :

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

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (\text{II.10})$$



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.

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

$$\eta = \frac{V_m \times I_m}{E \times S} \quad (\text{II.11})$$

Avec, E : Eclairage énergétique en W.m ;

S : Surface de la cellule en m.

### II.3.6. Schéma électrique équivalent

L'analogie entre le fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclairage, 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 II.7.

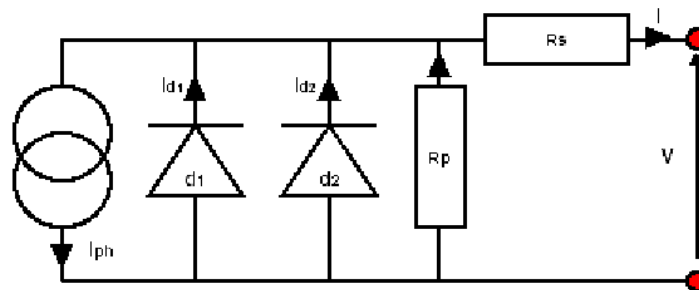


Figure II.7 : Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque [7].

Les différents paramètres de ce modèle sont :

- **Le générateur de courant** : il délivre le courant  $I_{ph}$  correspondant au courant photogénéré.
- **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 :

$$I = I_{s1} \left( \exp \left( \frac{q(V - IR_s)}{g_1 KT} \right) - 1 \right) + I_{s2} \left( \exp \left( \frac{q(V - IR_s)}{g_2 KT} \right) - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (\text{II.12})$$

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  $\geq 2$ .

### II.3.7. 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 :

$$R_{sp} = \frac{q\lambda}{hc} E_{QE} \quad (\text{II.13})$$

$E_{QE}$  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 II.8), l'émetteur (en surface de la cellule) collecte les photons de faible longueur d'onde, alors que la base ne prend en compte que les photons de grande longueur d'onde (figure II.9).

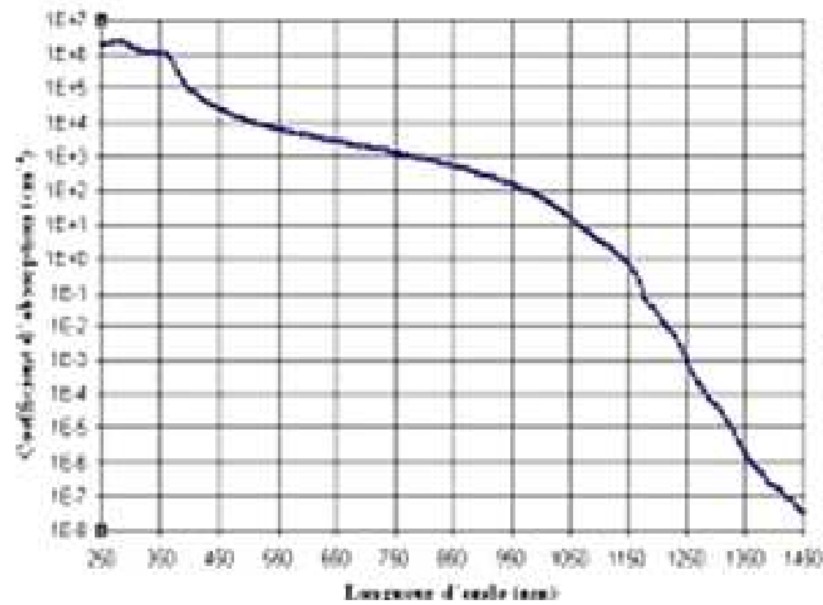


Figure II.8 : Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde [2,7].

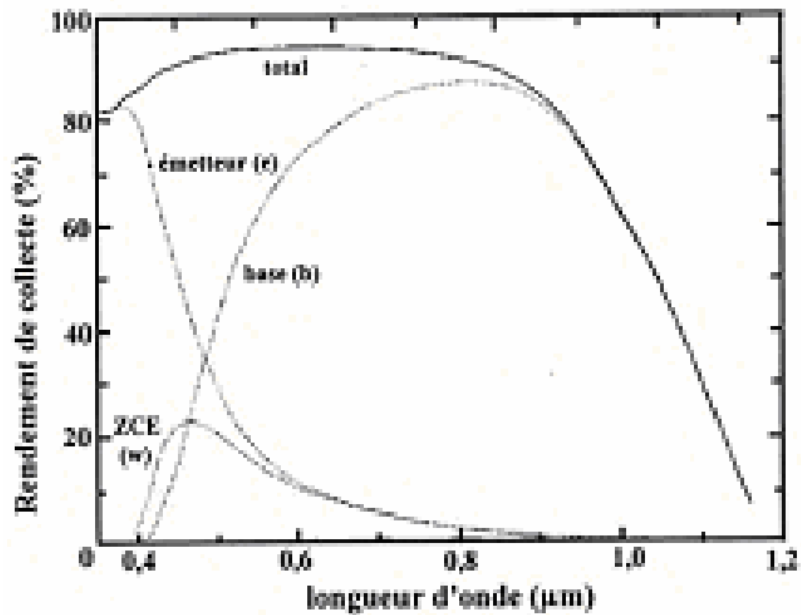


Figure II.9 : Exemple de réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque [8].

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 [9].

### II.3.8. 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:

$$\eta = \frac{E_{\text{électrique}}}{E_{\text{lumineuse}}} \quad (\text{II.14})$$

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 :

$$E_{\text{électrique}} = E_{\text{lumineuse}} - E_{\text{pertes}} \quad (\text{II.15})$$

Avec,

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

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

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

## II.4. Fabrication de cellules photovoltaïques

### II.4.1. Notions préliminaires

La cellule PV est composée d'une partie dopée N, ce qui se fait généralement avec du phosphore, et une partie P dopée à l'aide du bore. Les longueurs de diffusion  $L_n$  et  $L_p$  sont données ci-dessous en fonction des coefficients de diffusion  $D_n$  et  $D_p$  eux-mêmes fonctions des mobilités des porteurs  $\mu_n$  et  $\mu_p$ , soit :

$$L_x = \sqrt{D_x \tau_x} \quad (\text{II.16})$$

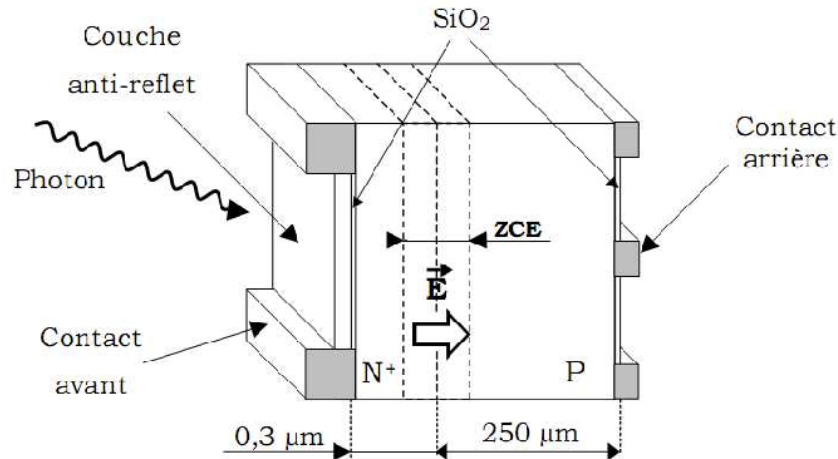
$$D_x = \mu_x \frac{k_B T}{e} \quad (\text{II.17})$$

$$\mu_x = \frac{e \tau_x}{m_x^*} \quad (\text{II.18})$$

Où, x représente n ou p.

Puisque la mobilité des trous est significativement plus faible que celle des électrons, la longueur diffusion des électrons  $L_n$  est plus grande que la longueur de diffusion des trous  $L_p$ .

Le produit  $L_p \cdot L_n$  est de l'ordre de quelques microns. On mettra donc la face dopée N du côté où les photons arrivent. Pour éviter les réflexions à la surface des cellules, on couvre celles-ci d'une couche anti-rélectrice. Ce qui donne au final une cellule comparable à celle illustrée par la figure II.10.



**Figure II.10** : Illustration d'une cellule PV typique.

Les contacts électriques de la face avant ont une forme de grille fine afin de n'occulter qu'une surface minime. Pour la face arrière, ce genre de précaution n'est évidemment pas utile.

#### II.4.2. Architecture de la cellule photovoltaïque

L'architecture des dispositifs photovoltaïques modernes se révélant particulièrement complexe, nous allons nous limiter à une description simplifiée de la cellule.

Comme nous l'avons vu précédemment, la jonction PN constitue le cœur de la cellule photovoltaïque. Les porteurs vont être photo-générés, soit dans les zones N ou P, soit dans la zone de charges d'espace.

Les contacts métalliques, en face avant et en face arrière, constituent la structure de collecte, permettant de récupérer les porteurs photo-générés.

La quantité de photons pénétrant la cellule photovoltaïque dépend de la réflectivité de sa surface. La réflectivité caractérise la quantité de photons réfléchi par la surface, soit une perte du rayonnement incident.

Pour minimiser la réflexion de la lumière en surface, cette dernière est recouverte d'une couche anti-reflet (CAR). Le rôle de la couche anti-reflet est d'adapter l'indice optique entre le milieu extérieur et la cellule, pour minimiser la réflexion du flux de photons incident [10]. La couche anti-reflet peut être réalisée en dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ou en nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{H}$ ).

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 [11] ou basique), par voie mécanique [12], par gravure plasma RIE (Reactive Ion Etching) [13], ou par utilisation de silicium poreux [14].

Une importante source de perte des porteurs est la recombinaison de ces derniers en face avant et arrière. Un moyen de limiter la vitesse de recombinaison est d'introduire par exemple en face arrière une zone fortement dopée. Cette zone porte le nom de BSF (Back Surface Field) et son rôle consiste à repousser les porteurs minoritaires du fait du fort dopage.

La figure II.11 représente une cellule photovoltaïque au silicium poly-cristallin.

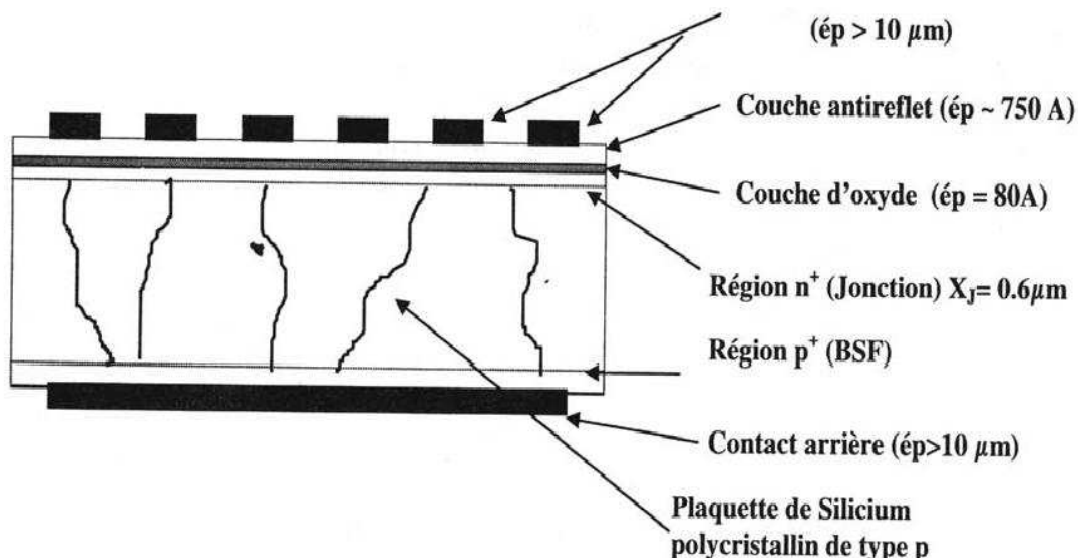


Figure II.11 : Cellule solaire au silicium polycristallin.

## II.4.3. Processus de fabrication

Le processus de fabrication des cellules photovoltaïques peut être décrit en 7 étapes (tableau II.1).



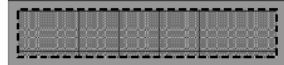
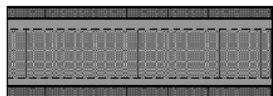
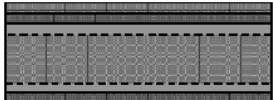
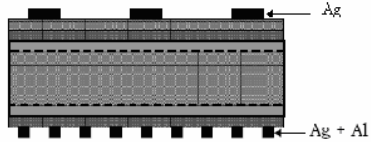
<u>1ère étape :</u> découpage	On découpe le silicium en plaques légèrement plus grandes que la taille finale de la cellule	
<u>2ème étape :</u> décapage et texturisation	Cette étape consiste à décaper le silicium dans un bain de soude. Ceci a pour but d'éliminer les défauts de structures du au sciage du silicium. De plus l'attaque ne se fait pas de manière homogène mais se fera 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	
<u>3ème étape :</u> dopage du silicium	le dopage se fait par diffusion du phosphore provenant du $\text{POCl}_3$ . On a donc bien l'intérieur dopé P et l'extérieur dopé N.	
<u>4ème étape :</u> décapage	Lors de la troisième étape, une couche de $\text{P}_2\text{O}_3$ s'est formée, il y a donc lieu de la décaper à l'HF.	
<u>5ème étape :</u> oxydation sèche	Cette étape a pour but d'assurer la passivation du dispositif.	
<u>6ème étape :</u> dépôt de la couche anti-reflet	Cette étape se fait grâce à un spray de $\text{TiO}_2$ .	
<u>7ème étape :</u> 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.	 <p>Sérigraphie des contacts en faces avant et arrière.</p>

Tableau II.1: Processus de fabrication des cellules photovoltaïques.

## II.5. Utilisation du silicium dans le domaine photovoltaïque

Aujourd'hui, plus de 99% des équipements photovoltaïques utilisent le silicium comme matériau de base. Ce dernier se présente sous différentes formes (figure II.12), les plus répandues étant le silicium monocristallin, le silicium polycristallin et le silicium amorphe.

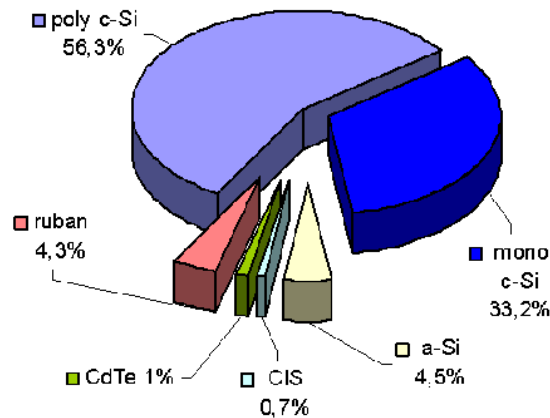


Figure II.12 : Utilisation des matériaux photovoltaïques en 2003 [15].

Nous allons maintenant décrire les différentes formes sous lesquelles est employé le silicium dans l'industrie photovoltaïque, puis nous dresserons l'état de l'art relatif à l'utilisation du silicium en couches minces.

### II.5.1. Silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est obtenu par des procédés industriels tels que le tirage Czochralski (CZ) ou la purification par fusion de zone (FZ).

Le produit fini se présente sous la forme de lingots qu'il faut ensuite découper en plaquettes. Le silicium monocristallin est la forme du silicium qui permet le meilleur rendement de conversion photovoltaïque, à savoir 15 à 20%, et la surface nécessaire pour obtenir 1 kWc est de 7 à 9 m<sup>2</sup>.

Ces cellules souffrent néanmoins de plusieurs inconvénients:

- Méthode de production laborieuse et difficile, et donc, très chère ;
- Nécessité d'une grande quantité d'énergie pour obtenir un cristal pur ;
- Durée d'amortissement de l'investissement en énergie élevée (jusqu'à 7 ans).



### II.5.2. Silicium polycristallin

On peut réaliser d'un seul coup un lingot de grandes dimensions par refroidissement directionnel d'une masse de silicium en fusion. Le lingot obtenu est composé de plusieurs gros cristaux, séparés par des joints de grains. Ce matériau est moins homogène que le silicium monocristallin.

Les cellules polycristallines sont caractérisées par plusieurs avantages :

- Coût de production moins élevé ;
- Nécessite moins d'énergie ;
- Rendement compris entre 10 et 14 %, et la surface nécessaire pour obtenir 1 kWc est de 8 à 9 m<sup>2</sup>.

### II.5.3. Cellules en couches minces

Le potentiel des cellules photovoltaïques en couches minces n'est aujourd'hui plus à démontrer. Un rendement maximal de conversion de 21,5% a en effet été obtenu par l'équipe de Zhao [16] sur une cellule de 47 µm d'épaisseur. Ce résultat est proche du rendement de conversion record de 24,7% [17], obtenu avec la même technologie sur des plaques de silicium plus épaisses. D'autres résultats sont venus par la suite confirmer la viabilité de cette voie technologique [18].

### II.5.4. Cellules en silicium amorphe

Le silicium amorphe est apparu en 1976. Sa structure atomique est désordonnée, non cristallisée, mais il possède un coefficient d'absorption supérieur à celui du silicium cristallin. Cependant, ce qu'il gagne en pouvoir d'absorption, il le perd en mobilité de charges électriques (rendement de conversion faible). Les cellules à base de silicium amorphe se caractérisent par :

- Un Coût de production bien plus bas que les autres matériaux ;
- Un rendement de 5 % par module et de 13 % au laboratoire ;
- Un fonctionnement sous très faible éclaircissement.

Grâce à la technologie des nouveaux matériaux, le tellure de cadmium (CdTe), l'arséniure de gallium (GaAs) ainsi que le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS) ont permis d'obtenir des photopiles ayant des rendements de 38 % au laboratoire.

Les rendements et les domaines d'application des cellules solaires fabriquées à base de différents types de silicium sont rassemblés dans le tableau II.2.

Type de silicium	Rendement théorique	Rendement en laboratoire	Rendement Commercial	Domaine d'application
Silicium monocristallin	27,0%	24,7%	4,0 – 16,0%	Modules de grandes dimensions pour toits et façades, appareils de faibles puissances, espace (satellites)
Silicium Polycristallin	27,0%	19,8%	2.0 – 14,0%	Modules de grandes dimensions pour toits et façades, générateurs de toutes tailles (relies réseau ou sites isolés)
Silicium amorphe	25,0%	13,0%	6,0 – 8,0%	Appareils de faible puissance, production d'énergie embarquée (calculatrice montres...), modules de grandes dimensions (intégration dans le bâtiment)
GaAs	29.0%	27.5%	18.0-20.0%	Systèmes de concentrateur, espace (satellites).

**Tableau II.2 :** Rendement et domaines d'application de diverses cellules solaires [19].

## II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé le fonctionnement et les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque. 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 dans la fabrication des cellules solaires. Parmi ces avantages, on peut citer l'économie de matière pour un rendement équivalent voire supérieur.

## II.7. Références

- [1] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, " *A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power* ", J. Appl. Phys, **25**, 676, (1954).
- [2] Honsberg, C. Bowden, " *Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]* ", Sydney (Aus), Univ. of New South Wales, (1998).
- [3] A. Claverie, " *Etat de l'art mondial de la technique photovoltaïque et politiques de promotion* ", Séminaire sur l'électricité photovoltaïque, Nice, 13, (1994).
- [4] H. Mathieu " *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques* ", Edition Masson, Paris, (1990).
- [5] M. Orgeret, " *Les piles solaires, le composant et ses applications* ", Edition Masson, Paris, (1985).
- [6] 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).
- [7] S. M. SZE, " *Semiconductor Devices* ", John Wiley, New York, (1981).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] 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).
- [11] 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).
- [12] 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).

- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] *Le baromètre du photovoltaïque*. Systèmes solaires, n°154, 41, (2003).
- [16] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, " *High efficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates* ", Proc. 11th Internat. Photovolt. Science and Engineering Conf., Sapporo, Japan, 557, (1999).
- [17] J. Zhao, A. Wang, S. R. Wenham, " *21,5% efficient 47  $\mu\text{m}$  thin layer silicon cell* ", Proc. 13th European PV Solar Energy Conference, Nice, France, 1566, (1995).
- [18] G. F. ] Zheng, A. B. Sproul, S. R. Wenham, " *Improved performance of multilayer silicon solar cells* ", Proc. 13th European PV Solar Energy Conference, Nice, France, 1642, (1995).
- [19] J. J. Pireaux, " *Physique et énergie* ", Année académique (2006-2007).

# Chapitre III :

## Méthodes d'élaboration du silicium

### Sommaire

---

---

III.1	Introduction.....	50
III.2	Purification du silicium.....	50
III.2.1	Sources du Silicium.....	50
III.2.2	Réduction de la silice.....	50
III.2.3	Purification du silicium.....	52
III.3	Elaboration du silicium massif.....	52
III.3.1	Méthodes d'élaboration de silicium monocristallin.....	52
III.3.1.1	Méthode de Czochralski.....	52
III.3.1.2	Méthode de la zone fondue (ZF).....	53
III.3.1.3	Méthode de Bridgman.....	53
III.3.2	Méthodes d'élaboration du silicium polycristallin.....	54
III.3.2.1	Méthode de l'échangeur thermique HEM.....	54
III.3.2.2	Méthode de polix.....	55
III.3.3	Préparation du ruban de silicium.....	57
III.3.3.1	Méthode de croissance (EFG : Edge Defined Film Fed Growth)..	57
III.3.3.2	Tirage du ruban de silicium polycristallin E.P.R.....	58
III.3.3.3	Cristallisation d'un ruban a partir d'un film polycristallin.....	58
III.4	Elaboration du silicium en Couches minces.....	59
III.4.1	L'épitaxie par jet moléculaire.....	59
III.4.2	l'épitaxie en phase liquide (EPL).....	60
III.4.3	L'épitaxie en phase vapeur (VPE ou CVD).....	61
III.4.3.1	Dépôt physique en phase vapeur PVD.....	62
III.4.3.1.1	Pulvérisation cathodique.....	62
III.4.3.1.2	Evaporation.....	62
III.4.3.1.3	Ablation laser.....	63
III.4.3.2	Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	64
III.4.3.2.1	Dépôts chimiques en phase vapeur sous faible pression...	64
III.4.3.2.2	Technique de MOCVD.....	65
III.4.3.2.3	Dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma.....	66
III.5	Conclusion.....	66
III.6	Références.....	67

---

### III.1. Introduction

La technologie des semi-conducteurs et plus particulièrement celle du silicium est l'une des plus avancée dans l'univers des matériaux. Les perfectionnements chimique et structurale du silicium sont vraisemblablement uniques. Leurs influences sur les propriétés électriques et optiques se manifestent positivement. Les procédés de fabrication sont multiples et variés. Ils répondent à des exigences extrêmes de propreté, de précision et de contrôles

### III.2. Purification du silicium

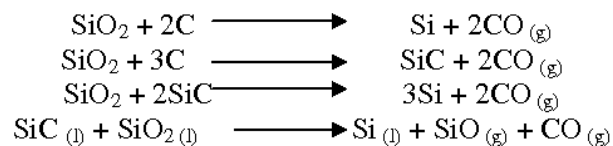
#### III. 2.1. Sources du Silicium

Le silicium, sous sa forme amorphe est une poudre brune; sous forme cristalline il est gris d'apparence métallique. Le silicium est le principal élément de l'argile, du granit, du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et du sable. Il existe en grande quantité à la surface du globe terrestre. C'est le deuxième élément le plus fréquent de la croûte terrestre;  $\text{O}_2$  (46%), Si (28%), Al (8%). Sa température de fusion est de 1415 °C, qui est donc assez élevée, et son affinité chimique est forte à haute température.

Le silicium existe essentiellement sous forme oxydée (silice, sable)  $\text{SiO}_2$ , et nécessite d'une part d'être réduit, et d'autre part d'être purifié afin d'obtenir un matériau dit de qualité électronique [1,2]. Le problème est que la silice n'est pas réduite simplement par l'hydrogène et qu'il faut donc trouver une technique de réduction, notamment par le carbone à haute température (environ 2000 °C).

#### III.2.2. Réduction de la silice

La première étape consiste à effectuer une électrolyse dans un four à arc (figure III.1) pour atteindre des températures suffisantes, permettant de fondre la silice. Le  $\text{SiO}_2$  est mélangé a du carbone suivant les réactions chimiques [3,4] :



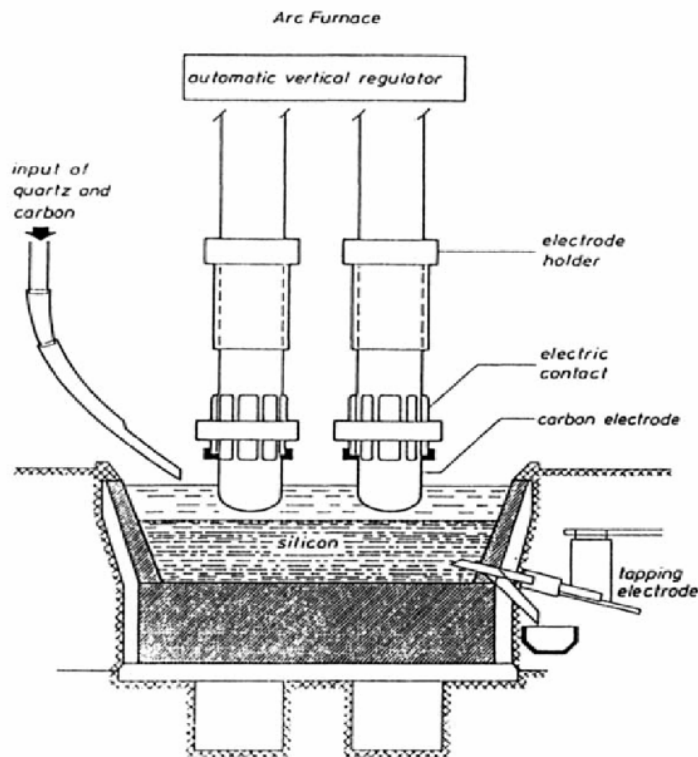


Figure III.1 : Electrolyse dans un four à arc.

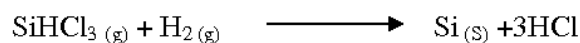
Le silicium obtenu a une pureté de 98%, il faut encore le purifier pour obtenir un matériau de qualité électronique.

### III.2.3. Purification du silicium

Il s'agit, en partant du silicium métallurgique de faire une purification chimique. On passe par l'intermédiaire du trichlorosilane ( $\text{SiHCl}_3$ ) par réaction avec  $\text{HCl}$  à température ambiante.



Le rendement de la réaction est de 90%. On a effectué une première purification, car des précipités chlorés ne se mélangent pas au trichlorosilane. Puis le  $\text{SiHCl}_3$  (qui a une température d'ébullition faible, proche  $31.8^\circ\text{C}$ ) est purifié par distillation fractionnée ; il est plus volatil que les chlorures des principales impuretés. Ce trichlorosilane purifié est ensuite réduit pour redonner du silicium.



Le silicium pur obtenu doit contenir moins d'une partie par million d'impuretés. Par la suite, un double traitement du silicium obtenu est nécessaire ; d'une part, pour son

enrichissement en matériau dopant afin d'en faire du silicium extrinsèque de type N ou P, et d'autre part, pour obtenir un monocristal convenablement orienté.

### III.3. Elaboration du silicium massif

#### III.3.1. Méthodes d'élaboration du silicium monocristallin

##### III.3.1.1. Méthode de Czochralski

Le matériau initial est contenu dans un creuset chauffé par induction H.F. A la température de fusion  $T_F$ , un germe fixé au bout d'un axe de tirage est plongé à l'intérieur du bain. A ce moment, l'interface entre le germe et le liquide est exactement à  $T=T_F$ . Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut ; le diamètre du cristal peut être contrôlé par ajustement de la température du bain fondu ou la vitesse de tirage.

La méthode de Czochralski (figure III.2) est largement utilisée pour la préparation des monocristaux massifs (Si, GaAs, GaP). Sa technologie est très avancée, elle présente de nombreux avantages :

- Pas de contact entre le creuset et le liquide ;
- Facilité de tirage selon des orientations cristallographiques diverses ;
- Possibilité de dopage au cours de l'élaboration.

Le seul inconvénient est qu'il est difficile d'obtenir des cristaux d'un diamètre donné d'une manière reproductible.

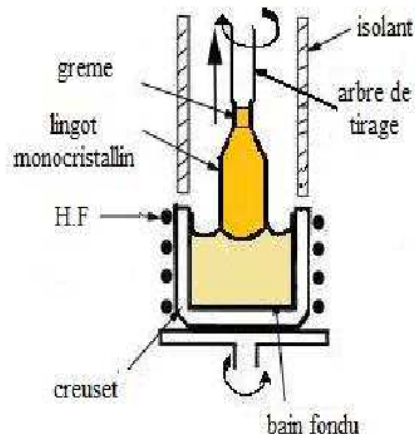
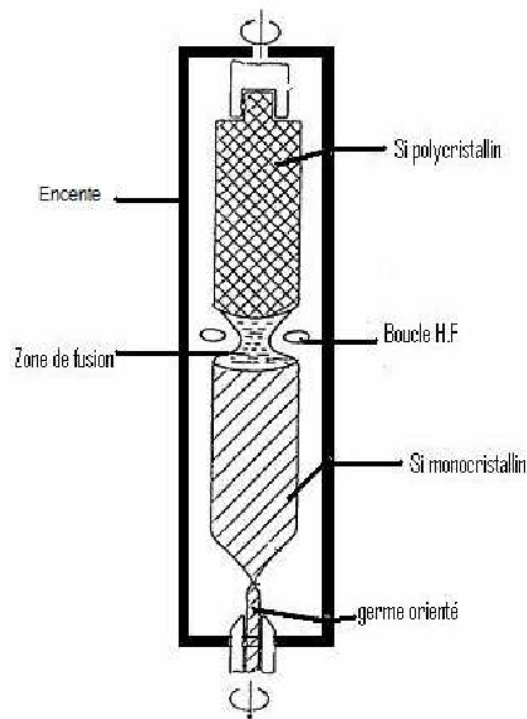


Figure III.2 : Principe de la méthode de tirage de Czochralski.



### III.3.1.2. Méthode de la zone fondue

La fusion de zone permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes [5]. Elle s'est donc imposée dans le domaine des semi-conducteurs comme le silicium et le germanium. Elle est en cours de développement pour d'autres matériaux comme le SiC. La méthode consiste à faire fondre le lingot de silicium poly-cristallin, obtenu dans le réacteur de réduction du trichlorosilane. La cristallisation est obtenue en pilotant la croissance à partir d'un germe fixé à l'extrémité du lingot, par le déplacement vertical de bas en haut à une vitesse très lente (figure III.3).



**Figure III.3 :** Principe de la méthode de la zone fondue (ZF).

### III.3.1.3. Méthode de Bridgman

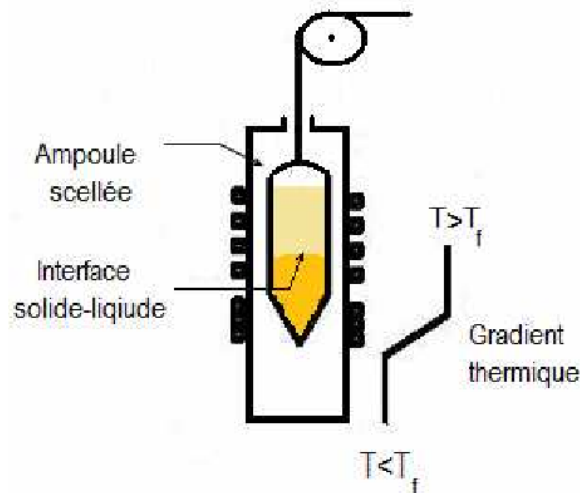
Le principe de cette technique est illustré à la figure III.4, le composé est fondu dans une ampoule de verre ou de quartz. L'ampoule scellée se déplace dans un four présentant un gradient de température. Elle passe ainsi progressivement d'une zone chaude au dessus du point de fusion  $T_f$  à une zone froide au dessous du point de fusion.

Le composé est solidifié progressivement à partir de l'extrémité inférieure de l'ampoule. La croissance d'un monocristal peut être initiée au moyen d'un germe que l'on évite de fondre entièrement. La nucléation et la sélection d'un germe peuvent également être favorisées grâce à un façonnage particulier de l'extrémité de l'ampoule, en pointe par

exemple. En pratique, on utilise un four tubulaire vertical à deux zones de chauffage éventuellement séparées par un déflecteur thermique. Le four supérieur chaud  $T > T_f$  maintient la phase liquide. La cristallisation s'enclenche dans la zone inférieure du cristal, lorsque l'ampoule est descendue suspendue à un fil ou un tirage. Le refroidissement uniforme du four à gradient de température convient également, mais il est plus difficile à contrôler. Afin de sélectionner la direction de croissance du lingot, la pointe du creuset peut être adaptée à la symétrie cristalline du matériau et plusieurs solutions originales ont été proposées.

Le refroidissement peut s'accomplir par d'autres façons donnant lieu à diverses méthodes :

- Déplacement du four ou de la spire haute fréquence, le creuset restant fixe ;
- Déplacement d'un gradient de température par abaissement programmé de la température de consigne, le creuset étant positionné dans une zone de gradient thermique du four.



*Figure III.4 : Représentation schématique du procédé de Bridgman.*

### III.3.2. Méthodes d'élaboration du silicium poly-cristallin

#### III.3.2.1. Méthode de l'échangeur thermique HEM

La méthode de l'échangeur thermique HEM (Heat Exchanger Method) est un procédé de croissance en creuset vertical d'un mono ou un poly-cristal à partir de la phase liquide (figure III.5), la chaleur latente de solidification étant extraite à la partie inférieure du lingot grâce à un échangeur de chaleur.

Le germe placé au fond du creuset, est en contact thermique avec un échangeur de chaleur. Par un contrôle convenable de la température du four et celle de l'échangeur, la charge poly-cristalline et les bords du germe sont portés au dessus du point de fusion. S'il s'agit d'une croissance sans germe initial, alors la fusion de la charge est totale. La croissance du cristal à partir du liquide est assurée par l'échangeur de chaleur, lui-même refroidi par un fluide bon conducteur thermique (généralement de l'hélium gazeux).

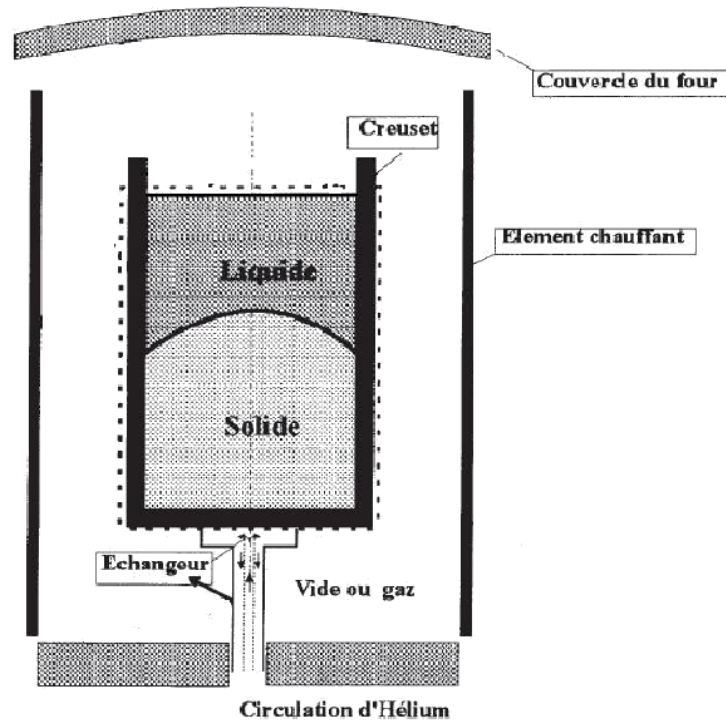


Figure III.5 : Coupe verticale du four HEM [6].

### III.3.2.2. Méthode de Polix

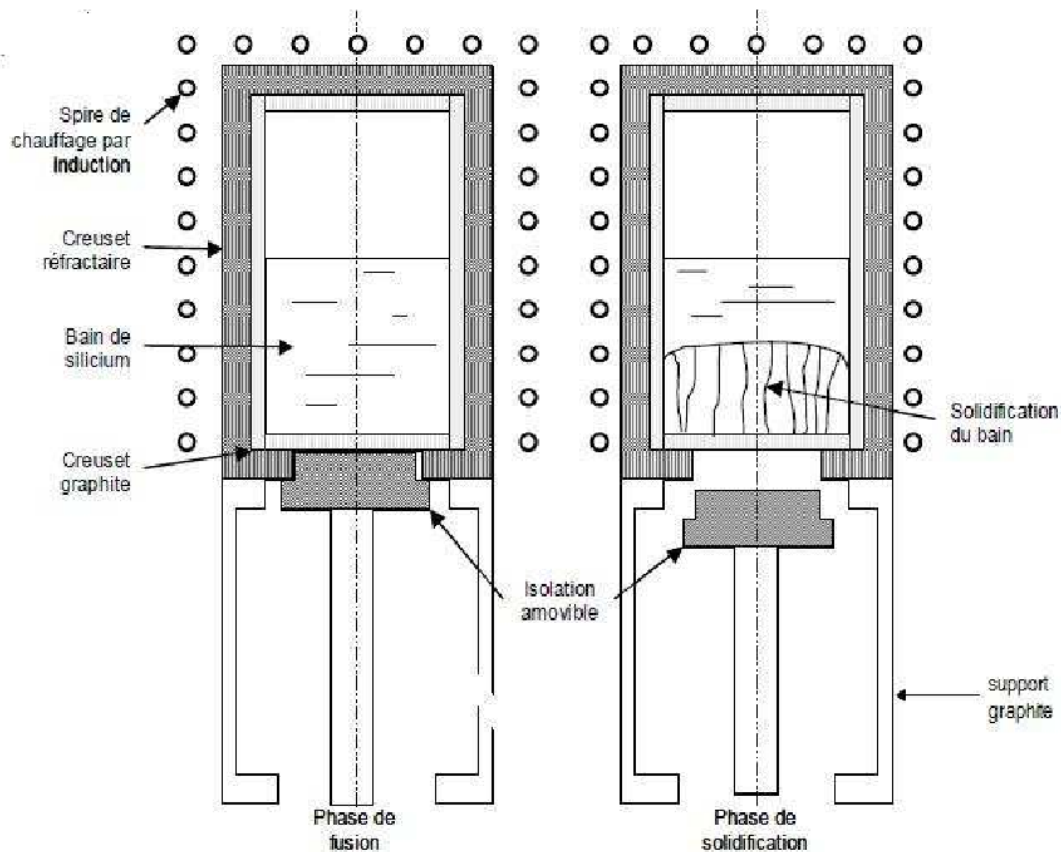
Le principe d'élaboration des lingots de silicium poly-cristallin est basé sur une méthode de cristallisation orientée, dans un creuset fixe soumis à un écoulement de chaleur unidirectionnel.

La fusion de la charge de silicium est réalisée dans un creuset en graphite calorifugé sur toute sa surface. L'ajout d'un agent encapsulant à la charge permet d'éviter la contamination du silicium par le creuset et facilite la récupération du lingot. La température du bain est stabilisée à une température légèrement supérieure à la température de fusion du silicium (1420 °C). En maintenant constante la puissance délivrée par le générateur à la valeur déterminée lors de la phase de stabilisation, la cristallisation est obtenue en supprimant une

partie du calorifuge de la paroi inférieure du creuset (figure III.6). Ceci permet l'évacuation de la chaleur latente de solidification, et conduit à une solidification dirigée.

La phase suivante consiste à récupérer le lingot par retournement du creuset, en utilisant les propriétés de l'agent encapsulant. Le lingot est ensuite refroidi dans un réceptacle calorifugé. Cette technique de cristallisation avec creuset fixe, simplifie la technologie et favorise la planéité du front de solidification.

La méthode de récupération du lingot permet d'une part de réutiliser le creuset, et d'autre part de le refroidir à l'extérieur, et de s'affranchir des difficultés liées à la différence des coefficients de dilatation, du graphite et du silicium au cours du refroidissement. L'encapsulation des lingots est aussi utilisée pour éviter la diffusion des impuretés du creuset vers le silicium [7,8].



**Figure III.6 :** Schéma d'un four de croissance de lingot par la méthode de Polix.

### III.3.3. Préparation du ruban de silicium

#### III. 3. 3.1. Méthode de croissance EFG (Edge Defined Film Fed Growth)

Cette méthode de croissance cristalline à partir d'un bain fondu d'un matériau congruent, permet d'obtenir des formes différentes du cylindre. Le procédé EFG (figure III.7) est dérivé de la méthode de Czochralski. Il se différencie de cette dernière par l'ajout d'une filière dans le bain fondu du matériau. La filière possède un ou plusieurs éléments capillaires qui ont pour but de faire remonter le liquide au sommet de la filière. Après contact d'un germe monocristallin avec sa phase liquide présente au sommet de la filière, il s'établit un ménisque liquide, qui met en jeu les conditions de mouillage et de tension superficielle du couple : matériau de filière/germe monocristallin. La forme du sommet de la filière, va imposer au liquide qui se refroidit lors du déplacement du germe dans le gradient thermique, une forme au monocristal en formation. Ainsi des formes simples telles que des tubes, des plaques, des carrés sont couramment élaborés par cette technique [9].

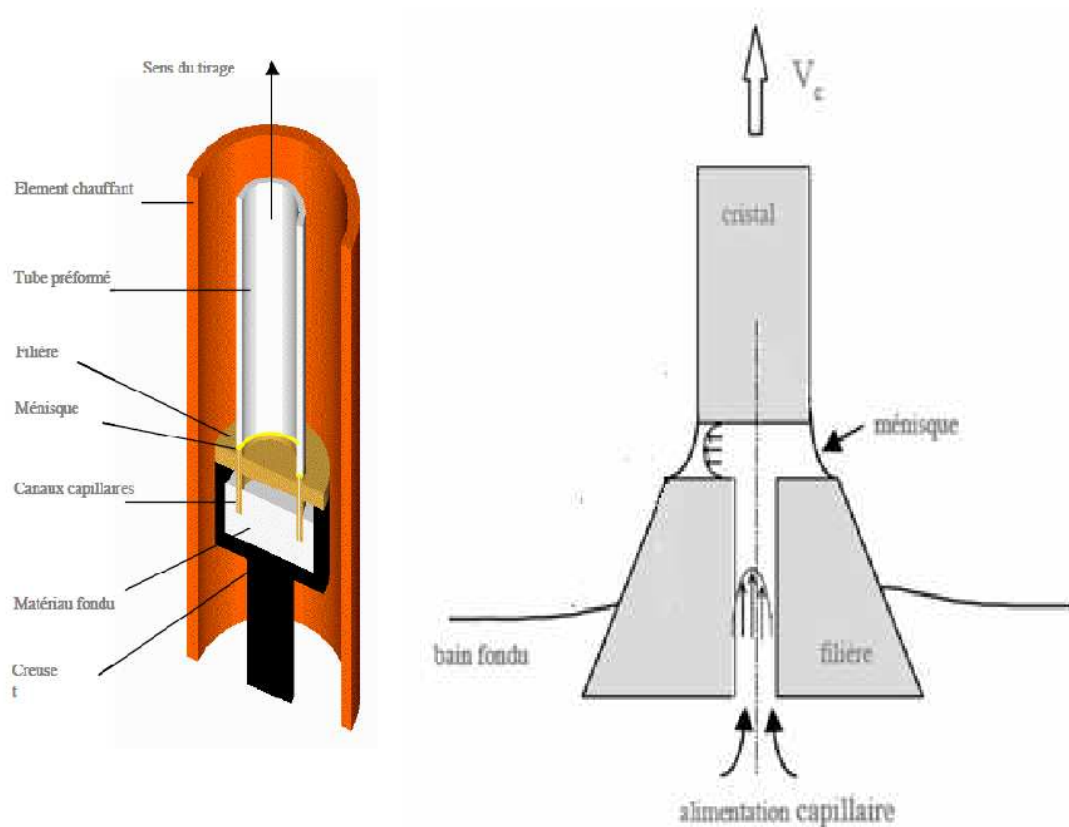


Figure III.7 : Principe de la méthode EFG.

Cette méthode peut s'appliquer à beaucoup de famille de matériaux à condition de trouver les bonnes compatibilités entre les matériaux. Les avantages de la méthode sont :

- Le cristal se solidifie sans contact ;
- Le gradient thermique imposé au cristal est faible et très bien contrôlé au niveau de l'interface solide/liquide.

### III.3.3.2. Tirage du ruban de silicium polycristallin E.P.R.

La méthode E.P.R. (Electron Powder Ribbon) de tirage de rubans de silicium polycristallin comporte deux étapes : la fabrication d'un pré-ruban à partir de la poudre de silicium de qualité métallurgique, préalablement compactée dans une nacelle, suivie d'un tirage de recristallisation [10]. Le banc de tirage est représenté sur la figure III.8.

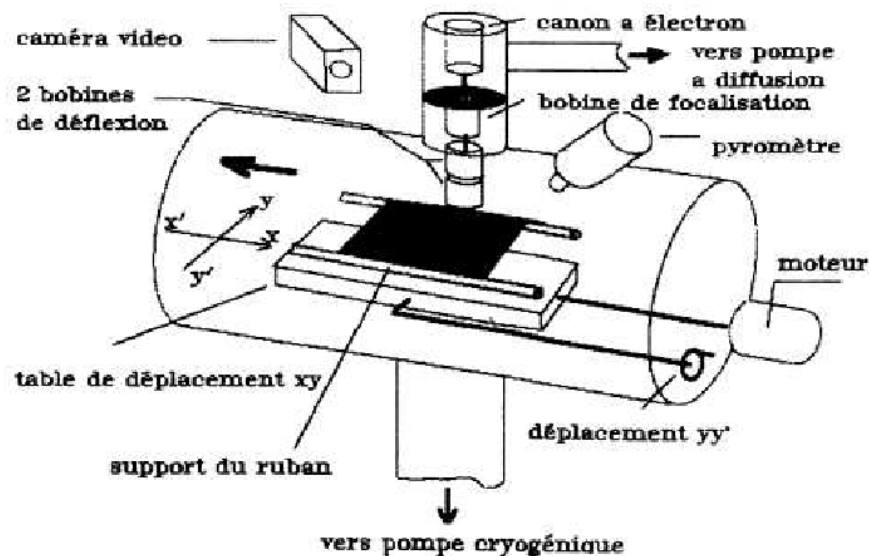


Figure III.8 : Schéma du dispositif de tirage des rubans E.P.R [11].

### III.3.3.3. Cristallisation d'un ruban à partir d'un film poly-cristallin

Au lieu de tirer directement des films monocristallins à partir d'un bain fondu comme la méthode EPR, Motorola a proposé de former d'abord des rubans poly-cristallins par un procédé EFG simplifié, puis de fondre une mince zone de ce ruban au moyen d'un faisceau laser de puissance, balayant les deux faces pour produire la cristallisation (figure III.9). Ceci constitue une première application des faisceaux laser dans la technologie des semi-conducteurs.

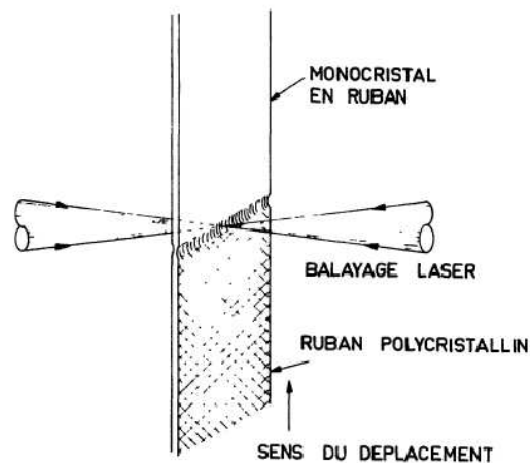


Figure III.9 : Recristallisation du silicium en ruban par faisceau laser [12].

### III.4. Elaboration du silicium en couches minces

Les cellules solaires à base de silicium en couches minces représentent l'une des technologies de l'avenir pour le domaine photovoltaïque. Ils se distinguent par un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents types de substrats (rigide, flexible, extrêmement léger, ...).

L'épithaxie est une étape technologique consistant à faire croître du cristal sur du cristal.

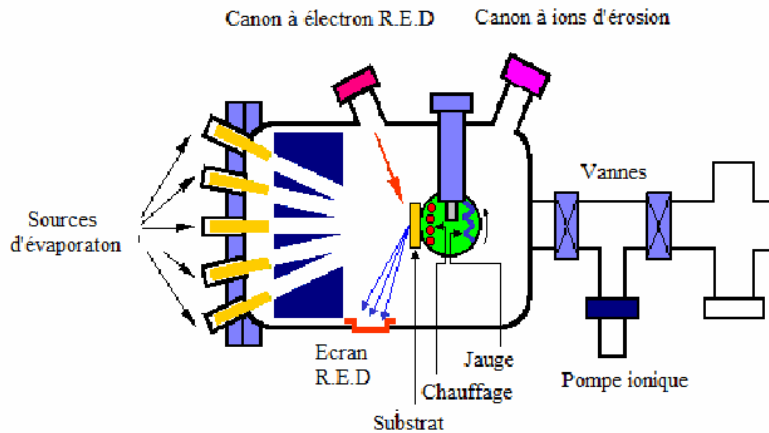
Étymologiquement, "épi" signifie "sur" et "taxis", "arrangement". La technique va donc consister à utiliser le substrat comme germe cristallin de croissance, et à faire croître la couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche. La couche épithaxiée peut être dopée ou non dopée.

Il existe trois techniques d'épithaxie :

- L'épithaxie par jet moléculaire MBE (Molecular Beam Epitaxy).
- L'épithaxie en phase liquide LPE (Liquid Phase Epitaxy).
- L'épithaxie en phase vapeur (VPE ou CVD).

#### III. 4.1. L'épithaxie par jet moléculaire MBE

L'épithaxie par jet moléculaire consiste à envoyer sous ultravide des flux contrôlés d'atomes ou de molécules sur la surface d'un substrat convenablement chauffé (figure III.10).



**Figure III.10 :** Représentation d'un bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

L'utilisation d'un vide très poussé permet d'éviter tout choc ou contamination entre les espèces réactives et d'éventuels gaz résiduels. Les espèces réactives sont obtenues à partir de sources évaporées sous vide par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents. En contrôlant les sources, on peut ainsi réaliser couche après couche des structures très complexes comme des diodes laser.

L'épitaxie par jet moléculaire permet une croissance à basse température (typiquement de 400 à 800 °C) mais avec des vitesses de croissance faibles, de l'ordre de 0,1 à 1 µm/h. L'inconvénient de cette technique c'est son coût très élevé.

#### III.4.2. L'épitaxie en phase liquide LPE

L'épitaxie en phase liquide est une technique de croissance simple permettant la croissance des composés ou d'alliages semi-conducteurs d'excellentes qualités (figure III.11). L'utilisation de la phase liquide conduit à des vitesses de dépôt voisines de 4 à 10 cm/mn. Cette valeur est avantageuse pour l'obtention de couches de plusieurs micromètres dans une période de temps raisonnable. De plus, l'appareillage est plus simple que celui utilisé en épitaxie en phase vapeur.

D'une manière générale, la croissance épitaxiale exploite le refroidissement d'un bain de métal saturé en silicium. Cette technique peut se faire selon trois procédés :

1. Avec un creuset à glissière : le contact solution-substrat se fait en poussant le substrat de croissance sous le bain. Il offre la possibilité de réaliser plusieurs couches en une seule manipulation.



2. Avec un creuset à bascule : le contact solution-substrat se fait en basculant la solution sur le substrat.
3. Avec un système à trempage : le substrat de croissance est trempé dans la solution.

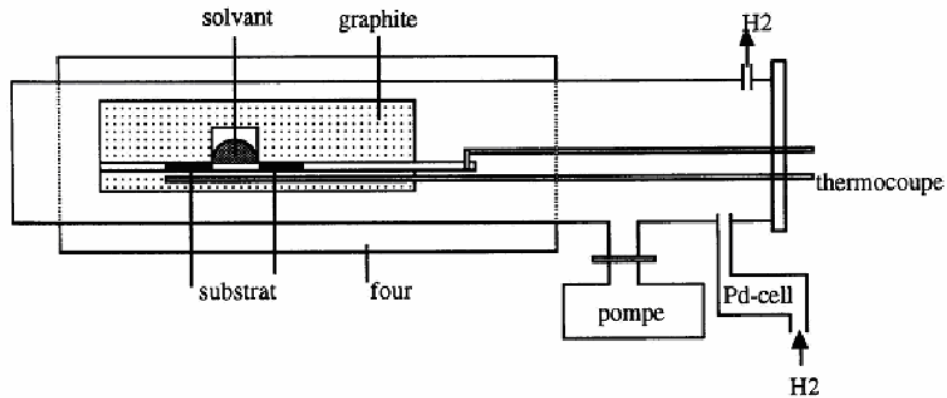


Figure III.11 : L'épitation en phase liquide LPE avec un creuset à glissière.

### III.4.3. L'épitation en phase vapeur (VPE ou CVD)

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide sont appelées à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition)

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure III.12.

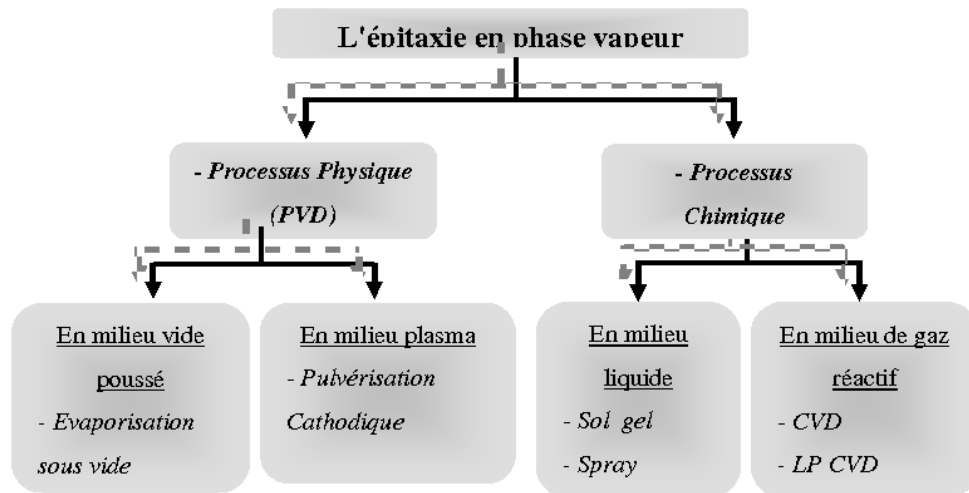


Figure III.12 : Classification des méthodes d'épitation en phase vapeur.

### III.4.3.1. Dépôt physique en phase vapeur PVD

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur : les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

#### III.4.3.1.1. Pulvérisation cathodique

Une décharge électrique est produite entre électrodes qui sont, soit portées à une différence de potentielle continue entre 250 et 5000 V, soit alimentés en HF. Cette décharge est produite sous un gaz à basse pression (en général de l'argon). Sous l'effet de la décharge, l'argon s'ionise et les ions viennent frapper la cathode constituée de matériau à condenser. Sous l'action des ions  $\text{Ar}^+$ , les atomes du matériau passant en phase vapeur, viennent se condenser sur un substrat convenablement refroidi (400 à 600 °C) (figure III.13).

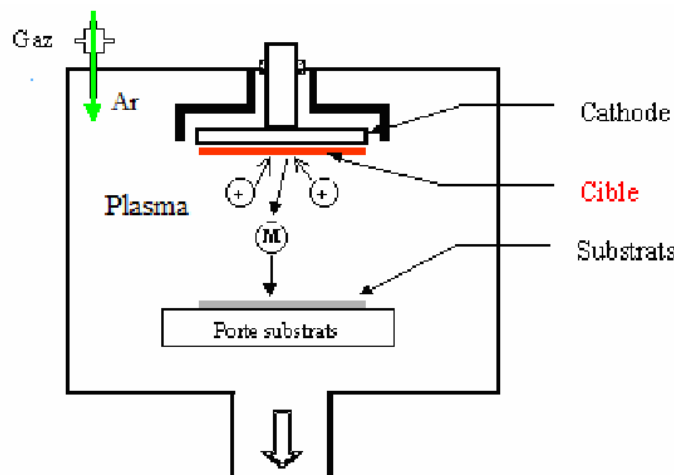


Figure III.13 : Principe de la pulvérisation cathodique.

Ces particules sont généralement les ions d'argon  $\text{Ar}^+$  du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. Donc le plasma, appelé aussi la décharge lumineuse, est la base de la pulvérisation cathodique.

#### III.4.3.1.2. Evaporation thermique

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé

par condensation sur le substrat à recouvrir, et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement de 5 à 10 KeV, ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation des matériaux faciles à fondre et le deuxième sert à l'évaporation des matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat, mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 à 10  $\mu\text{m}/\text{mn}$ . Le schéma de principe est présenté sur la figure III.14.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée, car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs, et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible.

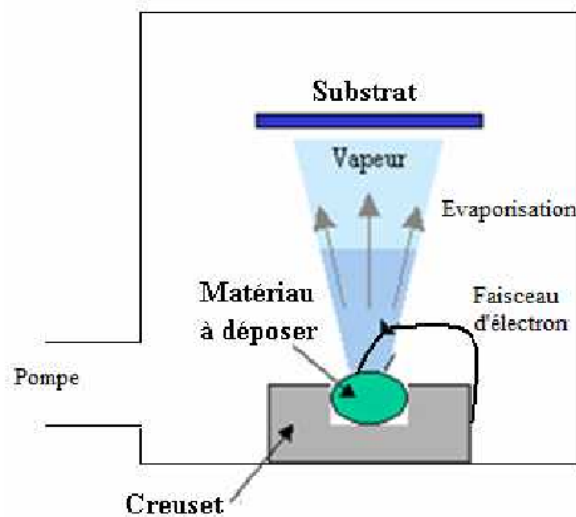


Figure III.14 : Principe de l'évaporation thermique.

#### III.4.3.1.3. Ablation laser

Le dépôt par ablation laser est une technique basée sur l'évaporation sous vide (figure III.15). L'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions. L'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés. En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte ; ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

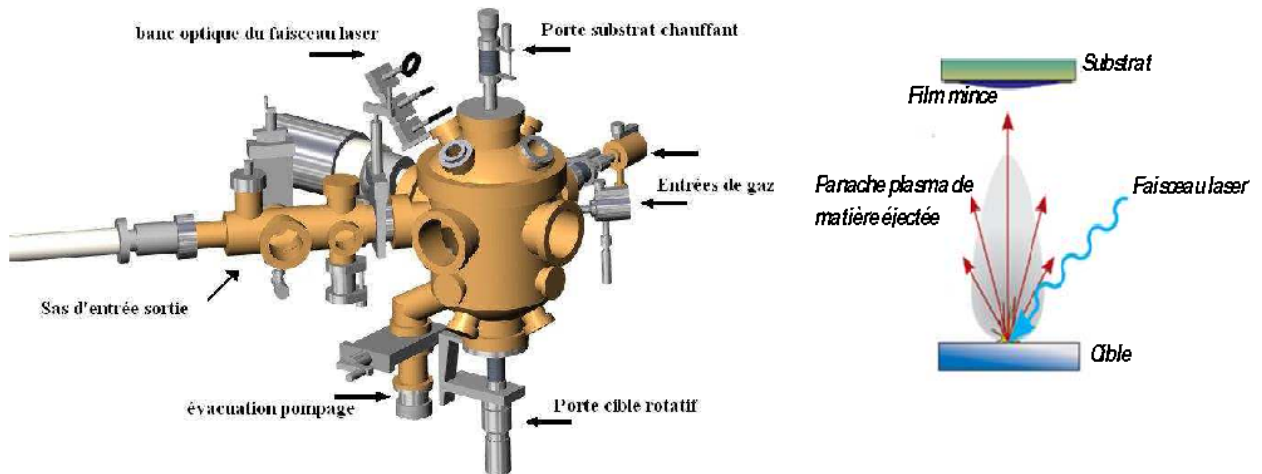


Figure III.15 : Représentation du dispositif de dépôt par ablation laser.

### III.4.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

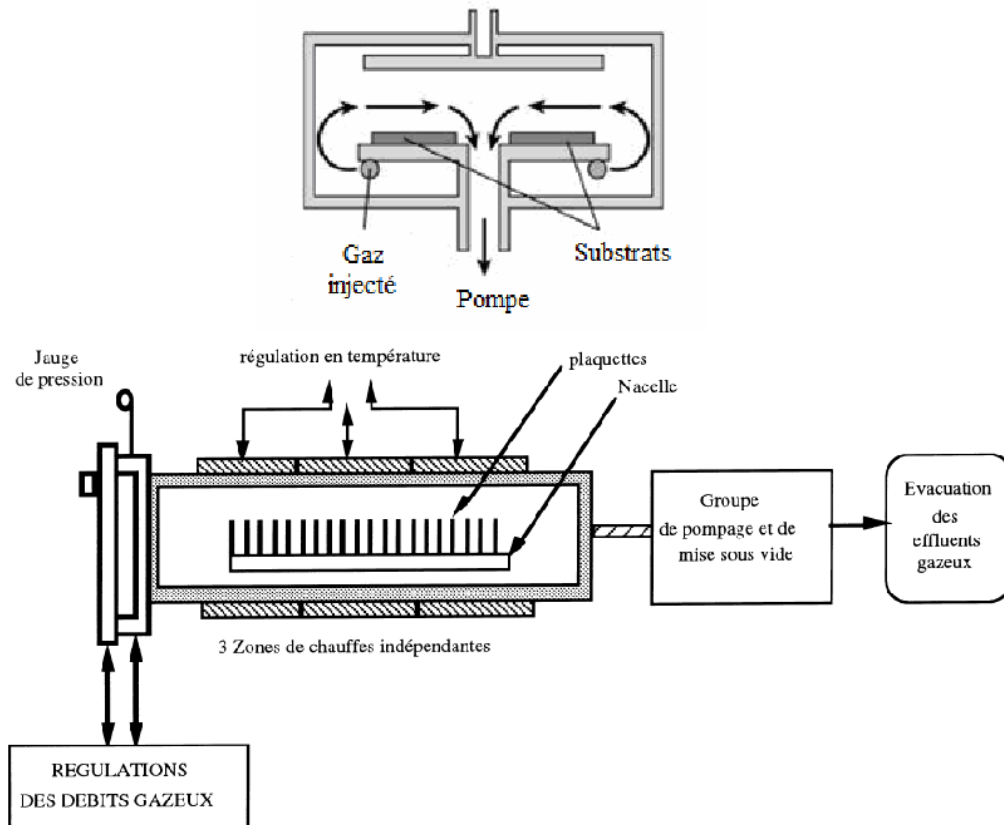
Le dépôt chimique en phase vapeur CVD [13] est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction.

Plusieurs techniques de dépôt chimique en phase vapeur peuvent être utilisées pour le dépôt du silicium poly-cristallin.

#### III.4.3.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur sous faible pression (LPCVD)

La technique LPCVD consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (autour de 100 Pa). Ce type de réacteur fonctionne dans une gamme de température allant de 580 °C à 630 °C pour le silicium. Il est composé d'un tube en quartz horizontal (figure III.16), dont la chauffe est assurée par des résistances électriques, enroulées à sa périphérie et agencées en trois zones indépendantes. Les portes avant et arrière du réacteur, en acier inoxydable, sont refroidies par circulation d'eau, afin de garantir la tenue et la bonne étanchéité des joints. Les gaz réactifs et gaz de dilution sont introduits à une extrémité du réacteur, et circulent jusqu'à l'autre extrémité, où ils sont évacués par les dispositifs de pompage et de mise sous vide. Les substrats à recouvrir sont des plaquettes rondes et plates,

disposées parallèlement les unes derrière les autres sur un support appelé nacelle, et perpendiculaires à l'axe du cylindre et aux flux gazeux [14].



**Figure III.16 :** Représentation schématique du four LPCVD.

Pour ce type de dépôt, les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépendent la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques. Les résultats récents sur ces techniques ont montré qu'il était préférable de déposer le matériau silicium sous forme amorphe (température de dépôt autour de 550 °C), et de cristalliser ensuite la couche ainsi formée par un recuit thermique, soit conventionnel, soit rapide, notamment à l'aide d'un laser.

#### III.4.3.2.2. Technique de MOCVD

La technique de MOCVD permet l'élaboration de couches minces par la décomposition thermique des composés métalorganiques (MO). La très grande richesse de la chimie des composés MO a considérablement élargi le choix des précurseurs possibles, aux réactivités chimiques variées, pour un même matériau à déposer.

### III.4.3.2.3. Dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma (PECVD)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma (figure III.17) est fondée sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température, grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peuvent entraîner une redistribution des dopants. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer légèrement les substrats.

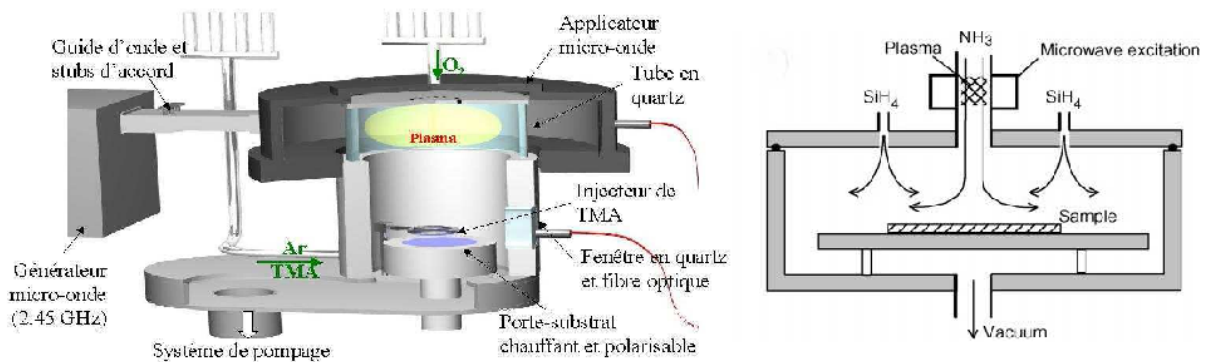


Figure III.17 : Représentation schématique du four PECVD.

## III.5. Conclusion

Dans ce chapitre on a passé en revue les différentes méthodes d'élaboration du silicium en général et poly-cristallin en particulier. Puis, l'accent a été mis sur les méthodes de préparation du silicium en couches minces. Parmi les procédés qui sont souvent utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs pour la production des couches minces, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), qui est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Par ailleurs, le dépôt chimique en phase vapeur sous faible pression (LPCVD) permet d'avoir des couches de silicium, sous forme amorphe ou poly-cristalline, selon la valeur de la température de dépôt utilisée.

### III.6. Références

- [1] B. E. Deal, "Thermal oxidation kinetics of silicon in pyrogenic  $H_2O$  and 5%  $HCl/H_2O$  mixture", J. Electrochem. Soc, **125**, (1978).
- [2] B. E. Deal, A. S. Grove, "General relationship for the thermal oxidation of silicon", J. Appl. Physics, **36**, (1965).
- [3] A. Goetzberger , J. Knobloch , B. Voss, "Crystalline Silicon Solar Cells", WILEY, England, (1998).
- [4] J. Dietl, D. Helmreich, E. Sirtal, "Crystals: Growth, Properties and Applications", Springer-Verlag, **5**, 57, (1981).
- [5] T. Markvart , L. Castafier , "Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation", Elsevier, (2005).
- [6] A. Oçafraïn, "Mise en œuvre et utilisation de la méthode de l'échangeur thermique (HEM) pour l'obtention de monocristaux a application spécifiques et de céramiques supraconductrices orientées ", (1995).
- [7] J. Muller, " Améliorations attendues avec les nouvelles technologies PV : rendements, coûts et cycle de vie ", J3eA , **6**, (2007).
- [8] G. Nouet, P. Lay, J. L. Chermant, " Le silicium polycristallin Polix : élaboration, propriétés et performances ", Revue Phys. Appl, **22**, 535, (1987).
- [9] J. L. Santailler, "La croissance de monocristaux massifs en forme EFG : Edge Defined Film Fed Growth", LETI/CEA, Grenoble.
- [10] A. Chibani , R. Gauthier , P. Pinard, P. Andonov, " Etude de la texture des rubans ERP De silicium polycristallin photovoltaïque", Journal of Crystal Growth, **113**, (1991).
- [11] D. Chambonnet, R. Gauthier, R. M'Ghaieth, P. Pinard, " Le ruban de silicium E.P.R.: élaboration et mise au point d'un dispositif d'analyse des contraintes résiduelles ", Revue Phys. Appl, **22** , 557, (1987).
- [12] A. Laugier, J.A. Roger, " Les photopiles solaires : Du matériau au dispositif, du dispositif aux applications", Paris : Technique et Documentation, (1981).

- [13] A. Ricaud " *Photopiles solaires - De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés* ", Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1997).
- [14] J. Bloem, L. J. Giling " *Mechanisms of the chemical vapour deposition of silicon. In: Current Topics in Materials Science* ", edited by E. Kaldis, North-Holland Publishing Company, **1**, 147, (1978).



# ***Chapitre IV :***

## ***Techniques de caractérisation***

### Sommaire

---

IV.1	Introduction.....	70
IV.2	La diffraction des rayons X.....	70
IV.2.1	Analyse standard des couches minces : mesures en $\theta$ et $2\theta$ .....	71
IV.3	La microscopie électronique.....	72
IV.3.1	La microscopie électronique à balayage.....	72
IV.3.2	La microscopie électronique à transmission.....	74
IV.4	Mesure d'épaisseur par L'ellipsometrie.....	75
IV.4.1	Principe de la méthode de mesure.....	75
IV.4.2	Conditions pratiques de la méthode.....	76
IV.5	Mesure des propriétés électriques.....	78
IV.5.1	Effet Hall.....	78
IV.5.2	Méthode de Van Der Pauw.....	81
IV.5.3	Mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.....	82
IV.6	Conclusion.....	83
IV.7	Références.....	84

---

## IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous traiterons les différentes méthodes qui peuvent être utilisées pour les caractérisations structurales et électriques des semi-conducteurs en général et du silicium poly-cristallin en particulier. Nous présenterons d'une part, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique et la technique d'ellipsométrie, qui permettent la caractérisation des propriétés structurales ; et d'autres part, les mesures par effet Hall, de Van Der Pauw et des quatre pointes, qui permettent la caractérisation des propriétés électriques.

## IV.2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) est l'outil le plus utilisé pour analyser la structure cristalline des matériaux. Elle permet d'étudier la structure cristalline des matériaux, et de déterminer les différents plans de cristallisation ainsi que les différentes phases en présence dans les poudres, les matériaux massifs et les couches minces.

Un matériau cristallin est composé d'un empilement tripériodique de mailles élémentaires, répétées dans le réseau cristallin. Le solide idéal décrit par la figure IV.1 comporte des plans réticulaires notés  $(hkl)$ .

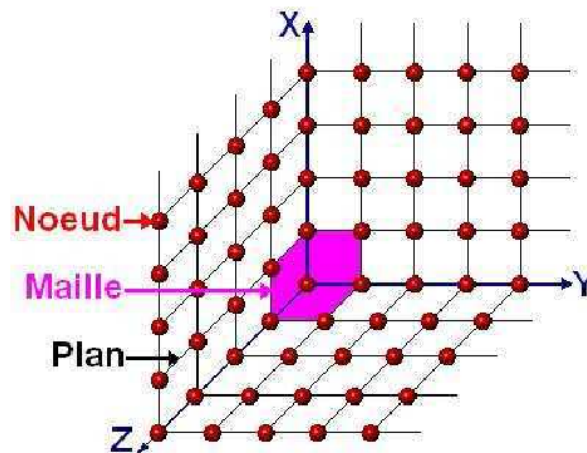


Figure IV.1 : Représentation structurale d'un solide idéal.

Lorsque le matériau est irradié par des rayons X, une famille de plans  $(hkl)$  diffracte le rayonnement. L'angle  $\theta_B$  situé entre le faisceau incident et la surface des plans  $(hkl)$  est défini par la loi de Bragg [1]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{B(hkl)} = \lambda \quad (\text{IV.1})$$

Avec,

$d_{hkl}$  : distance inter réticulaire ;

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X.

#### IV.2.1. Analyse standard des couches minces : mesures en $\theta$ et $2\theta$

La configuration que nous avons utilisée de manière systématique est du type Bragg - Brentano ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) classique (figure IV.2). Quand l'échantillon fait un angle  $\theta_{B(hkl)}$  par rapport au faisceau incident, les cristallites dont les plans ( $hkl$ ) sont parallèles à la surface vont vérifier la loi de Bragg, et la diffraction va s'opérer dans la direction  $2\theta_{B(hkl)}$ . Le détecteur placé en  $2\theta$  permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg. Le résultat est représenté sous la forme d'un diagramme de diffraction, où l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire est donnée.

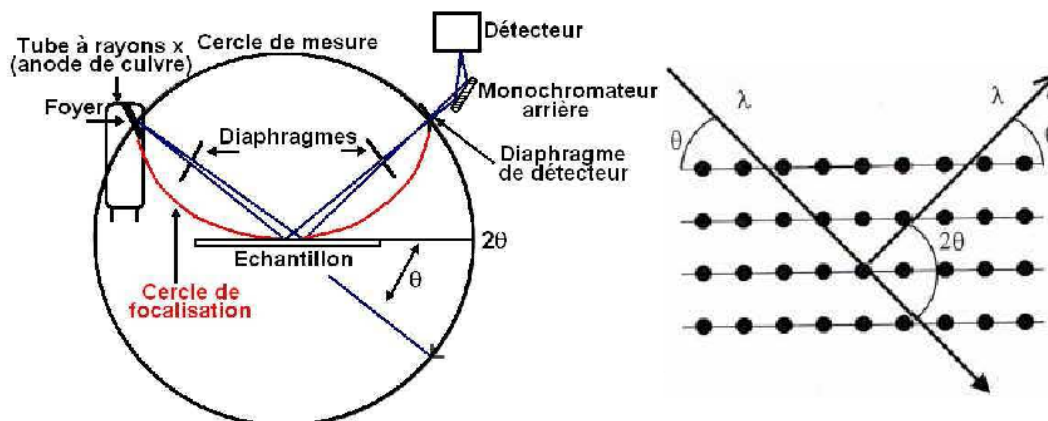


Figure IV.2 : Schéma du principe du montage Bragg-Brentano [2].

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des spectres, elle s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances inter réticulaires  $d$  aux angles  $2\theta$  enregistrés.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- la ou les phases cristallines (position des pics);
- la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur);
- les défauts d'empilement (forme des pics);

- l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

### IV.3. Microscopie électronique

La microscopie électronique a permis des progrès considérables dans l'étude des microstructures des matériaux et des interfaces, du fait de la faible longueur d'onde des électrons (montrée par la relation de De Broglie :  $\lambda = \frac{h}{mv}$ ), synonyme d'une résolution avoisinant l'échelle atomique.

L'interaction électrons-matière est multiple, et plusieurs phénomènes d'interaction ont lieu, conduisant aux différentes techniques de microscopie électronique.

Les différents phénomènes d'interaction électron-atome sont décrits sur la figure IV.3. Les électrons peuvent interagir élastiquement avec la matière en traversant les atomes mais leur direction s'en trouve déviée d'un angle  $\theta$ . Ils peuvent aussi entrer en collision avec les électrons des atomes et diffuser inélastiquement en émettant un rayonnement X. Les deux paragraphes suivants vont décrire les deux techniques de microscopie électronique qui peuvent être pour l'analyse des matériaux.

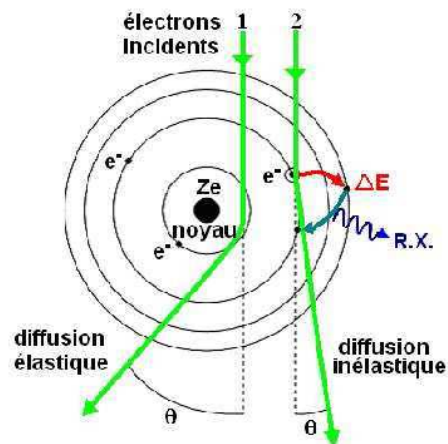


Figure IV.3: Interaction électron-atome.

#### IV.3.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage [3-7] utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon (figure IV.4). La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet de décrire une image sur un écran.

L'information reçue des électrons secondaires ou rétrodiffusés permet d'obtenir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'étude des émissions X permet l'analyse de la composition de l'échantillon.

Cette technique est très utilisée, car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Par contre, si cette surface n'est pas suffisamment conductrice, il est nécessaire de métalliser la surface en la recouvrant d'un film de 30 nm d'or environ. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique.

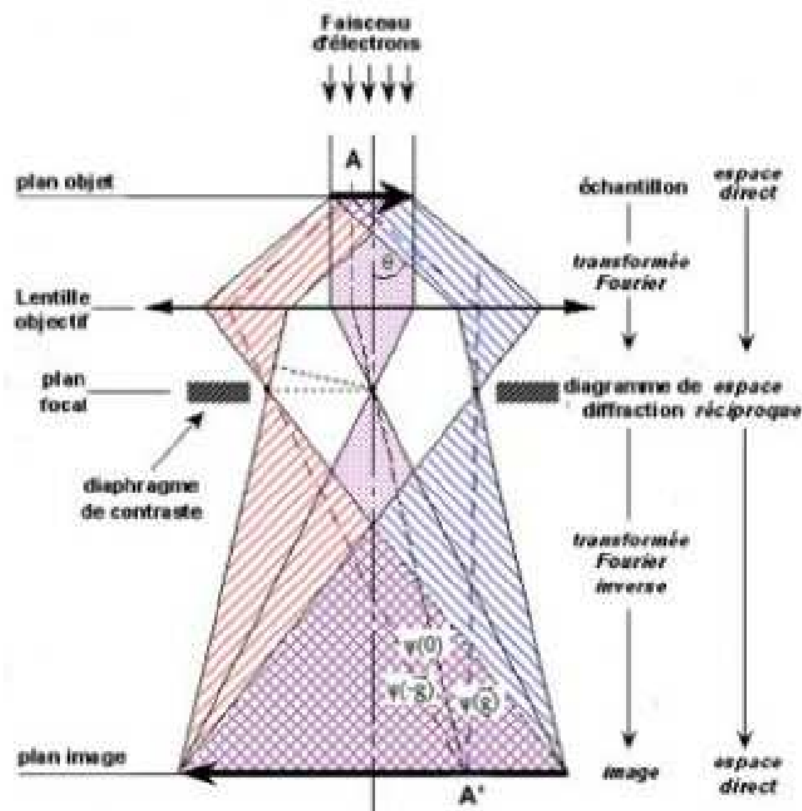


Figure IV.4 : Principe de fonctionnement du MEB.

La taille des échantillons à analyser représente un des grands avantages du MEB, qui peut aller de quelques microns à quelques centimètres. Le MEB a la particularité d'offrir une grande profondeur de champ allant jusqu'à plusieurs centaines de microns. Par contre, il souffre d'un certain nombre d'inconvénients :

- la mise sous vide ;
- les difficultés de calibration ;

- l'échantillon doit être conducteur ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or de 10 à 30 nm d'épaisseur, afin d'éviter l'accumulation des charges électriques qui risquent de créer des champs parasites et de perturber l'image ;
- Il faut s'assurer que l'échantillon soit de nature à supporter le bombardement électronique souvent intense dans le vide. La majeure partie de l'énergie primaire du faisceau est dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon, ce qui peut entraîner une dégradation ou une fusion locale. Ce sera le risque avec les polymères ou les échantillons biologiques.

### IV.3.2. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission nécessite un traitement spécial des échantillons de façon à ce qu'ils soient assez fins pour permettre la transmission des électrons incidents. Suivant la direction de l'amincissement, il est possible d'étudier l'échantillon dans le sens de l'épaisseur ou dans le plan de la surface.

La microscopie électronique à transmission est la seule technique capable de détailler à l'échelle atomique la structure même de la matière : détails aux niveaux des interfaces, défauts structuraux et observation d'agrégats de taille nanométriques.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission est représenté sur la figure IV.5. Les électrons produits par la source, puis accélérés par une différence de potentiel, sont focalisés sur l'échantillon à l'aide de lentilles condenseuses. Il arrive alors sur l'échantillon un faisceau quasi-parallèle d'électrons monocinétiques. Après interaction électron-matière, il apparaît à la sortie de l'échantillon un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. Ces faisceaux traversent la lentille objective et convergent dans le plan focal image de l'objectif. Les traces des points de convergence des différents faisceaux forment dans le plan focal image un diagramme de diffraction de l'échantillon.

Les électrons traversent ensuite un système de lentilles qui permet d'agrandir les images. La variation des courants d'excitation de ce système de lentilles d'agrandissement, permet de visualiser l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent situé à l'intérieur du microscope. Il est aussi possible d'associer à chaque image de l'échantillon son diagramme de diffraction.

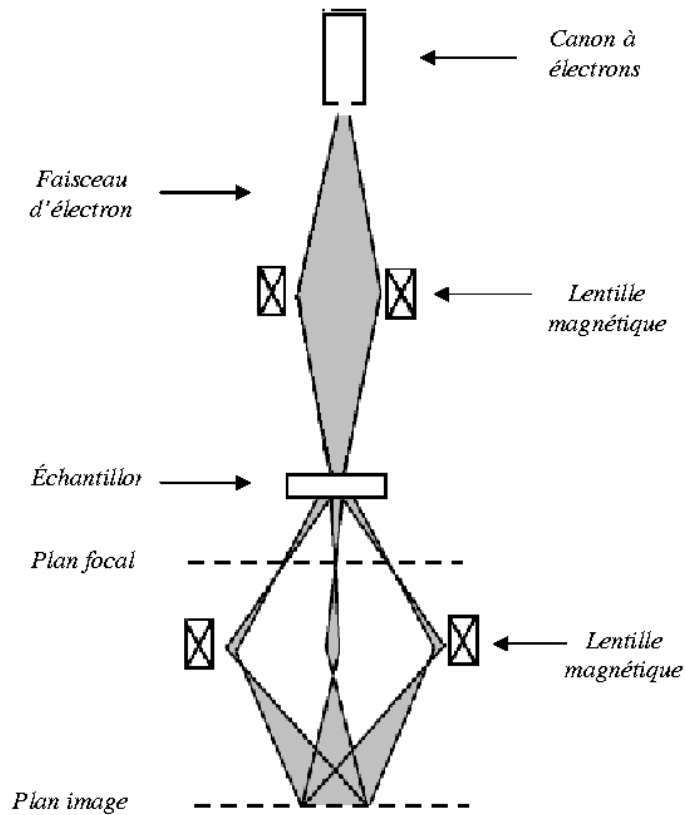


Figure IV.5: Principe de fonctionnement du MET.

#### IV.4. Mesure d'épaisseur par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode non destructive de mesure de l'épaisseur  $e$  et de l'indice de réfraction  $n_r$  de très fines couches diélectriques.

##### IV.4.1. Principe de la méthode de mesure

Considérons une très fine couche de silice sur un substrat de silicium. Une onde lumineuse monochromatique plane, polarisée rectilignement, arrivant sur ce système peut être considérée comme la somme de deux composantes :

- l'onde parallèle au plan d'incidence ;
- l'onde normale au plan d'incidence.

Aux interfaces air-SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>-Si, les coefficients de réflexion et de transmission sont différents pour les deux composantes. Il en résulte que la lumière émergente, provenant des réflexions multiples sur les deux interfaces, possède une polarisation elliptique. Cette polarisation est caractérisée par deux paramètres angulaires  $\Delta$  et  $P_{si}$  définis comme suit :

- $P_{si}$  est lié au rapport des amplitudes des ondes normale et parallèle par  $\varphi = \arctg(A_p/A_n)$ .
- $\Delta$  est le déphasage entre les deux ondes normale et parallèle,  $\Delta = \theta_p - \theta_n$ .

De la mesure de  $\Delta$  et  $P_{si}$  il est possible de déduire l'épaisseur  $e$  et l'indice de réfraction  $n_r$  de la couche diélectrique à l'aide d'un abaque.

#### IV.4.2. Conditions pratiques de la méthode

Pour des raisons de commodité, on préfère mesurer  $\Delta$  et  $P_{si}$  en envoyant sur l'échantillon une lumière polarisée elliptiquement de telle façon que la lumière émergente soit polarisée rectilignement. Cette disposition ne change en rien le principe de la mesure, mais seulement la disposition des parties constituantes d'un ellipsomètre.

En pratique, un ellipsomètre comporte les éléments suivants (figure IV.6) :

- une source lumineuse monochromatique de longueur d'onde connue ;
- un polariseur permettant de polariser la lumière incidente selon un angle variable ;
- une lame quart d'onde induisant un déphasage entre l'onde parallèle et l'onde normale de la lumière incidente ;
- un porte échantillon ;
- un analyseur permettant d'éteindre la lumière émergente lorsqu'elle est polarisée rectilignement ;
- un photomultiplicateur jouant le rôle de détecteur d'extinction.

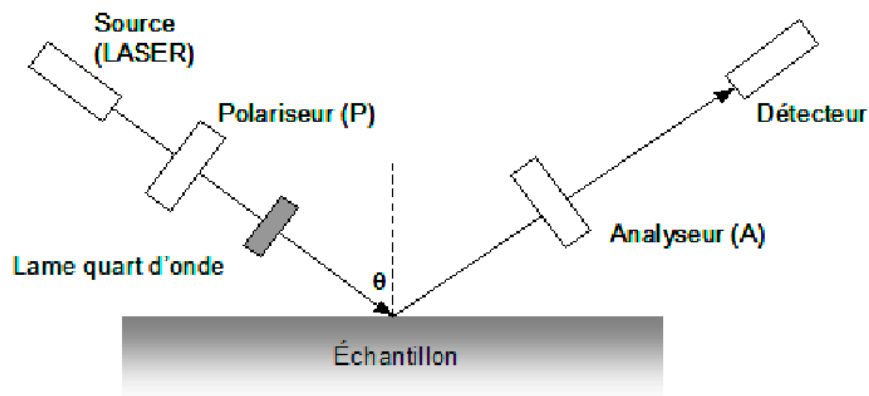


Figure IV.6 : Schématisation d'un ellipsomètre.



La technique de mesure consiste à rechercher l'extinction complète de la lumière émergente en agissant sur :

1. l'orientation du polariseur par rapport à la lame quart d'onde : La lumière polarisée elliptiquement qui est envoyée sur l'échantillon doit être telle que la lumière émergente soit polarisée rectilignement,
2. l'orientation de l'analyseur qui doit assurer l'extinction de la lumière émergente

Ces deux réglages sont convergents. Il y a en principe 16 couples d'orientation relative analyseur/polariseur qui assure l'extinction. Cependant, la relève de deux d'entre eux, judicieusement choisis, permet de déterminer  $\Delta$  et  $P_{si}$  sans ambiguïté. Un programme d'acquisition et de traitement des données couplé à l'ellipsomètre, permet alors de remonter à l'épaisseur et/ou à l'indice de la couche, connaissant l'ordre de grandeur de l'une des deux valeurs.

La méthode de mesure de l'épaisseur par ellipsométrie présente des avantages et des inconvénients (tableau IV.1).

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Caractère non destructif (il n'y a ni perturbation ni interaction avec le matériau mesuré).</li> <li>• Large gamme des mesures : l'épaisseur de la couche étudiée s'étend sur un large domaine allant du nanomètre jusqu'à quelques microns.</li> <li>• Possibilité de contrôle "in situ" [8,9].</li> <li>• Accès selon les configurations optiques à de nombreux paramètres (épaisseur, indices, porosités, liaisons chimiques, ...).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La limite en résolution latérale est expliquée par la taille du faisceau lumineux qui est de l'ordre de quelques millimètres. La taille du faisceau peut être réduite à 50 <math>\mu\text{m}</math> pour faire des balayages en XY.</li> <li>• La nécessité d'une bonne connaissance du modèle physique des matériaux étudiés.</li> <li>• L'homogénéité en épaisseur de la couche mesurée.</li> <li>• L'état de la surface et/ou de l'interface d'un échantillon joue un rôle important : les mesures doivent être faites sur des zones planes.</li> <li>• L'ellipsométrie est une méthode indirecte, elle ne donne pas accès directement à des paramètres physiques de l'échantillon.</li> </ul>

**Tableau IV.1 :** Avantages et inconvénients de l'ellipsométrie.

## IV.5. Mesure des propriétés électriques

### IV.5.1. Effet Hall

La technique de mesure par effet Hall [10] 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.7). 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  $I$ .

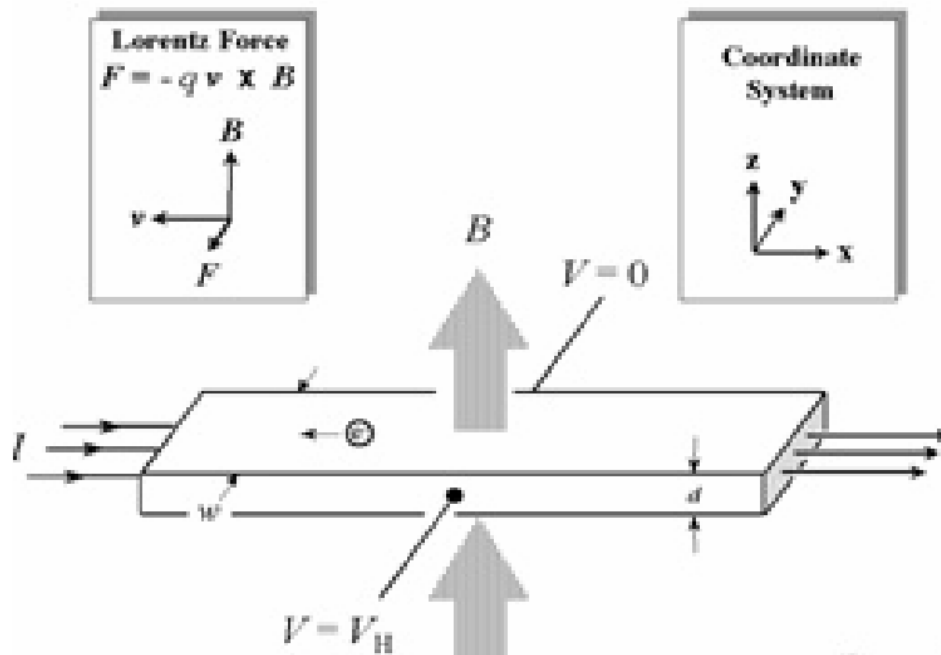


Figure IV.7 : Schéma illustrant le principe de mesure de l'effet Hall.

Le champ  $E_y$  croît 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 :

$$\vec{F}_c = -\vec{F} \quad (\text{IV.2})$$

$$\Rightarrow q\vec{E}_y = -q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (\text{IV.3})$$

$$\Rightarrow E_y = v.B \quad (\text{IV.4})$$

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 permanent 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 :

$$E_y = E_H = v.B \quad (\text{IV.5})$$

La vitesse des électrons :

$$v = -\mu_n E_x = -\mu_n \frac{V}{L} = -\mu_n \cdot \frac{\rho}{w.d} I \quad (\text{IV.6})$$

Et comme, la mobilité des électrons est :

$$\mu_n = \frac{\sigma}{qn} = \frac{1}{\rho qn} \quad (\text{IV.7})$$

Donc,

$$v = -\frac{1}{\rho qn} \cdot \frac{\rho}{wd} I = -\frac{I}{qnwd} \quad (\text{IV.8})$$

Par ailleurs, le champ de Hall :

$$E_y = E_H = \frac{V_H}{w} \quad (\text{IV.9})$$

Donc, la tension de Hall est :

$$V_H = wE_H = w.v.B \quad (\text{IV.10})$$

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

$$V_H = -\frac{1}{qn} \cdot \frac{I}{d} B \quad (\text{IV.11})$$

Où,

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

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 élevée ( $n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). En revanche, l'effet Hall est important quand la concentration des porteurs  $y$  est plus faible ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ).

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

$$\left\{ \begin{array}{l} -q \text{ par } q \\ \text{et } n \text{ par } p \end{array} \right.$$

Soit :

$$V_H = \frac{1}{qp} \frac{I}{d} \cdot B \quad (\text{IV.12})$$

Où,

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (\text{IV.13})$$

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 :

$$n = -\frac{1}{q \cdot V_H} \frac{I}{d} \cdot B \quad (\text{IV.14})$$

Et

$$\mu_n = \frac{1}{\rho q n} \quad (\text{IV.15})$$

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 :

$$R_H = - \frac{n \mu_n^2 - p \mu_p^2}{q (n \mu_n + p \mu_p)^2} \quad (IV.16)$$

### IV.5.2. 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):

$$R_{AB\ CD} = V_{CD} / I_{AB} \quad (IV.17)$$

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 :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \frac{(R_{AB\ CD} + R_{BC\ DA})}{2} f \quad (IV.18)$$

La fonction f est tracée en fonction du rapport  $(R_{AB\ CD} / R_{BC\ DA})$ .

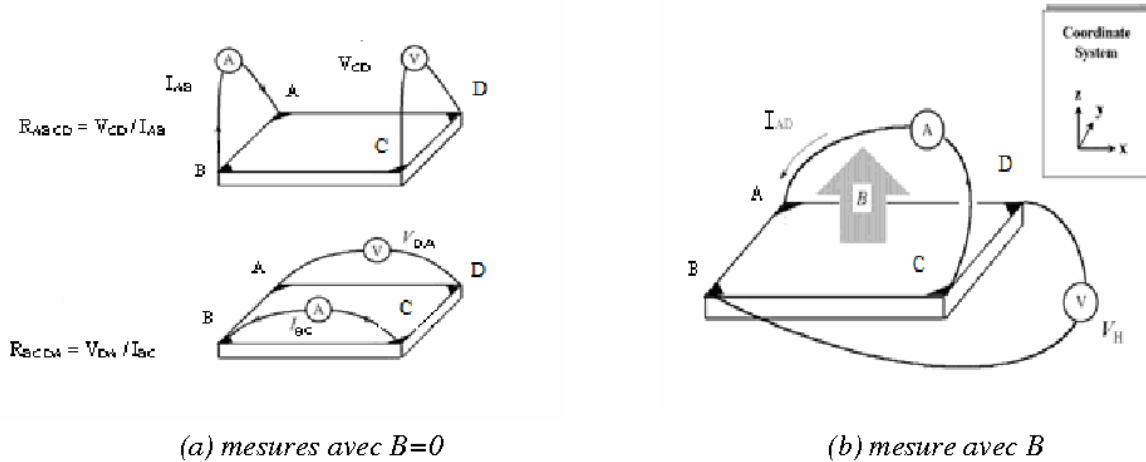


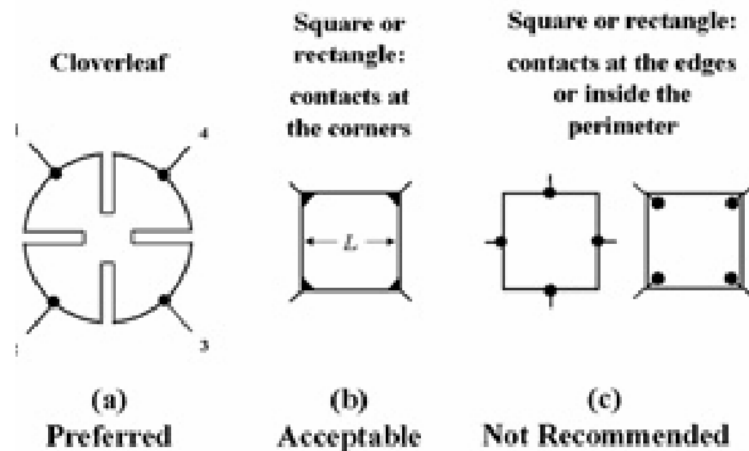
Figure IV.8 : Différentes étapes de mesure de la résistivité et la mobilité.

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.

$$R_H = V_{BD} \cdot d / B \cdot I_{AC} \quad (IV.19)$$

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).

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 [11].

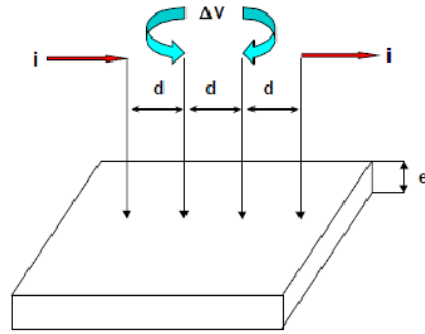
On effectue des mesures successives en prenant différentes paires de contacts sur l'échantillon (figure IV.8), en inversant à chaque fois le sens du courant et du champ magnétique, ce qui fait 16 mesures. Les mesures (a) se font sans champ magnétique, ils permettent de déduire la résistivité, en calculant 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.5.3. 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 oeuvre la technique de résistivité par la méthode des quatre pointes, on applique quatre pointes métalliques (généralement en alliage de tungstène), alignées sur la surface du spécimen (figure IV.11). 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  $e \ll d$  (distance entre les pointes), la résistivité est donnée par la relation suivante :

$$\rho = 4,52e \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{IV.19})$$

## IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les différentes techniques pouvant être utilisées pour les caractérisations du matériau silicium poly-cristallin. Parmi ces techniques, on peut en déduire que la caractérisation des aspects structurales nécessitent la diffraction des rayons X, la microscopie électronique et la technique d'ellipsométrie ; par contre, la caractérisation des aspects électriques nécessitent l'utilisation des mesures par effet Hall, de Van Der Pauw et des quatre pointes. En effet, la technique de mesure par effet Hall est 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.7. Références

- [1] K. E. Wiedemann, J. Unnam, "A method of rapidly obtaining concentration-depth profiles from x-ray diffraction", *J. Appl. Phys.* **58**, 1095, (1985).
- [2] Corinne Nouveau "Etude de revêtements durs ( $CR_xX_y$ ) Obtenus par méthode P.V.D.:réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage du bois". Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieur d'arts et métiers centre de Cluny; France, (2001).
- [3] A. Cornet, J. P. Deville, "Physique et ingénierie des surfaces", Edition EDP Sciences (1998).
- [4] J. P. Eberhart, "Analyse Structurale et chimique des matériaux", Edition Dunod, Paris (1997).
- [5] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surfaces des matériaux", Traité des matériaux N°12, presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1993).
- [6] J.L. Martin, A. George, "Caractérisation expérimentale des matériaux II–Analyse par rayons X, électrons et Neutrons", Traité des matériaux N°3, presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1998).
- [7] J. P. Péré, "La microscopie–techniques d'étude en biologie", collection 128, édition Nathan, Paris (1994).
- [8] B. Drévilion, "Spectroscopic ellipsometry in the infrared range", *Thin solid films* **313**, 625, (1998).
- [9] N. Bertrand, P. Bulkin, B. Drévilion, S. Lucas, S. Benayoun, "In situ infrared ellipsometry study of plasma processing of metallic surfaces", *Surface and coatings technology*, **94**, 362, (1997).
- [10] V. Yam, S. Retailleau, E. Cassan, "Caractérisation électrique d'un matériau semiconducteur par effet Hall", Université Paris-Sud-11, PMIPS.
- [11] 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).



# ***Chapitre V :***

## ***Etude de la conduction dans des couches minces de silicium poly-cristallin***

### Sommaire

---

V.1	Introduction.....	86
V.2	Techniques expérimentales.....	86
V.2.1	Conditions de dopage et de traitements.....	86
V.2.2	Technique de caractérisation.....	87
V.3	Caractéristiques électriques.....	90
V.3.1	Résistivité.....	90
V.3.2	Concentration des porteurs libres.....	91
V.3.3	Mobilité de Hall des porteurs.....	92
V.4	Conclusion.....	94
V.5	Références.....	95

---

## V.1. Introduction

Les études sur les couches minces de silicium poly-cristallin restent de plus en plus nombreuses, surtout à travers le développement des techniques d'élaboration et des méthodes de caractérisation de ces couches, dans le but 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 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 beaucoup de leurs applications, ces couches font 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.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'étude des variations des caractéristiques électriques dans des couches minces de silicium poly-cristallin, dopées et soumises à différents traitements thermiques.

## V.2. Techniques expérimentales

### V.2.1. Conditions de dopage et de traitements

Pour étudier les variations des caractéristiques électriques dans des couches de silicium poly-cristallin, dopées et soumises à différents traitements thermiques, des mesures d'effet Hall et de résistivité ont été faites sur des couches de silicium poly-cristallin d'épaisseur 6880 Å, déposées par LPCVD [10] sur des substrats de silicium monocristallin d'orientation <111> et de résistivité 6 à 12 ohm.cm. Un film d'oxyde d'épaisseur 1160 Å permet d'isoler les couches du substrat. Les couches de silicium poly-cristallin ont été dopées bore et arsenic par implantation ionique. De plus, des traitements thermiques ont été réalisés avant et après implantation (tableau V.1). Les concentrations moyennes de dopant s'obtiennent en faisant le rapport des doses sur l'épaisseur de la couche.

Elément dopant	Traitement avant implantation	Dose implantée	Traitement après implantation
Arsenic	1150 °C, 120 mn	$2.10^{14} - 5.10^{16}$	1100 °C, 30 mn
Bore	1150 °C, 120 mn	$2.10^{14} - 10^{16}$	1100 °C, 30 mn
Arsenic		$2.10^{14} - 5.10^{16}$	1100 °C, 30 mn
Bore		$2.10^{14} - 10^{16}$	1100 °C, 30 mn

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

## V.2.2. Technique de caractérisation

La caractérisation par effet Hall [11] 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 [12] 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.

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 :

$$R_{AB,CD} = V_{CD} / I_{AB} \quad (V.1)$$

De même on définit la résistance :

$$R_{BC,DA} = V_{DA} / I_{BC} \quad (V.2)$$

A partir de la relation de van der Pauw :

$$\exp(-\pi d \frac{R_{ABCD}}{\rho}) + \exp(-\pi d \frac{R_{BCDA}}{\rho}) = 1 \quad (\text{V.3})$$

On tire l'expression de  $\rho$  :

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \frac{(R_{ABCD} + R_{BCDA})}{2} f \quad (\text{V.4})$$

Où,  $d$  : l'épaisseur de l'échantillon ;

$f$  : le facteur de forme qui tient compte de la symétrie du dispositif, il est donné par un abaque ( $f$  en fonction de  $R_{ABCD}/R_{BCDA}$ ) [13].

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 (figure IV.8). 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:

$$\begin{cases} V_a^- = V_H - V_{RC} - V_P \\ V_\emptyset^+ = V_H + V_{RC} + V_P \\ V_a^+ = -V_H + V_{RC} - V_P \\ V_\emptyset^- = -V_H - V_{RC} + V_P \end{cases} \quad (\text{V.5})$$

Finalement la tension de Hall s'écrit :

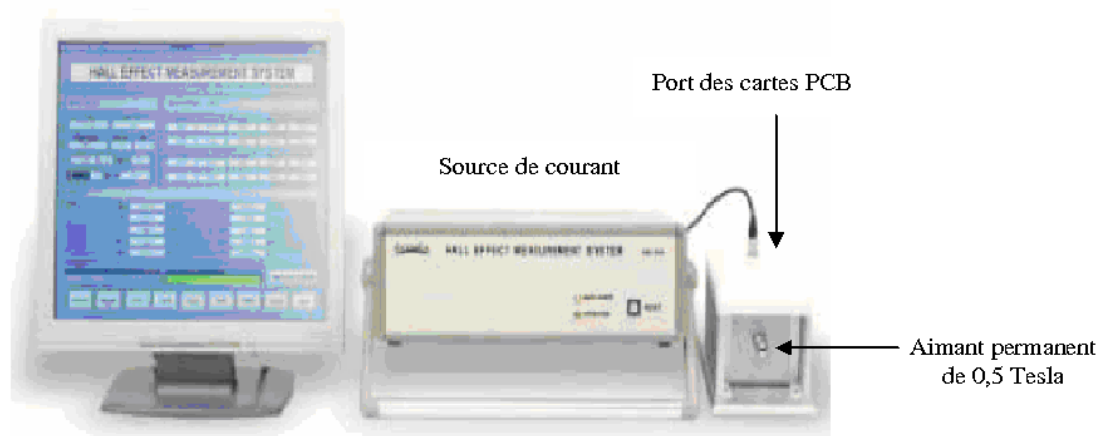
$$V_H = \frac{1}{4} [(V_{\otimes}^+ - V_a^+) - (V_{\otimes}^- - V_a^-)] \quad (\text{V.6})$$

Soit :

$$\Delta R_{BDAC} = \frac{V_H}{I} = \frac{R_H B}{e} \quad (\text{V.7})$$

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.

Le système utilisé pour la caractérisation (figure V.1) est équipé d'une source de courant constant, d'un aimant permanent de 0,5 Tesla, ainsi que d'un logiciel d'exploitation (figure V.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

## HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

### INPUT VALUE

DATE: 06-14-2009      USER NAME: User\_1

SAMPLE NAME: Exemple\_1      COM PORT: COM1      TEMP: 300K

I = 0.00 mA      DELAY = 0.100 [S]

D = 0.100 [cm]      B = 0.950 [T]

Measurement Number = 000 [Times]

### MEASUREMENT DATA

AE [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-17.556	-7.888	-9.549	-9.793	-9.546
17.544	7.836	9.537	9.775	9.538
CD [mV]	DA [mV]	ED [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-17.549	-7.882	-9.785	-9.543	-9.788
17.530	7.830	9.781	9.533	9.778

### RESULT

Bulk concentration = -2.836E+21 [cm <sup>3</sup> ]	Sheet Concentration = -2.836E+13 [1/cm <sup>2</sup> ]
Mobility = 4.034E+1 [cm <sup>2</sup> /Vs]	Conductivity = 1.833E+4 [1/Ω cm]
Resistivity = 5.458E-5 [Ω cm]	Average Hall Coefficient = -2.207E-3 [cm <sup>3</sup> /C]
A-C Cross Hall Coefficient = -2.200E-3 [cm <sup>3</sup> /C]	B-D Cross Hall Coefficient = -2.202E-3 [cm <sup>3</sup> /C]
Magneto-Resistance = 1.220E-2 [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = 4.481E-1

OPERATING DESCRIPTION

PROGRESS [%]

GoTo I/V CURVE

COM.TEST
MEASURE
STOP
CLEAR
CACUL
LOAD
SAVE
PRINT
CLOSE
HELP

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

### V.3. Caractéristiques électriques

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.

#### 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 [14].

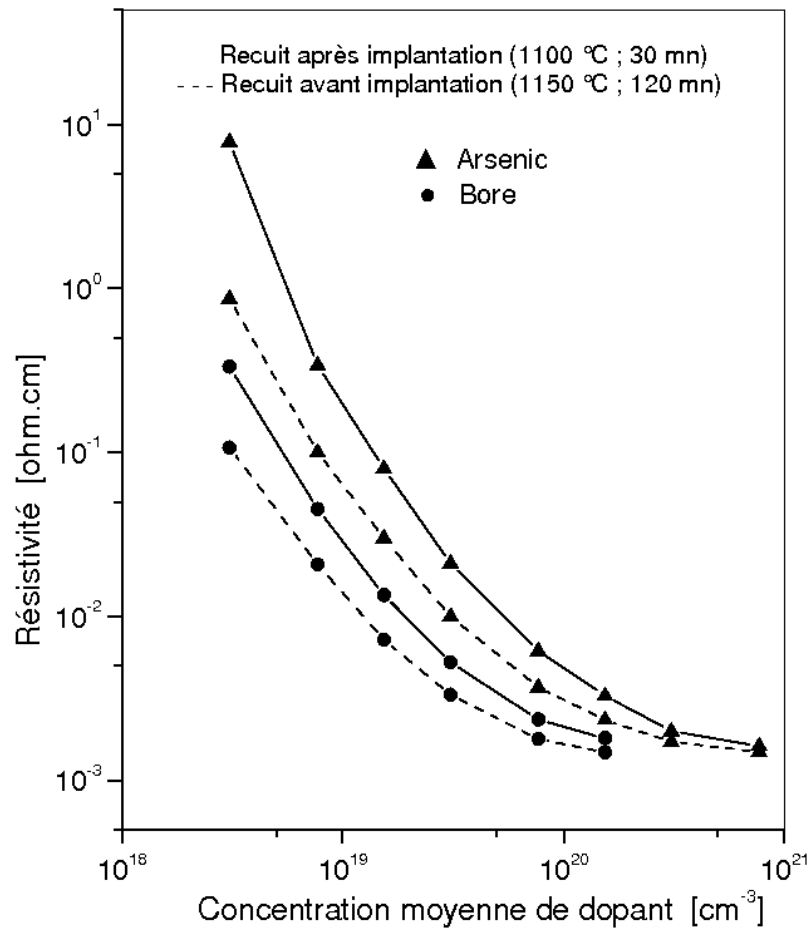
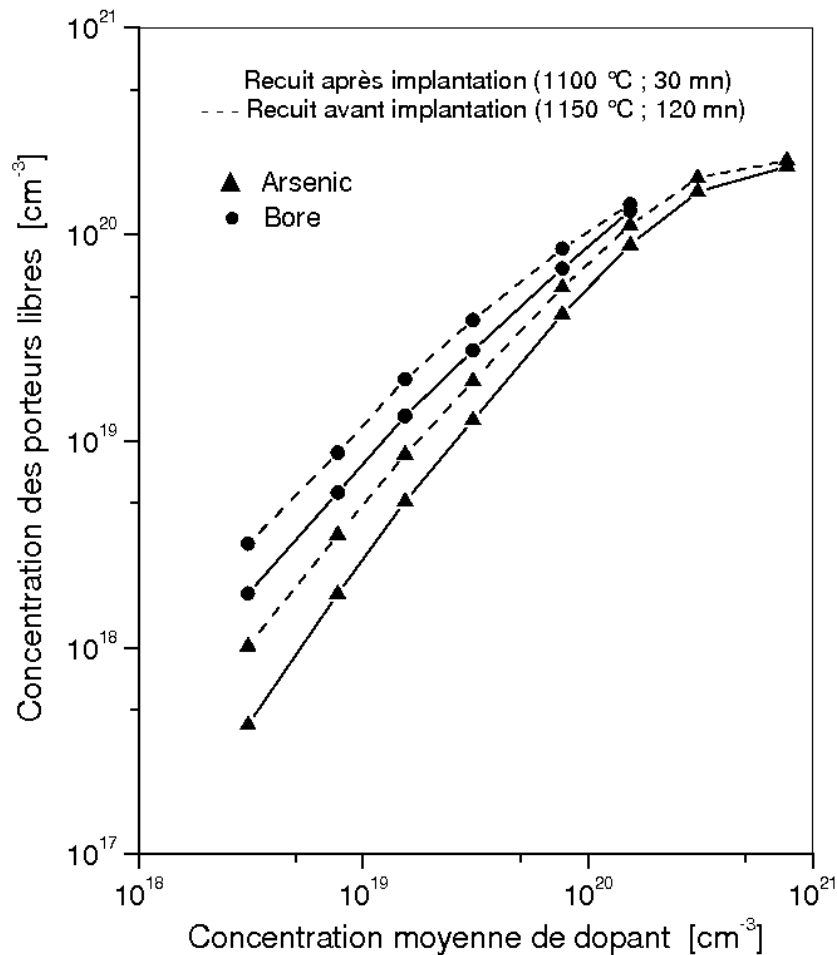


Figure V.3 : Résistivité en fonction de la concentration moyenne de dopant.

Par ailleurs, les couches ayant subi des traitements thermiques avant implantation sont moins résistifs ; 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 à 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.

Pour des concentrations d'atomes d'arsenic supérieures à  $3,08 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , la résistivité (figure V.3) et la concentration des porteurs libres (figure V.4) tendent vers une saturation, cela est probablement dû à la solubilité limite qui doit se situer dans la gamme ( $3 \cdot 10^{20}$  à  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) selon Lifshitz [15]. La quantité des atomes dépassant la solubilité limite de dopant se retrouve sous la forme SiAs [16], aussi bien à l'intérieur des grains que dans les joints [17].

### 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.



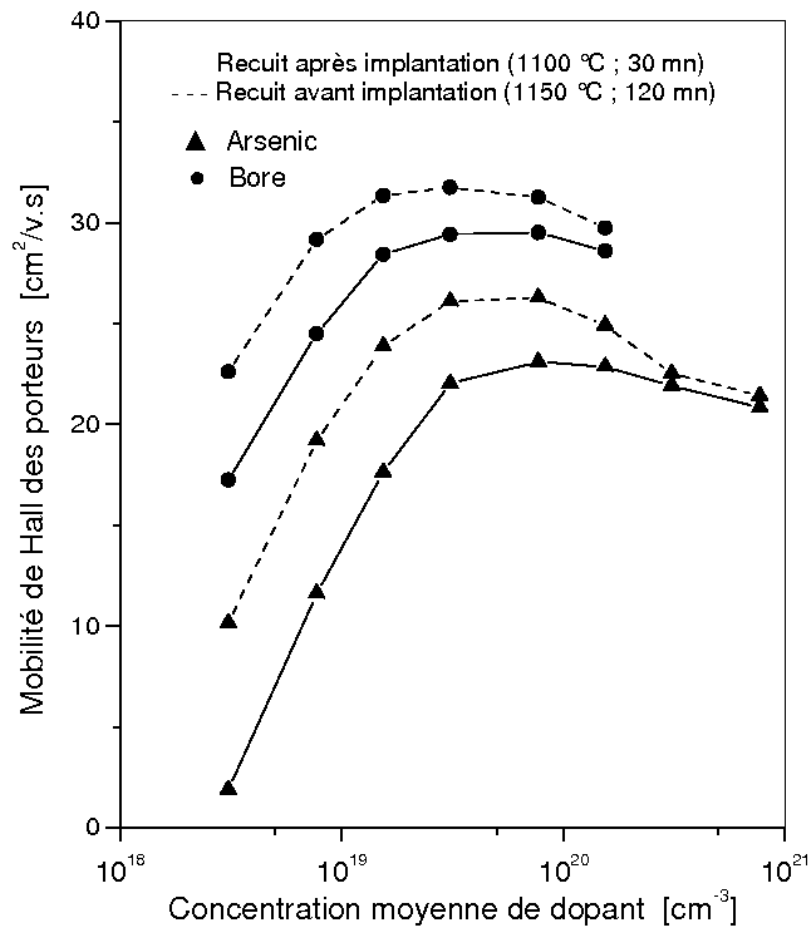


Figure V.5 : Mobilité de Hall des porteurs en fonction de la concentration moyenne de dopant.

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 [18]. 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.

#### **V.4. 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 polycristallin, que nous avons caractérisé. Nous avons constaté que pour une même concentration de dopant, les couches dopées 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 ; d'autre part, ils font diminuer la résistivité, et font croître aussi bien la concentration des porteurs libres et la mobilité de Hall des porteurs. Finalement, pour des concentrations d'atomes d'arsenic supérieures à la solubilité limite, nous avons pu voir que la résistivité et la concentration des porteurs libres tendent vers une saturation.

## V.5. Références

- [1] F. Petinot, F. Plais, D. Mencaraglia, P. Legagneux, C. Reita, O. Huet, D. Privat, “*Defects in solid phase and laser crystallised polysilicon thin film transistors*”, J. of Non-Cryst. Solids, **227**, 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 treatment in heavily doped polysilicon thin films for P<sup>+</sup> 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**, 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 la Résistivité des Couches de Silicium Poly-cristallin*”, 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 polycristallin*”, Ann. Chim. Sci. Mat., **31**, 121, (2006).
- [10] R. S. Rosler, “*Low pressure CVD production processes for poly, nitride, and oxide*”, Solid-State Techn, **4**, 63, (1977).
- [11] V. Yam, S. Retailleau, E. Cassan, “*Caractérisation électrique d'un matériau semi-conducteur par effet Hall*”, Université Paris-Sud-11, PMIPS.
- [12] L. J. Van der Pauw, “*A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*”, Philips Research Reports, **13**, n°1, 1, (1958).

- [13] L. J. Van der Pauw, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape", Philips Research Reports, **20**, n° 8, 220, (1958).
- [14] M. M. Mandurah, K. C. Saraswat, C. R. Helms, T. I. Kamins, "Dopant segregation in polycrystalline silicon", J. Appl. Phys, **51**, 5755, (1980).
- [15] N. Lifshitz, "solubility of implanted dopants in polysilicon: phosphorus and arsenic", J. Elec., Soc., **130**, 2464, (1983).
- [16] R. O. Schwenker, E. S. Pan, R. F. Lever, "arsenic clustering in silicon", J. Appl. Phys., **42**, 3195, (1971).
- [17] 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).
- [18] 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).

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude de la conduction électrique dans le matériau silicium poly-cristallin destiné à des applications photovoltaïques.

L'étude des différentes propriétés structurales et électriques du silicium poly-cristallin, nous a montrée, qu'après chaque dopage par implantation ionique, un recuit thermique est nécessaire, pour permettre, d'une part, la restauration de la structure cristalline du silicium, et d'autre part, aux impuretés implantées de s'introduire en positions substitutionnelles et, donc, de devenir électriquement actives. 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 dans la fabrication des cellules solaires. Parmi ces avantages, on peut citer l'économie de matière pour un rendement équivalent voire supérieur. Concernant les méthodes d'élaboration des couches minces du silicium poly-cristallin, nous avons déduit que le dépôt chimique en phase vapeur CVD, 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.

La partie expérimentale de ce travail concerne l'étude de la conduction dans des couches minces de silicium poly-cristallin, dopées bore ou arsenic par implantation ionique, et soumises à différents traitements thermiques. Ces couches, nous les avons caractérisées par mesures d'effet Hall et de résistivité. Les résultats obtenus nous ont permis de constater, 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 de porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains ; d'autre part, ils font diminuer la résistivité, et font croître aussi bien la concentration des porteurs libres et la mobilité de Hall des porteurs. De plus, la mobilité des porteurs dans des couches dopées bore est plus élevée que celle dans des couches dopées arsenic. Nous avons aussi constaté qu'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 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 n'influence sur la mobilité. Finalement, pour des concentrations d'atomes d'arsenic supérieures à la solubilité limite, la résistivité et la concentration des porteurs libres tendent vers une saturation.

## **Résumé**

Le travail présenté dans ce mémoire rentre dans le cadre du développement de la filière couches minces pour la fabrication des cellules solaires. Les couches de silicium poly-cristallin étudiées, sont dopées bore ou arsenic par implantation ionique et soumises à différents traitements thermiques. Ces couches, nous les avons caractérisées par mesures d'effet Hall et de résistivité. Les résultats obtenus ont montrés que les couches dopées arsenic sont plus résistives et contiennent moins de porteurs libres que celles 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 de porteurs piégés et la quantité d'atomes de dopant aux joints de grains. Cette étude nous a permis de constater, que l'accroissement du dopage, et les traitements thermiques avant implantation, favorisent l'augmentation de la mobilité des porteurs, font diminuer la résistivité et font croître la concentration des porteurs libres. 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 des caractéristiques électriques, ont été observées. Ces limitations sont dues à la solubilité limite au-delà duquel, les atomes dopants ne peuvent plus s'ioniser.

## **Abstract**

The work presented in this thesis is situated within the framework of the development of thin film for manufacturing solar cells. The polycrystalline silicon films studied are boron or arsenic doped by ion implantation and subjected to different heat treatments. These films were characterized by measurements of Hall effect and resistivity. The results have shown that arsenic doped films are more resistive and contain less free carriers than boron doped film. In addition, the arsenic atoms have a greater tendency to segregation at the grains boundaries than boron atoms. We also noticed that the heat treatment before implantation reduces the number of trapped carriers and the amount of dope atoms at the grains boundaries. This study showed that the increase of doping and heat treatments before implantation, favor the increase of carrier mobility, reduce the resistivity and increase the concentration of free carriers. In addition, the carrier mobility in boron doped films is higher than that in the arsenic doped films. Moreover, for high arsenic concentrations, saturations of the electrical characteristics were observed. These limitations are due to the solubility limit beyond which the dope atoms cannot