



Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique

Jordi Veirman

► To cite this version:

Jordi Veirman. Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0111 . tel-00701561

HAL Id: tel-00701561

<https://theses.hal.science/tel-00701561>

Submitted on 25 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Formation doctorale : Physique des Matériaux
École doctorale : École doctorale des matériaux de Lyon

Par
Jordi Veirman
(Ingénieur)
Soutenue le devant la Commission d'examen

Jury

A. KAMINSKI-CACHOPO	Rapporteur
D. MATHIOT	Rapporteur
A. CHANTRE	Examineur
Y. DURAND	Examineur
M. LEMITI	Directeur
S. DUBOIS	Encadrant
S. MARTINUZZI	Invité
Y. DELANOY	Invité

Remerciements

Ce mémoire est le fruit d'un travail commencé en 2008 au sein du LCP (Laboratoire des Composants Photovoltaïques) du CEA-INES et du site INSA de l'INL (Instituts des Nanotechnologies de Lyon). A ce titre, je tiens à remercier Dick Heslinga et Gérard Guillot de m'avoir accueilli dans leur laboratoire respectif.

Cette thèse a bénéficié d'un cofinancement ADEME-CEA. Je remercie l'ADEME, dont le programme de bourses de thèses, initié en 1992, est à mes yeux une réussite, tant sur le plan du suivi du doctorant que sur la formation d'un réseau dense entre boursiers. Plus particulièrement, j'adresse mes remerciements à Yvonnick Durand, ingénieur R&D et membre du jury, pour son suivi assidu ainsi que pour le vif intérêt dont il a fait preuve à l'égard de mon travail.

Je remercie vivement Daniel Mathiot, professeur et directeur de l'InESS et Anne Kaminski-Cachopo, professeur à l'INP Phelma, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je souhaite exprimer ma grande reconnaissance envers Mustapha Lemiti, directeur de cette thèse, pour sa disponibilité et son éclairage scientifique toujours pertinent, ainsi que pour la relecture minutieuse de ce manuscrit.

Côté INL, je tiens également à remercier Georges Brémond pour son aide sur les mesures AFM, ainsi qu'Alain Fave pour, entre autres, m'avoir offert le privilège de participer au forum GCOE à Okinawa.

Côté INES, mes remerciements vont à Jean-Paul Garandet, référent des thèses INES, pour sa grande curiosité scientifique et son savoir vaste et pointu, mais également pour sa rigueur et la pertinence des suggestions qu'il a pu apporter lors de la relecture de ce manuscrit. Vive les séances de créativité.

Cette thèse n'aurait pas pu être menée à bien sans l'ambiance de travail jeune et dynamique du laboratoire. Merci à tous les djeuns de l'open-space, Tibaut « auto-interstitiel » Desrues, Sylvain « Deux vieux » De Vecchi, Lofti « quelle autre fille ? » Bounaas, Florent « Justin » Tanay, Gaetan « El Mutan » Raymond, Sylvia « de la Pancha de la Vega » Martin de Nicolas, Bertrand « Papillottes » Paviet-Salomon, Fred «Goonies » Jay et bien d'autres encore, qui se sont succédés dans ce temple un temps dirigé par le maître Philippe Thony (Philippe, je sais où tu te caches).

Je remercie en particulier Thomas « Thomy » Schutz-Kuchly et Raphaël « Caboule » Cabal ainsi que le nez d'Alf, qui m'ont accompagné tout au long de cette thèse et qui ont su la rendre très agréable, délirante parfois. Merci également aux

collègues des autres labos, mon ami de toujours Alexandre Oury la Sacoche, Laurent « bec à foin » Vinit, Julien « mince, mon guide vert » Laurent, Arnaud « Kubiak » Morlier, pour avoir passé tant de bons moments ensemble.

Bien sûr, je n'oublie pas tous les gens de Puma 2, pour leur accueil très chaleureux au labo, ainsi que pour leur aide en salle blanche. Je remercie également tout le personnel du laboratoire matériaux, pour la qualité des échanges que j'ai pu avoir avec eux, et leur sympathie à mon égard.

Un immense merci à Sébastien Dubois pour son encadrement d'une qualité rare, sa disponibilité sans faille et son optimisme très stimulant. Vive nos sorties en montagne et l'orage à Strasbourg.

Mes remerciements vont également à Nicolas « Nicolaïov » Enjalbert, le MacGyver de l'équipe, pour son aide précieuse sur les manips et pour m'avoir généreusement équipé de la tête aux pieds pour mes sorties VTT.

J'adresse enfin ma profonde reconnaissance à toute ma famille pour m'avoir encouragé à choisir cette voie et pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles. Merci pour tout !

Introduction.....	11
I. Les impuretés dopantes dans le silicium cristallin : généralités, interactions avec les défauts, influence sur les propriétés électriques de la cellule photovoltaïque	19
I.1. Purification du silicium et cristallisation de lingots	19
I.1.1. Le silicium métallurgique	19
I.1.2. Le silicium de qualité électronique (EG-Si)	20
I.1.3. Le silicium de qualité solaire (SoG-Si)	21
I.1.4. Croissance et découpe de lingots	24
I.1.4.1. Lingots monocristallins (c-Si)	24
I.1.4.2. Lingots multicristallins (mc-Si)	26
I.1.4.3. Découpe des lingots en plaquettes	27
I.2. La cellule photovoltaïque en silicium cristallin	28
I.2.1. Structure de base d'une cellule photovoltaïque	28
I.2.2. Equations de base	30
I.2.2.1. Polarisation directe	30
I.2.2.2. Polarisation inverse	33
I.2.3. Influence des propriétés électriques du substrat sur le rendement de conversion	34
I.3. Dopage du silicium	37
I.3.1. Le silicium intrinsèque	37
I.3.2. Les impuretés dopantes et la compensation du dopage	38
I.3.3. Niveaux énergétiques introduits par les impuretés dopantes	40
I.4. Densité de porteurs de charge libres dans le silicium compensé	42
I.4.1. Probabilité d'occupation d'un niveau de la bande interdite	42
I.4.2. Etat de charge des impuretés dopantes	43
I.4.3. Variation de la densité de porteurs de charge avec la température	44
I.4.4. Ionisation incomplète	47
I.5. Effets des impuretés dopantes sur la mobilité des porteurs de charge	49
I.5.1. Définition de la mobilité et modèle de Drude	49
I.5.2. Les mécanismes de diffusion des porteurs de charge	51
I.5.2.1. Diffusion par les phonons	52
I.5.2.2. Diffusion par les impuretés ionisées	52
I.5.3. Modélisation de la mobilité	53
I.5.4. Influence de la compensation sur la mobilité	56
I.6. Effets des impuretés dopantes sur la durée de vie des porteurs de charge	58
I.6.1. Mécanismes de recombinaisons dans le silicium	58
I.6.2. Influence de la compensation sur les mécanismes de recombinaison	60
I.7. Interaction des impuretés dopantes avec les défauts	61
I.7.1. Les paires FeB et CrB	62
I.7.2. Le complexe BO_2 : dégradation sous éclairage de la durée de vie volumique	64
I.7.3. Théorie des réactions d'association $\alpha + \beta \rightarrow \alpha\beta$ limitées par la diffusion	65
I.8. Effets de la compensation sur les performances électriques de la cellule	68
I.8.1. En fonctionnement normal	68
I.8.2. En polarisation inverse	71
II. Techniques expérimentales	79
II.1. Contamination des plaquettes en impuretés dopantes	79
II.1.1. Répartition des dopants lors de la cristallisation	79
II.1.2. En pratique : préparation de la charge	81
II.2. Mesure de la résistivité	83
II.2.1. Méthode 4 pointes	83
II.2.2. Méthode par courant de Foucault	84
II.3. Mesures de la durée de vie des porteurs de charge	85

II.3.1.	Techniques de passivation des surfaces	85
II.3.2.	Technique IC-Qss-PC de mesure de la durée de vie	86
II.4.	Mesure de la mobilité des porteurs de charge	88
II.4.1.	Effet Hall	88
II.4.2.	Autres méthodes de mesure	93
II.5.	Mesure FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy)	95
II.6.	Mesure LBIC (Light Beam Induced Current) : extraction de la longueur de diffusion	96
II.7.	Analyses chimiques des teneurs en dopants	97
II.8.	Elaboration des cellules photovoltaïques	98
II.8.1.	Texturation chimique des surfaces	99
II.8.2.	Formation de l'émetteur par diffusion phosphore	100
II.8.3.	Dépôt de la couche antireflet	101
II.8.4.	Sérigraphie des contacts métalliques	101
II.8.5.	Co-recuit des contacts métalliques	102
II.8.6.	Ouverture de la jonction	103
II.9.	Caractéristique courant tension I(V)	104
II.9.1.	La mesure I(V) sous éclaircissement	104
II.9.2.	La mesure I(V) sous obscurité	105
II.10.	Conclusion	106
III.	Modélisation de la cinétique de formation des complexes dans le silicium cristallin	109
III.1.	Eléments de base des algorithmes	110
III.1.1.	Les réactions d'association	110
III.1.2.	Rayon de capture R_c	110
III.1.3.	Génération de la marche aléatoire	111
III.2.	Principales caractéristiques de l'algorithme	113
III.2.1.	Choix de l'outil de calcul	113
III.2.2.	Algorithmes développés	113
III.2.2.1.	Algorithme A	113
III.2.2.2.	Algorithme général B	114
III.2.2.3.	Avantages/inconvénients des algorithmes	116
III.3.	Points clés de la simulation	117
III.3.1.1.	Conditions aux limites	117
III.3.1.2.	Condition sur le pas de temps	117
III.4.	Validation et exemples d'application de l'algorithme A	120
III.4.1.	Validation de l'algorithme A : cas de la paire FeB	120
III.4.2.	Application de l'algorithme A : formation des paires FeB, effet d'une trempe	121
III.5.	Validation et exemples d'application de l'algorithme B	122
III.5.1.	Précisions sur le nombre d'atomes à simuler	123
III.5.2.	Validation de l'algorithme B : Comparaison à la théorie	124
III.5.3.	Compléments sur la validité du modèle de H. Reiss	125
III.5.4.	Application à la paire bore-phosphore	126
III.6.	Domaines d'utilisation des algorithmes A et B	129
III.7.	Conclusions	130
IV.	Influence de la compensation des dopants sur les propriétés électriques du silicium	133
IV.1.	Matériaux étudiés	133
IV.1.1.	Lingots	134
IV.1.1.1.	Lingots multi1 et multi2	134
IV.1.1.2.	Lingot multi3	135
IV.1.1.3.	Lingot Cz1	136
IV.1.2.	Plaquettes	137

IV.1.2.1.	Plaquettes « mini-cellules »	137
IV.1.2.2.	Plaquettes dopées au bore, compensation par les donneurs thermiques	138
IV.2.	Effet de la compensation sur la mobilité des porteurs de charge majoritaires	140
IV.2.1.	Protocole expérimental	141
IV.2.2.	Résultats expérimentaux	142
IV.2.2.1.	Silicium EG compensé bore-donneurs thermiques	142
IV.2.2.2.	Silicium $\text{SoG}_\text{M}\text{-Si}$ compensé bore-phosphore	145
IV.2.3.	Origine des chutes de mobilités dans le silicium compensé	146
IV.2.3.1.	Modification de l'effet Hall dans le silicium fortement compensé	146
IV.2.3.2.	Désécrantage des impuretés dopantes	147
IV.2.3.3.	Diffusion des porteurs par les inhomogénéités du potentiel électrique	151
IV.2.4.	Influence de la réduction des mobilités sur le rendement de conversion	154
IV.2.5.	Conclusions et perspectives	156
IV.3.	Effet de la compensation sur la durée de vie des porteurs de charge	157
IV.3.1.	Echantillons étudiés	157
IV.3.2.	Protocole expérimental	158
IV.3.3.	Exploitation des résultats : propriétés recombinantes des impuretés dopantes	159
IV.3.4.	Conclusions	163
V.	<i>Influence de la compensation des dopants sur les performances des cellules photovoltaïques au silicium cristallin</i>	167
V.1.	Influence de la compensation sur le comportement des cellules sous tension inverse	167
V.1.1.	Pertinence de l'étude	168
V.1.2.	Préparation des cellules	169
V.1.3.	Comportement en inverse des cellules étudiées	171
V.1.3.1.	Tensions de claquage	171
V.1.3.2.	Mécanisme responsable du claquage	173
V.1.3.3.	Courants de fuite	175
V.1.4.	Conclusions	176
V.2.	Influence de la compensation sur les performances des cellules solaires	177
V.2.1.	Protocole expérimental	177
V.2.2.	Compensation des dopants et performances photovoltaïques	178
V.2.2.1.	Tension de circuit ouvert V_{co}	178
V.2.2.2.	Courant de court-circuit J_{cc}	179
V.2.2.3.	Rendement de conversion η	180
V.2.3.	Comparaison avec les résultats obtenus sur les mini-cellules	181
V.2.4.	Conclusions	184
VI.	<i>Développement de techniques de caractérisation innovantes pour la détermination des concentrations en dopants et en éléments légers dans le silicium</i>	187
VI.1.	Cartographie de la teneur en oxygène interstitiel dans le silicium	187
VI.1.1.	Introduction - contexte	187
VI.1.2.	Eléments de base de la technique développée	189
VI.1.2.1.	Cinétique de formation des Donneurs Thermiques	189
VI.1.2.2.	Variation de résistivité liée à la formation des Donneurs Thermiques	190
VI.1.2.3.	Durée de recuit à 450°C	193
VI.1.3.	Procédure de mesure de $[\text{O}_i]$	193
VI.1.4.	Validation de la technique	195
VI.1.4.1.	Confrontation avec les mesures par spectroscopie FTIR	195
VI.1.4.2.	Influence de l'état de surface	196
VI.1.4.3.	Influence de la durée de recuit	197
VI.1.5.	Extension aux cartographies de $[\text{O}_i]$ à haute résolution	198
VI.1.6.	Cas des plaquettes de type n modérément ou fortement dopées	199
VI.1.7.	Conclusions	201
VI.2.	Mesure des teneurs en impuretés dopantes dans le silicium compensé	202
VI.2.1.	Introduction – contexte	202
VI.2.2.	Description de la technique 1	204

VI.2.2.1.	Principe général	204
VI.2.2.2.	Effet Hall en température, facteur de Hall	204
VI.2.2.3.	Niveau énergétique introduit par l'impureté dopante majoritaire	206
VI.2.3.	Description de la technique 2	207
VI.2.4.	Application : détermination des teneurs en dopants dans les charges de $\text{SoG}_M\text{-Si}$	208
VI.2.5.	Effet de la compensation sur les niveaux énergétiques introduits par les dopants	211
VI.2.6.	Conclusions	212
Conclusions et perspectives.....		215

TABLE DES ABBREVIATIONS ET SYMBOLES PRINCIPAUX

Constantes :

k_B :	Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
q :	Charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)
ϵ_0 :	Permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$)
ϵ_{Si} :	Permittivité relative du silicium (11,9)

Matériau :

T :	Température
$v_{th,e}, v_{th,h}$:	Vitesses thermiques des électrons et des trous
n_i :	Densité de porteurs intrinsèques
E_F :	Position du niveau de Fermi
N_C, N_V :	Densités effectives d'états de la bande de conduction et de valence
E_C, E_V :	Niveaux en énergie du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence
E_A, E_D :	Positions des niveaux énergétiques introduits par les accepteurs et les donneurs dans la bande interdite
g_A, g_D :	Facteur de dégénérescence des accepteurs et des donneurs
N_A, N_D :	Densités d'impuretés dopantes à caractère accepteur et donneur
N_A^-, N_D^+ :	Densités d'impuretés dopantes ionisées à caractère accepteur et donneur
$[B], [P], [DT], [O_i]$:	Concentrations en bore, phosphore, donneurs thermiques et oxygène interstitiel
$[B^-], [P^+]$:	Concentrations en bore et en phosphore ionisés
K :	Degré de compensation, défini dans ce travail comme $([B]+[P])/([B]-[P])$
p_0, n_0 :	Densité de porteurs de charge dans le silicium de type p et n, en l'absence d'excitation
p, n :	Densité de porteurs de charge dans le silicium de type p et n, en présence d'une excitation
ρ :	Résistivité
μ :	Symbole générique pour les mobilités des porteurs (majoritaires et minoritaires)
μ_{maj}, μ_{min} :	Mobilités des porteurs majoritaires et minoritaires
$\mu_{ii,e}, \mu_{ii,h}$:	Mobilités des électrons et des trous limitées par les interactions avec les impuretés ionisées
$\mu_{ph,e}, \mu_{ph,h}$:	Mobilités des électrons et des trous limitées par les interactions avec les phonons
μ_{Hall} :	Mobilité des porteurs majoritaires mesurée par effet Hall
r_H :	Facteur de Hall
R_H :	Coefficient de Hall
L_D :	Longueur de diffusion des porteurs minoritaires
τ_b :	Durée de vie volumique des porteurs de charge
τ_{eff} :	Durée de vie effective des porteurs de charge
τ_{rad} :	Durée de vie limitée par le mécanisme de recombinaison radiative
τ_{Auger} :	Durée de vie limitée par le mécanisme de recombinaison Auger
τ_{SRH} :	Durée de vie limitée par le mécanisme de recombinaison via des défauts recombinants
σ_e, σ_h :	Sections efficaces de capture des électrons et des trous pour un centre recombinant
R_C :	Rayon de capture d'une impureté ionisée

Cellule photovoltaïque :

Δn :	Niveau d'injection
J_{cc} :	Courant de court-circuit
V_{co} :	Tension de circuit ouvert
FF :	Facteur de forme
η :	Rendement de conversion énergétique
V_b :	Tension de claquage
β :	Coefficient en température de la tension de claquage

INTRODUCTION

Selon les derniers chiffres publiés par l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la production mondiale d'électricité est passée de quelques 6000 TWh en 1973 à plus de 20000 TWh en 2008 [AIE10] (soit 6 ampoules de 60W par terrien fonctionnant toute l'année 24/24h). Plus de 80% de l'énergie électrique produite est obtenue à partir de stocks de ressources fossiles (charbon, gaz naturel, pétrole) ou fissiles (principalement uranium), non renouvelables. Aussi, les réserves estimées pour ces ressources se comptent en centaines voire dizaines d'années (cas du pétrole), et ne permettent donc pas d'envisager leur utilisation à long terme.

L'exploitation à outrance des ressources fossiles (charbon, gaz naturel, pétrole) pour la production d'électricité conduit à une hausse des émissions de gaz d'origine anthropique dans l'atmosphère. Ces gaz (principalement du CO₂) participent à l'augmentation de la température de l'air et des océans en renforçant l'effet de serre naturellement présent dans l'atmosphère. Les conséquences de cette hausse de température globale, estimée entre +1.1 et +6.4°C par le groupe I du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), sont innombrables et pour la grande majorité inquiétantes, tant sur le plan environnemental (disparition des glaciers, bouleversements des écosystèmes...) que sociétal (augmentation de la fréquence et de l'intensité des catastrophes naturelles, disparition des atolls...) [GIEC07].

«La poursuite des émissions de gaz à effet de serre au rythme actuel ou à un rythme supérieur [...] entraînerait de nombreuses modifications du système climatique mondial au cours du XXI^{ème} siècle, qui seraient très probablement plus importantes que celles observées au cours du XX^{ème} siècle».

La production d'électricité par fission nucléaire de l'uranium présente l'avantage de ne pas entraîner directement d'émission de gaz à effet de serre. Néanmoins, le stockage des déchets radioactifs, ainsi que les risques d'accidents nucléaires majeurs (récemment à Fukushima en mars 2011), ne permettent pas d'envisager ce moyen de production d'électricité à long terme (sans parler des ressources limitées). Dans le contexte décrit ci-dessus, il apparaît urgent de développer des moyens de production d'électricité pérennes et plus respectueux de l'environnement, permettant la distribution d'une énergie bon marché et s'appuyant sur des ressources aussi géographiquement réparties que possible, ceci dans le but de limiter les tensions géopolitiques.

Les énergies renouvelables (EnR), qui sont des flux virtuellement infinis (solaire, éolien, eau), ont le potentiel de remplir ces objectifs. Parmi elles, l'énergie solaire offre une source d'énergie gigantesque liée au flux de photons colossal et continu en provenance de notre étoile. Ainsi, selon l'EPIA (association européenne des industries du photovoltaïque) [EPIA11], il suffirait de 14 m² de panneaux solaires photovoltaïques (PV) par foyer en Italie pour subvenir aux besoins de toute la population de ce pays l'année durant. Par ailleurs, la fabrication d'1KWh d'électricité PV est considérablement plus « propre » qu'un kWh conventionnel, puisqu'elle entraîne environ 30 fois moins d'émissions de CO₂ [EPIA11]. L'énergie solaire présente également l'avantage d'être présente partout autour du globe, et particulièrement dans les pays pauvres, souvent localisés non loin de l'équateur. Elle a ainsi le potentiel de contribuer à l'atténuation des inégalités Nord-Sud, en apportant une source d'électricité abondante et nécessaire au développement de ces pays. De surcroît, la création de l'association PV CYCLE en 2007 a jeté la première pierre du recyclage massif des panneaux PV en fin de vie, signe d'une filière PV de plus en plus respectueuse de l'environnement [PVCYCLE07].

La croissance actuelle de l'installation de panneaux PV est fulgurante, comme en atteste la Figure 1 qui présente l'évolution de la puissance installée (en MégaWatt crête) dans le monde. Le Watt crête est l'unité de puissance utilisée pour les mesures effectuées dans des conditions standards et internationales.

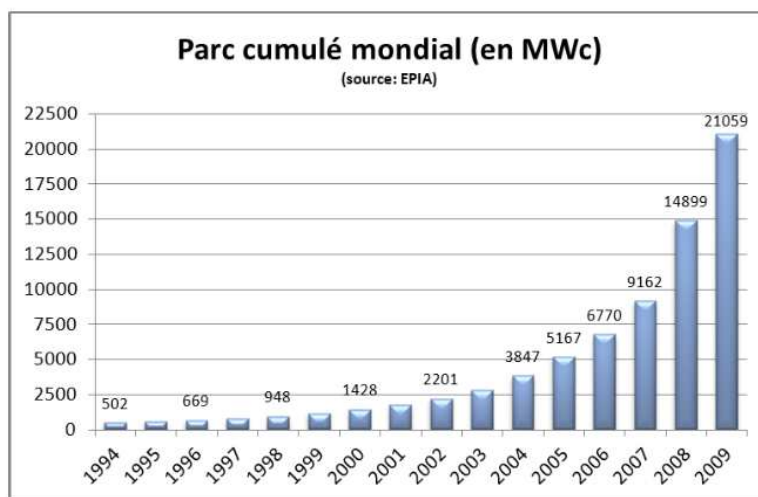


Figure 1 Evolution du parc PV mondial de 1994 à 2009 en MWc. Source : EPIA

Cependant, la part du PV dans le bouquet énergétique mondial reste marginale. Le frein principal à cet essor en route réside principalement dans le coût de production du kWh plus élevé par rapport aux modes de production conventionnels (40 c€ environ pour une installation

résidentielle conséquente contre 5 à 10 fois moins environ pour l'électricité nucléaire en France [MINENE08]). Afin de renforcer l'implantation du PV dans le paysage énergétique mondial, il est nécessaire d'abaisser les coûts de production du kWh PV, synonyme d'une réduction du ratio €/Watt crête. L'objectif final étant d'arriver à un état dit de « parité réseau », caractérisé par un prix d'achat du kWh PV égal au prix du kWh conventionnel.

Puisqu'elle a pris son essor récemment, et parce que le nombre d'architectures/technologies différentes pour la fabrication d'un module PV est formidable, la filière PV présente de fortes opportunités de réduction des coûts à l'échelle du panneau (encore appelé « module ») PV. Le module PV est l'élément constitutif du système PV. Il est constitué de groupes de cellules interconnectées en série ou en parallèle afin de produire de l'électricité sous une tension souhaitée. Afin de caractériser les performances des modules, le rendement de conversion énergétique est défini comme le ratio entre la puissance électrique produite sur la puissance lumineuse incidente interceptée par le module. Plusieurs technologies de modules coexistent. La part de marché ainsi que le rendement associés à chacune sont présentés sur la Figure 2.

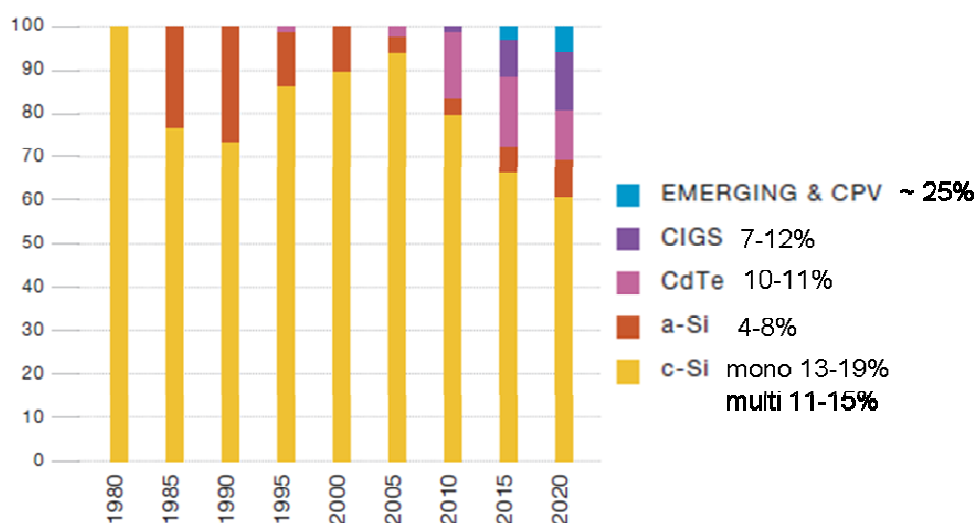


Figure 2 Evolution des parts de marché des différentes technologies de modules PV. Les rendements de conversion énergétique approximatifs sont donnés pour chaque technologie (source [EPIA11]).

Même si une part grandissante du marché est attribuée aux technologies en couches minces (CdTe, CIGS, a-Si) dans les prochaines années, celle au silicium (Si) cristallin est vouée à demeurer largement dominante dans les années à venir. Le Si étant le deuxième élément de la croûte terrestre, cette filière s'assure un avenir serein pour la fabrication de la couche active de la cellule PV. Cependant, la fabrication d'un module PV en Si cristallin reste coûteuse. Notamment, les étapes de production du silicium charge (28% du coût module) utilisé pour la cristallisation des lingots, ainsi

que la mise en module (30%) sont des étapes sur lesquelles des ruptures technologiques peuvent permettre la réduction drastique du coût de production du module.

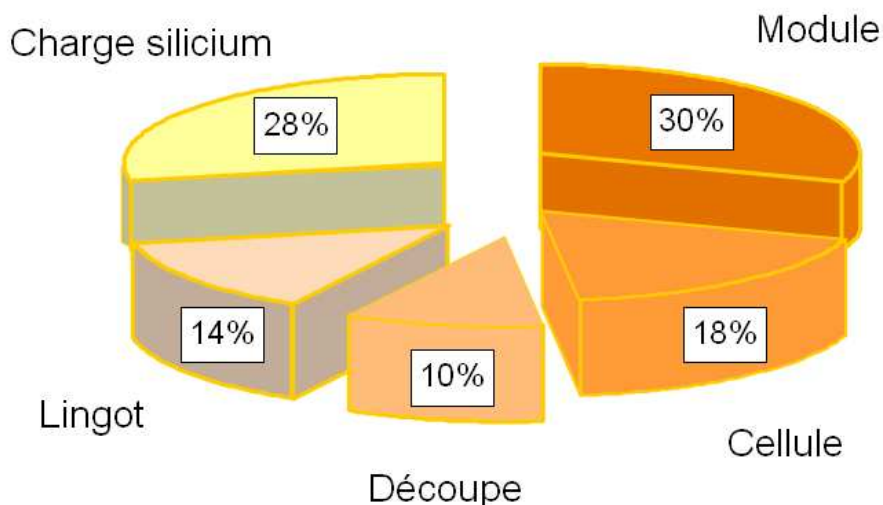


Figure 3 Répartition des coûts de fabrication d'un module PV en Silicium multicristallin [SUNTECH10]

L'utilisation de nouvelles techniques de purification du silicium pour la fabrication du silicium charge est identifiée comme un levier important pour réduire le coût de fabrication des modules PV en silicium cristallin. Actuellement, les sources d'approvisionnement en silicium charge fournissent un matériau de très bonne qualité mais dont le prix est élevé (fluctuant de 60 à plus de 300€/kg). Ce matériau, historiquement produit pour l'industrie de la microélectronique, est obtenu via un procédé chimique et énergivore pendant lequel le silicium est distillé avec pour conséquence une émission conséquente de produits toxiques (notamment des composés chlorés). Ce procédé, appelé procédé Siemens, lui confère une pureté adaptée aux applications microélectroniques, mais approximativement mille fois supérieure aux exigences du PV. Par ailleurs, les capacités de production de ce silicium dit de « pureté électronique » (EG-Si, Electronic Grade Silicon), même si elles augmentent de manière continue, restent limitées et freinent l'essor du PV. Aussi, afin de rester la filière dominante et de permettre la croissance du PV, la filière silicium cristallin doit évoluer pour proposer un matériau abondant, plus respectueux de l'environnement, bon marché et de pureté adaptée à la fabrication de cellules solaires ayant des rendements de conversion énergétique satisfaisants.

Ces objectifs peuvent être atteints par l'utilisation de silicium de qualité solaire purifié par voie métallurgique SoG_M-Si (Solar Grade silicon, le M désignant la voie Métallurgique). Le procédé de purification est en effet beaucoup moins onéreux (coût ciblé de 15€/kg) que celui utilisé pour fabriquer du EG-Si, et moins polluant (pas d'émission de composés chlorés). En outre, la production d'un kilogramme de silicium par voie métallurgique nécessite jusqu'à cinq fois moins

d'énergie que par la voie chimique (environ 40kWh/kg pour les procédés de purification les plus sobres, contre 200kWh/kg pour le procédé Siemens [BRAGA07]). Toutefois, du fait de la difficulté à extraire les impuretés lors du procédé, les charges produites par cette voie contiennent des teneurs importantes en impuretés, de l'ordre de la dizaine de parties par million (jusqu'à 10^{18} - 10^{19} impuretés par cm^3). Elles sont regroupées en 3 catégories principales : les impuretés métalliques (fer (Fe), chrome (Cr), titane (Ti), ...), les impuretés dopantes (bore (B), phosphore (P), aluminium (Al)...) et les éléments légers (carbone (C), azote (N), oxygène (O)). De nombreux travaux ont eu pour objet l'étude de l'influence des impuretés métalliques contenues dans la plaquette (aussi appelée substrat) sur les propriétés de la cellule PV [DAVIS80]. Il a été montré que les principales impuretés métalliques peuvent être extraites du silicium lors de la phase de ségrégation pendant le processus de cristallisation du lingot [MARTINUZZI07], ou encore par effet getter externe ou par passivation hydrogène lors du procédé de fabrication des cellules [DUBOIS07]. Bien que des mesures doivent être prises afin de réduire la contamination due aux impuretés métalliques, notamment celles qui diffusent lentement dans le silicium, ces impuretés sont de manière générale bien tolérées dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$, lorsqu'utilisé pour la fabrication de cellules PV.

Au contraire, les impuretés dopantes sont difficilement extraites ou passivées. De ce fait, elles demeurent en fortes concentrations et électriquement actives dans la cellule PV. Les principales impuretés dopantes rencontrées sont le bore et le phosphore dont la présence simultanée conduit à une compensation du dopage, puisque cohabitent des impuretés dopantes à caractère donneur et accepteur en concentrations similaires (on parle par extension de silicium compensé). Historiquement, les premiers siliciums fabriqués dans les années 1950 [PRINCE54] étaient compensés du fait de procédés de purification balbutiants. Dès lors que le procédé Siemens fut optimisé et répandu, les recherches sur ce matériau compensé devinrent superflues et furent abandonnées. En conséquence, les propriétés électriques du silicium compensé restent très mal connues et les études publiées à l'échelle de la cellule restent éparses.

Parmi ces études, S. Dubois a étudié l'influence de fortes teneurs en bore ou en phosphore dans le substrat non compensé sur les performances de la cellule PV. Il a montré via des simulations que pour des concentrations de l'ordre de celles rencontrées dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$, ces deux impuretés peuvent gravement détériorer le rendement de conversion de la cellule PV (voir Figure 4) [DUBOIS08].

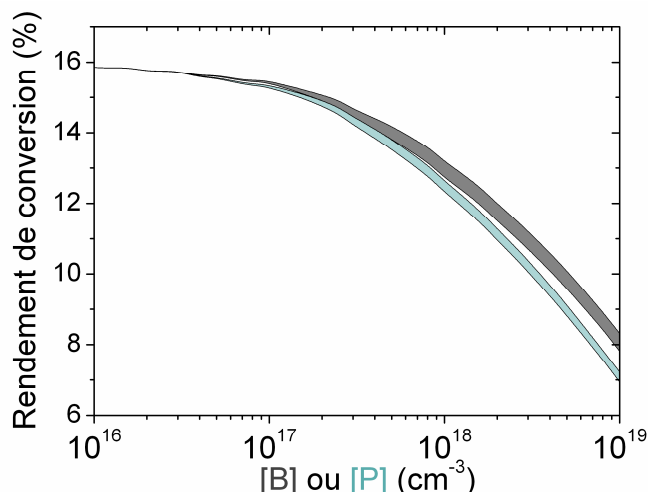


Figure 4 Influence de la concentration en dopants dans le substrat non compensé sur le rendement de conversion (bore dans la cellule de type p, phosphore dans la cellule de type n). Les gammes indiquées prennent en compte les incertitudes sur les propriétés de recombinaison des dopants.

Dès lors, dans les plaquettes de silicium SoG_M, dans lequel les impuretés dopantes sont présentes en fortes concentrations, et où de surcroît le dopage est compensé, il est légitime et nécessaire de s'interroger sur l'influence des impuretés dopantes sur les propriétés électriques du substrat et *in fine* de la cellule ou du module photovoltaïque (rendement, stabilité sous éclaircissement, propriétés sous tension inverse...). La connaissance de ces effets est une brique essentielle pour développer un procédé de fabrication de cellule photovoltaïque qui permette de mieux accommoder - voire de tirer profit - de la compensation du dopage et les fortes teneurs en dopants.

PLAN DE L'ETUDE

Cette étude a pour finalité la compréhension des effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du matériau silicium et sur les performances des cellules photovoltaïques. Elle a pour vocation de couvrir un large champ d'investigations, depuis l'étude fondamentale de la physique des semi-conducteurs compensés, jusqu'à l'influence de la compensation du dopage sur la mise en module des cellules photovoltaïques, en passant par l'étude à l'échelle du matériau silicium.

Dans le **Chapitre I**, les différentes techniques utilisées pour produire du silicium de qualité solaire par voie métallurgique seront brièvement passées en revue. Nous détaillerons ensuite la physique des semi-conducteurs compensés, ainsi que les modèles disponibles qui permettent de décrire les propriétés électriques (densité, mobilité, durée de vie des porteurs) du silicium ainsi que les performances (rendement de conversion, tension de claquage) de la cellule. Ce travail permettra de dégager les paramètres critiques du matériau et de spécifier les conditions nécessaires à

l'obtention de rendements de conversion satisfaisants. En fin de chapitre, nous présenterons également les mécanismes de formation des principaux complexes associant une impureté dopante avec une autre impureté, qui peuvent être de virulents centres de recombinaison. Ces informations serviront de base à l'étude menée au chapitre III, sur la simulation de la cinétique de formation de ces complexes.

Dans le **Chapitre II**, les techniques expérimentales utilisées dans ce travail seront détaillées. A l'échelle du lingot, nous verrons comment la compensation du dopage peut être maîtrisée. A l'échelle de la plaquette, nous présenterons les techniques utilisées pour la mesure de la durée de vie ainsi que de la mobilité des porteurs de charge. Enfin, nous détaillerons le procédé utilisé pour la fabrication de la cellule ainsi que les techniques de mesure des caractéristiques courant-tension (polarisations directes et inverses) des dispositifs photovoltaïques.

Le **Chapitre III** présentera les résultats de simulation ab initio menés dans le but de simuler l'association des complexes dans le silicium durant un procédé de cristallisation, ou lors d'une étape quelconque en température. Nous nous attacherons dans un premier temps à valider les algorithmes développés sur le cas école de la paire FeB pour laquelle la littérature est abondante. La généralisation des algorithmes à des cas plus complexes est ensuite détaillée et discutée.

La vocation du **Chapitre IV** sera de présenter les résultats expérimentaux obtenus concernant l'influence de la compensation sur les propriétés électriques de la plaquette de silicium. Ces résultats expérimentaux seront confrontés aux prédictions des modèles détaillés au chapitre I, afin de tester la capacité de ces modèles à décrire les propriétés électriques du silicium compensé.

Les résultats présentés seront ensuite transposés à l'échelle de la cellule photovoltaïque dans le **Chapitre V**. Les performances des cellules, telles que la tension de claquage et le rendement de conversion, seront étudiées en détail et mises en relation avec les résultats obtenus au niveau du matériau au chapitre précédent.

Grâce aux réflexions menées dans le cadre de ce travail de doctorat, plusieurs techniques de caractérisation des concentrations en impuretés (notamment oxygène, bore et phosphore) ont pu voir le jour. Les bases de ces techniques nouvelles sont présentées dans ce **Chapitre VI**, ainsi que les principaux résultats qu'elles ont permis d'obtenir.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

[AIE10] Agence International de l'Energie, **Key World Energy Statistics**. Disponible sur http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf, rapport publié en 2010.

[BRAGA07] A.F.B. Braga, S.P. Moreira, P.R. Zampieri, J.M.G. Bacchin, P.R. Mei, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **92**, pp. 418-424 (2008)

[DUBOIS07] S. Dubois, O. Palais, P. J. Ribeyron, N. Enjalbert, M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, J. Appl. Phys. 102, 083525 (2007).

[DUBOIS08] Dubois, N. Enjalbert, and J. P. Garandet, in CrystalClear Workshop on Solar Grade Silicon Feedstocks Specifications, Amsterdam, Netherland, 2008.

[EPIA11] Association européenne des industries du photovoltaïque, **Solar Generation 6, Solar photovoltaic electricity empowering the world**, disponible sur http://www.epia.org/index.php?eID=tx_nawsecuredl&u=0&file=fileadmin/EPIA_docs/documents/Solar_Generation_6_2011_Full_report_Final.pdf&t=1304076309&hash=f43ecac834474c7908cd93fb6cc9c3c, rapport publié en 2011.

[GIEC07] 4^{ème} Rapport Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Groupe 1, **Résumé à l'intention des décideurs**. Disponible sur <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-spm-fr.pdf>, rapport publié en 2007.

[MARTINUZZI07] S. Martinuzzi, M. Gauthier, D. Barakel, I. Perichaud, N. Le Quang, O. Palais, and G. Goaer, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 40, 83 (2007)

[MINENE08] Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire, **Synthèse publique de l'étude des coûts de référence de la production électrique**, disponible sur <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/cout-ref-synthese2008.pdf>, publié en 2008

[PVCYCLE07] Présentation du projet PV cycle, **Making the Photovoltaic Industry 'Double Green'** Disponible sur http://www.pvcycle.org/fileadmin/pvcycle_docs/documents/membership/PVCYCLE_11_2010.pdf

[OBS11] Observ'er, Observatoire des Energies renouvelables, **10^{ème} bilan EurObserv'er** disponible sur http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/observ/baro196.pdf, publié en 2010.

[SUNTECH10] Chiffres communiqués par Suntech, 25^{ème} conférence européenne sur l'énergie solaire (PVSEC), Valencia, 2010

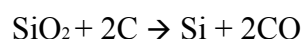
I. LES IMPURETES DOPANTES DANS LE SILICIUM CRISTALLIN : GENERALITES, INTERACTIONS AVEC LES DEFAUTS, INFLUENCE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE

Après avoir présenté succinctement les principaux procédés de purification permettant d'obtenir du silicium de qualité solaire purifié par voie métallurgique (SoG_M-Si), ce chapitre détaille les propriétés des impuretés dopantes ainsi que leur influence sur le transport et la recombinaison des porteurs de charge. A l'aide de modèles et de simulations, l'effet de la compensation sur les paramètres électriques du matériau dans un premier temps, et sur les performances électriques de la cellule photovoltaïque dans un second temps, sont établies et permettent de dégager les paramètres critiques sur lesquels les impuretés dopantes sont influentes.

I.1. Purification du silicium et cristallisation de lingots

I.1.1. Le silicium métallurgique

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il y est présent sous différentes formes (silice, silicates...). Le silicium métallurgique (MG-Si), première étape commune à tous les procédés de purification de silicium, est obtenu par carbo-réduction du quartz dans des fours à arc, selon la réaction [EQUER07] :



Le MG-Si contient environ 1-2% d'impuretés (dopants, métaux...), ce qui le rend impropre à la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Les principaux fabricants sont Grupo Ferroatlantica SL, Globe Specialty Metals Inc., Elkem AS, Dow Corning Corp. et AMG Advanced Metallurgical Group NV [HESPUL09].

I.1.2. Le silicium de qualité électronique (EG-Si)

Le procédé de purification le plus répandu pour obtenir de l'EG-Si est le procédé Siemens. Il permet d'obtenir, à partir du MG-Si, un silicium d'une pureté supérieure à 99.9999999% (notée 9N, N étant l'abréviation de neuf). Il repose sur l'affinité du silicium pour le chlore (Cl). Le MG-Si est attaqué par des composés chlorés (HCl) pour donner plusieurs gaz dérivés du Cl, les chlorosilanes. Le silicium à récupérer est contenu dans le trichlorosilane (SiHCl_3) gazeux, qui est récupéré par distillation. Ce dernier est ensuite décomposé thermiquement et le silicium se dépose sur des barres en silicium ultra-pur chauffées à 1000°C [PROMETHEUS06]. Pour augmenter la pureté, le trichlorosilane peut être purifié en monosilane (SiH_4) avant l'étape de dissociation thermique. Les barres d'EG-Si sont récupérées et brisées sous forme de cailloux de silicium (« chunk polysilicon »).

L'EG-Si peut également être produit dans un réacteur à lit fluidisé, via un procédé Siemens modifié. Dans la chambre en quartz du réacteur, de la poudre de silicium réagit avec un flux de silane. Le réacteur et l'entrée de gaz sont chauffés par une résistance en graphite. Le silane se décompose en silicium et permet la croissance des micro-grains constitutifs de la poudre. Le silicium pur est récupéré sous forme de billes qui tombent par gravité dans le collecteur lorsque le seuil de poids désiré est atteint. Cette méthode est moins gourmande en énergie que le procédé standard, et la forme de billes adoptée par le silicium peut être préférée par certains fabricants de lingots (meilleur remplissage du creuset). Par contre, la présence d'oxyde à la surface des billes rend la cristallisation plus complexe, et entraîne de fortes teneurs en oxygène dans le lingot final.

Ces procédés restent gros consommateurs en énergie (150-200 kWh/kg d'EG-Si) et utilisent des composés dangereux pour l'environnement et la santé humaine, notamment des composés chlorés qui possèdent une forte toxicité [HESPUL09]. Quelques grands fournisseurs d'EG-Si sont Hemlock, Wacker, Renewable Energy Corporation, Tokuyama, MEMC, Mitsubishi, and Sumitomo Titanium Corporation.

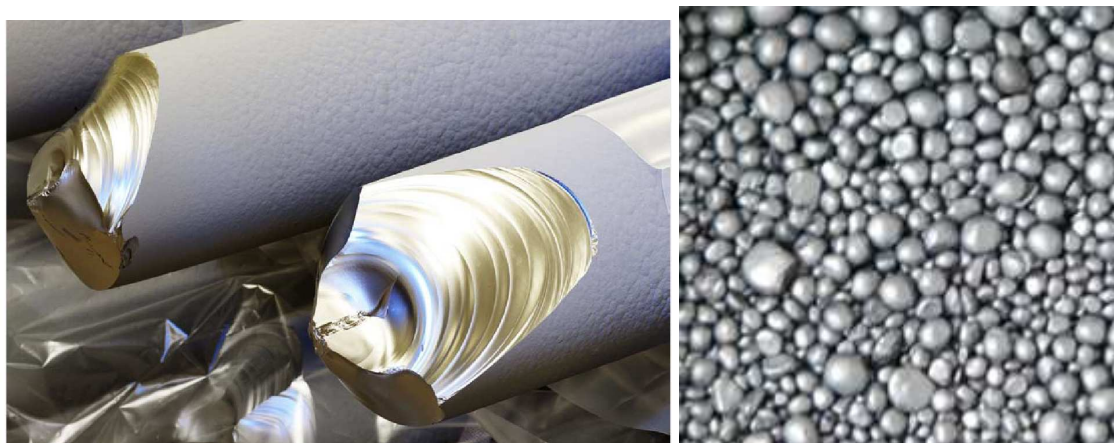


Figure 5 : EG-Si récupéré sous différentes formes à l'issue a) du procédé Siemens, ou b) du dépôt de silicium sur poudre en lit fluidisé. [PROMETHEUS06]

I.1.3. Le silicium de qualité solaire (SoG-Si)

Le silicium de qualité solaire (SoG-Si) est défini comme du silicium pouvant être utilisé pour la fabrication de cellules photovoltaïques. Pendant longtemps, l'industrie photovoltaïque s'est approvisionnée en SoG-Si quasi exclusivement auprès de l'industrie de la microélectronique, qui lui revendait ses rebuts (résidus du procédé Siemens, matériaux hors spécifications, extrémités de lingots ...). Depuis 2005 cependant, la consommation en silicium de l'industrie photovoltaïque a dépassé celle de l'industrie de la microélectronique. Aussi, il est apparu urgent de développer une filière d'approvisionnement spécifique à l'industrie photovoltaïque. Cela est d'autant plus vrai que le degré de pureté requis par les dispositifs photovoltaïques est moins exigeant que celui imposé par l'industrie microélectronique.

Dans cette direction, une riche palette de procédés de fabrication de matériau de qualité solaire par voie métallurgique (SoG_M-Si) a vu le jour, diminuant fortement la nécessité de recourir à la voie d'approvisionnement microélectronique. A l'inverse des procédés de fabrication de l'EG-Si, la purification par voie métallurgique n'utilise pas de chlorosilanes et est de fait moins dangereuse. Son principal intérêt pour les fabricants de cellules photovoltaïques réside dans son coût, bien plus faible que la purification par voie électronique. Elle comporte d'autres avantages comme une réduction de la quantité d'énergie nécessaire pour la fabrication d'une quantité donnée de silicium, et un moindre investissement pour une capacité de production donnée.

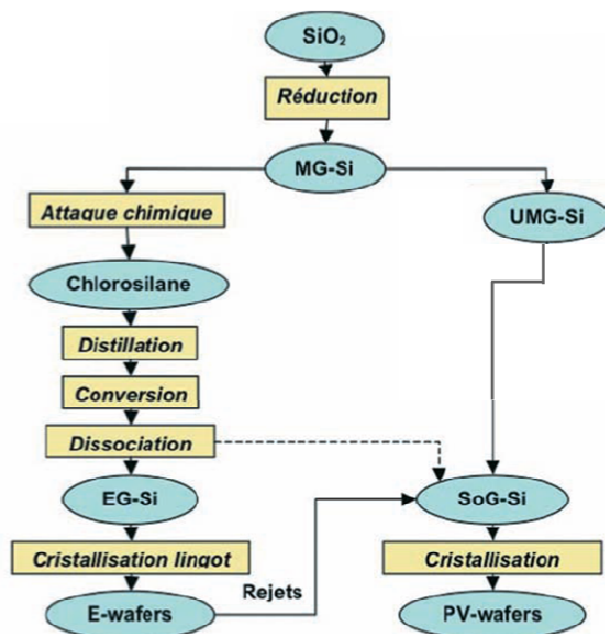


Figure 6 : Présentation des différentes filières d'approvisionnement en SoG-Si. À gauche l'ancienne voie, dérivée de la filière électronique (EG-Si), à droite les nouvelles voies à partir de silicium métallurgique amélioré (modifié à partir de [EQUER07]).

La fabrication de SoG_M-Si passe par un certain nombre d'étapes, à l'issue desquelles le matériau intermédiaire obtenu est généralement appelé UMG-Si pour Upgraded Metallurgical Grade Silicon. Les caractéristiques des principaux procédés de purification par voie métallurgique sont [BRAGA08]:

Procédé Solsilc : Le procédé Solsilc utilise du quartz et du noir de carbone de très haute pureté pour l'étape de carbo-réduction. Cette technique permet d'obtenir directement du SoG_M-Si (et non pas du MG-Si) à la sortie de cette étape. Bien qu'il soit peu coûteux (25-30 €/kg), le silicium produit contient encore beaucoup d'impuretés, notamment du carbone résiduel provenant de l'étape de réduction. Le faible degré de pureté obtenu contraint les fabricants de lingots à mélanger ce silicium avec de l'EG-Si (« blending » en anglais). Ainsi, des cellules multicristallines industrielles ayant des rendements de conversions de 16.5% (identiques à ceux obtenus avec une charge 100% EG-Si) ont pu être atteints en utilisant un mélange 40% de silicium Solsilc/ 60% d'EG-Si [KVANDE10].

Procédé Elkem : Il consiste en un traitement du MG-Si par un laitier de silicate de calcium à haute température (procédé pyrométallurgique) dont le but principal est d'éliminer le bore [ELKEM09]. Les impuretés résiduelles sont collectées et éliminées après solidification directionnelle (voir section 2.1). Les lingots obtenus sont ensuite broyés et subissent un lessivage acide (procédé

hydrométallurgique) afin d'extraire le phosphore et les impuretés métalliques. Une ségrégation directionnelle supplémentaire peut être opérée afin de réduire davantage les teneurs en impuretés. Le coût du silicium ainsi obtenu est évalué à environ 25-30 €/kg. Côté performances cellules, l'ISC Konstanz a obtenu en 2010 des rendements de conversion de 16.3% sur des cellules multicristallines industrielles fabriquées à partir d'une charge 100% Elkem [PETER10]. L'inconvénient majeur de ce procédé vient de l'utilisation massive d'acides lors du lavage.

Procédé Photosil : Ce procédé utilise la combinaison des effets bénéfiques d'une torche plasma pour réduire les teneurs en bore et des étapes de solidification dirigée afin d'extraire les autres impuretés par ségrégation. L'objectif de coût annoncé est de 15€/kg de silicium charge [KRAIEM10]. A l'échelle de la cellule photovoltaïque, les rendements de conversion obtenus avec un procédé industriel sont très encourageants et se situent entre 16% sur SoG_M-Si multicristallin fortement compensé, et 18% sur SoG_M-Si monocristallin [VEIRMAN10].

La composition typique d'une charge de SoG_M-Si est donnée à titre indicatif sur la Figure 7. Les concentrations résiduelles en dopants sont élevées, de l'ordre du ppmw pour le bore (environ 10^{17} atomes par cm^3) et jusqu'à 10 ppmw pour le phosphore et l'aluminium (environ 5×10^{17} atomes par cm^3) : le matériau est fortement compensé. Ces concentrations résiduelles proviennent essentiellement du quartz, des réducteurs (bois, charbon de bois, coke) et des électrodes graphites du four à arc.

L'extraction de ces impuretés dopantes constitue un enjeu primordial pour les fabricants de SoG_M-Si. Les lingots en fin de cristallisation des charges SoG_M-Si comportent généralement des teneurs en dopants du même ordre de grandeur que la charge, le processus de ségrégation directionnelle étant peu efficace à leur égard (voir 2.1). La présence (inévitables à l'heure actuelle) de ces fortes teneurs en impuretés dopantes dans les plaquettes justifie l'étude des effets de la compensation sur les propriétés du matériau et de la cellule photovoltaïque effectuée dans le cadre de ce travail de thèse.

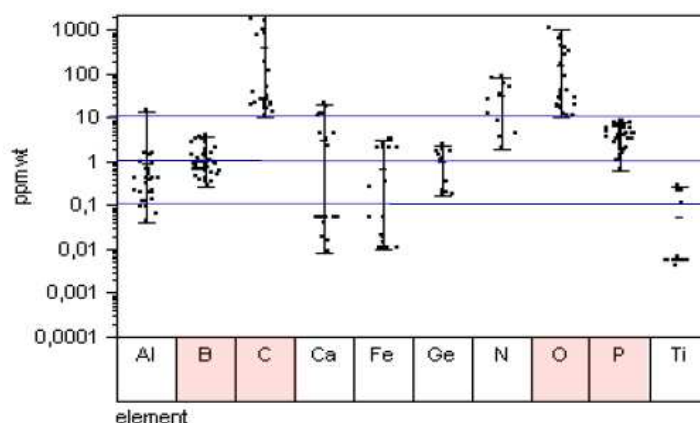


Figure 7 : Composition type d'une charge SoG_M-Si en partie par million massique (masse en grammes de l'élément dans un million de grammes de SoG_M-Si). Chiffres Calisolar [CALISOLAR09].

I.1.4. Croissance et découpe de lingots

Le silicium charge obtenu via les procédés que nous venons de décrire est ensuite cristallisé sous la forme de lingots, qui sont ensuite découpés en plaquettes. Celles-ci sont alors utilisées comme substrats pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Dans la mesure où la structure du cristal obtenu est intimement liée au procédé de cristallisation employé, il convient de détailler les principales techniques de cristallisation de lingots. Ces dernières sont divisées en deux groupes, selon qu'elles permettent l'obtention de lingots de silicium monocristallin (c-Si) ou multicristallin (mc-Si). Nous serons amenés au cours de ce travail à utiliser des plaquettes issus de lingots de c-Si ou de mc-Si.

I.1.4.1. Lingots monocristallins (c-Si)

Les lingots monocristallins sont généralement obtenus par des techniques de tirage, selon le procédé Czochralski (Cz) ou par fusion de zone (FZ). Ces procédés de cristallogénèse sont basés sur l'utilisation d'un germe monocristallin qui impose son orientation cristallographique au lingot au cours du tirage. Les lingots obtenus présentent très peu de défauts cristallins. Les plaquettes issues de ces lingots ont ainsi permis d'obtenir les rendements records de 24,7% en laboratoire en 1999 [ZHAO99] suivi de près par les récents résultats impressionnants de Sunpower avec 23.4% à l'échelle industrielle [COUSINS11].

La première étape du procédé CZ consiste à mélanger la charge de silicium avec la quantité d'impuretés dopantes souhaitées, puis de liquéfier le silicium dans un creuset de silice en rotation.

Un germe en silicium monocristallin ultra-pur, lui aussi mis en rotation, est ensuite approché de la surface du bain de silicium. Une fois le contact réalisé, le germe est tiré verticalement à faible vitesse (voir Figure 8), entraînant la croissance du lingot. Le matériau résultant présente de très faibles densités de dislocations (silicium « 0D » pour zéro dislocation). Du fait du contact prolongé entre le silicium en fusion et le creuset en silice, le silicium CZ (CZ-Si) contient de fortes teneurs en oxygène, de l'ordre de la dizaine de partie par million atomique, ce qui confère aux plaquettes une résistance élevée aux sollicitations mécaniques. Néanmoins, l'oxygène à ces concentrations s'avère également gênant puisqu'il peut conduire à l'apparition de donneurs thermiques durant la cristallisation, qui biaisent le dopage du silicium (voir chapitre IV). L'oxygène est également impliqué dans les mécanismes de dégradation sous éclaircissement (« Light-Induced Degradation » ou LID en anglais) sur lesquels nous reviendrons dans la suite de ce travail de thèse.

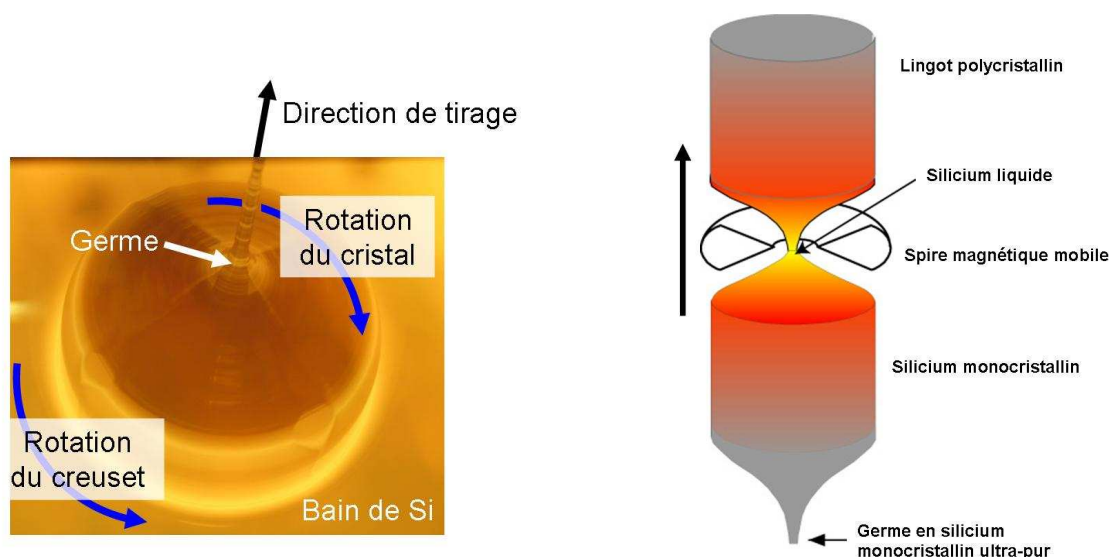


Figure 8 : Illustrations des procédés de tirage Cz (à gauche) et FZ (à droite).

Le procédé de fusion de zone (FZ) est utilisé pour produire des plaquettes encore plus pures. Un germe en silicium est positionné à une des extrémités d'un lingot polycristallin non dopé et tenu verticalement. Une spire d'induction mobile positionnée à l'interface germe/lingot permet localement l'obtention d'une zone liquide de quelques centimètres d'épaisseur. La spire, et donc la zone fondue, se déplace ensuite de bas en haut le long du lingot et entraîne la cristallisation d'un lingot monocristallin de même orientation que le germe. En parallèle, des gaz dopants peuvent être injectés au niveau de la zone fondue, dans le but de générer un dopage contrôlé et homogène le long du lingot. Du fait de l'absence de creuset et du contrôle de l'atmosphère, la concentration en oxygène interstitiel est 10 à 100 fois plus faible que dans le CZ-Si.

Les plaquettes issues de ce procédé ne sont pas utilisées à l'échelle industrielle pour cause de prix trop élevé. Elles sont réservées aux études de laboratoire nécessitant des conditions de pureté exceptionnelles, par exemple pour s'affranchir des effets de l'oxygène.

Le principal inconvénient de ces techniques de cristallisation reste leur coup élevé. Par ailleurs, leur forme circulaire les rend peu adaptés au remplissage des modules. Une alternative bon marché à ces monocristaux consiste à cristalliser des lingots multicristallins.

I.1.4.2. Lingots multicristallins (mc-Si)

Les principaux procédés de cristallisation utilisent la solidification dirigée du silicium dans le but de produire des lingots multicristallins possédant une structure de grains colonnaire. Cette structure n'est pas idéale par rapport à la référence monocristalline mais elle est bien adaptée à la fabrication de cellules photovoltaïques. Dans un premier temps, le silicium chargé auquel des impuretés dopantes sont ou non incorporées, est fondu dans un creuset en quartz. Puis, la chaleur est extraite par le bas du lingot, en retirant une pièce calorifuge auparavant au contact avec le creuset (procédé POLIX [DONON84]) ou encore par transfert d'énergie par rayonnement au travers du fond transparent des creusets dits hybrides (procédé CYBERSTAR [KRAEIM10]). Les premiers cristaux apparaissent par le bas et l'interface solide/liquide se déplace ensuite vers le haut jusqu'à cristallisation complète. A noter que si la croissance du lingot est amorcée sur un germe monocristallin, il est théoriquement possible d'obtenir un monocristal (silicium « mono-like »). Les grandes tailles de creusets utilisées en industrie rendent toutefois cette possibilité délicate en pratique.

En fin de cristallisation, les lingots sont éboutés : la partie basse et les côtés du lingot sont éliminés car contaminés par diffusion en phase solide des impuretés depuis le creuset (« red zone »). La partie haute est également écartée à cause des fortes concentrations en impuretés, dues aux mécanismes de rétrodiffusion et de ségrégation. Enfin, les lingots cristallisés sont découpés en briques.

Ces techniques permettent d'obtenir des lingots de 400kg et plus, et requièrent beaucoup moins d'énergie par kilogramme de silicium que les procédés CZ et FZ. En conséquence, le prix d'une plaquette de silicium multicristallin standard n'excède pas quelques euros. Les charges de SoG_M-Si sont cristallisées à l'aide de ces procédés, dans l'optique de fournir un matériau bas coût.

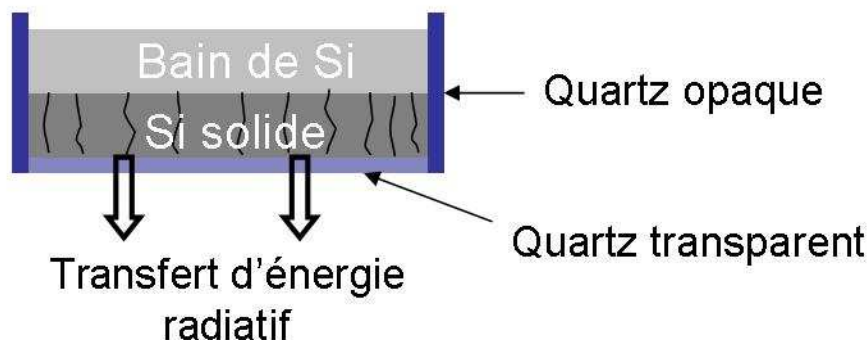


Figure 9 : Schéma de principe du procédé de cristallisation directionnelle Cyberstar [KRAIEM10].

I.1.4.3. Découpe des lingots en plaquettes

Les lingots monocristallins ou les briques multicristallines sont finalement découpés en plaquettes à l'épaisseur souhaitée (en général entre 150 et 300 μm). Dans le procédé standard où l'abrasion est réalisée par des particules de SiC, cette étape est couramment effectuée à l'aide d'une scie à fil d'acier lubrifié qui, par un jeu de rouleaux, permet la découpe de la totalité du lingot/de la brique en une opération (voir Figure 10). L'épaisseur du fil étant de 120 à 140 μm , cette étape conduit à une perte massive de matière. Seuls 60% de la masse du lingot sont transformés en plaquette, le reste étant sous la forme de fines particules de silicium mélangées au lubrifiant, et donc difficilement récupérables. En conséquence, cette étape d'apparence anodine présente près de 10% du coût total du panneau photovoltaïque.

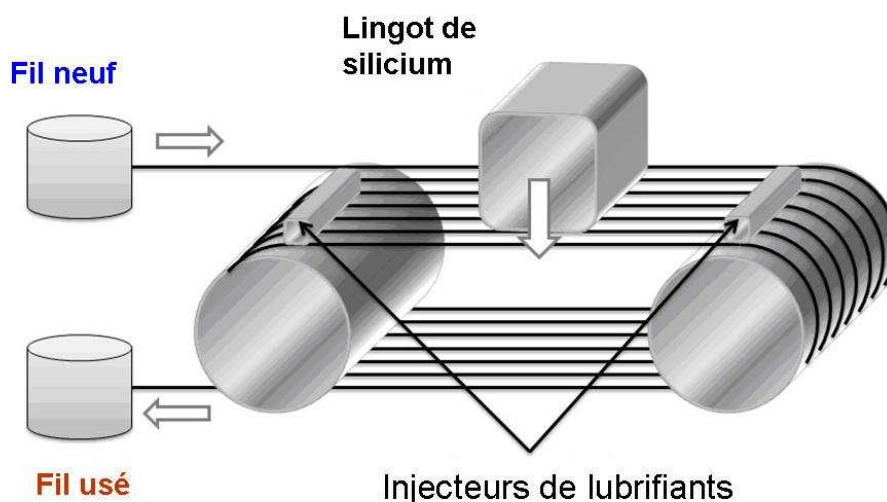


Figure 10 : Schéma de principe de la découpe grâce à une scie à fil

Afin de répondre à la demande pour des plaquettes de plus en plus fines de la part des fabricants de cellules, de nouvelles méthodes de découpe sont envisagées. Parmi celles-ci, la découpe à fil diamantée s'avère prometteuse. Bien que le diamètre du fil soit similaire, la découpe s'avère plus rapide et l'utilisation possible d'un fluide propre comme l'eau pourrait permettre un recyclage de la poudre de silicium issue de la découpe. Néanmoins, l'impact de cette technique sur l'état de surface des plaquettes nécessite d'être étudié pour s'assurer de sa compatibilité avec les exigences des fabricants de cellules.

Dans l'objectif de limiter le coût et la perte de matière associés à cette étape de découpe, des solutions alternatives ont vu le jour, telles que la cristallisation directe de silicium sous forme de ruban, qui regroupe les étapes de cristallisation et de mise en forme en une opération. Néanmoins, la qualité cristalline et la pureté de ces matériaux reste à améliorer.

I.2. La cellule photovoltaïque en silicium cristallin

I.2.1. Structure de base d'une cellule photovoltaïque

Les plaquettes obtenues sont utilisées comme substrat pour la fabrication de la cellule photovoltaïque, dont la fonction est de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Le principe de fonctionnement de ces dispositifs repose sur l'effet photovoltaïque découvert en 1839 par Antoine Becquerel. Cet effet est caractérisé par l'apparition d'une différence de potentiel entre deux électrodes métalliques ou semiconductrices de compositions différentes, lorsqu'elles sont placées sous éclairage. Si ces électrodes sont reliées à un circuit extérieur, un courant peut alors circuler. Pour assurer un bon rendement de conversion énergétique, le dispositif photovoltaïque doit permettre :

- L'absorption de l'énergie lumineuse incidente ➔ *Le matériau doit donc bien absorber dans la gamme de longueurs d'onde émise par le soleil.*

- La conversion de l'énergie absorbée en énergie chimique via la création de porteurs de charge libres → *Le matériau doit posséder une transition possible entre les niveaux énergétiques correspondant à l'état lié et à l'état libre.*
- Le transport des charges libres à travers le substrat → *La qualité cristalline et chimique du substrat doit être élevée.*
- La collecte des porteurs de charge libres dans un circuit extérieur → *Le dispositif doit être muni de contacts électriques très peu résistifs.*

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons au silicium. Dans le silicium, l'énergie nécessaire pour transférer un électron de l'état lié (électron de valence) à l'état libre (électron de conduction) est égale à l'énergie de bande interdite $E_G=1.12\text{eV}$. Un photon d'énergie supérieure ou égale à E_G engendre ainsi la génération d'un électron libre dans la bande de conduction (BC). Ce processus laisse dans la bande de valence (BV) un trou. L'ensemble formé par ces deux particules s'appelle un exciton. Les excitons ont une énergie de liaison coulombienne faible dans le silicium (14.7 meV [TAMOR80]) et sont instantanément dissociés à la température ambiante : les électrons et les trous photogénérés sont spatialement séparés.

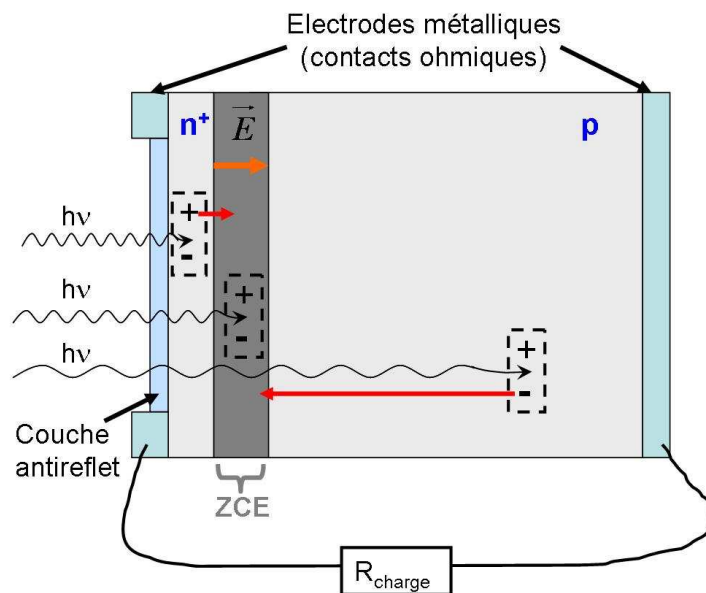


Figure 11 : Schéma de principe de la cellule photovoltaïque de type p

Pour permettre l'extraction de ces porteurs et leur circulation dans un circuit extérieur, un champ électrique permanent est établi au sein du matériau, en général via la création d'une jonction p-n entre un semi-conducteur de type n (riche en électrons libres) et un substrat semi-conducteur de

type p (riches en trous libres). Dans ce travail, nous étudierons un type de jonction appelé homojonction de silicium, dans lequel le silicium sous forme cristalline est utilisé pour former à la fois la zone de type p et celle de type n. A l'interface entre ces deux zones apparaît un champ électrique localisé. Ce champ résulte de l'apparition d'une zone déplétée en porteurs de charge appelée zone de charge d'espace (ZCE) dont la largeur varie de 0,1 à 1 μm . La zone de type n est généralement fine (environ 0.3 μm) et fortement conductrice (on la note alors n^+), afin de maximiser le courant et la tension de sortie du dispositif. En fonctionnement, les porteurs majoritaires photogénérés (trous dans le type p et électrons dans le type n) restent confinés dans la zone où ils sont majoritaires, tandis que les minoritaires diffusent vers la jonction. S'ils y parviennent, ils sont happés par le champ de la ZCE et sont ensuite collectés au moyen d'électrodes métalliques. Alors que l'électrode en face arrière est généralement sous forme de couche pleine, celle de la face avant adopte une forme de grille optimisée afin de ne pas trop ombrer la cellule tout en permettant une collecte efficace des porteurs.

Dans le cas des cellules fabriquées à partir de substrats $\text{SoG}_\text{M}\text{-Si}$, le dopage dans la base est compensé (voir I.3.2). Par ailleurs, les fortes teneurs en impuretés dopantes présentes dans ces substrats induisent généralement des profondeurs de jonction et des largeurs de ZCE plus fines que les épaisseurs données ci-dessus.

I.2.2. Equations de base

I.2.2.1. Polarisation directe

La cellule photovoltaïque sous éclairage peut être modélisée par un générateur de courant imparfait ayant une résistance parallèle R_{SH} (symbolisant les courts-circuits de la cellule) et une résistance série R_{S} (prenant en compte les résistances de contact, de grille ...), le tout monté en parallèle avec deux diodes D1 et D2. La diode D1 résulte de la densité de courant de diffusion due aux porteurs majoritaires franchissant la ZCE, notamment visible aux tensions élevées. La diode D2 inclut les mécanismes prépondérants à basse tension, tels que de la recombinaison dans la ZCE, ainsi que d'autres mécanismes généralement moins marqués dans les homojonctions de silicium comme l'effet tunnel entre les bandes de valence et de conduction.

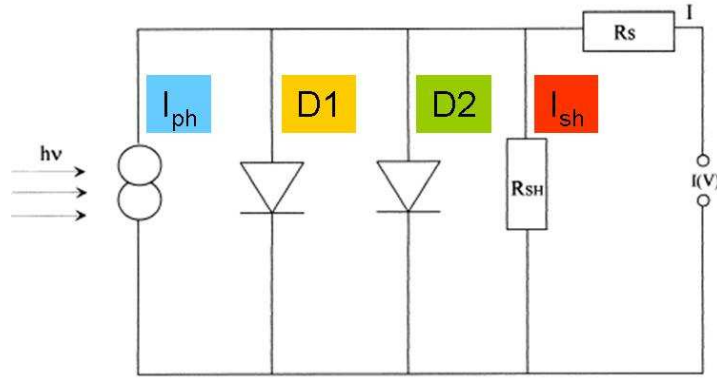


Figure 12 : Schéma équivalent de la cellule photovoltaïque utilisé dans le modèle 2 diodes.

En fonctionnement, la cellule photovoltaïque est polarisée en direct (tension $V > 0$). La densité de courant total (J_{total} en A/cm^2) débitée par la cellule sous une tension V correspond à la superposition de la densité de courant de minoritaires photogénéré J_{ph} et celle traversant le dispositif à l'obscurité sous cette tension V (densité de courant de majoritaires J_{obs}).

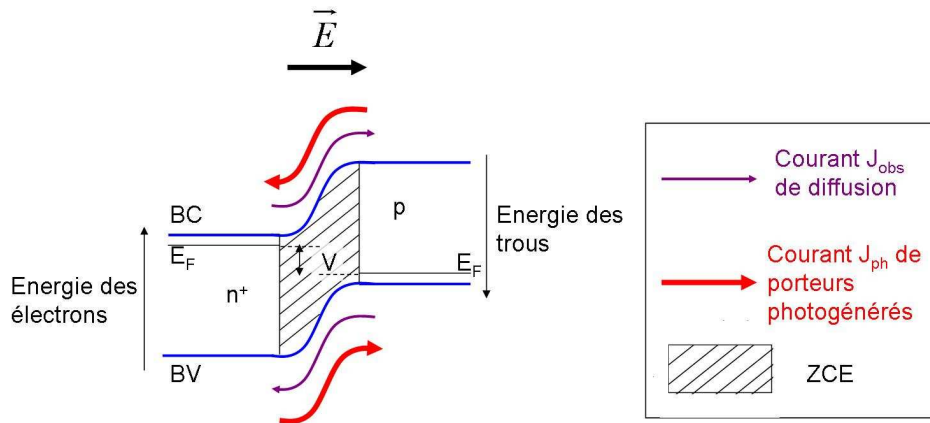


Figure 13 : Schéma de la cellule photovoltaïque en fonctionnement. E_F représente les quasi-niveaux de Fermi des électrons dans le type n et des trous dans le type p.

J_{ph} et J_{obs} circulant dans le sens contraire, J_{obs} est par convention compté positivement, et J_{ph} négativement. La densité de courant J_{total} est alors donné par :

$$J_{\text{total}}(V) = J_{\text{obs}}(V) + J_{\text{ph}} \quad \text{I-1}$$

Le modèle à deux diodes conduit à l'expression suivante pour J_{obs} [WU10]:

$$J_{\text{obs}} = j_{0,1} \left\{ \exp \left[\frac{q(V - J_{\text{obs}} \times R_s)}{n_1 kT} \right] - 1 \right\} + j_{0,2} \left\{ \exp \left[\frac{q(V - J_{\text{obs}} \times R_s)}{n_2 kT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - J_{\text{obs}} \times R_s}{R_{\text{sh}}} \quad \text{I-2}$$

$j_{0,1}$ et $j_{0,2}$ sont les courants de saturation des diodes D1 et D2. n_1 et n_2 sont appelés facteurs d'idéalité des diode D1 et D2. n_1 est pris égal à 1 pour une homojonction de silicium et n_2 est généralement compris entre 2 et 3.

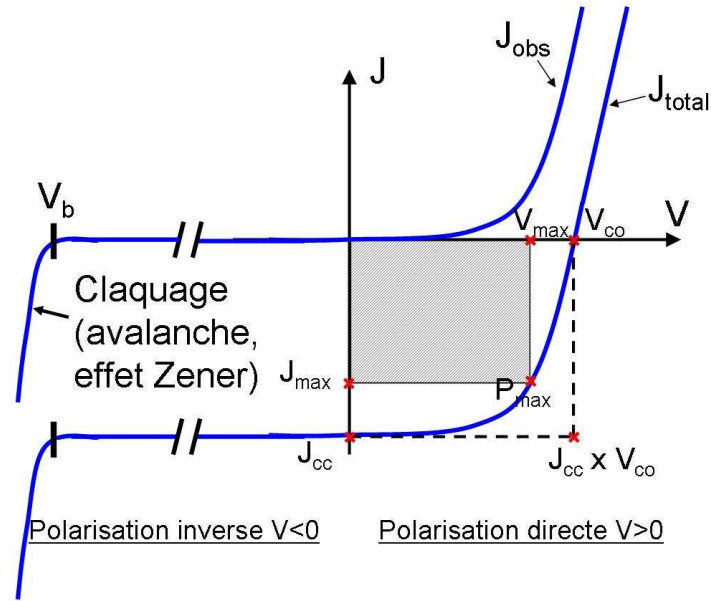


Figure 14 : Caractéristiques J-V de la cellule photovoltaïque sous obscurité et sous éclairement.

La caractéristique J-V d'une cellule photovoltaïque est présentée sur la Figure 14. En polarisation directe, la tension sous laquelle la cellule offre la puissance électrique maximale $P_{\max}$ est notée $V_{\max}$ et correspond à un courant $I_{\max}$ ($=J_{\max} \times S$, S étant la surface de la cellule) débité par la cellule ($P_{\max} = I_{\max} \times V_{\max}$). A l'échelle du module, il est nécessaire d'adapter la charge vue par le module afin que chaque cellule soit polarisée sous une tension $V_{\max}$. Lorsque la cellule est placée en court-circuit ($V=0$), le courant débité par la cellule est noté J_{cc} . A l'inverse, lorsque la cellule est placée en circuit ouvert, aucun courant ne circule et on note la tension correspondante V_{co} . La puissance fournie par la cellule sera d'autant plus élevée que le rapport $P_{\max} / (J_{cc} \times V_{co})$, appelé facteur de forme (FF), se rapproche de l'unité. La grandeur électrique la plus utilisée pour caractériser la performance électrique d'une cellule photovoltaïque est le rendement de conversion énergétique, noté η . Il s'exprime comme le ratio de la puissance maximale débitée par la cellule sur la puissance lumineuse incidente ($P_{\text{incidente}}$).

$$\eta = \frac{V_{\max} \times J_{\max} \times S}{P_{\text{incidente}}} = \frac{V_{co} \times J_{cc} \times FF \times S}{P_{\text{incidente}}}$$

I-3

Ce rendement varie en fonction du spectre lumineux, de la température et de la puissance lumineuse incidente. Afin de pouvoir comparer les valeurs de η , on utilise des conditions standard d'éclairement caractérisées par une température de la cellule égale à 25°C, et par une puissance lumineuse de 1000W/m² distribuée selon le spectre solaire AM1.5.

L'indice de masse d'air (AM) est lié à la pression P (en mBar), la hauteur h du Soleil au dessus de l'horizon (en radians), et z l'altitude du lieu considéré (en km) :

$$AM = \frac{P}{1013} \times \frac{1}{\sin(h)} e^{\frac{z}{7.8}} \quad \text{I-4}$$

Au sol, un AM de 1,5 équivaut à une hauteur de soleil h de 42° par beau temps.

I.2.2.2. Polarisation inverse

En faible polarisation inverse et sous éclaircissement, J_{ph} domine largement le courant total puisque le courant de diffusion est fortement réduit par l'augmentation de la barrière de potentiel interne. La polarisation à l'excès de la cellule photovoltaïque conduit à son claquage par effet Zener, ou par effet d'avalanche, illustrés sur la Figure 15.

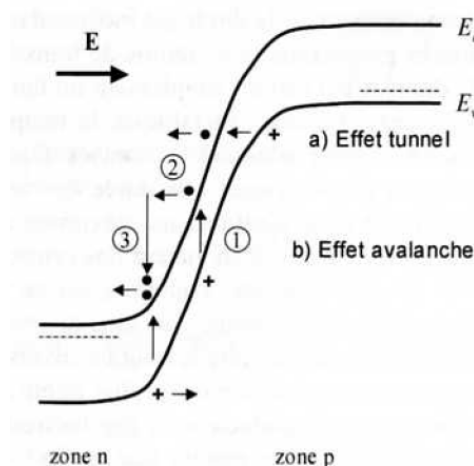


Figure 15 : Schéma représentant l'effet Zener (a) et l'effet d'avalanche (b).

L'effet Zener n'est observable que si la largeur de la ZCE est suffisamment faible et le champ électrique E suffisamment élevé (supérieur à $\sim 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$). Ce mécanisme stipule que l'électron libéré grâce à la force électrique peut alors passer à travers la zone de charge d'espace de la bande de valence vers la bande de conduction par effet tunnel. Dans la pratique, cet effet n'est observable que dans les jonctions pn fortement dopées, pour lesquelles la zone de charge d'espace est très étroite ($\sim 500 \text{ \AA}$) diminuant ainsi la longueur du « tunnel ».

Lorsque la largeur de la zone de charge d'espace n'est pas particulièrement faible ($> \sim 1000 \text{ \AA}$), un autre mécanisme survient souvent avant l'effet Zener. Il s'agit de l'effet avalanche. Ce mécanisme de claquage se déclenche à plus faible E , de l'ordre de 10^5 V.cm^{-1} . Alors, l'accélération

des porteurs est suffisante pour générer des paires électron-trou par ionisation par impact. Chaque porteur généré par impact peut ensuite ioniser d'autres atomes de silicium, entraînant une réaction en chaîne, à l'origine du phénomène d'avalanche.

Nous verrons que l'effet d'avalanche est généralement à l'origine du claquage dans les cellules photovoltaïques sur substrats SoG_M-Si. Toutefois, pour les substrats à forts dopages nets, et donc à plus faible ZCE, l'effet Zener peut contribuer au claquage du dispositif.

Les caractéristiques I-V qui résultent de l'effet Zener ou de l'effet d'avalanche sont similaires. Néanmoins, il existe un moyen pour différencier ces deux mécanismes : il faut étudier la variation de la tension de claquage (V_b) avec la température (T), qui suit une loi de la forme :

$$|V_b(T)| = |V_b(T_0)| \times (1 + \beta(T - T_0)) \quad \text{I-5}$$

Lorsque le coefficient en température (β) est négatif (ce qui signifie que $|V_b|$ diminue), le claquage est dû à l'effet Zener. En effet, lorsque la température augmente, E_G diminue dans le cas du silicium, et l'effet Zener est favorisé [SZE81]. Lorsque β est positif, c'est l'effet d'avalanche qui est majoritairement responsable du claquage. Les porteurs chauds passant à travers la ZCE sous un fort champ électrique perdraient une partie de leur énergie cinétique en interagissant avec les phonons, ce qui a pour effet de diminuer leur capacité à ioniser les atomes du réseau [SZE81].

I.2.3. Influence des propriétés électriques du substrat sur le rendement de conversion

Le substrat de silicium de type p constitue la base de la cellule photovoltaïque. Aussi, il est naturel que ses propriétés électriques conditionnent le rendement de conversion énergétique (η). Dans le cas des substrats SoG_M-Si, ces propriétés électriques sont susceptibles d'être altérées par les fortes teneurs en impuretés. Il est donc nécessaire de connaître l'influence des différents paramètres matériau (mobilité, durée de vie, densité de porteurs de charge) sur le rendement final de la cellule.

La longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires L_D est la grandeur principale qui conditionne le η . Dans les cellules de type p, L_D correspond à la distance moyenne parcourue par les électrons dans la base avant de se recombiner. Elle doit idéalement être très supérieure à

l'épaisseur de la plaquette, afin que tous les porteurs excédentaires puissent rejoindre la jonction. L_D est donnée de façon conventionnelle par :

$$L_D = \sqrt{D_n \times \tau_{eff}} \quad \text{I-6}$$

D_n est la diffusivité des électrons dans la base (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$). τ_{eff} est la durée de vie effective des porteurs, c'est-à-dire le temps (en secondes) qui sépare la naissance par photogénération d'un porteur et sa perte par recombinaison. Dans le silicium de qualité solaire purifié par voie métallurgique (SoG_M-Si), elle dépend notamment de la densité de porteurs de charge libres p_0 et de la teneur en défauts recombinants [MACDONALD11]. Certaines impuretés métalliques (Fe, Cu, ...) sont connues pour être de virulents centres de recombinaison [DUBOIS06]. Par ailleurs, les impuretés dopantes elles-mêmes pourraient être les centres recombinants limitant la durée de vie dans le silicium compensé fortement dopé [HU79]. Cependant, il subsiste une incertitude très élevée concernant leurs propriétés de recombinaison [GEERLIGS07]. Au chapitre IV, nous tenterons de clarifier l'influence des dopants sur τ_{eff} , en étudiant les propriétés de recombinaison du bore et du phosphore dans le SoG_M-Si.

Dans l'équation I-6, la diffusivité des électrons dans la base D_n est donnée par la relation d'Einstein :

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_e \quad \text{I-7}$$

k est la constante de Boltzmann, T la température, et q la charge élémentaire. μ_e est la mobilité des électrons dans la base (en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). La mobilité (μ) traduit l'aisance avec laquelle se déplace le porteur de charge dans le matériau. Elle dépend principalement de la température et de la concentration en espèces ionisées - notamment dopantes – qui gênent le déplacement des porteurs. Elle est, de fait, susceptible d'être réduite dans le SoG_M-Si. Comme nous le verrons par la suite, la mobilité des trous majoritaires (μ_h) est également identifiée comme paramètre critique, notamment parce qu'elle gouverne la résistivité (ρ) du silicium de type p, à travers :

$$\rho = \frac{1}{p_0 \times q \times \mu_h} \quad \text{I-8}$$

Dans les années 50, lors de la prise de conscience de l'intérêt du silicium pour les applications militaires notamment, plusieurs études portant sur la mesure des μ dans ce matériau avaient été lancées simultanément [PUTLEY58][LONG59]. Les matériaux étudiés alors présentaient un dopage compensé, du fait des procédés de purification de l'EG-Si encore relativement peu efficaces. Putley et Mitchell, parallèlement à Long et al., ont utilisé l'effet Hall (décrit en détail au Chapitre II) dans le but de mesurer μ . Leurs résultats ne montrent pas

d'influence majeure de la compensation sur μ , si ce n'est une légère réduction attendue dans les matériaux les plus contaminés. Néanmoins, les siliciums cristallisés présentaient tous des teneurs en dopants inférieures de 2 à 4 décades par rapport à celles rencontrées dans le SoG_M-Si (10^{16} - 10^{17} cm⁻³), et la plupart de leurs mesures étaient conduites à basse température. La généralisation de ces résultats au SoG_M-Si à température ambiante n'est donc pas possible.

Une dizaine d'années plus tard, Falicov a publié une étude similaire, cette fois-ci à des teneurs en dopants proches du SoG_M-Si, mais dans le germanium [FALICOV67]. Bien qu'il ne s'agisse pas de silicium, ces deux matériaux présentent des propriétés électriques similaires (gap, structure cristalline...). Via des mesures de μ par effet Hall à basse température (20K), Falicov a mis en évidence une chute très prononcée de μ_e (les électrons sont les porteurs majoritaires dans son étude) à l'approche de la compensation totale, définie par $N_D = N_A$, où N_D et N_A sont respectivement les concentrations en impuretés dopantes à caractère donneur (arsenic et sélénium) et accepteur (gallium). Ces résultats, même si assez éloignés du présent travail, montrent l'importance de déterminer les μ dans le SoG_M-Si et d'en estimer l'influence sur les performances des cellules photovoltaïques.

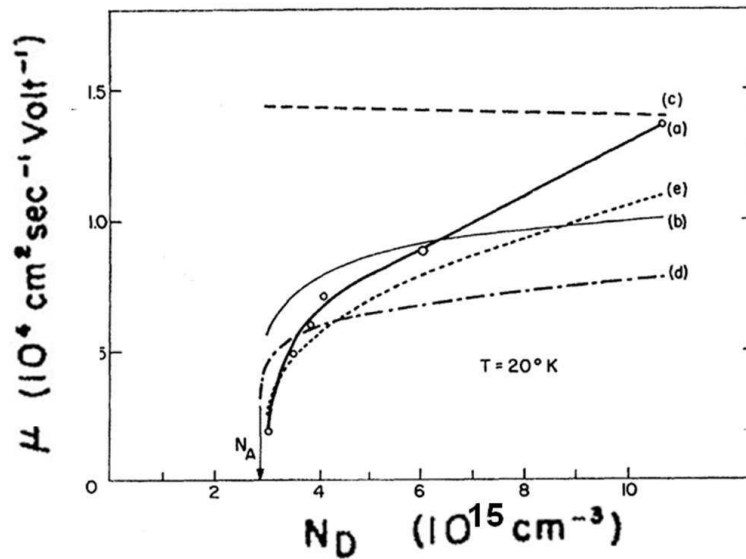


Figure 16 : Variations de μ_e dans le germanium autour de la compensation totale ($N_A = N_D$) tiré de [FALICOV67]. Les point expérimentaux sont notés (a) tandis que (b)-(e) sont des modèles.

A l'échelle de la cellule photovoltaïque, la tension de circuit ouvert (V_{co}) dépend elle aussi fortement des propriétés de dopage du substrat. En effet, on peut montrer [SINTON96] [BOER10] que V_{co} est reliée à la densité de porteurs de charge p_0 par :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \times \ln \left(\frac{\Delta n \times (p_0 + \Delta n)}{n_i^2} \right) \quad \text{I-9}$$

où Δn est la densité de porteurs excédentaires (ou niveau d'injection) dans la base et n_i est la densité de porteurs de charge intrinsèque ($n_i = 9.65 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ à 300 K [ALTERMATT03]). V_{co} est donc également susceptible d'être influencée par la compensation du dopage dans le SoG_M-Si.

En conclusion, il apparaît clairement que les propriétés de dopage du SoG_M-Si gouvernent les propriétés électriques du substrat et les performances photovoltaïques de la cellule. Afin de comprendre l'influence de la compensation du dopage sur l'efficacité des dispositifs photovoltaïques, il est nécessaire de s'attarder sur l'étude théorique du matériau silicium, et de quantifier l'effet de la compensation sur chacune des grandeurs identifiées comme critiques (μ_e , μ_h , τ_{eff} , p_0). Cela facilitera la compréhension des effets de la compensation du dopage à l'échelle de la cellule. Cette approche « en deux temps », d'abord centrée sur le matériau silicium puis sur la cellule photovoltaïque a été adoptée dans le cadre de ce travail.

I.3. Dopage du silicium

Dans cette partie, l'influence de la compensation des dopants sur la densité de porteurs de charge p_0 de la plaquette est présentée.

I.3.1. Le silicium intrinsèque

On qualifie le silicium d'intrinsèque lorsqu'il ne présente pas d'impuretés dopantes. Un tel silicium est en pratique impossible à obtenir. Dans un silicium intrinsèque, il existe autant de trous que d'électrons libres susceptibles de participer à la conduction, mais leur densité n_i est très faible à température ambiante si bien que la résistivité (ρ) théorique du matériau est de $3.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. La densité n_i s'exprime en fonction de densités d'états effectives de la bande de conduction (N_C) et de la bande de valence (N_V) ainsi que l'énergie de bande interdite E_g (1.12eV à 300 K dans le Si [SZE81]) :

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad \text{I-10}$$

N_C et N_V sont fonction de T et s'expriment :

$$N_C = 2 \times \left(\frac{2\pi m_{de} kT}{h^2} \right)^{3/2} = 5,4 \times 10^{15} \times T^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad \text{I-11}$$

$$N_V = 2 \times \left(\frac{2\pi m_{dh} kT}{h^2} \right)^{3/2} = 3,5 \times 10^{15} \times T^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad \text{I-12}$$

Dans ces expressions, h est la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$). m_{de} et m_{dh} sont les masses effectives d'un électron et d'un trou utilisées pour les calculs de densité d'état. m_{de} et m_{dh} valent respectivement $1.08m_0$ et $0.81m_0$ [BARBER67] [SZE81], où m_0 est la masse de l'électron ($9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$).

Dans le silicium non compensé, l'énergie de bande interdite E_g diminue avec le dopage. Cet effet est de très faible intensité pour les silicium étudiés dans ce travail [VANOVERSTRAETEN87]. Il sera donc négligé.

I.3.2. Les impuretés dopantes et la compensation du dopage

Lorsque le silicium contient des impuretés dopantes, il est qualifié d'extrinsèque. Il existe deux types d'impuretés dopantes : celles à caractère donneur et celles à caractère accepteur. Les principales impuretés dopantes à caractère donneur (appelées « donneurs ») sont situées dans la colonne V du tableau de Mendeleïev et sont le phosphore et l'arsenic (voir Figure 17). En position substitutionnelle, elles possèdent un électron de valence de plus que les atomes de silicium et peuvent donc fournir un électron libre qui participe à la conduction. Il en résulte que les donneurs ayant libéré leur électron sont chargés positivement (cations). Les électrons étant chargés négativement, ce dopage est appelé dopage de type n.

Colonne		
III	IV	V
5 B	6 C	7 N
13 Al	14 Si	15 P
31 Ga	32 Ge	33 As
49 In	50 Sn	51 Sb
81 Tl	82 Pb	83 Bi
113 Uut	114 Uuq	115 Uup

Figure 17 : Principales impuretés dopantes à caractère accepteur (en bleu) et donneur (en rouge) dans le silicium (en noir).

A l'inverse, les impuretés dopantes à caractère accepteur (appelées « accepteurs ») sont situées dans la colonne III (bore, gallium ou encore indium). Les accepteurs possèdent un électron de valence de moins que les atomes de silicium. Lorsqu'introduits en position substitutionnelle dans le silicium, ils « acceptent » un électron de la bande de valence, et y laissent donc un « trou », qui peut participer à la conduction électrique. Les accepteurs ayant cédé un trou sont ainsi chargés négativement (anions). Ce dopage est appelé dopage de type p, puisque les porteurs de charge générés (ici, les trous) sont chargés positivement.

Contrairement à l'EG-Si, le SoG_M-Si est compensé puisqu'il présente la particularité de contenir à la fois des donneurs et des accepteurs, principalement du bore et du phosphore. Les configurations électroniques de ces deux impuretés en position substitutionnelle dans la maille de silicium sont présentées sur la Figure 18.

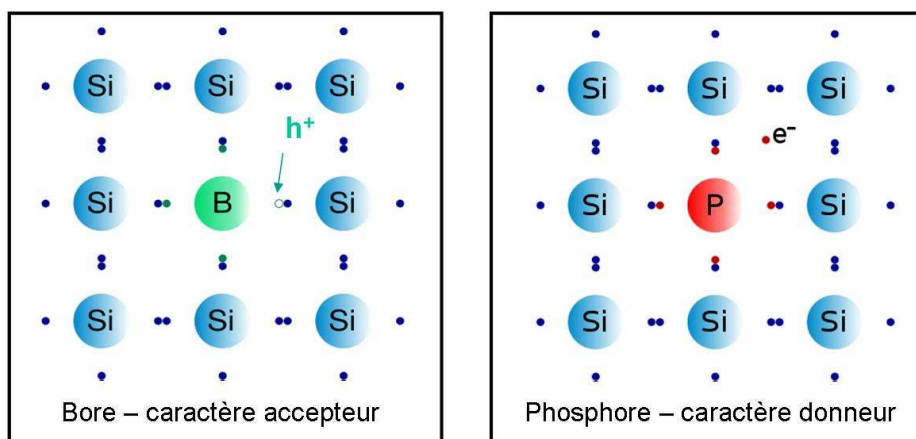


Figure 18 : Comportement dopant du bore (B) et du phosphore (P) dans le silicium

Dans le silicium compensé par le bore et le phosphore, on définit le degré de compensation K à partir des concentrations en bore et phosphore, notées [B] et [P] :

$$K = \frac{[B] + [P]}{[B] - [P]} \quad \text{I-13}$$

Nous avons adoptée cette expression parce qu'elle prend en compte l'effet de la densité totale d'impuretés dopantes (au numérateur) ainsi que de la densité de porteurs de charge (au dénominateur). D'autres expressions sont disponibles dans la littérature telles que $K = [B]/[P]$ [RAY61] ou encore $K = [P]/([B] - [P])$ [DUBOIS08].

I.3.3. Niveaux énergétiques introduits par les impuretés dopantes

Une valeur approximative de l'énergie de liaison E_L d'un électron à un donneur (ou d'un trou à un accepteur) peut être calculée dans le cadre du modèle de l'hydrogène de Bohr dans son application initiale. Ce modèle permet de prédire l'énergie de liaison E_H de l'électron au proton constituant le noyau de l'atome d'hydrogène [TANNER95]:

$$E_H = \frac{m_0 q^4}{8h^2 \epsilon_0^2} = -13,6 \text{ eV} \quad \text{I-14}$$

ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$), et h la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$).

Dans le silicium, la masse de l'électron est remplacée par sa masse effective m_e^* afin de tenir compte des fluctuations de potentiel liées au réseau de silicium. En outre, la permittivité du vide doit être remplacée par la permittivité diélectrique ϵ_{Si} du silicium. ϵ_{Si} vaut $\epsilon_r \times \epsilon_0$, où ϵ_r est la permittivité relative du silicium et vaut 11,9 [SZE81]. Enfin, les niveaux en énergie ne sont plus pris à partir du vide, mais à partir des extrémités des bandes de conduction ou de valence (correspondant à des niveaux en énergie notés respectivement E_C et E_V). Dans le cas d'un donneur, l'énergie de liaison de l'électron périphérique E_L s'exprime alors :

$$E_L = E_H \frac{m_e^*}{m_e \epsilon_r^2} \quad \text{I-15}$$

où m_e^* est la masse effective de conductivité [SZE81]. Avec $m_e^* = 0.36 m_0$, on obtient $E_L \sim 35 \text{ meV}$. Dans le cas d'un accepteur, avec $m_h^* = 0.55 m_0$, l'énergie de liaison du trou périphérique vaut $E_L \sim 54 \text{ meV}$. En réalité, les E_L des principales impuretés dopantes sont proches de ces valeurs, mais sont légèrement dépendantes de l'impureté considérée (effet d'électronégativité principalement) [SCHUBERT07]. Elles sont regroupées sur la Figure 19.

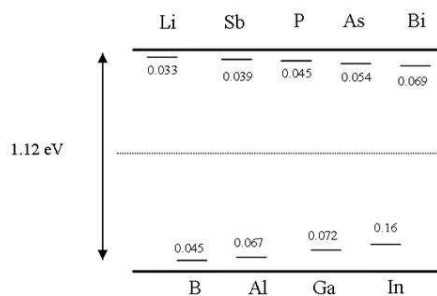


Figure 19 : Niveaux d'énergie introduits par différentes impuretés dopantes dans le silicium (en eV). Reproduit depuis [SZE81]. Les valeurs sont données à faible concentration, lorsque les interactions dopant-dopant sont négligeables.

Les valeurs affichées ne sont cependant valables qu'à faible dopage. Il a été montré dès 1949 que dans le silicium non compensé, E_L diminue lorsque le dopage augmente [PEARSON49]. Cet effet serait dû à l'interaction grandissante entre les orbitales atomiques des impuretés dopantes lorsque le dopage augmente, et donc que la distance inter-impuretés diminue [RAY61]. En pratique, il en résulte que le niveau en énergie introduit par l'impureté se rapproche de la bande la plus proche.

La Figure 20 a) regroupe les résultats obtenus par trois équipes indépendantes, concernant la variation dans le silicium non compensé de la position du niveau énergétique introduit par le bore (noté E_A) avec le dopage [B]. Pour les trois études, la position de E_A a été extraite de la variation expérimentale de la densité de porteurs de charge avec la température (voir I.4.3), mesurée par effet Hall. Il apparaît qu'au-delà de $[B] \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $E_A - E_V$ diminue rapidement pour atteindre 0 meV vers $[B] \sim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, concentration critique qui marque la transition vers un comportement métallique du silicium (transition de Mott).

Le cas du silicium non compensé dopé au phosphore a également été largement étudié (voir Figure 20 b)). Le niveau énergétique E_D introduit par le phosphore se rapproche de la bande de conduction, lorsque le dopage augmente au-delà de $[P] \sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (comportement similaire à celui du bore). La transition de Mott intervient pour un dopage légèrement plus faible que dans le cas du bore, vers $[P] \sim 3,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [ALTERMATT06].

Dans le silicium compensé, la densité de porteurs de charge est significativement plus faible que la densité d'impuretés dopantes ionisées. Il en résulte un écrantage électrostatique réduit des impuretés dopantes, qui est susceptible de modifier les interactions entre les orbitales atomiques des impuretés dopantes [ALTERMATT06(2)]. En conséquence, il est probable que la variation de la position de E_A et E_D avec la concentration du dopant considéré soit différente des variations montrées sur la Figure 20. Ce point étant fondamental pour notre étude, nous y reviendrons plus en détail au chapitre VI.

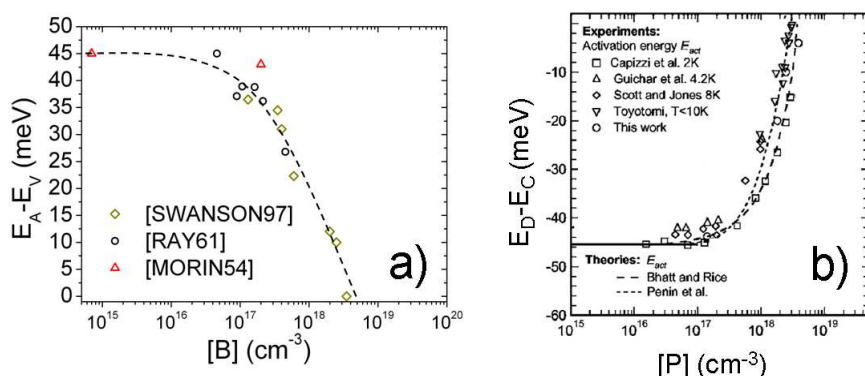


Figure 20 : Variation de la position des niveaux énergétiques a) du bore et b) du phosphore avec le dopage dans le silicium non compensé. La figure de droite est tirée de la référence [ALTERMATT06].

I.4. Densité de porteurs de charge libres dans le silicium compensé

Ce chapitre traite en détail de la physique des semiconducteurs compensés, et plus particulièrement de l'influence de la compensation du dopage sur la densité de porteurs de charge libres.

I.4.1. Probabilité d'occupation d'un niveau de la bande interdite

La probabilité d'occupation par un électron d'un niveau en énergie E , notée $F(E)$, est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad \text{I-16}$$

E_F est le niveau de Fermi. Il est le paramètre du matériau qui permet de décrire les populations p_0 et n_0 ainsi que l'état de charge des impuretés. E_F peut être déterminé dans le matériau de manière unique à partir de l'équation de neutralité (voir Chapitre VI) lorsque les concentrations en dopants sont connues. Alternativement, si p_0 est connue, E_F vaut (par rapport au niveau intrinsèque E_i) :

$$E_F = -kT \times \ln\left(\frac{p_0}{n_i}\right) \quad \text{I-17}$$

La variation de $F(E)$ avec l'écart $E - E_F$ est présentée sur la Figure 21. Les niveaux E situés sous E_F ont une probabilité d'occupation par un électron supérieure à 0,5, tandis que les niveaux plus énergétiques que E_F sont occupés avec une probabilité inférieure à 0,5.

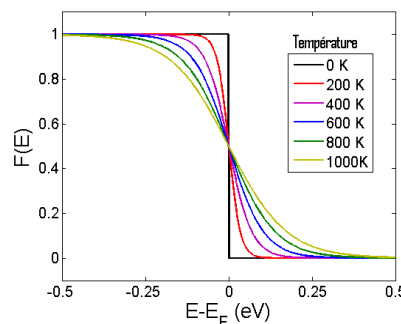


Figure 21 : Probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron en fonction de la température.

La connaissance de E_F suffit à décrire les concentrations en électrons et en trous libres (n_0 et p_0). Pour des raisons de simplicité, nous considérons ici le cas des électrons libres, le calcul de p_0 se faisant de manière analogue. Soit $g(E)$ la densité d'états énergétiques que les électrons libres peuvent occuper dans la bande de conduction entre les énergies E et $E+dE$ [WINKLER09] :

$$g(E) = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \times \sqrt{E - E_C} \quad \text{I-18}$$

Cette expression est obtenue par des considérations géométriques, en sommant les niveaux énergétiques possibles dans l'espace des nombres d'onde. Chaque niveau ayant la probabilité $F(E)$ d'être occupé par un électron, n_0 est calculée en sommant les populations d'électrons dans chaque tranche d'énergie dE de la bande de conduction :

$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} g(E) \times F(E) dE \quad \text{I-19}$$

La résolution de cette expression est complexe et dépasse le contenu de ce travail. Néanmoins, le lecteur intéressé pourra se référer à la référence [WINKLER09] pour en connaître les détails. Pour le silicium non dégénéré ($E_C - E_F$ ou $E_F - E_V > 2kT$), la statistique de Fermi-Dirac se réduit à celle de Boltzmann, et n_0 et p_0 sont données en fonction de E_F par :

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \quad \text{I-20}$$

$$p_0 = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right) \quad \text{I-21}$$

A noter que d'après la loi d'action de masse, ces deux grandeurs sont liées par la relation $n_0 \times p_0 = n_i^2$ [SZE81].

I.4.2. Etat de charge des impuretés dopantes

Le calcul des concentrations en dopants actifs, c'est-à-dire ionisés, se traite de manière analogue au calcul de n_0 et p_0 . Ici, la densité d'états disponibles pour les électrons est égale à la densité de donneurs N_D ou la densité d'accepteurs N_A , selon le type d'impureté considéré.

Un atome accepteur est ionisé et agit comme un dopant actif s'il a cédé son trou. Il est équivalent de dire qu'il est ionisé s'il est occupé par un électron. Ainsi, la probabilité pour qu'il soit ionisé est obtenue en multipliant la densité d'états N_A par la probabilité d'occupation de Fermi $F(E_A)$. Inversement, un atome donneur est ionisé s'il a cédé son électron périphérique. La probabilité pour qu'il soit ionisé est alors obtenue en multipliant la densité d'états N_D par la probabilité de non-occupation, c'est-à-dire $1-F(E_D)$.

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A^{-1} \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)} \quad \text{I-22}$$

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D^{-1} \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} \quad \text{I-23}$$

Où E_A et E_D sont les positions des niveaux énergétiques introduits par les accepteurs et les donneurs dans la bande interdite du silicium.

Il est important de noter que la statistique de Fermi-Dirac $F(E)$ doit être modifiée par l'ajout d'un facteur de dégénérescence g devant l'exponentielle, lorsqu'appliquée aux dopants. Les facteurs de dégénérescence g_D et g_A tiennent compte des spécificités des niveaux introduits par les donneurs et les accepteurs, par rapport aux niveaux permis dans les bandes de valence et de conduction. Ainsi, $g_D=0.5$ puisque le niveau donneur peut accueillir un électron peu importe son spin, up ou down [WINKLER09]. Pour les niveaux accepteurs, il faut en plus tenir compte de la double dégénérescence de la bande de valence (trous lourds/trous légers), ce qui conduit à $g_A=0.25$. Ces valeurs sont communément acceptées pour les impuretés dopantes classiques dans le silicium, mais peuvent prendre d'autres valeurs pour les centres plus profonds, ou les dopants multiples. A noter que certains auteurs définissent le facteur de dégénérescence comme $g^*=1/g$, ce qui conduit à $g_A^*=4$ et $g_D^*=2$.

I.4.3. Variation de la densité de porteurs de charge avec la température

Dans le silicium compensé, la présence simultanée de donneurs et d'accepteurs gouverne la densité de porteurs majoritaires p_0 . Si les concentrations en dopants sont connues, p_0 est généralement obtenue via le principe d'électroneutralité [WINKLER09]. Ce principe stipule que le nombre de charges positives présentes dans le matériau doit être égal au nombre de charge négatives. Son application au silicium compensé conduit à :

$$p_0 + N_D^+ = n_0 + N_A^- \quad \text{I-24}$$

Dans le cadre de ce travail sur le silicium de type p, n_0 sera toujours largement inférieure aux autres termes (les matériaux étudiés présentent des p_0 toujours supérieures à 10^{14} cm^{-3} , conduisant à $n_0 < 10^6 \text{ cm}^{-3}$ hors excitation). En insérant I-22 et I-23 dans l'équation précédente, l'expression de p_0 devient:

$$p_0(T) = \frac{N_A}{1 + g_A^{-1} \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)} - \frac{N_D}{1 + g_D^{-1} \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} \quad \text{I-25}$$

Cette expression peut être davantage simplifiée. En effet, même à très basse température, tous les donneurs sont ionisés, et la fraction de droite de l'équation I-25 peut être remplacée par N_D . Cette approximation est justifiée si on constate que le terme en exponentiel de la fraction de droite est quasi-nul puisque le niveau de Fermi est situé dans la partie basse de la bande interdite dans le silicium de type p. Physiquement, les trous provenant des accepteurs occupent préférentiellement des états de basses énergies offerts par les états donneurs, quelle que soit la température. Les donneurs sont donc toujours ionisés. Finalement, l'expression que nous utiliserons pour p_0 est :

$$p_0(T) = \frac{N_A}{1 + g_A^{-1} \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)} - N_D \quad \text{I-26}$$

Au chapitre VI, nous présentons une méthode de mesure rapide des concentrations N_A et N_D dans le SoG_M-Si, qui repose sur l'ajustement de l'expression ci-dessus à une courbe expérimentale de $p_0=f(T)$, dans la gamme de température 77-350K. Aussi, il convient à ce stade de s'intéresser au comportement de p_0 en température, en distinguant les différents régimes d'ionisation rencontrés.

A très haute température, l'énergie thermique est suffisante pour transférer des électrons depuis la bande de valence dans la bande de conduction. Ainsi,

$$p_0(T) \approx n_i \quad \text{I-27}$$

Ce régime est appelé régime intrinsèque. La température à laquelle il survient dépend du dopage du substrat (plus il est élevé, plus ce régime s'observe à forte température).

A plus faible température, pour lesquelles $E_A - E_F \ll kT$ (généralement vers 300-400K), tous les accepteurs sont ionisés, et p_0 s'exprime simplement :

$$p_0(T) = N_A - N_D \quad \text{I-28}$$

Ce régime particulier, qui ne montre aucune dépendance en température, est appelé régime d'épuisement.

Lorsque l'échantillon est refroidi, p_0 décroît du fait de la neutralisation progressive des accepteurs : c'est le régime de gel des porteurs. Ce régime peut survenir même à la température ambiante, particulièrement dans le SoG_M-Si fortement dopé. Alors, l'utilisation de l'approximation I-28, souvent vue dans la littérature, n'est pas justifiée et on lui substituera l'expression générale I-26.

Une manière plus pratique d'exprimer p_0 lors du gel des porteurs est obtenue en éliminant E_F de l'équation I-26 à l'aide de l'équation reliant p_0 à N_V (I-21). L'expression calculée est du second degré en p_0 , et donne la solution unique suivante [SCHUBERT07]:

$$p_0(T) = -\frac{1}{2} \left(N_D + \frac{N_V}{4} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left(N_D + \frac{N_V}{4} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \right)^2 + (N_A - N_D) \times N_V \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad \text{I-29}$$

où $E_a = E_A - E_V$. Le régime de gel des porteurs procède en réalité en deux phases. La première phase rencontrée lorsqu'on abaisse la température est caractérisée par $N_D \ll (N_V/4) \times \exp(-E_a/kT) \ll N_A$: c'est le régime de gel dominé par les accepteurs. Alors, l'expression I-29 peut être approximée par :

$$p_0(T) = \left(\frac{1}{4} N_A N_V \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{2kT} \right) \quad \text{I-30}$$

Dans ce régime, le tracé de $\log(T^{-3} \times p_0)$ en fonction de $1/T$ présentera une pente égale à $E_a/2$ (incluant la variation de N_V avec T). En pratique, ce régime n'est que peu - voire pas du tout - observé pour des siliciums SoG_M-Si, qui possèdent des [B] et [P] du même ordre de grandeur, et pour lesquels la condition $N_D \ll (N_V/4) \times \exp(-E_a/kT) \ll N_A$ n'est de fait jamais rencontrée.

Lorsque la température diminue davantage, le gel des porteurs s'accélère et p_0 décroît très rapidement avec la température. Ce régime est appelé régime de gel des porteurs dominé par la compensation. Il survient lorsque $N_D \gg (N_V/4) \times \exp(-E_a/kT)$. Sous cette condition, p_0 s'exprime :

$$p_0(T) = \frac{1}{4} N_V \frac{N_A - N_D}{N_D} \exp\left(-\frac{E_a}{kT} \right) \quad \text{I-31}$$

Le tracé de $\log(T^{-3/2} \times p_0)$ en fonction de $1/T$ présentera cette fois-ci une pente égale à E_a . A noter que l'analyse de la pente associée aux différents régimes constitue une manière élégante et souvent utilisée de déterminer la position du niveau en énergie introduit par le dopant majoritaire [MORIN54].

Les différents régimes sont montrés sur la Figure 22, pour deux siliciums compensés (un fortement et un faiblement), ainsi que pour un silicium non compensé. Tous les échantillons présentent le même dopage au bore ($[B] = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Dans ce travail, la totalité des échantillons compensés entrent dans la catégorie [B]~[P], et présentent donc une chute très rapide de p_0 avec la température (pente= E_a).

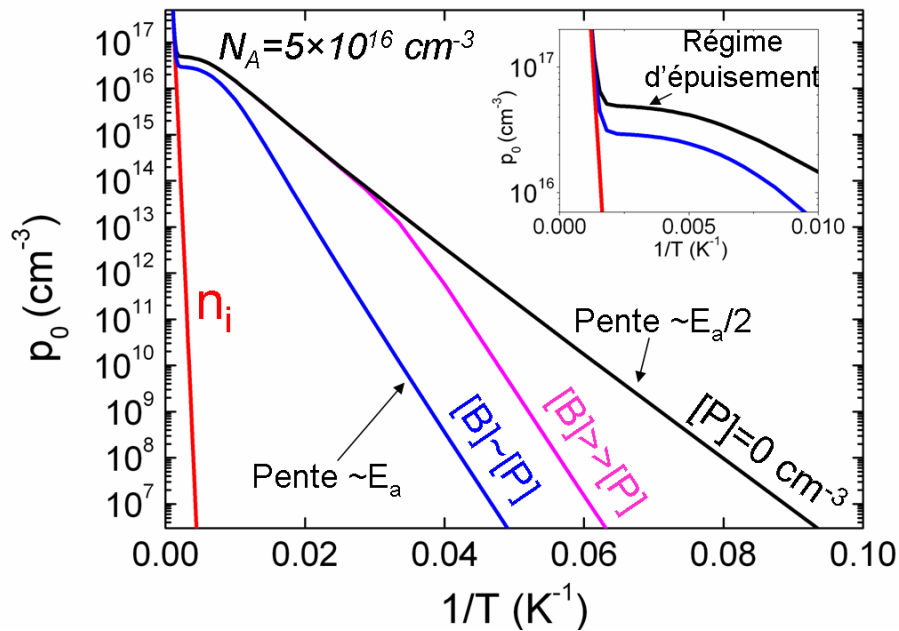


Figure 22 : Variations de la densité de porteurs p_0 obtenues depuis l'équation I-29 pour 3 siliciums ayant $[B]=5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La courbe bleue représente un silicium fortement compensé avec $[P]=2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, tandis que la courbe mauve est associée à un silicium faiblement compensé avec $[P]=2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Par comparaison, le cas d'un échantillon non compensé ($[P]=0 \text{ cm}^{-3}$) est montré en noir. La contribution de la densité de porteurs intrinsèques n_i est également tracée en rouge. A haute température, p_0 est dominé par cette contribution intrinsèque.

I.4.4. Ionisation incomplète

Pour les applications à température ambiante, l'expression I-28 est souvent utilisée même pour les siliciums fortement dopés. L'utilisation de cette expression présuppose qu'à température ambiante, l'échantillon est dans le régime d'épuisement, c'est-à-dire que tous les dopants sont ionisés. Or, il a été montré théoriquement et expérimentalement que dans la gamme de dopage $[10^{17}; 10^{19}] \text{ cm}^{-3}$ dans le silicium non compensé, les dopants ne sont pas tous ionisés à température ambiante, autrement dit $N_A^- \neq N_A$ et $N_D^+ \neq N_D$. Cette ionisation incomplète des dopants n'est plus observée au-delà de 10^{19} cm^{-3} [ALTERMATT06, KUZMICZ86]. Pour un matériau non compensé, l'explication avancée par P. Altermatt pour expliquer ces observations s'appuie sur deux mécanismes opérant simultanément. D'une part, E_F se rapproche de la bande de valence lorsque le dopage augmente (voir équation I-17). Parallèlement, l'augmentation du dopage conduit au rapprochement du niveau E_A introduit par le bore vers la bande de valence, comme illustré sur la Figure 20. Ces deux mécanismes sont susceptibles d'être accentués par le rétrécissement de la

bande interdite aux forts dopages [VANOVERSTRAETEN87], ainsi que la dispersion des niveaux introduits par les dopants, qui conduit à la formation d'une bande d'impuretés [SHKLOVSKII84].

La Figure 23 représente la fraction ionisée de bore ($[B^-]/[B]$) en fonction du dopage, pour un matériau non compensé, et pour différents modèles. La courbe bleue représente le modèle d'Altermatt, construit à partir de valeurs expérimentales de mobilités [ALTERMATT06]. Ce modèle est en bon accord avec d'autres modèles de référence, comme celui développé par Kuzmicz. L'amplitude de l'ionisation incomplète pour le bore est maximale autour de la transition de Mott ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), concentration à laquelle le silicium acquiert un comportement électrique métallique. En plus du modèle d'Altermatt, l'ionisation incomplète prédite par l'expression I-26 est également montrée, lorsque E_A est considérée constante et égale à 45 meV (en pointillés) ou lorsque la variation de E_A avec le dopage (Figure 20), telle qu'observée dans le silicium non compensé, est incluse (en traits noir continu). A forts dopages, on notera que la prise en compte dans l'expression I-26 de la variation de E_A avec le dopage n'est pas suffisante pour reproduire les valeurs expérimentales d'Altermatt (en bleu sur la Figure 23). La différence observée provient du fait que le modèle d'Altermatt inclut d'autres mécanismes, tels que la modification de la densité d'état totale induite par la formation d'une bande d'impureté. Pour des dopages plus faibles, incluant ceux rencontrés dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$, l'accord obtenu entre les différents modèles est satisfaisant.

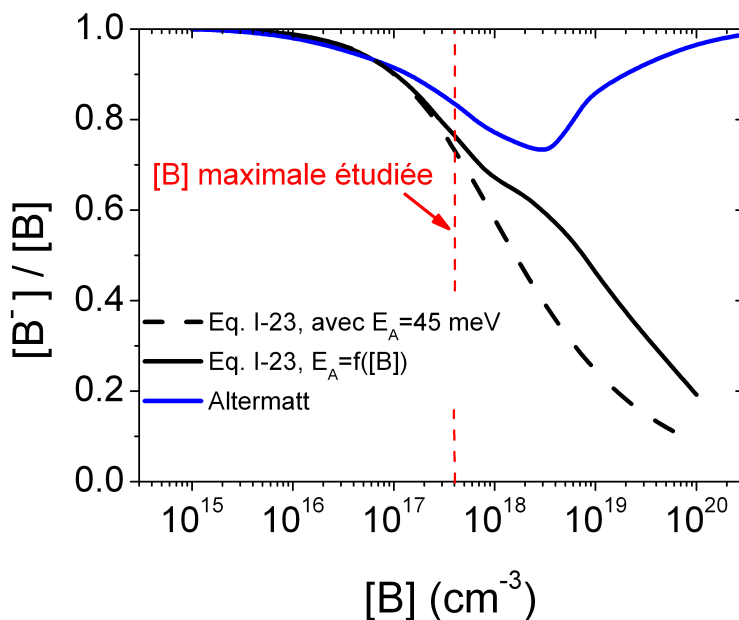


Figure 23 : Comparaison des modèles d'ionisation incomplète du bore dans le silicium non compensé à température ambiante.

Il n'existe pas de modèle décrivant l'ionisation incomplète dans le silicium compensé. Néanmoins, comme le suggère Altermatt, ce phénomène est susceptible de survenir dans un tel

matériau [ALTERMATT06(2)], justifiant sa prise en considération dans le SoG_M-Si, dont les teneurs en bore sont souvent dans la gamme $[10^{17}; 10^{19}] \text{ cm}^{-3}$.

I.5. Effets des impuretés dopantes sur la mobilité des porteurs de charge

La mobilité des porteurs de charge (μ) traduit la facilité qu'ont les porteurs à se déplacer dans le silicium. Les nombreux mécanismes de diffusion des porteurs de charge gouvernant les valeurs de μ sont détaillés dans ce chapitre. L'accent est mis sur les mécanismes susceptibles d'opérer dans le SoG_M-Si.

I.5.1. Définition de la mobilité et modèle de Drude

En 1900, Paul Drude propose une modification de la théorie de la cinétique des gaz pour l'adapter aux métaux afin d'en décrire les propriétés de transport électrique. Dans ce modèle, les porteurs de charge sont accélérés par le champ électrique externe, et rebondissent sur les défauts du réseau. Ces collisions limitent ainsi leur μ . Les principales hypothèses de ce modèle sont :

- Il n'y a pas d'interaction entre porteurs de charge libres.
- Les lois de Newton sont utilisées pour décrire la vitesse et les trajectoires des porteurs.
- Un porteur pris au hasard à un instant t subira une collision entre t et $t+dt$ avec la probabilité dt/τ_r , τ_r étant le temps de relaxation, c'est-à-dire le temps moyen entre deux collisions (à ne pas confondre avec la durée de vie). Ce temps dépend des mécanismes de diffusion des porteurs de charge qui opèrent (voir section suivante).

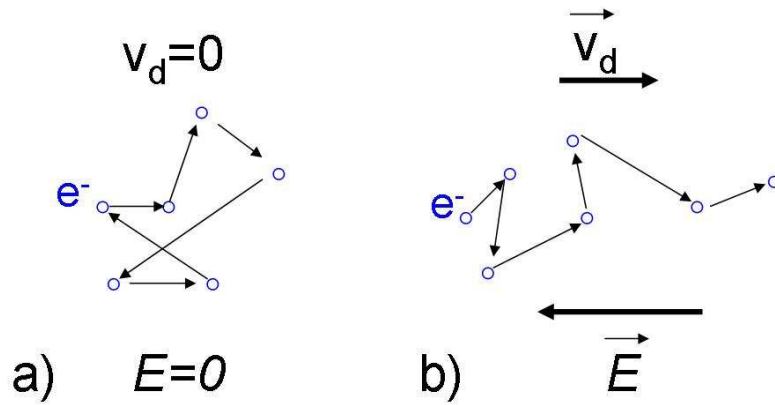


Figure 24 : Vitesse de dérive de l'électron v_d a) sans champ électrique b) sous l'action d'un champ électrique

Lorsque le matériau n'est soumis à aucun champ électrique, les porteurs de charge se déplacent en moyenne autour d'une position fixe avec une vitesse quadratique moyenne v_{th} appelée vitesse thermique ($v_{th} \sim 1,8 \times 10^5$ m.s⁻¹ pour les trous et $2,3 \times 10^5$ m.s⁻¹ pour les électrons). L'application d'un champ électrique externe imprime aux porteurs un déplacement supplémentaire dans la direction du champ électrique. C'est ce déplacement qui conduit à l'instauration d'un courant dans le matériau. La vitesse de déplacement dans la direction du champ électrique est appelée vitesse de dérive v_d (« drift » en anglais). μ est alors définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre v_d et la norme du champ électrique appliqué E :

$$v_d = \mu E \quad \text{I-32}$$

où μ , exprimée en cm².V⁻¹.s⁻¹ est donnée par :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad \text{I-33}$$

Bien qu'il permette de décrire l'effet Hall et la conductivité des métaux, le modèle de Drude ne permet pas de rendre compte fidèlement de la variation observée de résistivité avec la concentration en impuretés dopantes dans le silicium. Ces limitations proviennent essentiellement du fait que la nature ondulatoire des porteurs de charge est négligée, et que la statistique adoptée pour la répartition en énergie des porteurs est insuffisante. Ce modèle permet néanmoins d'estimer la capacité d'un type de défaut particulier à affecter μ (dislocations par exemple), lorsque la littérature ne permet pas de la chiffrer précisément.

I.5.2. Les mécanismes de diffusion des porteurs de charge

Le terme «diffusion» est utilisé ici dans le sens du mot anglais *scattering* (à ne pas confondre avec la diffusion atomique). Dans le silicium monocristallin, les sources de diffusion principales qui fixent μ sont :

- les phonons [MORIN54], c'est-à-dire les micro-vibrations des atomes de la maille induites par la température.
- les impuretés ionisées [CONWELL50]
- les porteurs de charge eux-mêmes [DEBYE54] à niveaux d'injection (Δp , Δn) élevés, c'est-à-dire lorsque les populations p de trous ($p=p_0+\Delta p$) et n d'électrons ($n=n_0+\Delta n$) sont proches.

A très forts champs électriques, μ dépend de l'orientation cristalline à travers laquelle les porteurs de charge sont contraints de dériver sous le champ E [BRUNETTI81]. Dans le cas des cellules photovoltaïques cependant, la valeur du champ E reste relativement faible, même au voisinage de la ZCE ($E < 10^4 \text{ V.cm}^{-1}$). De fait, les porteurs de charge transitent en moyenne dans toutes les directions de l'espace lors de leur dérive, si bien que l'influence de l'orientation cristalline peut être négligée.

En plus des mécanismes de diffusion mentionnés, il est parfois nécessaire de considérer l'influence des défauts cristallographiques étendus, tels que les joints de grains dans le silicium multicristallin [PALAIS03] et les dislocations lorsqu'elles sont en très fortes concentrations (par exemple, dans le silicium après une trempe) [DEXTER52]. Aux concentrations usuelles de dislocations ($< 10^5 \text{ cm}^{-2}$), le libre parcours moyen des porteurs est très inférieur à la distance entre dislocations. On peut donc considérer que les porteurs ne « voient » jamais les dislocations et que donc l'effet de ces dernières sur μ est négligeable. Pour les siliciums cristallins utilisés pour ce travail de doctorat, l'influence des impuretés ionisées et des phonons (température) sont prépondérantes.

Lorsque plusieurs mécanismes de diffusion opèrent en parallèle (ce qui est généralement le cas), la règle des inverses de Matthiessen permet de calculer en première approximation la mobilité totale μ à l'aide de l'expression suivante :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \frac{1}{\mu_3} + \dots + \frac{1}{\mu_n} \quad \text{I-34}$$

où μ_i ($1 < i < n$) sont les mobilités limitées par les différents mécanismes.

I.5.2.1. Diffusion par les phonons

Les fréquences possibles de vibration du réseau sont quantifiées, et sont appelées modes normaux de vibration. En mécanique quantique, le quantum de vibration du réseau est appelé phonon. En distordant le cristal, les phonons entraînent une variation locale du potentiel électrique périodique. Ce phénomène entraîne l'apparition de champs électriques locaux qui diffusent les porteurs de charge. Lorsque la température augmente, des nouveaux modes de vibration de réseau plus énergétiques apparaissent, et la diffusion des porteurs est accrue. La mobilité limitée par les phonons μ_{ph} diminue donc avec la température. Dans le silicium, elle s'exprime sous les formes empiriques suivantes, respectivement pour les électrons et les trous [ARORA82]:

$$\mu_{ph,e} (cm^2/Vs) = 8.56 \times 10^8 \times T^{-2.33} \quad \text{I-35}$$

$$\mu_{ph,h} (cm^2/Vs) = 1.58 \times 10^8 \times T^{-2.23} \quad \text{I-36}$$

Ces expressions ont été obtenues sur des matériaux très purs, pour lesquels l'influence des impuretés ionisées sur la mobilité peut être négligée. A 300 K, la mobilité limitée par les phonons est respectivement de $1448 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour les électrons et de $473 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour les trous. Ces valeurs constituent les mobilités maximales observables dans le silicium à la température ambiante.

I.5.2.2. Diffusion par les impuretés ionisées

Les impuretés présentes dans le silicium cristallin peuvent également diffuser les porteurs de charge, qu'elles soient ionisées ou neutres. Les impuretés neutres diffusent les porteurs de part le champ électrique qu'elles créent, induit par le champ de contrainte mécanique à leur voisinage. Toutefois, leur influence sur les μ reste généralement faible. En effet, les μ mesurées à température ambiante dans le Cz-Si non dopé, pourtant très fortement contaminé en oxygène ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), sont en accord avec les valeurs prédites par les expressions I-35 et I-36 prenant en compte uniquement la diffusion des porteurs par les impuretés ionisées et les phonons.

Dans le cas des impuretés ionisées, l'interaction coulombienne avec les porteurs de charges est plus directe que pour les impuretés neutres, et peut modifier significativement les μ . Par conséquent, μ est théoriquement une fonction décroissante de la densité totale d'impuretés ionisées N_i . La virulence de cette attraction coulombienne est d'autant plus forte que la température est faible, puisqu'alors la vitesse thermique diminue et le porteur passe plus de temps au voisinage de l'impureté [CHATTOPADHYAY81]. Cet effet l'emporte devant la diminution de la teneur en impuretés dopantes ionisées lors de la baisse en température. Ainsi, à l'inverse de la mobilité de réseau, la mobilité limitée par les impuretés ionisées augmente avec la température. Les mobilités des électrons et des trous $\mu_{ii,e}$ et $\mu_{ii,h}$ limitées par les impuretés ionisées s'écrivent de manière semi-empirique sous les formes suivantes [LONG59] [ARORA82], dérivées à partir de la théorie initiale de H. Brooks et C. Herring [BROOKS51]:

Pour les électrons majoritaires, où n est la concentration totale en électrons,

$$\mu_{ii,e} (cm^2 / Vs) = \frac{7.3 \times 10^{17} T^{\frac{3}{2}}}{(N_A^- + N_D^+) (\ln(b+1) - \frac{b}{b+1})} \quad \text{avec } b = \frac{1.52 \times 10^{15} T^2}{n + (n + N_A) \times [1 - (n + N_A) / N_D]} \quad \text{I-37}$$

Pour les trous majoritaires, où p est la concentration totale en trous,

$$\mu_{ii,h} (cm^2 / Vs) = \frac{5.6 \times 10^{17} T^{\frac{3}{2}}}{(N_A^- + N_D^+) (\ln(b+1) - \frac{b}{b+1})} \quad \text{avec } b = \frac{2.5 \times 10^{15} T^2}{p + (p + N_D) \times [1 - (p + N_D) / N_A]} \quad \text{I-38}$$

Ces expressions sont dérivées à partir de la section efficace de diffusion des impuretés ionisées. L'expression du terme b inclut le mécanisme de désécrantage des impuretés ionisées par les porteurs de charge. Ce mécanisme survient lorsque p_0 devient faible devant la densité totale d'impuretés ionisées, ce qui est fréquemment le cas dans le silicium compensé. Nous y reviendrons dans la suite du manuscrit.

I.5.3. Modélisation de la mobilité

Il existe de très nombreux modèles de μ dans le silicium [CAUGHEY67] [BACCARANI75] [THURBER80] [DORKEL81] [ARORA82] [MASETTI83] [KLAASSEN92] [SCHENK96] [REGGIANI00] qui incluent la diffusion par les phonons et les impuretés ionisées. Parmi ceux-ci, les modèles semi-empiriques d'Arora [ARORA82] et de Klaassen [KLAASSEN92] sont majoritairement utilisés pour les dispositifs à champ faible tels que les cellules photovoltaïques.

Le modèle d'Arora prend en compte l'effet des phonons et des impuretés ionisées. L'effet des impuretés ionisées est modélisé par une expression similaire à celle de Brooks-Herring, mais qui ne prend pas en compte le désécrantage des impuretés ionisées (le terme b est calculé comme si le matériau n'était pas compensé). Ce modèle présente l'avantage d'être beaucoup plus simple à utiliser, et de fournir une expression où la dépendance de μ envers les concentrations en impuretés ionisées est explicite. μ est donné par l'expression suivante, où T_n est la température normalisée à 300K ($T_n=T(K)/300$).

$$\mu(T) = \mu_{\min} T_n^{\beta_1} + \frac{(\mu_{\max} - \mu_{\min}) T_n^{\beta_2}}{1 + \left(\frac{N_A^- + N_D^+}{N_{\text{ref}} T_n^{\beta_3}} \right)^{\alpha T_n^{\beta_4}}} \quad \text{I-39}$$

Les constantes utilisées dans cette expression dépendent de la nature des porteurs (électrons, trous) et du caractère minoritaire ou majoritaire de ceux-ci. Ces constantes sont regroupées dans le tableau suivant :

	$\mu_{\max}$	Porteurs majoritaires				Porteurs minoritaires				Température			
		$\mu_{\min}$	$N_{\text{ref}} (\text{cm}^{-3})$	α		$\mu_{\min}$	$N_{\text{ref}} (\text{cm}^{-3})$	α		β_1	β_2	β_3	β_4
Electrons	1417	60	$9,64 \times 10^{16}$	0,664		160	$5,6 \times 10^{16}$	0,647		-0,57	-2,33	2,4	-0,146
Trous	470	37,4	$2,82 \times 10^{17}$	0,642		155	$1,0 \times 10^{17}$	0,9		-0,57	-2,23	2,4	-0,146

Tableau 1 Paramètres utilisés dans le modèle d'Arora [ARORA82].

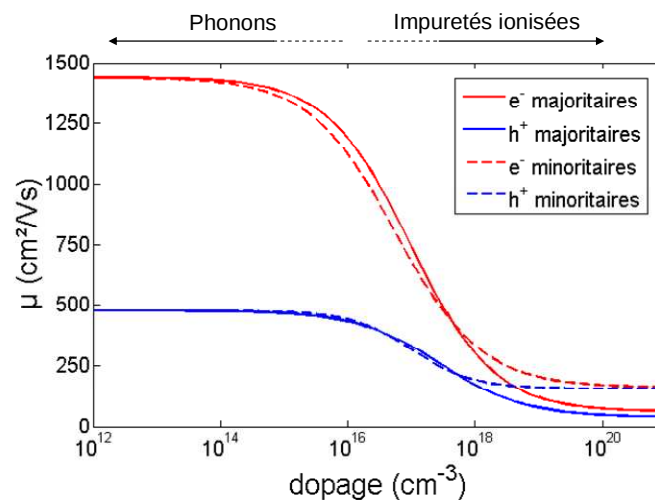


Figure 25 : Evolution de la mobilité avec le dopage à 300K dans le silicium monocristallin non compensé, pour les électrons et les trous, majoritaires ou minoritaires (valeurs calculées avec le modèle d'Arora). μ est limitée par les phonons pour les faibles dopages et par les impuretés ionisées pour les forts dopages.

A fort dopage, la Figure 25 enseigne que la mobilité d'un porteur est plus grande lorsqu'il est minoritaire. D'après A. Sproul et M Green, cette déviation serait due au fait que la diffusion par

les impuretés ionisées est attractive pour un porteur majoritaire, et répulsive pour un minoritaire [SPROUL92].

Par rapport au modèle d'Arora, le modèle de Klaassen inclut des mécanismes supplémentaires. Par exemple, la diffusion électrons-trous, influente à fort niveau d'injection, est considérée. Il sera donc privilégié lorsque l'injection de porteurs est conséquente (par exemple, sous éclairage). De plus, le mécanisme de désécrantage des dopants, propre au silicium compensé, est cette fois pris en compte dans la formulation de la mobilité limitée par les impuretés ionisées. Enfin, ce modèle traite séparément la diffusion des porteurs sur les deux types de dopants. Pour l'ensemble de ces raisons, ce modèle est *a priori* plus à même de décrire les μ dans le silicium compensé.

Le contenu du modèle de Klaassen consiste en une longue succession d'expressions dont le détail serait lourd. Nous nous limiterons ici aux grandes lignes. Le lecteur intéressé pourra se référer à l'article [KLAASSEN92] pour davantage de précisions.

D'après ce modèle, μ_h et μ_e peuvent être obtenues en fonction de T , N_D^+ , N_A^- , p et n en utilisant la loi de Matthiessen :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_D} + \frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{\mu_{i,L}} + \frac{1}{\mu_{i,D+A+j}} \quad \text{I-40}$$

i est un porteur de charge (électron (e) ou trou (h)), et où les différents termes correspondent à une interaction particulière (interaction avec les phonons (L), avec les donneurs (D), les accepteurs (A) ou encore avec les porteurs de signe opposé (j)). Les trois derniers termes peuvent être regroupés dans un seul terme $\mu_{i,D+A+j}$ qui prend en compte les mécanismes de diffusion sur les dopants et sur les autres porteurs de charge. Les expressions de $\mu_{i,L}$ utilisées par Klaassen sont très similaires aux expressions I-33 et I-35 proposées par Arora. Pour la diffusion des porteurs par les impuretés ionisées, une expression similaire à celle de Brooks-Herring, qui inclut les effets de désécrantage des impuretés ionisées, est utilisée.

Pour des dopages inférieurs à 10^{19} cm^{-3} , le terme $\mu_{i,D+A+j}$ s'exprime :

$$\mu_{i,D+A+j} = \frac{\mu_{\max}^2}{\mu_{\max} - \mu_{\min}} \left(\frac{T}{300} \right)^{3\alpha_1 - 1.5} \frac{N_{i,sc}}{N_{i,sc \text{ eff}}} \left(\frac{N_{ref,1}}{N_{i,sc}} \right)^{\alpha_1} + \frac{\mu_{\min} \mu_{\max}}{\mu_{\max} - \mu_{\min}} \left(\frac{300}{T} \right)^{0.5} \left(\frac{n+p}{N_{i,sc,eff}} \right) \quad \text{I-41}$$

n et p sont les densités d'électrons et de trous (l'injection éventuelle de porteurs doit être prise en compte à l'aide de $n=n_0+\Delta n$ et $p=p_0+\Delta p$). $N_{i,sc}$ et $N_{i,sc \text{ eff}}$ sont respectivement les densités réelles et effectives de centres diffusants chargés (porteurs de charge + dopants ionisés). Le tableau suivant regroupe les paramètres à utiliser.

	$\mu_{n, D+A+p}$	$\mu_{h, D+A+n}$
$\mu_{\max} (\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$	1414	470,5
$\mu_{\min} (\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$	68,5	44,9
$N_{\text{ref},1} (\text{cm}^{-3})$	9.2×10^{16}	$2,23 \times 10^{17}$
α_1	0,711	0,719
$N_{i,sc}$	$N_A^- + N_D^+ + p$	$N_A^- + N_D^+ + n$
$N_{i,sc \text{ eff}}$	$G_n \times N_A^- + N_D^+ + p / F_n$	$N_A^- + G_p \times N_D^+ + n / F_p$

Tableau 2 Paramètres du modèle de Klaassen [KLAASSEN92].

Les termes $G_{n/p}$ et $F_{n/p}$ dans le terme $N_{i, sc \text{ eff}}$ prennent en compte la différence de diffusion par un donneur ou un accepteur, ainsi que la diffusion sur les porteurs de signe opposés, qu'ils soient majoritaires ou minoritaires. Le détail de ces termes pourra être trouvé dans la référence [KLAASSEN92].

I.5.4. Influence de la compensation sur la mobilité

L'utilisation du modèle de Klaassen indique qu'à p_0 donné, les μ dans le silicium sont réduites lorsque le silicium est compensé. Par exemple, un silicium non compensé avec $[B]=p_0=3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sera associé à $\mu_h=393 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\mu_e=916 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Ces valeurs seront réduites à $\mu_h=335 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $\mu_e=747 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ dans un silicium compensé ayant le même p_0 , avec $[B]=6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $[P]=3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Cette réduction à p_0 donné dans le silicium compensé, d'environ 15% ici, est directement liée à la présence accrue d'impuretés ionisées.

Il est intéressant de comparer les valeurs calculées dans le silicium compensé avec les deux modèles présentés, afin de dégager un effet potentiel supplémentaire de la compensation sur les μ . Dans cette optique, les prédictions des deux modèles sont montrées sur la Figure 26 pour un silicium ayant $[B]=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $[P]$ variant de 10^{14} (faible compensation) à 10^{17} cm^{-3} (compensation parfaite). L'ionisation du bore est supposée complète, i.e. $[B^-]=[B]$.

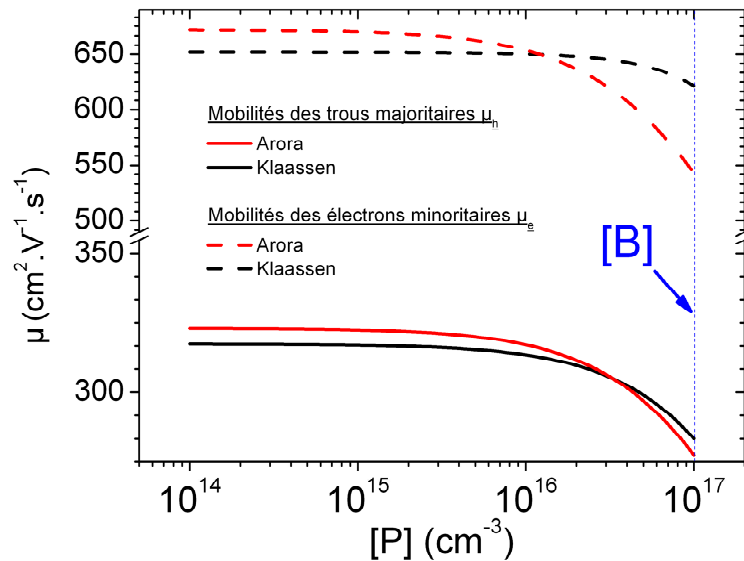


Figure 26 : Variations des mobilités des porteurs majoritaires et minoritaires dans un silicium avec $[B]=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ en fonction de $[P]$. Les valeurs sont données à température ambiante. Les courbes tracées en noir sont calculées à l'aide du modèle de Klaassen [KLAASSEN92] ; celles tracées en rouge sont obtenues à l'aide du modèle d'Arora [ARORA82].

Comme l'enseigne la figure ci-dessus, les valeurs de μ_h prédites par les deux modèles sont très similaires. Ceci est moins vrai pour μ_e , même si les valeurs calculées ne diffèrent que de 13% à la compensation totale ($[B]=[P]$). Comme le modèle d'Arora ne prend pas en compte certains effets liés à la compensation (désécrantage des impuretés dopantes, différence de diffusion sur un donneur ou un accepteur), le très bon accord avec le modèle de Klaassen (qui lui les prend en compte) suggère qu'aucun effet particulier de la compensation n'est à attendre, si ce n'est la diminution attendue des μ à forts dopages, liée à l'augmentation de la densité de dopants ionisés. Néanmoins, ce point demande à être vérifié, dans la mesure où aucune étude complète n'a prouvé l'applicabilité des modèles utilisés au silicium compensé. Ce sera l'objet du Chapitre IV.

En pratique, le bon accord entre les deux modèles souligne également que l'expression d'Arora, plus facile à implémenter et directement reliée à la somme $N_A^- + N_D^+$, peut être utilisée en remplacement du modèle de Klaassen.

I.6. Effets des impuretés dopantes sur la durée de vie des porteurs de charge

I.6.1. Mécanismes de recombinaisons dans le silicium

De la même manière que pour μ , la durée de vie volumique τ_b est limitée par plusieurs mécanismes, qui impliquent tous la recombinaison d'un électron et d'un trou excédentaires.

- Recombinaisons radiatives :

La recombinaison radiative est la recombinaison spontanée d'un électron et d'un trou suivant le mécanisme inverse de celui de photogénération. La désexcitation de l'électron qui rejoint la bande de valence libère de l'énergie sous forme d'un photon d'énergie proche de E_g . Ce photon peut éventuellement être absorbé et engendrer la formation d'une nouvelle paire électron/trou. L'expression générique I-42 permet de calculer dans un silicium compensé, la durée de vie limitée par ce mécanisme (τ_{rad}), c'est-à-dire la durée de vie qui serait mesurée si seul ce mécanisme opérait. Pour le silicium de type p [SCHRODER97] et en l'absence de piégeage-dépiégeage ($\Delta n = \Delta p$),

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A[p_0 + \Delta n]} = \frac{1}{A[(B^-] - [P]) + \Delta n]} \quad \text{I-42}$$

Bien qu'il s'intensifie à fort Δn , ce mécanisme de recombinaison reste négligeable dans le silicium du fait de la nature indirecte de son gap. De fait, le coefficient A est faible par rapport aux autres semiconducteurs, et vaut $10^{-14} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ [SCHLANGENOTTO74].

- Recombinaisons Auger :

La recombinaison Auger fait intervenir un troisième porteur de charge libre qui absorbe l'énergie issue de la recombinaison de deux porteurs sous forme d'énergie cinétique, par la suite dissipée par interaction avec les phonons. A faible Δn , la durée de vie limitée par ce mécanisme (τ_{Auger}) dans le silicium de type p s'exprime [ALTERMATT97] :

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C(p_0 + \Delta n)^2} = \frac{1}{C[(B^-] - [P]) + \Delta n]^2} \quad \text{I-43}$$

où C est le coefficient de recombinaison Auger pour le silicium de type p. Il vaut $9.9 \times 10^{-32} \text{ cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$ à faible Δn [DZIEWIOR77], et $1.66 \times 10^{-30} \text{ cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$ à fort Δn ($\Delta n > p_0$) [SINTON87].

- Recombinaisons via des défauts dans la bande interdite :

Alors que les deux premiers mécanismes sont intrinsèques au silicium, et sont en ce sens inévitables, la recombinaison via des défauts introduisant des niveaux en énergie dans la bande interdite du silicium est directement liée à la qualité du matériau utilisé. Les défauts présents piègent des électrons et des trous libres qui, s'ils sont présents simultanément au voisinage du défaut, se recombinent. Ces centres recombinants sont caractérisés par leur densité (N_t), le niveau en énergie qu'ils introduisent (E_t , donné par rapport au sommet de la bande de valence), ainsi que par leurs sections efficaces de capture des électrons (σ_n) et des trous (σ_p), qui représentent leur aptitude à capturer l'un ou l'autre type de porteurs. La durée de vie limitée par ce mécanisme dans le silicium de type p (τ_{SRH}) est donnée par l'expression simplifiée de Shockley-Read-Hall (SRH):

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_1 + \Delta n)}{p_0 + \Delta n} \quad \text{I-44}$$

A noter que cette expression ne peut être utilisée que lorsque N_t est inférieure d'une décade à la valeur du paramètre N_{crit} exprimé par D. Macdonald [MACDO03], condition correspondant à l'absence de piégeage significatif (détaillé au Chapitre IV). Dans l'expression ci-dessus, p_0 peut encore une fois être remplacée par $[B^-]-[P]$ dans le cas du silicium compensé. Les paramètres τ_{n0} et τ_{p0} sont donnés par :

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p N_t v_{th,h}} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n N_t v_{th,e}} \quad \text{I-45}$$

Où $v_{th,e}$ et $v_{th,h}$ sont les vitesses thermiques des électrons et des trous définies au I.5.1. Les termes n_1 et p_1 sont les concentrations d'électrons et de trous réduites au niveau du défaut E_t :

$$n_1 = N_C \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right) \quad p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_t}{kT}\right) \quad \text{I-46}$$

Du fait des teneurs en impuretés conséquentes dans le SoG_M-Si, ce mécanisme domine généralement la recombinaison dans ce matériau. A noter que plusieurs défauts peuvent agir comme centres de recombinaison SRH ($\tau_{SRH\ 1}$, $\tau_{SRH\ 2}$, ..., $\tau_{SRH\ n}$).

On considère généralement que les mécanismes évoqués se combinent par une loi d'additivité des inverses, ce qui conduit pour la valeur globale de τ_b à :

$$\tau_b = \frac{1}{\tau_{rad}^{-1} + \tau_{Auger}^{-1} + \tau_{SRH}^{-1} + \tau_{SRH\ 2}^{-1} + \dots + \tau_{SRH\ n}^{-1}} \quad \text{I-47}$$

I.6.2. Influence de la compensation sur les mécanismes de recombinaison

Comme le montrent les expressions I-42 à I-44, la densité de porteurs p_0 gouverne l'intensité de chacun des mécanismes, et par conséquent la valeur de τ_b . Les variations des différentes composantes de τ_b avec p_0 sont montrées sur la Figure 27, pour un silicium compensé de type p avec $[B]=10^{17} \text{ cm}^{-3}$. p_0 est variée par ajout de phosphore, conformément à l'expression I-29. On suppose que ce matériau ne possède qu'un défaut introduisant de la recombinaison SRH, en l'occurrence le fer interstitiel (Fe_i), en concentration $N_t=10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Les propriétés de recombinaison de cette impureté ($\sigma_n=4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ et $\sigma_p=7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$), ainsi que la valeur de E_t ($E_t-E_v=0,38\text{eV}$) sont tirées de [ISTRATOV99]. Par ailleurs, le niveau d'injection est fixé à $\Delta n=10^{14} \text{ cm}^{-3}$, une valeur typique en conditions de fonctionnement réelles de la cellule photovoltaïque à base de $\text{SoG}_M\text{-Si}$.

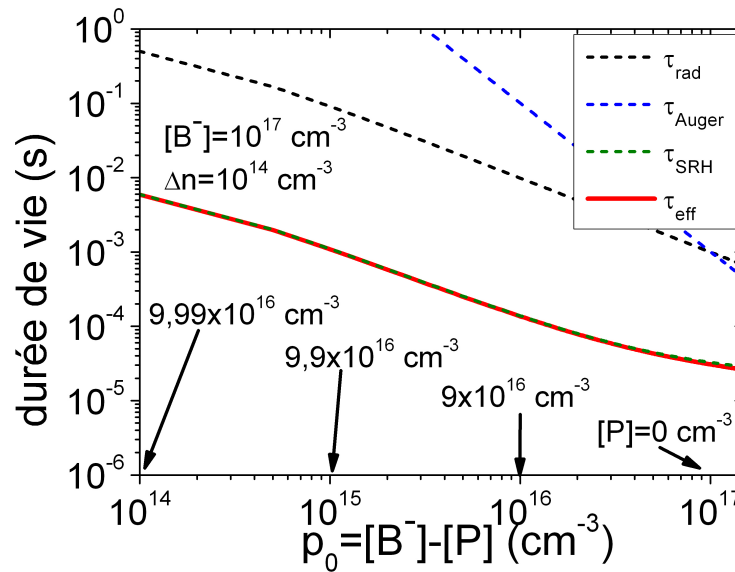


Figure 27 : Variations de τ_{rad} , τ_{Auger} , τ_{SRH} et τ_b lorsque $[\text{Fe}_i]=10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Les durées de vie τ_b et τ_{SRH} sont confondues.

Comme le montre la Figure 27, la valeur de τ_b est largement dominée par la recombinaison SRH, comme c'est généralement le cas dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$. Il est intéressant de noter que l'introduction progressive de phosphore à ce matériau, de 0 à $9,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, conduit à une nette diminution de l'intensité des trois mécanismes de recombinaison présents, via l'action de $[P]$ sur p_0 . La valeur de τ_b s'en trouve notablement améliorée, ici multipliée par 30. L'effet bénéfique de la compensation sur la τ_{SRH} a été expliqué par la diminution de l'attractivité de ce défaut pour les porteurs de charge libres, consécutive à l'éloignement de E_F par rapport à E_t [DUBOIS08].

Cet effet, bien qu'il ne conduise jamais à une réduction de τ_{SRH} , n'est cependant pas toujours aussi bénéfique que dans le cas du Fe_i présenté sur la Figure 27. Notamment, les défauts introduisant des niveaux profonds (situés à plus de 0,35 eV environ de l'une ou l'autre des bandes lorsque $[B]=10^{17} \text{ cm}^{-3}$, et 0,2 eV si $[B]=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [MACDONALD11]) et possédant des rapports $\sigma_n/\sigma_p < 1$, présentent une τ_{SRH} insensible à la compensation, comme l'illustre la Figure 28. Toutefois, dans le silicium de type p, la plupart des centres recombinants qui limitent τ_b (métalliques [MACDONALD04], complexe BO_{i2} [REIN03]) ne sont pas de cette catégorie. En effet, la majorité des impuretés portent une charge positive dans le silicium, et ont une plus grande capacité à capturer un électron qu'un trou. Par conséquent, l'effet bénéfique de la compensation est généralement visible.

A noter que, pour des défauts introduisant des niveaux superficiels dans la bande interdite (dislocations, dopants...), l'effet de la compensation sur la τ_{SRH} peut même être plus bénéfique encore que dans le cas du Fe_i de la Figure 27.

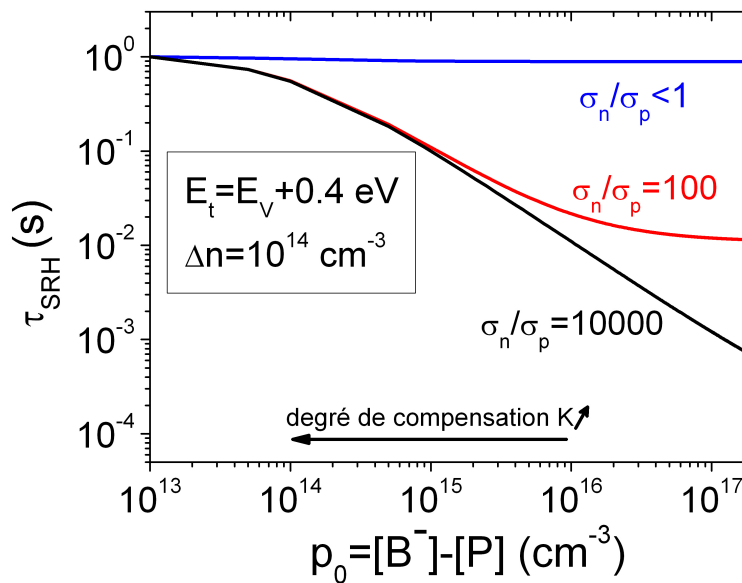


Figure 28 : Variations relatives de τ_{SRH} avec p_0 pour différentes valeurs du rapport σ_n/σ_p , dans le cas d'un centre recombinant profond, situé à $E_t = E_v + 0,4 \text{ eV}$.

I.7. Interaction des impuretés dopantes avec les défauts

Nous nous intéressons maintenant à la formation des complexes associant les impuretés dopantes et les défauts du réseau cristallin. Ces complexes peuvent être des centres recombinants

très actifs dans le silicium. De plus, ils sont susceptibles de se former en concentration importante dans les $\text{SoG}_\text{M}\text{-Si}$ riches en impuretés. Pour ces raisons, ils peuvent s'avérer néfastes au fonctionnement de la cellule photovoltaïque. Il apparaît donc de première nécessité de modéliser les interactions entre impuretés pour orienter les procédés de cristallisation de lingots et de fabrication de cellules en vue de neutraliser, ou du moins limiter l'influence électrique des complexes formés.

Ces centres recombinants se forment généralement par diffusion (nous parlons ici de diffusion atomique) puis association de deux espèces α et β en concentration $[\alpha]$ et $[\beta]$ suivant le schéma $\alpha + \beta \rightarrow \alpha\beta$. La force motrice de cette formation provient souvent de l'attraction coulombienne qui existe entre α et β , qui portent des charges de signes opposés. Dans cette partie, nous illustrons la formation de tels complexes au travers des paires FeB et CrB, qui sont des centres de recombinaison virulents dans le silicium. Nous nous intéresserons ensuite au complexe BO_{i2} , vraisemblablement formé sur ce schéma, et dont l'activation sous éclairage est responsable de la dégradation des performances photovoltaïques des cellules photovoltaïque dopées au bore. Finalement, nous dresserons un état de l'art complet des études théoriques déjà menées sur l'association de ces complexes et plus particulièrement, sur leur cinétique de formation. Cet état de l'art servira de base à l'étude de simulation présentée au Chapitre III.

I.7.1. Les paires FeB et CrB

Dans le silicium de type p, les paires FeB et CrB sont formées par association de l'impureté métallique en position interstitielle avec l'atome de bore en position substitutionnelle. Les teneurs en fer interstitiel ont été estimées à $10^{11}\text{-}10^{13} \text{ cm}^{-3}$ par D. Macdonald [MACDONALD05] dans des lingots multicristallins $\text{SoG}_\text{M}\text{-Si}$. A. Istratov indique que les teneurs en chrome interstitiel sont dans la gamme $10^{12}\text{-}10^{15} \text{ cm}^{-3}$, suivant le type de silicium multicristallin étudié (ruban, solidification directionnelle ...) [ISTRATOV03]. Dans la grande majorité des silicium, la concentration de l'espèce métallique est donc généralement largement inférieure à celle en bore, i.e. $[\text{Fe}_i] \ll [\text{B}_s]$ et $[\text{Cr}_i] \ll [\text{B}_s]$.

Le chrome et le fer diffusent en position interstitielle, et le bore en position substitutionnelle. Parce que la diffusion en position substitutionnelle nécessite l'intervention de défauts ponctuels (mécanisme de « kick-out »), le bore diffuse beaucoup plus lentement que le fer ou le chrome (voir Figure 29). Pendant la réaction d'association, les atomes de bore peuvent donc être considérés comme fixes. La diffusion du Cr_i et du Fe_i sont suffisamment élevées pour que ces paires se forment à température ambiante.

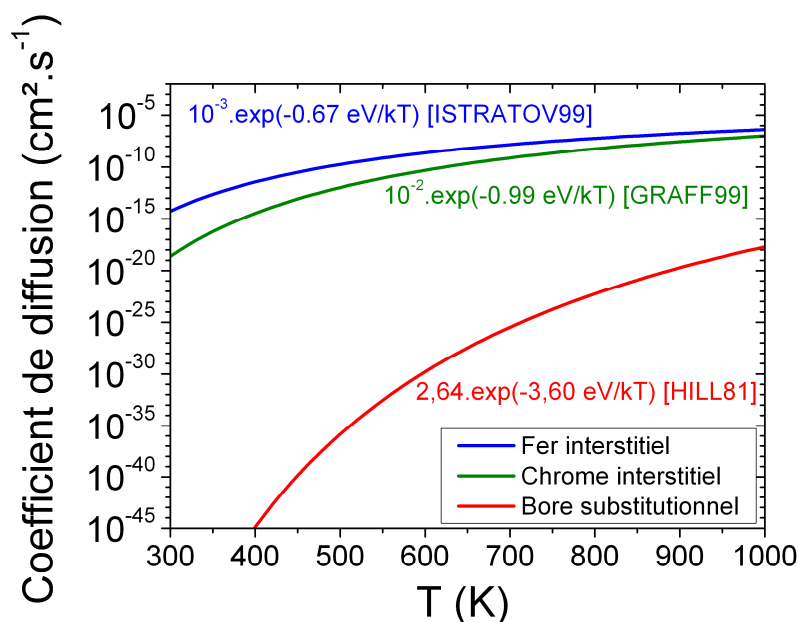


Figure 29 : Variation avec la température des coefficients de diffusion du chrome et du fer interstitiels, ainsi que du bore substitutionnel. Les références associées aux expressions utilisées sont données.

Les propriétés recombinantes des paires FeB et CrB et les niveaux qu'elles introduisent dans la bande interdite sont résumées dans le Tableau 3.

	σ_n (cm ²)	σ_p (cm ²)	E_t
FeB	5×10^{-15} [MACDONALD06]	3×10^{-15} [MACDONALD06]	$E_C - 0,26$ eV [ISTRATOV04]
CrB	$1,5 \times 10^{-13}$ [MISHRA96]	$8,4 \times 10^{-14}$ [DUBOIS06]	$E_V + 0,27$ eV [CONZELMANN83]

Tableau 3 Niveaux d'énergie et sections efficaces de captures à 300 K pour CrB et FeB.

Ces deux impuretés sont particulièrement virulentes en termes de recombinaison. A titre d'exemple, il suffit de $[FeB] = 10^{12}$ cm⁻³ pour réduire τ_{SRH} à 5 μ s à un niveau d'injection $\Delta n = 10^{14}$ cm⁻³. Similairement, une concentration identique en paires CrB limitera τ_{SRH} à 1 μ s environ, au même Δn .

Les deux paires peuvent être dissociées thermiquement à relativement basse température (~200-250 °C). La paire FeB présente la particularité de se dissocier sous éclaircissement standard (AMG1,5 par exemple). Lors de l'éclaircissement en effet, le pseudo niveau de Fermi des majoritaires rejoint le milieu de la bande interdite et permet la neutralisation du Fe_i par capture d'un électron. L'interaction coulombienne n'existant plus entre le Fe_i et le B_s , la paire est alors dissociée. Dans le cas du CrB, le pseudo niveau de Fermi demeure nettement trop faible pour permettre au Cr_i la capture d'un électron ; la paire CrB ne peut être dissociée sous éclaircissement.

I.7.2. Le complexe BO_{i2} : dégradation sous éclairage de la durée de vie volumique

Lorsqu'une plaquette fortement dopée en bore et riche en oxygène est placée sous éclairage, sa durée de vie volumique peut être réduite à cause de l'activation de complexes associant le bore et l'oxygène, qui introduisent un niveau en énergie dans la bande interdite du silicium. Cette dégradation est couramment appelée LID pour Light-Induced Degradation ou dégradation sous éclairage. A l'échelle de la cellule, la perte en rendement de conversion peut atteindre 1% absolu. Les sections efficaces de capture σ_n et σ_p du défaut ne sont pas connues, du fait de la difficulté à quantifier la densité très faible du défaut (supposée $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$). S. Rein a mesuré le ratio σ_n/σ_p à 9,3, et le niveau introduit par le défaut dans la bande interdite à $E_c-0,41 \text{ meV}$ [REIN04].

L'existence des complexes bore-oxygène a été supposée dès la fin des années 1970 [MOONEY77] dans le silicium irradié dopé au bore. Malgré de nombreuses études sur ces complexes, leur nature même reste obscure. En 2001, S. Rein a montré que le taux de génération R_{gen} (en s^{-1}) du défaut responsable de la LID était proportionnel à $[\text{B}_s]^2$ [REIN01]. Trois ans plus tard, K. Bothe et J. Schmidt ont mis en évidence que la concentration du défaut dépend de $[\text{B}_s]$ et de $[\text{O}_i]^2$ [SCHMIDT04] dans du silicium non compensé. A partir de ces résultats, ils ont suggéré que ce défaut est formé par association d'un dimère d'oxygène O_{2i} (chargé positivement) et d'un atome de B_s (chargé négativement), avec possiblement l'intervention d'une lacune. Le dimère d'oxygène diffuserait rapidement dans le silicium par capture successive d'électrons et de trous permettant un changement fréquent de configuration spatiale favorisant sa diffusion (mécanisme de Bourgoin-Corbett).

Jusqu'à récemment, ce modèle était communément admis. Néanmoins, il est désormais remis en question depuis les récentes études de la LID dans le silicium compensé. En effet, plusieurs équipes de chercheurs ont mis en évidence que la densité du complexe est plus faible dans le silicium compensé que dans le silicium non compensé pour un $[\text{B}_s]$ donné. En particulier, cette densité est proportionnelle non pas à $[\text{B}]$, mais plutôt au dopage net ($[\text{B}]-[\text{P}]$) dans le silicium compensé modérément dopé ($[\text{B}] < 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) [MACDONALD09] [LIM10]. Similairement, R_{gen} serait proportionnelle non pas à $[\text{B}_s]^2$ mais à p_0^2 . Ces résultats montrent un effet bénéfique de la compensation sur la cinétique et l'amplitude de la LID.

Une première hypothèse avancée consistait à supposer l'existence de paires BP. En concentration suffisamment élevée, elles pourraient diminuer significativement la quantité de B_s disponibles pour former des complexes B_sO_{i2} . L'existence de ces paires aurait plusieurs conséquences. Parmi celles-ci, la formation de ces paires (probablement neutres et donc moins virulentes en terme de diffusion des porteurs) devrait améliorer la mobilité des porteurs de charge par rapport à un silicium contenant uniquement des impuretés dopantes ionisées non appairées. Toutefois, ceci n'a pas été mis en évidence [MACDONALD09(2)]. Par ailleurs, la formation de ces paires BP devrait conduire à une absence totale de LID dans le silicium de type n compensé bore-phosphore. En effet, dans un tel matériau où $[P] > [B]$, la formation des paires BP ne devraient laisser aucun B_s libre, impliquant une absence de LID. Cette hypothèse a récemment été testée par T. Schutz-Kuchly [SCHUTZ-KUCHLY10], qui a observé une dégradation conséquente sous éclairage de la durée de vie des porteurs de charge dans un silicium de type n compensé bore-phosphore. Le défaut à l'origine de cette dégradation est identique à celui responsable de la LID dans le type p. Ces résultats montrent que si la paire BP existe, elle est présente en faible concentration dans le silicium compensé présentant des teneurs en dopants de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} .

Face à l'échec du modèle développé par J. Schmidt et K. Bothe, Voronkov a récemment proposé un modèle alternatif en s'appuyant sur les résultats obtenus dans le silicium compensé [VORONKOV10]. Dans ce modèle, le bore impliqué dans le complexe est cette fois-ci en position interstitielle (B_i). Le B_i serait formé par « kick out » suite à l'interaction avec des auto-interstitiels générés par la formation de précipités d'oxygène pendant la cristallisation. Ces B_i , en équilibre avec les agglomérats de B_i , seraient en concentration proportionnelle à p_0 . Cela conduit bien à une concentration du défaut proportionnelle à p_0 , en accord avec les observations faites dans le silicium compensé de type p. Les B_i s'associeraient avec les dimères d'oxygène à température élevée pour former le B_iO_{i2} sous une forme dite latente, c'est-à-dire non recombinante. Cette forme latente serait alors activée sous éclairage. De plus amples études sont en cours sur la validité de ce modèle dans le silicium compensé, de type p et n.

I.7.3. Théorie des réactions d'association $\alpha + \beta \rightarrow \alpha\beta$ limitées par la diffusion

De nombreux chercheurs se sont intéressés à la formation de tels complexes, dans des domaines aussi variés que la cosmologie [TOUSSAINT83], la biologie [NORTHROP83] ou la chimie [VANKAMPEN81]. Dans certains cas, α et β sont mobiles, dans d'autres, seule l'une des

deux espèces est mobile. En général, les cas traités font l'hypothèse que la formation des complexes $\alpha\beta$ est purement limitée par la marche au hasard des espèces. Autrement dit, l'énergie requise pour la formation du complexe lorsque deux atomes de α et β se rencontrent est supposée nulle.

Dans la littérature sont traités les deux cas suivants :

Cas $[\beta] \ll [\alpha]$, espèce « piège » α immobile, espèce β mobile :

C'est par exemple le cas des paires FeB et CrB. Les atomes de bore chargés négativement attirent à eux les impuretés métalliques, qui sont chargées positivement (on peut, par exemple, calculer à l'aide de l'expression I-17 que Fe_i ($E_D = E_V + 0,38$ eV) est positivement chargé lorsque $p_0 > 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, condition remplie dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$).

Dans ce cas, la cinétique d'association des complexes $\alpha\beta$ a été décrite en détails et modélisée par H. Reiss et al. [REISS56] dans le cas des réactions totales (disparition totale de β), et si les impuretés sont initialement réparties aléatoirement dans le matériau. Sous ces conditions, il montre que la concentration en espèce minoritaire $[\beta]$ est une fonction exponentielle décroissante du temps, caractéristique d'une réaction du premier ordre (voir Figure 30). Cette décroissance est caractérisée par la constante de temps τ_{asso} , donnée par :

$$\tau_{\text{asso}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{q^2 D_\beta [\alpha]} \quad \text{I-48}$$

avec D_β la diffusivité de l'espèce minoritaire β . L'indépendance de τ_{asso} vis-à-vis de $[\beta]$, *a priori* surprenante, provient de la condition $[\beta] \ll [\alpha]$. En effet, dans cette condition, la longueur sur laquelle doivent diffuser deux atomes de β voisins afin de former un complexe est faible devant la distance qui les sépare ; ils ne se « voient » jamais. Cette expression théorique est déterminée à partir de la loi de diffusion de Fick, appliquée à la diffusion des atomes de β au travers des sphères de capture des atomes de α . Reiss fait l'hypothèse que la réaction d'association est du premier ordre ($-d[\beta]/dt = [\beta]/\tau_{\text{asso}}$) et que chaque atome de β est capturé par son plus proche α .

L'expression I-48 a été validée expérimentalement par G. Zoth et W. Bergholtz dans le cas de la paire Fe_iB [ZOTH60], pour laquelle $D_{\text{Fe}_i} = 10^{-3} \times \exp(-0.67 \text{ eV}/kT)$ [ISTRATOV99]. Les auteurs ont mis au point une technique de mesure de $[\text{Fe}_i]$ à l'aide de mesures successives de la longueur de diffusion (L_D) des porteurs minoritaires par SPV (Surface Photovoltage Measurement), avant et après dissociation thermique (210°C) des paires FeB. Les variations de L_D observées sont dues aux fortes différences entre les propriétés de recombinaison du Fe_i et du FeB. La valeur de τ_{asso} extraite du suivi de l'évolution de la longueur de diffusion était en accord avec l'expression I-48.

Macdonald et al. ont facilité l'utilisation de cette technique en substituant les mesures de longueur de diffusion par des mesure de durée de vie effective [MACDONALD04]. A l'aide de cette technique, Tan et al. ont récemment proposé l'expression expérimentale suivante pour τ_{asso} [TAN11] :

$$\tau_{\text{asso}} = \frac{5,7 \times 10^5 T}{[B]} \exp\left(\frac{0,66 \text{ eV}}{kT}\right) \quad \text{I-49}$$

Ce résultat expérimental est en bon accord avec l'expression théorique I-48.

A titre d'exemple, l'évolution de la concentration en Fe_i non complexés $[\text{Fe}_i]$ est présentée sur la Figure 30, à 300 K et 325 K, pour $[B]=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $[\text{Fe}_i]=10^{13} \text{ cm}^{-3}$, valeurs typiques dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$. L'expression I-48 a été utilisée. A noter que l'effet de la température sur la cinétique d'association est très conséquent, puisque la diffusion est un processus activé thermiquement.

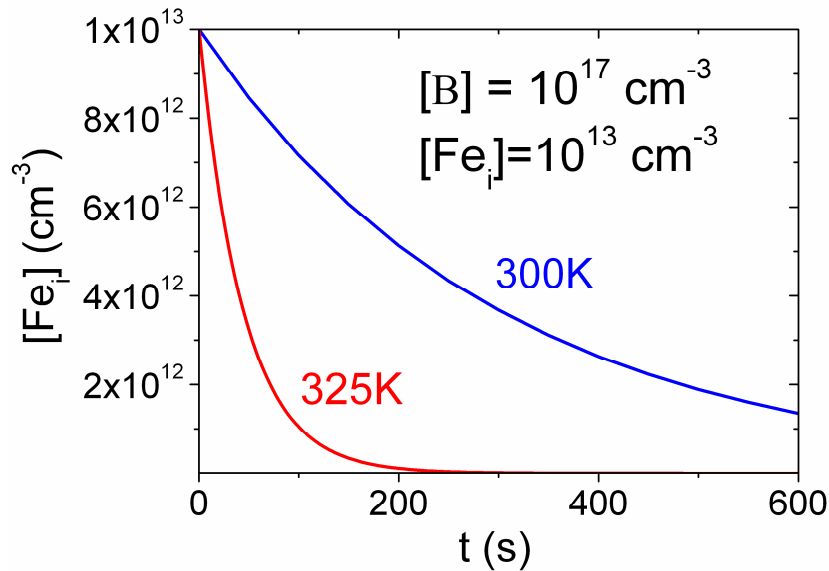


Figure 30 : Evolution de la concentration en atomes de Fe_i minoritaires non complexés d'après I-48.
Cas $[\beta]=[\alpha]$, α et β mobiles :

Il a été traité de manière analytique par Toussaint et Wilczek [TOUSSAINT83] pour $D_\alpha=D_\beta$, puis plus tard, par Lee et Cardy [LEE95] dans le cas général $D_\alpha \neq D_\beta$. La particularité de ce cas réside dans le fait que les concentrations sont égales initialement et le restent tout au long de la réaction (lors de la formation d'une paire, il y a soustraction simultanée d'un atome de α et d'un de β). Si α et β sont distribuées aléatoirement, Lee et Cardy ont montré qu'à des temps importants, la décroissance de $[\beta]$ suit une loi puissance telle que :

$$[\beta](t) = C([\alpha]_0, D_\alpha, D_\beta) \times t^{-3/4} \quad \text{I-50}$$

Pour des temps courts, la cinétique de réaction dépend fortement des inhomogénéités spatiales dans les distributions d'atomes de α et β . Le traitement de ce problème tient donc du cas par cas, et aucun modèle ne permet de simuler ces premiers instants.

Cas $[\beta] \sim [\alpha]$, α et β mobiles :

Le cas général $[\beta] \sim [\alpha]$, α et β mobiles avec $D_\alpha \neq D_\beta$ demeure irrésolu. Tout au plus, des bornes ont été proposées pour l'expression de $[\beta](t)$, mais ces dernières ne convergent pas à $t \rightarrow \infty$ [BLYTHE03]. Pourtant cette configuration peut être rencontrée dans le silicium. C'est par exemple le cas de la paire BP observée par certains chercheurs [TSVETOV67] à très fortes concentrations de dopants ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Il n'est pas impossible que cette paire se forme également dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$, même en faible concentration. Enfin, il est probable que la formation du complexe bore-oxygène, responsable de la dégradation sous éclairnement (mécanisme de LID), ne puisse être étudiée qu'à travers ce cas général.

Dans le chapitre III, il sera présenté un algorithme de simulation pas-à-pas permettant de déterminer la cinétique d'association des complexes $\alpha\beta$ quel que soit le cas de figure, y compris ceux qui ne possèdent pas de solution analytique.

I.8. Effets de la compensation sur les performances électriques de la cellule

I.8.1. En fonctionnement normal

Le logiciel de simulation PC1D [CLUGSTON97] a été utilisé pour évaluer l'influence de la compensation du dopage sur les performances de la cellule photovoltaïque. Les effets de la compensation sur p_0 , τ_b et sur les μ sont pris en compte tels que présentés dans les sections précédentes. Dans le substrat, $[B]$ est fixé à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et 10^{17} cm^{-3} , afin de couvrir la plupart des matériaux $\text{SoG}_M\text{-Si}$ actuels. Pour chacune des trois valeurs de $[B]$, $[P]$ est variée de 0 cm^{-3} (correspondant à $p_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), à $[B] - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($p_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). PC1D n'offre cependant pas la

possibilité de spécifier [P] en plus de [B] pour le substrat. Néanmoins, il est possible de contourner cette limitation en utilisant une diffusion de phosphore, habituellement utilisée pour la simulation de l'émetteur, qu'on choisira uniforme sur toute la profondeur de la plaquette. Nous avons vérifié que la présence d'atomes de phosphore dans le volume était bien prise en compte dans le calcul de p_0 et des μ , calculées à l'aide du modèle d'Arora. L'ionisation incomplète est négligée du fait de sa faible intensité à $[B]=10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Nous conserverons le même défaut limitant τ_b , à savoir le Fe_i en concentration N_t inchangée de 10^{11} cm^{-3} . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 31.

Le J_{cc} est principalement gouverné par τ_b et les valeurs des μ . Pour tous les matériaux étudiés, la compensation des dopants montre un effet très positif sur le J_{cc} . Cet effet est à mettre en relation directe avec l'effet bénéfique de la compensation sur τ_b mis en évidence au paragraphe I.6.2, qui surpasse la chute de μ discutée au I.5.4. Comme nous l'avons souligné, cet effet peut être plus ou moins conséquent suivant le(s) défaut(s) limitant τ_{eff} .

Pour un émetteur donné, le V_{co} est principalement gouverné par le niveau d'injection dans la base (et donc par τ_{eff}) et la hauteur de la barrière de potentiel interne (et donc par p_0) (voir équation I-9). Sur la Figure 31, plusieurs comportements sont observés suivant la valeur de [B]. Pour $[B]=3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, le V_{co} augmente de manière monotone avec la compensation, ce qui démontre la prépondérance de l'augmentation de τ_b par rapport à la diminution de p_0 . Dans les deux autres cas, on observe une diminution du V_{co} à faible compensation ($p_0 \sim [B]$), due à la prépondérance de la chute de la barrière de potentiel interne. A forts p_0 en effet, τ_b est très peu sensible à la compensation dans le cas où l'impureté qui limite τ_b est le Fe_i [MACDONALD11], et l'effet de la réduction de la barrière de potentiel interne l'emporte. Lorsque p_0 diminue davantage, τ_{eff} augmente considérablement à un soleil et conduit à une amélioration du V_{co} . Ce comportement est encore une fois dépendant de l'impureté limitant τ_{eff} .

Quant au FF, les comportements observés dépendent très peu de [B]. A très faibles p_0 , et donc à très forte compensation, la chute du FF est principalement due à la hausse des pertes ohmiques induites par l'augmentation de la résistivité de la base. Le « creux » observé à plus fort p_0 est lié au fait que τ_{SRH} liée au Fe_i est fortement dépendante du Δn . Il survient lorsque τ_b au point de puissance maximum de la cellule (correspondant à $\Delta n \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas étudié) est bien plus faible, environ une décade ici, qu'en condition de circuit ouvert ($\Delta n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). De fait, la caractéristique I-V présente une déformation vers le bas du « coude », ce qui entraîne une diminution du FF. Le p_0 correspondant à l'apparition de ce minimum dépend de la variation de la

τ_{SRH} vis-à-vis du Δn , et donc de la nature et de la concentration de l'impureté. Ce phénomène a été discuté par de nombreux auteurs [MACDONALD00] [SCHMIDT05].

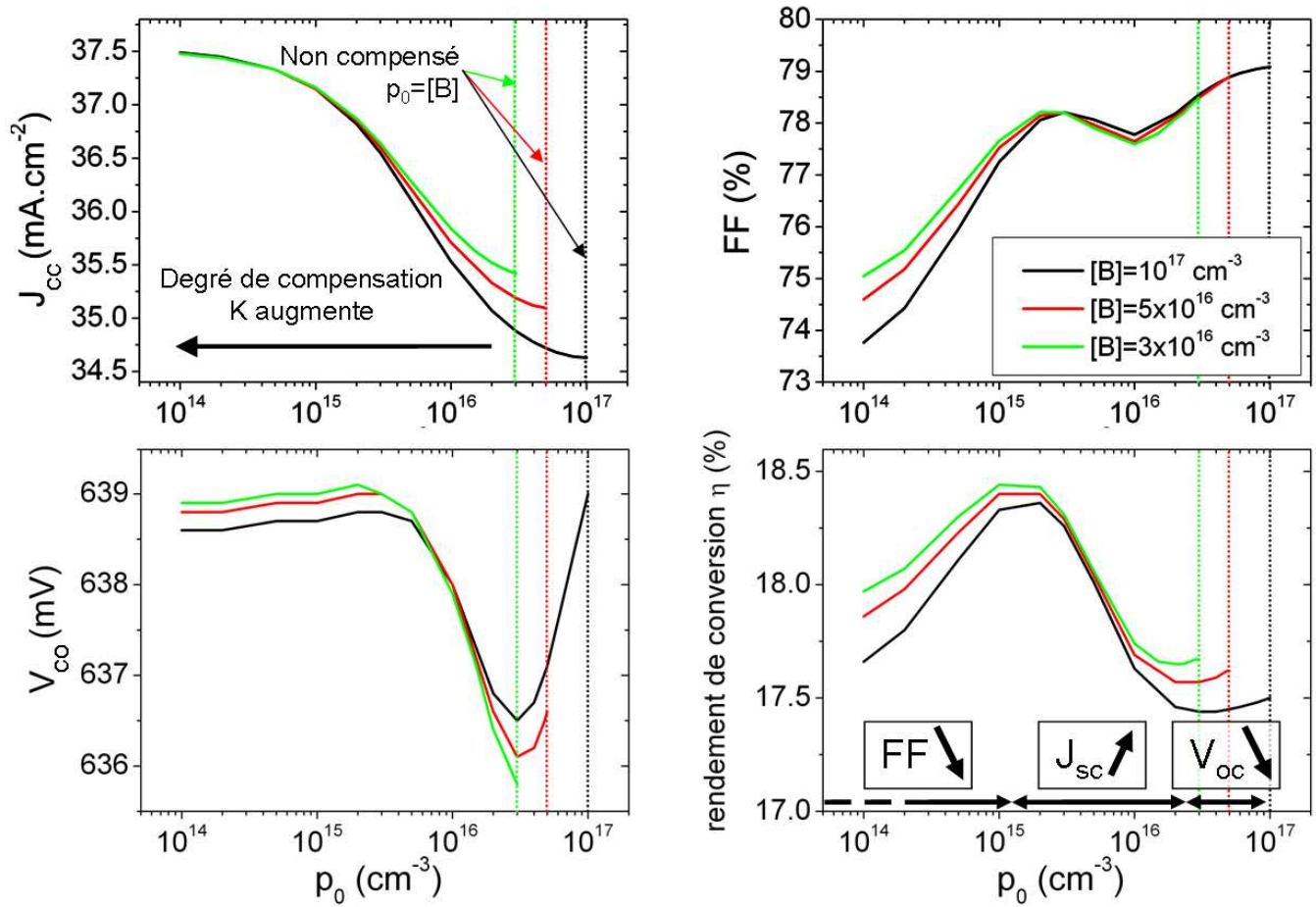


Figure 31 : Influence de compensation du dopage dans la base sur les paramètres de la cellule photovoltaïque de type p, pour différentes valeurs de $[B]$ dans la base.

Les variations du rendement de conversion η avec la compensation montrent finalement plusieurs gammes de p_0 chacune gouvernée par un paramètre de la cellule. A faible compensation, et donc à forts p_0 , η présente une légère baisse gouvernée par le V_{co} . Lorsque la compensation augmente, η montre une forte augmentation dictée par le J_{cc} , puis rechute de nouveau, notamment à cause des pertes résistives diminuant le FF.

Cette étude montre que théoriquement, des η supérieurs (près de 1% absolu dans le cas étudié) par rapport aux cellules photovoltaïques sur substrat non compensé et à p_0 équivalent peuvent être atteints par le biais de la compensation des dopants, à condition que le degré de compensation, et donc p_0 , puissent être rigoureusement ajustés.

I.8.2. En polarisation inverse

Le claquage de la cellule est lié à la valeur du champ électrique E régnant dans la ZCE et à la largeur de la ZCE (voir I.2.2.2). En première approche, la valeur de E au claquage (E_b) d'une jonction n^+p peut être prédite à la température ambiante à l'aide de l'expression empirique déterminée par B. Van Zeghbroeck [VANZEGHBROECK07] :

$$E_b = \frac{4 \times 10^5}{1 - \frac{1}{3} \log\left(\frac{p_0}{10^{16}}\right)} V.cm^{-1} \quad \text{I-51}$$

Cette expression prend en compte les mécanismes de claquage par effet Zener et d'avalanche. L'hypothèse est faite que la jonction est parfaitement abrupte et que le dopage de l'émetteur et de la base sont homogènes. La tension de claquage $|V_b|$ s'écrit alors :

$$|V_b| = -\phi_i + \frac{E_b^2 \times \epsilon_r \times \epsilon_0}{2qp_0} \quad \text{I-52}$$

où ϕ_i est la barrière de potentiel interne à la cellule et s'exprime $\phi_i = (kT/q) \times \ln(p_0 \times N_D / n_i^2)$ (N_D est la concentration de donneurs dans l'émetteur). Pour les p_0 étudiées dans ce travail, ϕ_i est bien inférieure à $|V_b|$ et peut être négligée. Les expressions I-51 et I-52 montrent qu'encore une fois p_0 est un facteur central, puisqu'il gouverne également les mécanismes de claquage.

La Figure 32 montre les variations de $|V_b|$ avec p_0 , dans le cas d'une jonction n^+p avec $N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

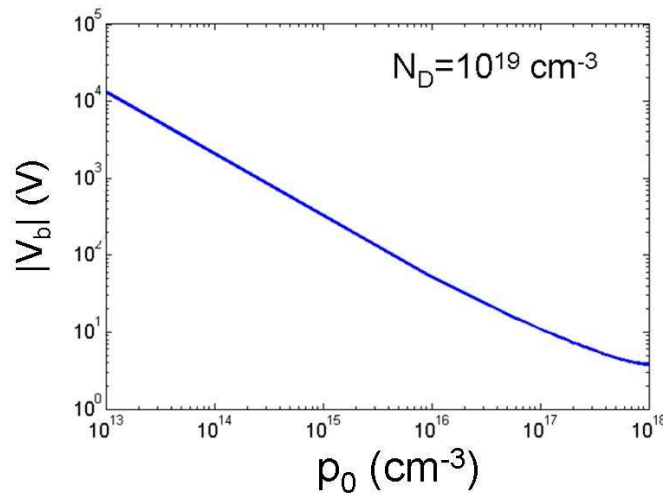


Figure 32 : Variation de $|V_b|$ avec la densité de porteurs dans la base p_0 , pour une jonction n^+p abrupte avec $N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ dans l'émetteur.

On observe une nette diminution de $|V_b|$ lorsque p_0 augmente. Ceci est en accord avec une forte diminution de l'intensité des deux mécanismes de claquage Zener et avalanche associée à l'augmentation de la largeur de la ZCE d'une part (diminution de l'amplitude de l'effet Zener) et la diminution du champ interne E d'autre part (diminution de l'amplitude de l'effet d'avalanche). Le $\text{SoG}_M\text{-Si}$ contient généralement de fortes teneurs en impuretés dopantes, et généralement des p_0 plus élevées que le EG-Si . De fait, les tensions de claquage attendues sont faibles et peuvent être critiques pour la mise en module. Il apparaît donc nécessaire de déterminer l'influence de la compensation sur les cellules photovoltaïques fabriquées sur substrats $\text{SoG}_M\text{-Si}$ (voir chapitre V).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [ALTERMATT97] P. P. Altermatt, J. Schmidt, G. Heiser and A. G. Aberle, J. Appl. Phys. **82**, 4938-4944 (1997).
- [ALTERMATT03] P. Altermatt, J. Appl. Phys **93**, 1598 (2003)
- [ALTERMATT06] P. P. Altermatt et al., J. Appl. Phys. **100**, 113714 (2006)
- [ALTERMATT06(2)] P. P. Altermatt et al., J. Appl. Phys. **100**, 113715 (2006)
- [ARORA82] N. D. Arora and al., IEEE transactions on electron devices, ED-29, no. 2, 292 (1982)
- [BACCARANI75] G. Baccarani and P. Ostoja, Solid-State Electron. **18**, 579 (1975)
- [BAUER09] J. Bauer et al., Phys. Status Solidi RRL **3**, No. 2, 40–42 (2009)
- [BARBER67] H. D. barber, Solid-State Electronics **10**, 1039-1051, (1967)
- [BLYTHE03] R. A. Blythe and A. J. Bray, Phys. Rev. E **67**, 041101 (2003)
- [BRAGA08] Braga, A.F.B., Moreira, S.P., Zampieri, P.R., Bacchin, J.M.G., Mei, P.R., Solar Energy Materials and Solar Cells **92** (4), pp. 418-424 (2008).
- [BROOKS55] H. Brooks, Theory of the Electrical Properties of Germanium and Silicon, Advances in Electronics and Electron Physics (Edited by L. Marton), Vol. 7, pp. 85-182. Academic Press, New York (1955)
- [BRUNETTI81] R. Brunetti, C. Jacoboni, F. Nava, and L. Reggiani, J. Appl. Phys. **52** (1981)
- [CALISOLAR09] M. Heuer, A. Jouini, M. Kaes, J. Gorman, O. Sidelkheir and F. Kirscht, 19th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, August 9 - 12, Vail Cascade Resort, Vail, Colorado (2009)
- [CAUGHEY67] D. M. Caughey and R. E. Thomas, Proc. IEEE **55**, 2192 (1967)
- [CHATTOPADHYAY81] D. Chattopadhyay and H. J. Queisser, Rev. Mod. **53**, 745-768 (1981)
- [CLUGSTON97] D.A. Clugston, P.A. Basore. PC1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers. In: Conference record of the IEEE photovoltaic specialists conference; p. 207–210 (1997)
- [CONZELMANN83] H. Conzelmann, K. Graff and E.R. Weber, Appl. Phys. A **30**, 169 (1983)
- [COUSINS11] P. Cousins, Proceedings of the 1st Silicon PV conference, Freiburg (2011), à paraître.

- [CONWELL50] E. Conwell, V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **77**, 388 (1950)
- [DEBYE54] P. P. Debye, Phys. Rev. **93**, 693 (1954)
- [DEXTER52] D. L. Dexter, F. Seitz, Phys. Rev. **86**, 964 (1952)
- [DONON84] J. Donon, H. Lauvray, P. Lay and P. Aubril, Conference records of the IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 296 (1984)
- [DORKEL81] J. M. Dorkel and Ph. Leturcq, Solid-State Electron. **24**, 821 (1981)
- [DUBOIS06] S. Dubois, O. Palais, P-J. Ribeyron, Appl. Phys. Lett. **89**, 232112 (2006)
- [DUBOIS08] S. Dubois, N. Enjalbert, and J.-P. Garandet, Appl. Phys. Lett. **93**, 032114 (2008)
- [DZIEWIOR77] J. Dziewior and W. Schmid, Appl. Phys. Lett. **31**, 346-348 (1977)
- [ELKEM09] J. Svensson, Elkem Solar plant - Ground-breaking technology for cost leadership, notes disponibles sur <http://www.elkem.com/dav/499fe289c6.pdf> au 31/05/2011
- [EQUER07] B. Equer, Dossier Photovoltaïque de la Société Française de Physique, Reflets de la physique, - décembre 2007.
- [FALICOV67] L.M. Falicov, M. Cuevas, Phys. Rev. **164**, 1025, (1967)
- [GEERLIGS07] L. J. Geerligs, D. Macdonald, and G. Coletti, in 17th NREL Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes, Vail, Colorado, (2007)
- [GRAAF99] K. Graff, Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1999), Vol. 2.
- [HESPUL09] C. Miquel, *Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental*, disponible en lien sur <http://www.photovoltaique.info/Fabrication-et-impact.html>
- [HU79] C. Hu and W. Oldham, Appl. Phys. Lett. **35**, 636-639 (1979)
- [ISTRATOV99] A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber, Appl. Phys. A **69**, 13-44 (1999)
- [ISTRATOV03] A. A. Istratov, T. Buonassisi, R. J. MacDonald, A. R. Smith, R. Schindler, J. A. Rand, J. P. Kalejs, J. Appl. Phys. **94**, 6552 (2003).
- [ISTRATOV04] A. A. Istratov, W. Huber, E.R Weber, Appl. Phys. Lett. **85**, 4472 (2004)
- [KLAASSEN92] D. B. M. Klaassen, Solid-State Electron. **35**, 953 (1992) and Solid-State Electron. **35**, 961 (1992)

[KRAIEM10] J. Kraiem, B. Drevet, F. Cocco, N. Enjalbert, S. Dubois, D. Camel, D. Grosset-Bourbange, Conference Record of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Hawaii, (2010), pp. 1427-1431.

[KUZMICZ86] W. Kuzmich, Solid-State Electronics **29**, pp. 1223-1227 (1986)

[LEE95] B. P. Lee, J. Cardy, Journal of Statistical Physics **80**, 971-1007 (1995)

[LIM10] B. Lim, F. Rougieux, D. Macdonald, K. Bothe and Jan Schmidt, J. Appl. Phys. **108**, 103722 (2010)

[LONG59] D. Long, J. Myers, Phys. Rev. **115**, 1107 (1959)

[MACDONALD00] D. Macdonald and A. Cuevas, Prog. Photovoltaics **8**, 363 (2000)

[MACDO01] D. Macdonald, Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells, Physics. The Australian National University, May 2001, 210 pages

[MACDO03] D. Macdonald and A. Cuevas, Phys. Rev. B **67**, 075203 (2003)

[MACDONALD04] D. Macdonald and L. J. Geerligs, Appl. Phys. Lett. **85**, 4061 (2004)

[MACDONALD04] D. Macdonald, L. J. Geerligs and A. Azzizi, J. Appl. Phys. **95**, 1021 (2004)

[MACDONALD05] D. Macdonald, D. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano and L. J. Geerligs, J. Appl. Phys. **97**, 033523 (2005)

[MACDONALD06] D. Macdonald, T. Roth, P.N.K. Deenapanray, T. Trupke and R.A. Bardos, Appl. Phys. Lett. **89**, 142104 (2006)

[MACDONALD08] D. Macdonald, A. Cuevas, and L. J. Geerligs, Appl. Phys. Lett. **92**, 202119 (2008)

[MACDONALD09] D. Macdonald, A. Liu, F. Rougieux, A. Cuevas, B. Lim, J. Schmidt, M.D. Sabatino and L.J. Geerligs, Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (WIP-Renewable Energies, Munich, Germany, 2009), p.877.

[MACDONALD09(2)] D. Macdonald, F. Rougieux, A. Cuevas, B. Lim, J. Schmidt, M. Di Sabatino, and L. J. Geerligs, J. Appl. Phys. **105**, 093704 (2009)

[MACDONALD11] D. Macdonald and A. Cuevas, J. Appl. Phys. **109**, 043704 (2011)

[MASETTI83] G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi, IEEE Trans. Electron Devices **30**, (1983)

- [MISHRA96] K. Mishra, Appl. Phys. Lett. **68**, 3281 (1996)
- [MOONEY77] P. M. Mooney, L. J. Cheng, M. Süli, J. D. Gerson, and J. W. Corbett, Phys. Rev. B **15**, 3836-3843 (1977)
- [MORIN54] F. J. Morin, Phys. Rev. **94**, 62 (1954) et Phys. Rev. **96**, 28-35 (1954)
- [NORTHROP83] S. H. Northrup, J. Chem. Phys. **80**, 1517-1524 (1984)
- [PALAIS03] O. Palais, L. Clerc, A. Arcari, M. Stemmer, and S. Martinuzzi, Mater. Sci. Eng. B **102**, 184 (2003)
- [PEARSON49] G. L. Pearson and J. Bardeen, Phys. Rev. **75**, 865-883 (1949)
- [PETER10] K. Peter, R. Kopecek, E. Enebak, A. Soiland, S. Grandm, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 6-10 September 2010, Valencia, Spain, pp. 2607 - 2611
- [PROMETHEUS06] Rapport du Prometheus Institute for Sustainable Development, **Polysilicon Supply, Demand, & Implications for the PV Industry**, disponible sur <http://www.prometheus.org/research/polysilicon2006>
- [PUTLEY58] E.H. Putley, W.H Mitchell, Proc. Phys. Soc. **72**, 193–200 (1958)
- [RAY61] R.K. Ray and H.Y. Fan, Phys. Rev. **121**, 768-778 (1961)
- [REGGIANI00] S. Reggiani, M. Valdinoci, L. Colalongo, M. Rudan, and G. Bacarani, VLSI Des. **10**, 467 (2000)
- [REIN01] S. Rein, T. Rehri, W. Warta, S. W. Glunz, and G. Willeke, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar-Energy Conference, Munich, Germany _WIP, Munich, (2001), p. 1555.
- [REIN04] S. Rein and S. W. Glunz, Appl. Phys. Lett. **82**, 1054-1056 (2003)
- [REISS56] H. Reiss, C. S. Fuller and J. F. Morin, The Bell System Technical Journal **35**, 535-636 (1956)
- [SCHLANGENOTTO74] H. Schlangenotto, H. Maeder and W. Gerlach, Phys. Status Solidi A **21** 357 (1974).
- [SCHENK96] A. Schenk, J. Appl. Phys. **79**, 814 (1996)
- [SCHMIDT04] J. Schmidt and K. Bothe, Phys. Rev. B **69**, 024107 (2004)
- [SCHMIDT05] J. Schmidt, Prog. Photovolt: Res. Appl. **13**, 325 (2005)

- [SCHRODER97] D. K. Schroder, IEEE Transactions on Electron Devices **44**, 160 (1997)
- [SCHUBERT07] E.F. Schubert, Physical foundations of solid-state devices, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, (2007)
- [SCHUTZO10] T. Schutz-Kuchly, J. Veirman, S. Dubois, and D. R. Heslinga, Appl. Phys. Lett. **96**, 093505 (2010)
- [SHKLOVSKII84] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, Electronic properties of doped semiconductors, Edited by M. Cordona, Springer series in solid-state sciences 45 (Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- [SINTON87] R. A. Sinton and R. M. Swanson, IEEE Trans.Elec. Dev. **34**, 1380-1389 (1987)
- [SINTON96] R. Sinton, A. Cuevas, M. Stuckings, Proceedings of the 25th PVSC IEEE, 457-460 (1996)
- [SWANSON97] R. M. Swanson and S. E. Swirhun, Sandia National Laboratories Technical Report No. SAND97-7019
- [SZE81] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley Interscience, New York, 1981
- [TAMOR80] M. A. Tamor and J. P. Wolfe, Phys. Rev. Letters **44**, 1703-1706 (1980)
- [TAN11] J. Tan, D. Macdonald, F. Rougieux, A. Cuevas, Semicond. Sci. Technol. **26**, 055019 (2011)
- [TANNER95] B. K. Tanner, Introduction to the physics of electrons in solids, New York : Press Syndicate of the University of Cambridge, 1995, p. 116
- [THURBER80] W. R. Thurber, R. L. Mattis. Y. M. Liu, and J. J. Filliben, J. Electrochem. Soc. **127**, 1807 (1980)
- [TOUSSAINT83] D. Toussaint and F. Wilczek, The Journal of chemical physics **78**, 2642–2647, (1983)
- [TSVETOV67] V. Tsvetov, W. Allred, W.G. Spitzer, Appl. Phys. Lett. **10**, 326-326 (1967)
- [VANKAMPEN81] N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- [VANOVERSTRAETEN87] Van Overstraeten, R. J. and R. P. Mertens, Solid State Electron. **30**, 1077- 1087 (1987)
- [VANZEGHBROECK07] B. Van Zeghbroeck, *Principles of Semi-conductor Devices*, Online Book, 2007

[VEIRMAN10] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J.P. Garandet, M. Lemiti, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 6-10 September 2010, Valencia, Spain, pp. 1302 - 1306.

[VORONKOV10] V. V. Voronkov and R. Falster, J. Appl. Phys. **107**, 053509 (2010)

[WINKLER09] M. T. Winkler, Non-Equilibrium Chalcogen Concentrations in Silicon: Physical Structure, Electronic Transport, and Photovoltaic Potential. Physics. Harvard University Cambridge, Massachusetts, October 2009, 200 pages

[WU10] D.Wu, J. Shiao, C. Lin, C. Chen, C. Liao, W. Hsu, W. Lu, C. Lan, Proceedings of the 35th photovoltaic specialists conference IEEE, Seattle, (2010)

[WURFEL09] P. Würfel, Physics of Solar Cells, from basic principles to advanced concepts, Wiley-VCH, ISBN 978-3-527-40857-3 (2009)

[ZHAO99] Zhao, J., Wang, A., Green, M.A, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **7**, 471-474 (1999).

[ZOTH60] G. Zoth and W. Bergholtz, J. Appl. Phys. **67**, 6794 (1990)

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales employées au cours de cette thèse. Dans un premier temps sont présentées les techniques d'introduction volontaire des impuretés dopantes dans le silicium. Dans un deuxième temps, les techniques de caractérisation qui permettent de déterminer la composition et les propriétés électriques du matériau sont détaillées. Enfin, le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques employé est décrit, ainsi que les caractérisations électriques qui permettent l'évaluation des performances électriques des cellules en polarisation directe, puis en polarisation inverse.

II.1. Contamination des plaquettes en impuretés dopantes

La contamination du volume des plaquettes de silicium en défauts dopants est généralement effectuée dès la phase de cristallisation, excepté pour les donneurs thermiques (voir chapitre IV). Dans cette section, la répartition des impuretés dopantes dans le lingot à l'issue de la cristallisation est décrite. Puis, dans un deuxième temps, les techniques employées pour obtenir la contamination souhaitée sont présentées.

II.1.1. Répartition des dopants lors de la cristallisation

Lors de l'étape de cristallisation d'une charge de silicium, les impuretés sont progressivement incorporées au lingot depuis le bain de silicium, en fonction de leur affinité pour la phase solide. La concentration atomique d'une impureté X ($[X]$) à la fraction f du lingot (la fraction 0 correspondant à la première partie cristallisée) peut être décrite à l'aide de la loi de Scheil-Gulliver :

$$[X](f) = k [X]_C \times (1 - f)^{k-1} \quad \text{II-1}$$

Cette expression suppose que la charge est entièrement fondue et que la composition du bain est parfaitement homogène. Dans cette expression, $[X]_C$ est la concentration de l'impureté X dans la charge. Le coefficient k est appelé coefficient de partage et s'exprime :

$$k = \frac{[X]_S}{[X]_L} \quad \text{II-2}$$

$[X]_S$ et $[X]_L$ sont respectivement les fractions atomiques en X dans la phase solide et dans la phase liquide à l'interface solide-liquide, et à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire pour une cristallisation infiniment lente. Suivant le procédé de cristallisation employé, il sera judicieux de remplacer k par un coefficient effectif k_{eff} , qui tient compte entre autres, de la vitesse finie de tirage [GARANDET07]. Le rapport k indique pour quelle phase l'impureté montre la plus grande affinité.

Trumbore a compilé les valeurs de k issues de nombreuses études et propose les valeurs suivantes pour les principales impuretés dopantes [TRUMBORE59].

Donneurs	K	Accepteurs	k
Li	10^{-2}	B	0,8
Sb	$2,3 \times 10^{-2}$	Al	2×10^{-3}
P	0,35	Ga	8×10^{-3}
As	0,3	In	4×10^{-4}

Tableau 4 : Coefficients de partage k des principales impuretés dopantes pour le silicium [TRUMBORE59]

Il est souvent utile de connaître les valeurs du coefficient k lorsque $[X]_S$ et $[X]_L$ ne sont plus des fractions atomiques mais des concentrations. D'après Trumbore, des variations de près de 10% peuvent être attendues par rapport aux valeurs de k du Tableau 4. Ces variations proviennent du fait que la différence entre les densités des phases solide et liquide du silicium est parfois négligée dans certains travaux. Il souligne néanmoins que ces 10% demeurent noyés dans l'incertitude de mesure sur les valeurs de k reportées dans la littérature. Les valeurs du Tableau 4 seront donc utilisées dans ce travail.

Comme le montre le Tableau 4, k est inférieur à l'unité pour la totalité des impuretés dopantes dans le silicium. Cela traduit le fait que ces impuretés demeurent préférentiellement dans le bain de silicium durant la cristallisation. La conséquence de cela est qu'à l'échelle du lingot, $[X]$ est une fonction croissante de la fraction f du lingot. Ce phénomène, appelé ségrégation, est illustré sur la Figure 33 pour le bore et le phosphore, dans le cas où leurs concentrations dans la charge sont

égales $[B]_C=[P]_C=10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Le mécanisme de ségrégation est notamment utilisé dans le but de purifier le silicium via des cristallisations directionnelles répétées, à l'issue desquelles la fraction haute du lingot, fortement contaminée, est écartée. Cette purification par ségrégation, très efficace pour les métaux dont les k sont faibles ($k_{Fe}=8 \times 10^{-6}$, $k_{Cu}=4 \times 10^{-4}$ [TRUMBORE59]), est au contraire relativement peu efficace pour éliminer les dopants tels que le bore et le phosphore ($k_B=0,8$, $k_P=0,35$).

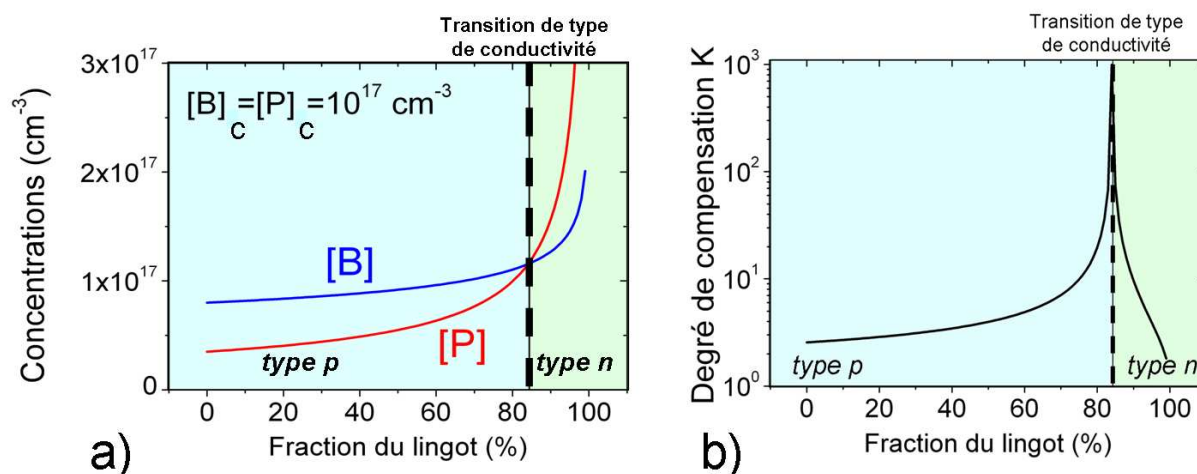


Figure 33 : Variations a) des concentrations en bore [B] et en phosphore [P], ainsi que b) du degré de compensation K le long d'un lingot cristallisé à partir d'une charge présentant des teneurs en bore $[B]_C$ et phosphore $[P]_C$ égales à 10^{17} cm^{-3} . Ce lingot présente une transition de type de conductivité vers 85% de sa hauteur.

Dans le cas de la Figure 33, représentatif de la plupart des lingots étudiés dans le cadre de cette étude, le lingot présente une transition du type de conductivité, associé à une forte augmentation du degré de compensation K ($K=([B]+[P])/([B]-[P])$). A l'heure actuelle, la partie du lingot de type n n'est que très rarement utilisée pour la fabrication de cellules photovoltaïques, faute de procédé optimisé. La fraction de silicium de type p doit donc être maximisée.

II.1.2. En pratique : préparation de la charge

La concentration en dopants dans la charge doit être rigoureusement contrôlée afin de répondre aux spécifications désirées (hauteur de transition de type de conductivité, résistivité ...). Dans le cas d'un lingot SoG_M-Si, il s'agit de composer avec les teneurs en dopants déjà présentes, et d'ajouter un type de dopants pour finalement obtenir le profil de dopage désiré.

Afin d'étudier rigoureusement les effets de la compensation à l'échelle de la plaquette et de la cellule, il est judicieux de cristalliser des lingots à partir de charges d'EG-Si vierges de dopants, auxquelles sont ajoutées des concentrations souhaitées de dopants, déterminées à l'aide de la loi de Scheil-Gulliver. Dans ce travail, l'incorporation du bore et du phosphore a été effectuée via l'introduction dans la charge de plaquettes de silicium très fortement dopées en bore ou en phosphore (autour de 10^{19} - 10^{20} cm⁻³), appelées « dopeurs ». Le calcul de la masse de dopeurs à ajouter à la charge (m_B pour le bore, m_P pour le phosphore) est critique, et est détaillé ci-dessous. Le Tableau 5 regroupe les notations utilisées dans ce calcul.

Notation	Signification
$[B]_V$ et $[P]_V$	Concentrations visées dans la charge (cm ⁻³)
$[B]_C$ et $[P]_C$	Concentrations présentes dans la charge avant ajout des dopeurs (cas des charges SoG _M -Si) (cm ⁻³)
$[B]_{aj}$ et $[P]_{aj}$	Concentrations à ajouter à la charge (cm ⁻³)
M	Masse de la charge (g)
m_B et m_P	Masse de dopeurs à introduire (g)
$[B]_{dop}$ et $[P]_{dop}$	Concentrations dans les dopeurs (cm ⁻³)

Tableau 5 : Notations utilisées pour le calcul des masses de dopeurs à introduire.

Comme $[B]_i < [B]_S$ et $[P]_i < [P]_S$, les concentrations à ajouter de bore et de phosphore $[B]_{aj}$ et $[P]_{aj}$ s'obtiennent directement par (en cm⁻³) :

$$[B]_{aj} = [B]_V - [B]_C \qquad [P]_{aj} = [P]_V - [P]_C \qquad \text{II-3}$$

Dès lors, il est possible de montrer que les masses à ajouter m_B et m_P s'expriment :

$$m_B = \frac{[B]_{aj}}{[B]_{dop} - [B]_{aj}} \times M \qquad m_P = \frac{[P]_{aj}}{[P]_{dop} - [P]_{aj}} \times M \qquad \text{II-4}$$

Comme en attestent ces expressions, les masses de dopeurs à introduire dépendent fortement des teneurs en dopants $[B]_{dop}$ et $[P]_{dop}$ dans les dopeurs. La détermination de ces grandeurs doit donc être rigoureuse. $[B]_{dop}$ et $[P]_{dop}$ peuvent être mesurées via des analyses chimiques de préférence (type GDMS) ou électriques (mesure de résistivité, de densité de porteurs). Si des analyses électriques sont menées, il est important de retenir que tous les dopants doivent 1) être en position substitutionnelle dans la maille, et donc potentiellement actifs 2) être ionisés, et donc détectables par mesure électrique. Cette deuxième condition peut être aisément remplie grâce à

l'utilisation de dopeurs dont la résistivité est inférieure à 3 mΩ.cm ou supérieure à 60 mΩ.cm, qui se situe à l'extérieur de la gamme de dopage concernée par l'ionisation incomplète (voir I.4.4). Il peut arriver que les dopeurs soient fournis sous forme de plaquettes épaisses (>1 mm). Le cas échéant, et si la mesure de résistivité est réalisée à l'aide de la technique 4 pointes ou de la méthode Van der Pauw (méthodes décrites ci-après), il convient d'utiliser les coefficients de correction adéquats liés à l'épaisseur.

Dans le cas d'une cristallisation via le procédé Czochralski, la charge n'est pas entièrement solidifiée, du fait de la difficulté à contrôler la croissance lorsque le creuset est presque vide. Le lingot ne représente donc que 90% de la charge initiale. Cela doit parfois être pris en compte dans la préparation du lingot.

II.2. Mesure de la résistivité

La résistivité (ρ) est une caractéristique importante d'un matériau semi-conducteur. En effet, sa connaissance permet, pour un silicium non compensé, de connaître la valeur de p_0 et donc, des concentrations [B] ou [P]. Dans le cas du silicium compensé, p_0 peut être déterminé à partir de ρ , à condition que la mobilité des porteurs de charge majoritaires soit connue.

II.2.1. Méthode 4 pointes

Pour rappel, la résistivité (ρ) est liée à la densité de porteurs de charge majoritaires (p_0) et à leur mobilité (μ_{maj}) via l'expression :

$$\rho = \frac{1}{p_0 \times q \times \mu_{maj}} \quad \text{II-5}$$

Dans la méthode 4 pointes, la mesure de ρ s'effectue à l'aide de quatre pointes équidistantes (espacement s) en tungstène. Un courant électrique d'intensité I est créé entre les pointes extérieures et la valeur de tension V est mesurée entre les pointes centrales (Figure 34). L'utilisation de 4 pointes permet de s'affranchir des résistances de contact avec le substrat. La ρ (en Ω.cm) d'une couche d'épaisseur d (en cm) est obtenue via [YACOBI03]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \times d \quad \text{II-6}$$

Pour que cette mesure soit valable, il est nécessaire que la couche mesurée soit considérée comme infinie (largeur $> 10 \times s$) et suffisamment fine ($< 0,4 \times s$). Si ces conditions ne sont pas respectées, il sera alors nécessaire d'introduire des facteurs correctifs de géométrie ou d'épaisseur. Dans le cas de l'équipement Napson disponible au laboratoire, la valeur mesurée de ρ devra être multipliée par un facteur de correction lié à l'épaisseur dès lors que l'épaisseur de la couche mesurée dépasse 500 (espacement inter-pointes est de 1 mm). Les valeurs de ce coefficient correctif sont tabulées par l'American Society for Testing and Materials [ASTM].

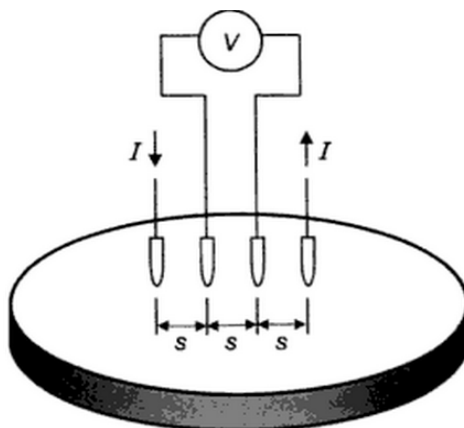


Figure 34 : Schéma de fonctionnement de la technique de mesure 4 pointes [YACOBI03].

II.2.2. Méthode par courant de Foucault

Lorsqu'un courant alternatif est utilisé pour exciter une bobine, un champ magnétique alternatif, appelé champ primaire, prend naissance dans l'axe de la bobine. Lorsque la bobine est approchée suffisamment près de la surface d'un échantillon semi-conducteur, le champ primaire pénètre le matériau et génère un courant induit, appelé courant de Foucault, dont l'intensité est une fonction décroissante de la résistivité du matériau. Parce qu'il s'oppose à la cause qui lui a donné naissance (principe de Lenz), ce courant crée en réaction un champ magnétique secondaire de sens contraire au champ primaire [MIX05]. Ce champ secondaire entraîne une réduction du champ magnétique total dans la bobine, dont l'amplitude est mesurée et permet la détermination de la résistivité du substrat.

Par rapport à la méthode 4 pointes, cette méthode présente les avantages d'être sans contact. Toutefois, son utilisation rigoureuse nécessite une calibration précise sur un large panel d'échantillons de résistivités différentes. Par ailleurs, la résistivité maximale mesurable sur

l'équipement du laboratoire est de $20 \Omega \cdot \text{cm}$. Au-delà, l'intensité des courants générés est trop faible pour être détectée.

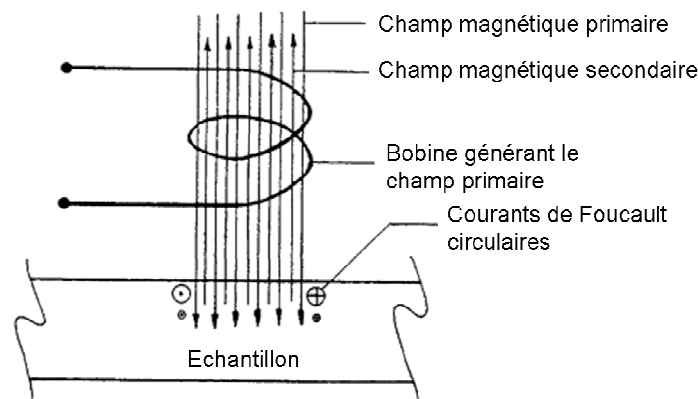


Figure 35 : Principe de fonctionnement de la mesure de résistivité par courant de Foucault (tiré de [MIX05]).

II.3. Mesures de la durée de vie des porteurs de charge

La durée de vie des porteurs est un paramètre clef qui gouverne le rendement de la cellule photovoltaïque. Elle permet d'apprécier la qualité d'un matériau et de quantifier l'influence des étapes de fabrication de la cellule sur les propriétés électriques du substrat. Dans un premier temps, les techniques de passivation de surface nécessaires à la mesure de la durée de vie volumique sont présentées. Nous décrirons ensuite la technique de la mesure de la durée de vie via la mesure de la photoconductivité en état de quasi équilibre (IC-QssPC), qui permet l'étude de la variation de la durée de vie avec le niveau d'injection Δn . Cette technique de mesure se révèle riche d'enseignements quant aux mécanismes de recombinaison qui limitent la durée de vie volumique.

II.3.1. Techniques de passivation des surfaces

La durée de vie mesurée est en général limitée par les recombinaisons en volume, mais également par les recombinaisons proches des surfaces (on parle alors de durée de vie effective, notée τ_{eff}). Dans ce travail, nous nous intéresserons aux valeurs de la durée de vie volumique (τ_b).

Aussi, il est nécessaire d'employer des techniques de mesure de la durée de vie qui s'affranchissent des recombinaisons associées aux surfaces.

Ces recombinaisons prennent principalement place sur les défauts de structure présents en surface (liaisons « pendantes » des atomes du réseau. Elles sont d'autant plus influentes que la durée de vie volumique est élevée. Elles sont caractérisées par des vitesses de recombinaisons superficielles sur les faces avant S_{av} et arrière S_{ar} . Dans l'hypothèse où $S_{av}=S_{ar}=S_{eff}$, la durée de vie mesurée vérifie, pour le silicium de type p [KING90]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_b} \approx \frac{2S_{eff}}{W} \quad \text{II-7}$$

Comme l'illustre cette expression, la mesure de la durée de vie sera d'autant plus représentative de la durée de vie volumique τ_b que les vitesses de recombinaisons superficielles seront faibles. Afin d'y parvenir, les deux surfaces des plaquettes sont passivées électriquement à l'aide d'un dépôt PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) d'une couche de nitrure de silicium hydrogénée (SiN:H) [DUERINCKX02]. L'hydrogène contenu dans cette couche présente une forte affinité pour les liaisons pendantes et pour certaines impuretés, qu'il vient neutraliser après diffusion, et ainsi passiver électriquement. De plus, la présence de charges positives dans le nitrure permet de repousser les électrons minoritaires dans le volume et limite ainsi la probabilité de recombinaison aux surfaces. Ce dépôt dure une dizaine de minutes et est effectué à 450°C (épaisseur 70 nm).

Il existe une autre méthode de passivation des surfaces, qui fait intervenir une étape d'immersion des plaquettes dans de l'acide fluorhydrique (HF). Bien que d'excellents résultats peuvent être obtenus ($S_{eff}=0,25 \text{ cm}^{-1}$ sur Si (111) [YABLONOVITCH86]), cette méthode reste marginale en rapport avec les risques inhérents à l'utilisation d'acide fluorhydrique.

II.3.2. Technique IC-Qss-PC de mesure de la durée de vie

La technique de mesure de la durée de vie via la mesure de photoconductivité en état de quasi-équilibre sous excitation lumineuse (Inductively-Coupled Quasi-Steady State Photoconductance (IC-QssPC)) a été développée en 1996 par Sinton et Cuevas [SINTON96]. Elle utilise un flash lumineux dont l'intensité évolue (voir Figure 36). Cette impulsion lumineuse a pour effet d'augmenter brusquement la conductance de l'échantillon (σ) par génération de porteurs de

charge excédentaires. Dans le cas où les variations de l'intensité lumineuse sont très grandes devant τ_{eff} (condition vérifiée pour $\tau_{\text{eff}} < 150 \mu\text{s}$ sur l'équipement du laboratoire), il est possible de considérer qu'à chaque instant du flash, l'intensité lumineuse est constante dans le temps et que le niveau d'injection est stabilisé (le matériau est en régime quasi-permanent). A tout moment t de l'excitation lumineuse, la variation de conductance $\Delta\sigma$ est obtenue par couplage inductif entre l'échantillon et un circuit RLC. Celle-ci est définie par :

$$\Delta\sigma(t) = \sigma(t) - \sigma_{\text{eq}} = \Delta n(t) \cdot q \cdot (\mu_e + \mu_h) W \quad \text{II-8}$$

Où σ_{eq} est la valeur de σ en l'absence d'excitation et W l'épaisseur de l'échantillon. Si la somme des mobilités $\mu_e + \mu_h$ est connue, cette relation permet de déterminer $\Delta n = f(t)$. Parallèlement, la génération G est mesurée à chaque instant via une cellule de référence calibrée. Les conditions de régime quasi-permanent étant respectées, τ_{eff} est calculée à partir de la relation :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n}{G} \quad \text{II-9}$$

G étant obtenue depuis une cellule de référence, il est nécessaire de prendre en compte différents aspects optiques (texturation, couche antireflet) entre l'échantillon à mesurer et la cellule. Cette méthode ne permet pas la cartographie de la durée de vie mais présente l'avantage conséquent de fournir la variation de τ_b avec Δn . Ces données sont précieuses dans la mesure où τ_b varie souvent fortement avec Δn . Par ailleurs, cette technique est particulièrement adaptée aux plaquettes $\text{SoG}_M\text{-Si}$, pour lesquelles les τ_b sont généralement inférieures à $150 \mu\text{s}$.

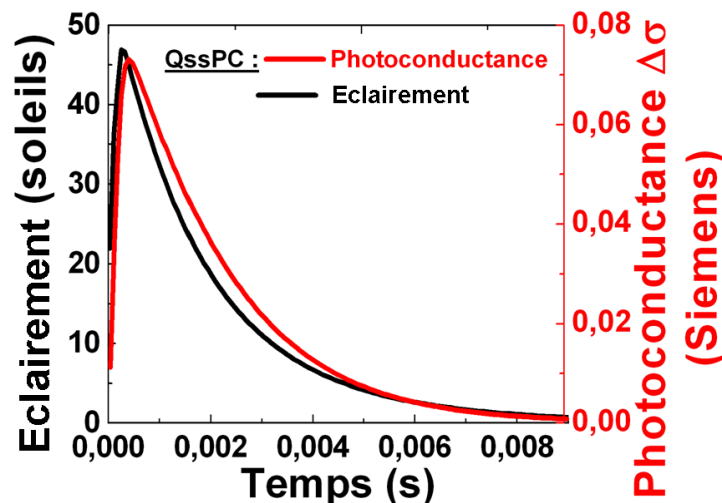


Figure 36 : Evolution de l'éclairement et du signal de photoconductance résultant (Cz-Si de $0,3 \Omega\cdot\text{cm}$).

L'expression II-8 fait l'hypothèse que le niveau d'injection de trous et d'électrons sont les mêmes. Cette hypothèse peut s'avérer erronée en présence de centres pièges, qui ont la particularité de capturer puis relâcher sans cesse des porteurs de charge sans pour autant les recombiner [MACDONALD99]. En pratique, ces centres sont visibles à faible Δn au travers de l'augmentation brutale et artificielle de τ_{eff} .

Cette méthode s'applique en principe aux plaquettes possédant un émetteur, puisque celui-ci est généralement trop fin pour influencer la mesure de photoconductivité volumique. Par contre, elle ne s'applique pas aux plaquettes présentant les deux types de conductivité à leur surface, comme on peut souvent l'observer au niveau de la transition de type de conductivité généralement présente sur un lingot de silicium compensé.

II.4. Mesure de la mobilité des porteurs de charge

La connaissance de la mobilité des porteurs de charge (μ) est essentielle. Elle permet la simulation des performances des cellules photovoltaïques, l'utilisation de techniques de caractérisation telles que la méthode IC-QssPC ou celle dédiée à la mesure de la concentration en oxygène interstitiel présenté au Chapitre VI, ou encore la détermination de la densité de porteurs de charge libres p_0 à partir d'une simple mesure de résistivité. En outre, μ a une influence forte sur les propriétés photovoltaïques des cellules (voir Chapitre IV). Aussi, il est important de la mesurer pour savoir si, dans le cadre de cette thèse, la compensation des dopants affecte significativement ou non ce paramètre.

Dans le cadre de ce travail de thèse, centrés sur des matériaux fortement compensés, pour lesquels les données expérimentales manquent, il est apparu fondamental de s'intéresser en détail aux mesures de mobilité.

II.4.1. Effet Hall

L'effet Hall a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall. Il consiste en l'apparition d'une tension transverse aux bornes d'un matériau traversé par un champ magnétique et un courant électrique non colinéaires.

L'effet Hall offre la possibilité de caractériser en détail la densité de porteurs de charge ou la mobilité. Lorsque son étude en température est possible, une mine d'informations peut être obtenue, telle que la concentration en dopants (voir chapitre VI), le niveau introduit dans la bande interdite par le dopant majoritaire (voir aussi le chapitre VI), ou encore, la largeur de la bande interdite du matériau semi-conducteur.

Le schéma de principe est présenté sur la Figure 37.

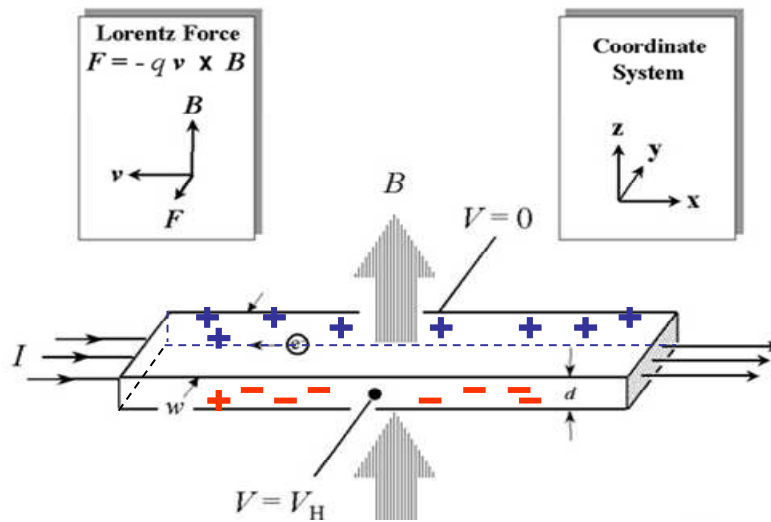


Figure 37 : Schéma de principe de l'effet Hall

Un courant I suivant l'axe Ox est forcé à travers la tranche de matériau à étudier. En parallèle, l'échantillon est immergé dans un champ magnétique ($\vec{B}$) d'axe Oz . Lorsqu'un porteur de charge est placé dans un champ magnétique, il subit une force proportionnelle à sa vitesse ($\vec{v}$) et à la norme du champ magnétique appliqué. Cette force, orientée selon l'axe Oy , est appelée force de Lorentz ($\vec{F}_L$) et s'exprime :

$$\vec{F}_L = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad \text{II-10}$$

Sous l'action de la force de Lorentz, les électrons s'accumulent progressivement sur une face tandis qu'en réaction les trous se rassemblent sur la face opposée. Cette séparation spatiale des charges instaure un champ électrique $\vec{E}$, qui induit une force de sens opposé à la force de Lorentz, et de norme qE . L'accumulation de porteurs libres supplémentaires sur les faces cesse lorsqu'il y a égalité entre la force de Lorentz et la force électrique. Alors, la norme du champ électrique vaut E_H et on peut écrire :

$$q\vec{v} \wedge \vec{B} + q\vec{E}_H = \vec{0} \quad \text{II-11}$$

Par projection sur l'axe Oy , on obtient la relation :

$$E_H = vB \quad \text{II-12}$$

En régime permanent, il existe ainsi une différence de potentiel entre les deux faces perpendiculaires à l'axe Oy, appelée tension de Hall V_H . Le champ E_H étant constant dans l'échantillon, V_H s'exprime simplement en fonction de la largeur W de l'échantillon :

$$V_H = vB \times W \quad \text{II-13}$$

La vitesse v peut s'exprimer facilement en fonction des paramètres expérimentaux. Considérons le schéma de la Figure 38. Un courant I , supposé ici de trous, est forcé à travers un échantillon de section S et on s'intéresse à la charge totale Q qui franchit la surface Σ d'aire S ($S=W \times d$). Dans un intervalle de temps dt , seuls les porteurs présents dans le volume $V=S \times v \times dt$ pourront franchir par dérive (*drift* en anglais) la surface Σ . En faible niveau d'injection ($\Delta n < p_0$), le courant I s'exprime comme la dérivée temporelle de la charge présente dans le volume V , soit :

$$I = \frac{dQ}{dt} = p_0 q v S \quad \text{II-14}$$

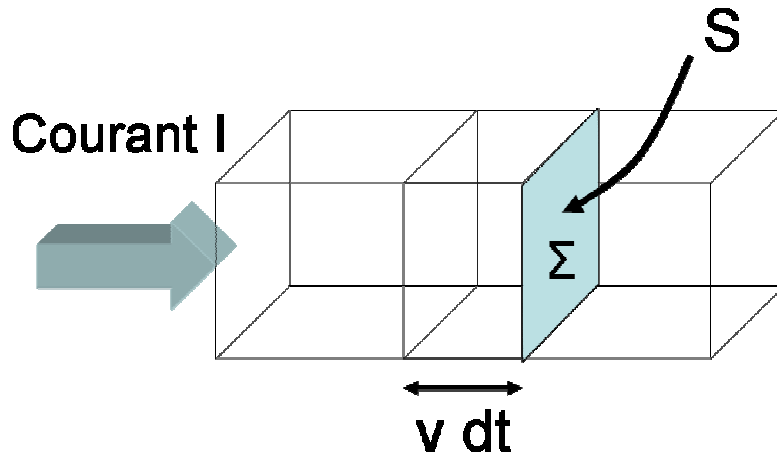


Figure 38 : Illustration du calcul du courant I

Pour établir cette expression usuelle, il est implicitement fait l'hypothèse qu'à l'échelle microscopique, la trajectoire des porteurs pendant la dérive n'est pas affectée par le champ magnétique et qu'elle est purement gouvernée par les « collisions » avec les centres diffusants. Cependant, il est bien connu qu'un porteur de charge dans un champ magnétique peut adopter une trajectoire circulaire dont la fréquence (f_c) augmente avec la norme du champ magnétique selon $f_c = qB/m^*$ (phénomène de résonance cyclotron [JACOBONI10]). L'expression II-14 n'est valide que lorsque le produit $f_c \tau$, où τ est le temps de relaxation entre deux « collisions », est très inférieur à l'unité. Dans ce cas, le porteur est diffusé plusieurs fois avant de compléter une orbite de résonance : sa trajectoire n'est donc pas modifiée sensiblement par la résonance cyclotron. On peut

montrer facilement que cette condition, appelée condition de faible champ magnétique, est remplie lorsque le produit $\mu B \ll 10^4 \text{ T.cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [WINKLER09].

En condition de fort champ magnétique, lorsque $\mu B \gg 10^4 \text{ T.cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, la conductivité est fortement modifiée par la résonance cyclotron et le traitement ci-dessus doit être adapté [JACOBONI10]. Pour le silicium, cette condition peut être remplie lorsque de forts champs magnétiques sont utilisés sur des matériaux purs, généralement à basse température.

Il est aisé de déterminer *a priori* dans quel régime nous nous situons dans cette étude. Les échantillons étudiés contiennent de fortes teneurs en impuretés dopantes et seront associés à des mobilités plutôt basses, de l'ordre de $100 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Avec des champs maximaux de 1T, $\mu B \sim 100 \text{ T.cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Les échantillons étudiés se situeront donc clairement dans le régime de faible champ magnétique et les équations présentées ici s'appliqueront.

En remplaçant v dans II-13 par son expression tirée de II-14, la tension de Hall V_H mesurée en condition de bas champ vérifie :

$$V_H = \frac{IBR_H}{d} \quad \text{II-15}$$

Où R_H est le coefficient de Hall :

$$R_H = \frac{1}{p_0 q} \quad \text{II-16}$$

En plus de la détermination de la densité de porteurs de charge, le signe de R_H donne accès à la nature des porteurs de charge majoritaires (négatif pour le silicium de type n et positif pour le silicium de type p).

Bien que direct, le traitement qui conduit à l'expression II-15 néglige la statistique d'énergie des porteurs de charge en faisant l'hypothèse que tous les porteurs possèdent la même énergie, et qu'il n'existe qu'un seul temps de relaxation τ commun à tous les porteurs. En réalité, la répartition en énergie des porteurs suit la statistique de Fermi-Dirac et τ dépend de l'énergie du porteur considéré comme du mécanisme de diffusion limitant la mobilité. Un traitement plus complexe [MORKOC99] montre qu'en sommant les contributions de tous les porteurs,

$$R_H = r_H \frac{1}{p_0 q} \quad \text{II-17}$$

où r_H est appelé facteur de Hall et s'exprime par des opérations de moyenne en énergie :

$$r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \quad \text{II-18}$$

Ce facteur dépend également du type de conductivité, de la structure de bandes, et de la norme du champ magnétique [JACOBONI10]. Smulowicz [SZMULOWICZ86] a calculé analytiquement r_H

pour les mécanismes de diffusion principaux (les diffusions par les impuretés ionisées et par les phonons sont incluses) dans le silicium non compensé de type p. Ses calculs reproduisent fidèlement les données expérimentales obtenues par effet Hall. En faisant varier la température et les densités de dopants (et donc l'intensité des mécanismes de diffusion principaux), il montre que r_H est borné entre 0,7 (température ambiante, indépendamment du dopage) et 1,4 (à très basse température et fort dopage). Par ailleurs, le facteur r_H tend vers l'unité lorsque le champ magnétique augmente [JACOBONI10]. Ainsi, il est théoriquement possible de déterminer sa valeur en mesurant R_H en condition de champ fort ($B \rightarrow \infty$), à l'aide de $r_H = R_H(B)/R_H(B \rightarrow \infty)$ [SCHRODER06]. Néanmoins, le traitement présenté ci-dessus doit être adapté pour prendre en compte l'effet cyclotron.

L'effet de la compensation sur r_H demeure méconnu. Néanmoins, de récentes études semblent montrer qu'il est négligeable, au moins pour des niveaux de dopage $[B]+[P] < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et pour des degrés de compensation $K < 4$ [ROUGIEUX10].

Sur l'équipement du laboratoire, r_H est par défaut supposé égal à 1 si bien que la valeur de p_0 fournie, notée p_{Hall} , est biaisée d'un facteur $1/r_H$ qu'il est nécessaire de corriger :

$$p_{Hall} = \frac{p_0}{r_H} \quad \text{II-19}$$

La détermination de p_0 par effet Hall est généralement couplée à une mesure de résistivité (ρ) pour calculer la mobilité de Hall (μ_{Hall}). La résistivité est mesurée selon la méthode de Van Der Pauw [VANDERPAUW58] sur des échantillons carrés munis de contacts ohmiques dans les coins. La géométrie utilisée est présentée sur la Figure 39. A noter que la même géométrie est utilisée pour la mesure Hall. Dans ce travail, ces contacts sont fabriqués à l'aide d'un eutectique Indium-Gallium 25%/75% liquide à température ambiante, que l'on vient faire pénétrer aux quatre coins à l'aide d'une pointe diamant. Idéalement, la surface des contacts sera maintenue aussi faible que possible pour ne pas affecter la mesure ($< 1 \text{ mm}^2$).

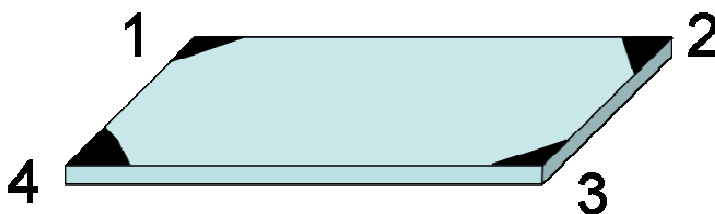


Figure 39 : Echantillon préparé pour la mesure par effet Hall de p_0 et la mesure de ρ par la méthode de Van der Pauw [VANDERPAUW58].

Pour la mesure de ρ , un courant est imposé le long d'un bord de l'échantillon (par exemple $I_{1,2}$) et la différence de potentiel le long du bord opposé (dans ce cas $V_{3,4}$) est mesurée. De ces deux valeurs, une résistance $R_{12,34}$ peut être calculée à l'aide de la loi d'Ohm :

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad \text{II-20}$$

La résistance par carré $R_{\square}$ est déterminée à partir de deux de ces résistances mesurées sur deux bords perpendiculaires, par exemple $R_{12,34}$ et $R_{23,41}$, via la relation suivante :

$$e^{-\pi R_{12,34} / R_{\square}} + e^{-\pi R_{23,41} / R_{\square}} = 1 \quad \text{II-21}$$

La résistivité est ensuite calculée à partir de la résistance par carré à l'aide de $\rho = R_{\square} \times d$, d étant l'épaisseur de la couche conductrice. Afin d'accroître la précision de la méthode, les mesures de ρ sont répétées après inversion du sens de passage du courant entre les contacts, puis moyennées. Il est important de noter que, tout comme la méthode 4 pointes, la méthode Van der Pauw est sujette aux facteurs de correction mentionnés au II.2.1.

Une fois la densité de porteurs p_{Hall} et la résistivité ρ obtenues, la mobilité de Hall est obtenue à l'aide de $\mu_{\text{Hall}} = (q \times \rho \times p_{\text{Hall}})^{-1}$. Puisque l'outil à effet Hall du laboratoire utilise l'approximation $r_H = 1$, μ_{Hall} diffère de la véritable mobilité de dérive μ des porteurs majoritaires par le facteur r_H :

$$\mu_{\text{Hall}} = \mu \times r_H \quad \text{II-22}$$

Pour garantir l'acuité de la mesure, plusieurs points doivent être vérifiés. Par ordre d'importance :

1. Les contacts entre les pointes de mesure et l'échantillon doivent être ohmiques (caractéristique $I(V)$ linéaire).
2. L'échantillon est de résistivité homogène (facteur V/H donné par le logiciel $>0,7$).
3. La température de l'échantillon doit être uniforme.
4. La taille des contacts doit être aussi faible que possible.
5. Les échantillons ne doivent pas comporter de fissures, spécialement autour des contacts.

II.4.2. Autres méthodes de mesure

Quelle que soit la méthode employée, la détermination de la mobilité des porteurs majoritaires couple toujours une mesure de la densité de porteurs p_0 et de la résistivité ρ (expression

II-5). Les méthodes exposées pour la mesure de p_0 sont généralement solides, si bien que la mesure de p_0 s'avère l'étape critique. Autrement que par effet Hall, il est possible de déterminer p_0 par :

- mesures capacité-tension (C-V). Si on réalise une structure capacitive métal/oxyde/semi-conducteur ou métal/semi-conducteur (cas de l'Al sur Si type p), il est possible d'extraire p_0 à partir de la caractéristique C-V mesurée à l'aide de [HINKEN10]:

$$p_0 = \frac{-2}{A^2 q \epsilon_0 \epsilon_{Si}} \times \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{C^2} \right)}{\partial V} \right)^{-1} \quad \text{II-23}$$

La mesure C-V est sensible à la densité de charge volumique présente dans la zone déplétée du substrat induite par l'application de la tension V. Cette charge est proche de $q \times |N_A^- - N_D|$, où $|N_A^- - N_D|$ n'est autre que la densité de porteurs libres p_0 . Il est possible que le champ électrique intense dans la zone de déplétion modifie l'ionisation des dopants, mais il est difficile d'en évaluer l'amplitude.

- mesures d'absorption du rayonnement infrarouge par les porteurs libres [GEILKER10]. Le silicium peut absorber des photons moins énergétiques que la valeur de son énergie de gap (1.12 eV). Dans ce cas, l'énergie est directement transférée aux porteurs libres sous forme d'énergie cinétique. Il est alors possible de déterminer la concentration en porteurs libres d'un échantillon, par comparaison de l'intensité de l'absorption à une longueur d'onde donnée avec celle observée sur une batterie d'échantillons non compensés de référence, pour lesquels p_0 est connu (par mesure de résistivité généralement).
- analyses chimiques (par exemple GDMS (voir II.7)). Ces analyses détectent la concentration totale d'une impureté, indépendamment de son état chimique (complexé, précipité, en solution...). Si l'hypothèse est faite que tous les dopants détectés sont en position substitutionnelle, p_0 peut être déterminé à l'aide de l'expression I-28.

II.5. Mesure FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy)

La spectroscopie FTIR permet de mesurer des concentrations par absorption résonantes des liaisons atomiques. Dans ce travail, elle a été principalement appliquée à la mesure de la teneur en oxygène interstitiel ($[O_i]$) présente dans les plaquettes Cz-Si, dans le but de comparer les valeurs obtenues avec la technique originale présentée au Chapitre VI.

La liaison SiO_i absorbe les photons associés au nombre d'onde 1106 cm^{-1} (longueur d'onde $\lambda=9\text{ }\mu\text{m}$) et entre en résonance. Il est alors possible, lors du balayage en longueur d'onde, de quantifier la liaison SiO_i à partir de l'amplitude de l'absorption détectée.

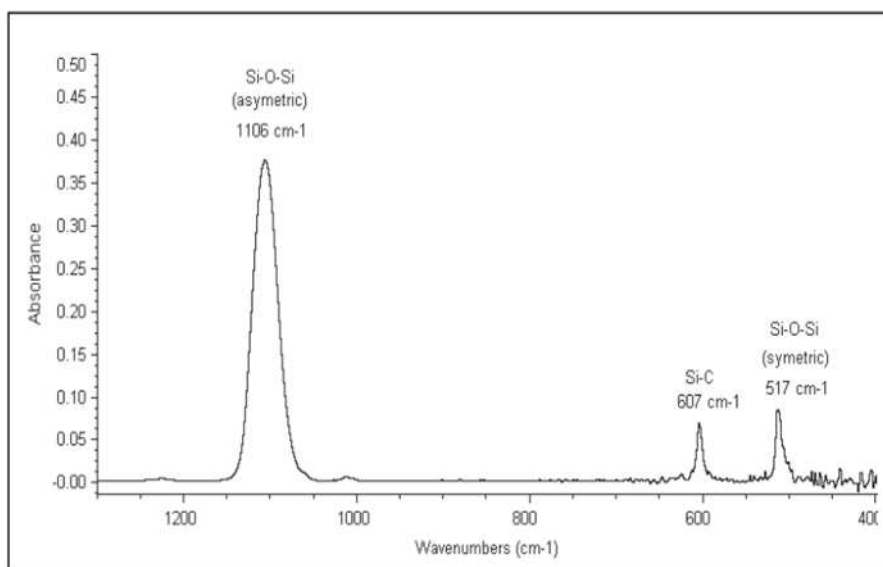


Figure 40 : Exemple de spectroscopie FTIR en absorption effectuée sur un échantillon de silicium Cz. La ligne de base a été retirée pour faciliter l'interprétation des résultats.

L'amplitude du pic correspondant à la liaison SiO_i permet alors de calculer la concentration en oxygène interstitiel présente dans le matériau [ASTM2].

$$[O_i] = 3.03 \cdot 10^{17} \times 2.3 \cdot \frac{A_0}{d} \quad \text{II-24}$$

A_0 = l'amplitude du pic, d = épaisseur de l'échantillon (cm).

Pour ce type de mesure, il est essentiel que l'échantillon présente une épaisseur suffisante (idéalement $\geq 300\text{ }\mu\text{m}$) et que les surfaces soient polies mécaniquement au préalable. A fortes

densités de porteurs, cette mesure est altérée par la présence d'un fond continu lié à l'absorption du rayonnement IR par les porteurs de charge.

II.6. Mesure LBIC (Light Beam Induced Current) : extraction de la longueur de diffusion

La mesure LBIC consiste en la mesure du photocourant généré par un éclairage d'une longueur d'onde donnée. On utilise ici la mesure LBIC pour mesurer la longueur de diffusion (L_d) des porteurs minoritaires. Cette mesure s'effectue sur la cellule ou sur un précurseur de cellule (une structure de collecte des porteurs minoritaires doit être formée) placé en court-circuit. Elle utilise la mesure du courant J généré sous éclairage laser à différentes longueurs d'onde (852, 946 et 976 nm), chacune étant associée à une profondeur de pénétration précise. A chaque mesure de $J(\lambda)$ est associée une mesure de réflectivité $R(\lambda)$ et le rendement quantique interne $RQI(\lambda)$ (rapport du nombre d'électrons collectés et du nombre de photons absorbés) est alors calculé à l'aide de :

$$RQI(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{q\Phi(\lambda)(1 - R(\lambda))} \quad \text{II-25}$$

Où $\Phi(\lambda)$ est le flux de photons incidents. Connaissant le coefficient d'absorption du silicium $\alpha(\lambda)$, il est possible de calculer la longueur de diffusion (L_d) associée :

$$\frac{1}{RQI(\lambda)} \approx \frac{1}{\alpha(\lambda)L_d} + 1 \quad \text{II-26}$$

Lorsque la longueur de diffusion excède l'épaisseur du substrat, on parle alors de longueur de diffusion effective (L_{eff}) qui prend en compte les recombinaisons dans le volume mais également en face arrière de la cellule [KELLER98].

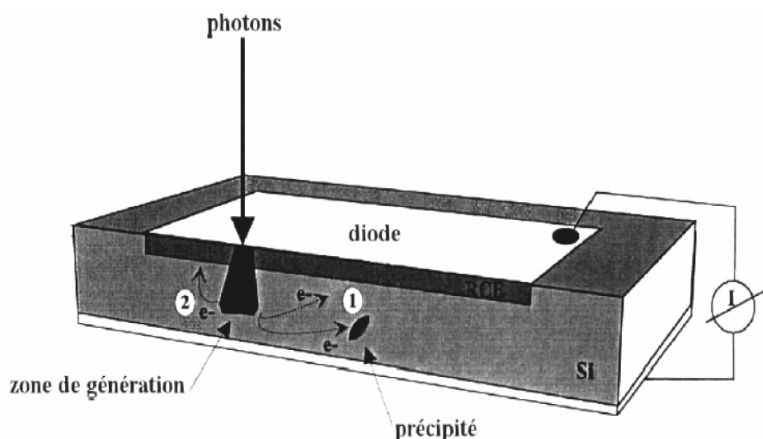


Figure 41 : Principe de fonctionnement de la mesure LBIC

II.7. Analyses chimiques des teneurs en dopants

La technique de mesure GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) est utilisée dans le cadre de ce travail pour connaître les concentrations totales en éléments dopants et métalliques des matériaux étudiés.

Pour cette technique de mesure, c'est l'échantillon à analyser qui forme la cathode pour la décharge plasma. Généralement, de l'argon est utilisé comme gaz plasmagène. Les ions positifs d'argon créés par la décharge plasma sont ensuite accélérés sur l'échantillon et viennent éroder la surface à analyser. Les espèces pulvérisées quittent la surface de l'échantillon et sont donc transportées dans le plasma où elles s'ionisent (M^+). Les ions sont ensuite envoyés dans un spectromètre de masse où ils sont séparés et détectés. Cette technique de mesure permet alors de connaître la composition chimique de la plaquette de silicium. Des concentrations en Fe jusqu'à 0.05 ppmw et des concentrations en Cr jusqu'à 0,005 ppmw peuvent alors être détectées. Pour les mesures effectuées dans le cadre de ce travail, l'incertitude indiquée par l'organisme de mesure est d'environ $\pm 10\%$.

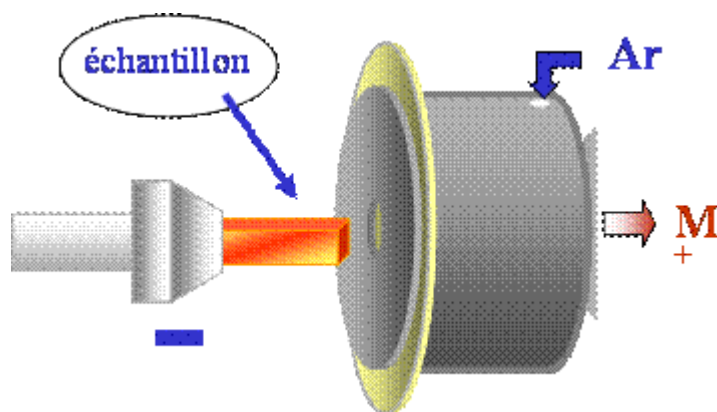


Figure 42 : Schéma de principe de l'analyse GDMS.

Une technique alternative appelée ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) consiste à introduire directement l'échantillon au cœur du plasma. L'échantillon doit être au préalable mis en solution (étape de minéralisation), généralement dans un acide. La solution est ensuite injectée dans le plasma sous la forme d'un fin aérosol. L'ICPOES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) est une technique similaire, à l'exception notable que la concentration d'un élément donné est déterminée à partir de l'intensité de la radiation visible/UV émise lors de sa désexcitation. En général, l'ICPOES est considéré comme étant moins précis que l'ICPMS.

II.8. Elaboration des cellules photovoltaïques

Cette partie présente le procédé de fabrication de cellules photovoltaïques utilisé dans ce travail. Il comprend notamment les étapes de texturation de surface, de formation de l'émetteur par diffusion phosphore, le dépôt de la couche antireflet, et la formation des contacts métalliques par sérigraphie et recuit haute température, pendant lequel est formé un champ répulsif arrière (« back surface field », BSF). Ce procédé présente la particularité d'être très proche de celui utilisé pour l'élaboration industrielle de cellules photovoltaïques sur silicium cristallin.

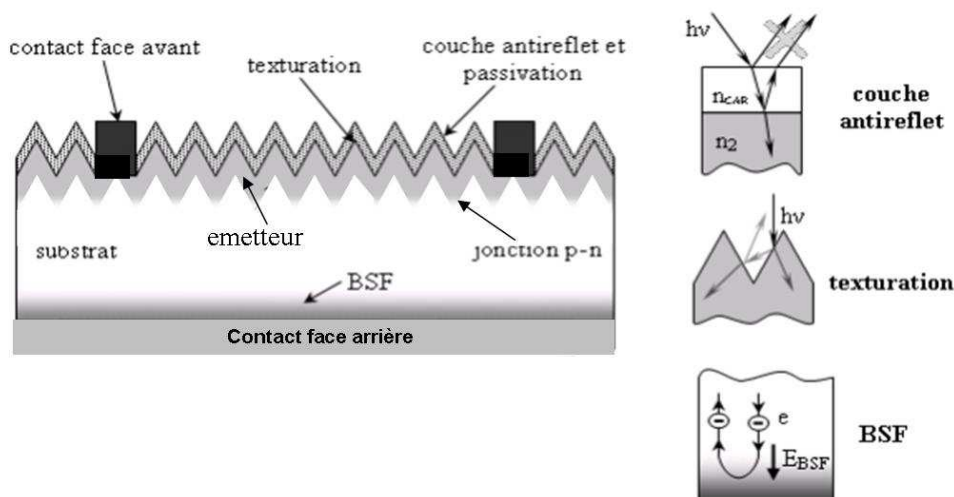


Figure 43 : Structure de la cellule photovoltaïque [NICHIPORUK05].

II.8.1. Texturation chimique des surfaces

Dans un premier temps, les plaquettes brutes de sciage sont plongées dans un bain chaud de KOH à 1-2%. Cette étape présente le double avantage d'éliminer la couche écrouie liée au sciage, tout en générant une texturation pyramidale de la surface, permise par l'anisotropie de l'attaque KOH. Cette texturation de la surface des plaquettes permet de réduire la réflectivité de la face avant, particulièrement pour les substrats monocristallins d'orientation [100], sur lesquels la texturation s'effectue de manière optimale sur toute la surface. De plus, la trajectoire des photons étant déviée par cette texturation, la génération des porteurs libres pour une longueur d'onde donnée est plus proche de la surface. La probabilité pour qu'ils soient collectés par la jonction est donc plus grande.

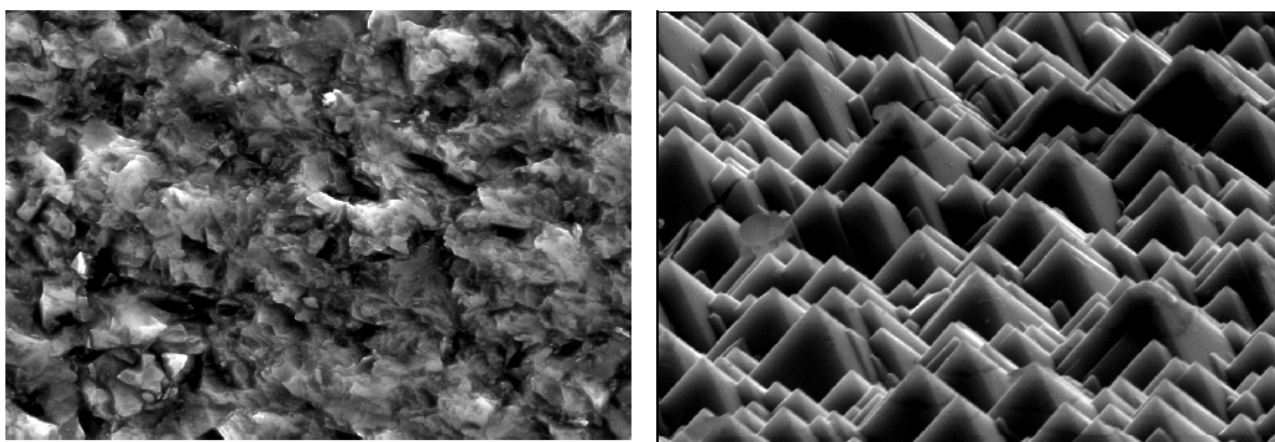
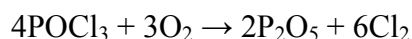


Figure 44 : Vues en coupe de la surface d'une plaquette de silicium avant (à gauche) et après (à droite) texturation KOH.

En modifiant la profondeur de pénétration des photons, cette texturation de surface rend l'interprétation de la mesure LBIC plus complexe, et il est nécessaire d'introduire un facteur correctif qui la prend en compte. Par ailleurs, la surface développée étant bien plus importante une fois texturée, la qualité de passivation par SiN:H est généralement moindre que sur substrat lisse. En conséquence, les techniques de mesures de durée de vie seront généralement appliquées à des substrats ayant subi de simples polissages chimiques, tels que l'attaque par CP133 (HF, HNO₃, CH₃COOH), qui conduisent à des surfaces propres et un faible relief.

II.8.2. Formation de l'émetteur par diffusion phosphore

C'est une étape clef du procédé, car elle crée la jonction p-n. Le substrat est soumis à un traitement thermique ($T \sim 850-900^\circ\text{C}$) visant à doper sa surface en phosphore, pour former l'émetteur. Traditionnellement, la diffusion phosphore se fait par voie gazeuse, et utilise le précurseur POCl₃ qui, en présence d'oxygène, forme un verre constituant la source dopante, suivant la réaction suivante:



La seconde étape consiste à faire diffuser le phosphore de l'oxyde vers le silicium. En général, la diffusion des atomes de phosphore se fait sur environ 0,4 μm de profondeur. L'émetteur idéal est très dopé et très fin, pour maximiser le V_{oc} et minimiser les résistances de contacts avec les métallisations, tout en limitant les recombinaisons dans l'émetteur. Sur les substrats SoG_M-Si, fortement dopés, l'émetteur est plus fin que sur les substrats standards. De fait, la V_{co} théorique est plus élevée, mais la prise de contact lors d'étape de recuit est plus délicate (risques importants de court-circuit). Cependant, cet effet est mitigé par la présence de centres recombinants dans le volume, et particulièrement dans le ZCE.

La diffusion de phosphore développe également un effet getter externe qui implique la dissolution, le transport puis la capture dans l'émetteur des impuretés qui diffusent facilement dans le silicium (en général en position interstitielle dans la maille). A titre d'exemples, le Cr, le Cu, le Co, le Ni et le Fe sont très sensibles à l'effet getter développé [MACDONALD02].

Cette étape de diffusion est suivie d'une désoxydation de deux minutes dans un bain de HF concentré à 5 % afin d'éliminer le verre de phosphore P₂O₅ présent sur les surfaces.

Récemment, la société Elkem a déposé un brevet indiquant que l'amplitude de cet effet getter pouvait être augmentée pour les substrats $\text{SoG}_M\text{-Si}$ modérément dopés ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), en utilisant des températures plus élevées (autour de 950°C) [ELKEM08]. Cependant, ce mécanisme peut dans certains cas être masqué par la dissolution massive d'éventuels précipités métalliques à ces températures, conduisant à la multiplication du nombre de centres recombinants dans le volume.

II.8.3. Dépôt de la couche antireflet

Le but de cette étape est de minimiser la réflexion de la lumière sur la face avant. Pour cela, la couche déposée, appelée couche antireflet (CAR), doit présenter un indice de réfraction compris entre 2 et 2,4 pour minimiser la réflexion autour du maximum de puissance du spectre solaire (autour de 600 nm de longueur d'onde) lorsque la cellule est montée dans un module. On utilise à cet effet une couche de nitrure de silicium (SiN) d'environ 70 nm d'épaisseur déposée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [LELIEVRE07]. Le plasma utilisé est de type basse fréquence (40 kHz), le temps de dépôt varie entre 5 et 15 minutes selon l'épaisseur désirée et les paramètres du plasma.

La couche de SiN:H déposée par PECVD contient une forte concentration en atomes d'hydrogène (jusqu'à 10^{22} cm^{-3} , telle que mesurée par spectroscopie FTIR au laboratoire). Lors de l'étape de recuit des contacts, l'hydrogène contenu dans ce réservoir peut diffuser dans la cellule et permettre la passivation de certains défauts électriquement actifs (impuretés métalliques, défauts étendus...). Ce processus est plus efficace dans le silicium multicristallin, où la présence de défauts étendus (notamment les dislocations) facilite la diffusion de l'hydrogène [DUBOIS06].

II.8.4. Sérigraphie des contacts métalliques

La sérigraphie consiste à faire passer une encre (ou pâte) au travers d'un écran ou pochoir placé sur la plaquette. L'encre se dépose ainsi sur le substrat en reproduisant le motif de l'écran [THUILLIER01]. Cette technique permet la réalisation de contacts relativement épais (de l'ordre de 15-20 μm), qui permettent de limiter les pertes résistives dans les contacts. Cette étape est effectuée successivement sur les deux faces de la future cellule.

La pâte déposée en face avant est riche en argent. Cet élément possède la meilleure conductivité électrique parmi les métaux et permet donc un transport optimum des porteurs. Cette

métallisation présente une structure de grille optimisée qui permet d'obtenir un ombrage de la plaquette le plus faible possible tout minimisant les pertes résistives.

La face arrière de la plaque est sérigraphiée sur toute sa surface avec une pâte d'aluminium (en industrie, des bus en Ag/Al sont également sérigraphiés pour permettre l'interconnexion des cellules). L'aluminium étant un élément dopant dans le silicium (comportement accepteur), il permettra lors du recuit des métallisations la création d'une zone surdopée de type p qui formera un champ arrière répulsif BSF («Back Surface Field») empêchant les porteurs minoritaires d'approcher la face arrière.

Les pâtes de sérigraphie sont constituées de particules de métaux actifs (de 1 à 10 μm de diamètre), de fritte de verre, de solvants et de liants organiques [THUILLIER01] [SCHUBERT06]. La fritte de verre a pour but de percer la couche de nitrure anti-réfléchissante en face avant lors du recuit, d'améliorer l'accroche de la pâte avec l'émetteur et de favoriser le frittage des particules métalliques, ceci afin de réduire la résistance de contact et de série. Le rôle des solvants est de fluidiser le mélange afin de faciliter la sérigraphie. La cohésion entre les différents éléments est assurée par les liants organiques. Après chaque dépôt, les solvants organiques sont évaporés par passage des plaques dans une étuve à 150 °C pendant 10 minutes.

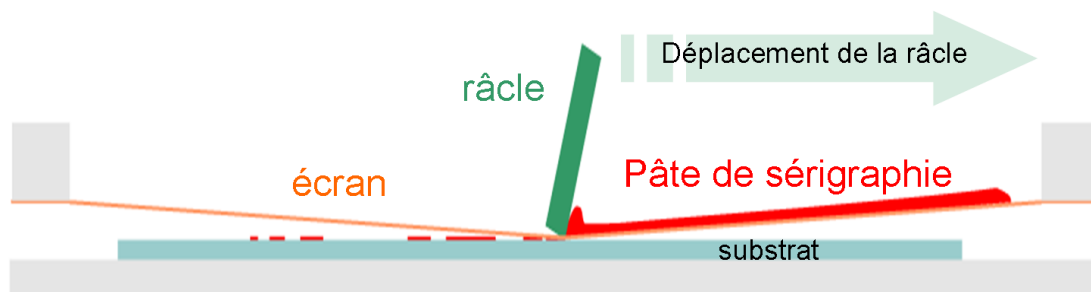


Figure 45 : Dépôt des contacts par sérigraphie.

II.8.5. Co-recuit des contacts métalliques

Les principales fonctions de cette étape cruciale sont d'assurer la prise de contact simultanée sur la face avant (après perçage local de la couche SiN:H) et sur la face arrière, ainsi que la cohésion entre les grains de la pâte. Elle permet en parallèle la création du BSF sur la face arrière ainsi que la passivation du volume du matériau par la diffusion de l'hydrogène depuis la couche de nitrure. Le four de recuit utilisé est un four à passage à lampes infrarouges, dans lequel les plaquettes sont consécutivement acheminées à vitesse contrôlée dans 6 zones portées chacune à une

température imposée. Cette étape impose des températures et des temps de recuit très précis. Si l'argent diffuse trop profondément par exemple, la jonction risque d'être court-circuitée. C'est d'autant plus critique dans le cas des cellules sur substrats fortement dopés (SoG_M-Si par exemple) pour lesquelles l'émetteur est particulièrement mince en raison des p_0 élevées.

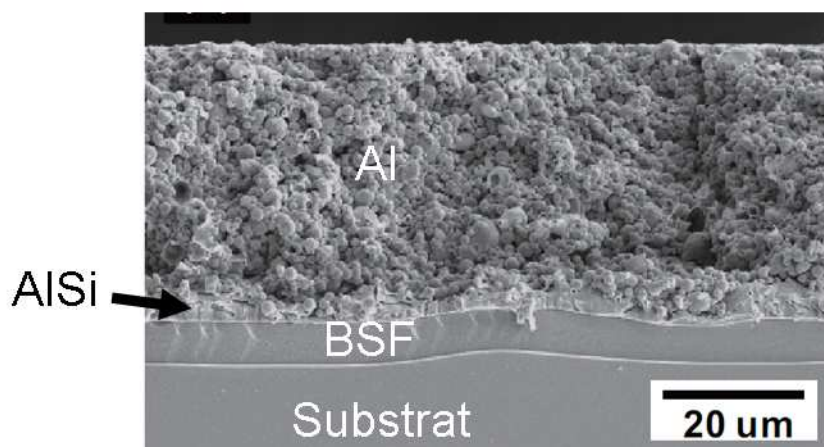


Figure 46 : Vue en coupe obtenue à l'aide d'un microscope à balayage de la face arrière de la cellule photovoltaïque après recuit (adapté depuis [KIM10]).

Lors du co-recuit, l'aluminium diffuse dans le silicium et forme un alliage AlSi liquide avec le silicium. La formation de cet alliage introduirait des lacunes dans le substrat, ce qui développe un effet getter des impuretés métalliques par ségrégation, effet qui complète celui développé auparavant par la formation de l'émetteur. Lors de la phase de refroidissement, l'alliage se solidifie et laisse derrière lui une couche de silicium surdopée p+ (environ 5×10^{18} atomes d'aluminium par cm^3) et de 5 à 10 μm de profondeur. Cette couche surdopée permet la formation du BSF (voir Figure 46) qui améliore la collecte des porteurs générés vers la face arrière en diminuant la vitesse de recombinaison superficielle associée à la face arrière de la cellule.

II.8.6. Ouverture de la jonction

Lorsque la jonction n+p a été créée par diffusion, celle-ci est alors présente sur la face avant, arrière, mais également sur les bords de la plaquette, qui est donc par nature court-circuitée. La jonction doit alors être ouverte. Cette opération est effectuée sur la périphérie de la face avant à l'aide d'un laser, ou par clivage mécanique.

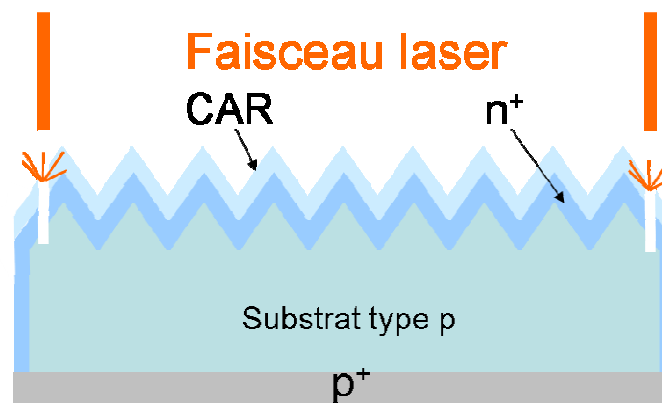


Figure 47 : Principe de l'ouverture de jonction par laser.

II.9. Caractéristique courant tension $I(V)$

II.9.1. La mesure $I(V)$ sous éclairement

Cette mesure est essentielle pour évaluer la performance électrique des cellules fabriquées. Elle permet de déterminer les différents paramètres électriques de la cellule, à savoir le courant de court-circuit (J_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (η).

Dans le but de se rapprocher des conditions réelles d'ensoleillement (spectre AM1.5, 25°C, 1000W/m²), l'illumination est réalisée par une lampe au xénon à laquelle sont rajoutés des filtres qui permettent de restituer un spectre se rapprochant du spectre solaire. La cellule est mesurée sur un socle en cuivre régulé en température, de 10 à 65°C environ. Pour chaque tension imposée, un micro-régulateur sélectionne la résistance adaptée et mesure à ses bornes une tension, qui permet à son tour la détermination du courant via la loi d'Ohm. En balayant ainsi en tension, la caractéristique $I(V)$ complète peut être obtenue. Un logiciel traite ensuite les données pour en extraire le courant de court-circuit J_{cc} , la tension de circuit ouvert V_{co} , la puissance maximale P_{max} , le facteur de forme FF et le rendement de conversion η . Pour faciliter la lecture de la caractéristique $I(V)$, le courant I est généralement compté comme positif (voir Figure 48).

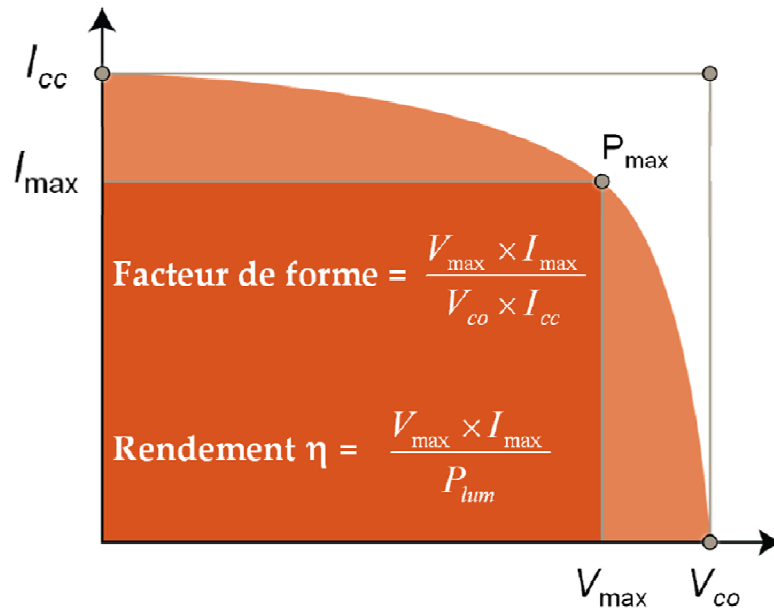


Figure 48 : Caractéristique I(V) directe ($V > 0$) d'une cellule photovoltaïque sous illumination

II.9.2. La mesure I(V) sous obscurité

Cette mesure s'effectue de manière similaire à la mesure I(V) sous illumination. Un capot placé au dessus du dispositif permet de placer la cellule PV à l'obscurité. Dans cette étude, la mesure à l'obscurité est utilisée pour la mesure de la tension de claquage V_b . De manière générale, les dispositifs photovoltaïques fabriqués ne sont pas systématiquement amenés à des tensions trop importantes dans l'optique de les conserver en état de marche (lorsque de trop forts courants circulent, les métallisations peuvent diffuser et court-circuiter définitivement la cellule). Il est toutefois nécessaire de s'en approcher suffisamment afin d'estimer avec précision la valeur de V_b . Pour éviter la destruction de la cellule, le courant maximal traversant la cellule est fixé à -2A pour une cellule de surface $125 \times 125 \text{ mm}^2$. La plage de tension balayée va de -20 V à 0V, et correspond au maximum des capacités offertes par l'outil de mesure utilisé.

A partir des acquisitions ainsi obtenues, la valeur de la tension de claquage V_b peut être approximée par :

- 1) la tension correspondant au point d'inflexion maximal de la caractéristique ($\max(\partial^2 I / \partial V^2)$) [KWAPIL10]
- 2) la tension mesurée à un courant donné (par exemple, la tension mesurée à $I = -1\text{A}$)

- 3) le croisement avec l'axe des abscisses de la régression linéaire associée à l'amorce de l'augmentation de courant.

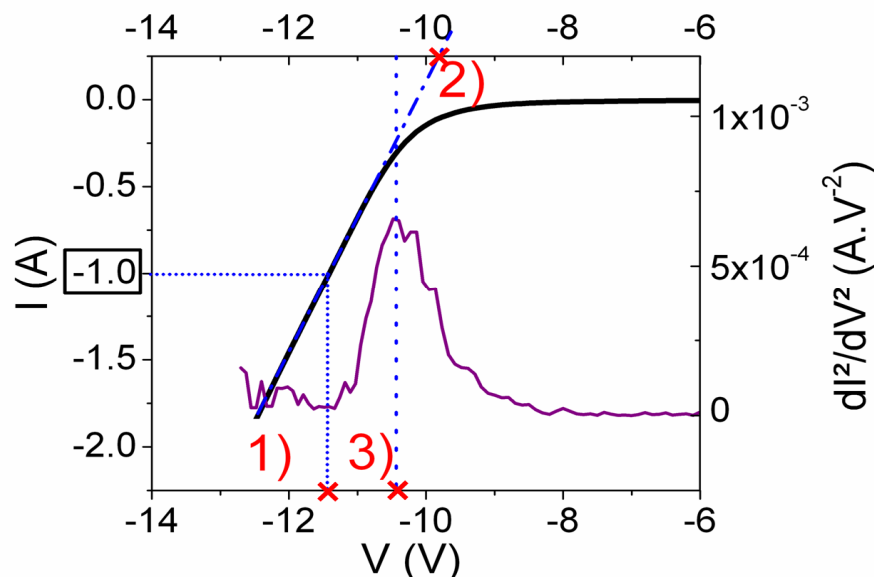


Figure 49 : Différentes méthodes de détermination de V_b via 1) le point d'inflexion maximal, 2) la tension à -1A, 3) le prolongement de l'augmentation forte du courant sur l'axe des abscisses.

II.10. Conclusion

L'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans la suite de ce travail a été présenté. Les méthodes de compensation volontaire à l'échelle du lingot ont été détaillées, ainsi que les précautions à prendre lors de leur mise en œuvre.

Les techniques de caractérisation présentées sont généralement adaptées à l'étude des effets de la compensation du dopage à l'échelle de la plaquette ou de la cellule photovoltaïque. Néanmoins, certaines, comme la technique de mesure de durée de vie QssPC, nécessitent la connaissance de paramètres du matériau (les mobilités des porteurs de charge dans cet exemple) pour pouvoir être utilisées convenablement.

L'étude de la mobilité des porteurs de charge ayant constitué une partie conséquente de ce travail de thèse, nous avons présenté en détail les techniques permettant leur mesure, notamment par effet Hall.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

[ASTM] ASTM Standard Designation : F 84-99, pages 10 – 13

[ASTM2] ASTM Standard Designation: ASTM F1188-00, “Standard Test Method for Interstitial Atomic Oxygen Content of Silicon by Infrared Absorption”

[DUBOIS06] S. Dubois, O. Palais, M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, C. Jaussaud, and N. Rondel, J. Appl. Phys. **100**, 024510 (2006)

[DUERINCKX02] F. Duerinckx and J. Szlufci, Solar Energy Materials & Solar Cells **72**, 231–246 (2002)

[ELKEM08] E. Enebak, K. Peter, B. Raabe, T. Tronstad, numéro de brevet WO 2008/069675 A2 (2008)

[GARANDET07] J-P. Garandet, Int. J. Thermophys. **28**, 1285-1303 (2007)

[HINKEN10] D. Hinken, A. Milsted, R. Bock, B. Fischera and K. Bothe, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, (2010)

[JACOBONI10] C. Jacoboni, Theory of Electron Transport in Semiconductors: A Pathway from Elementary Physics to Nonequilibrium Green Functions, Springer Series in Solid-State Sciences vol. 165, Springer Heidelberg, Dordrecht, London, New York (2010), p. 197

[KELLER98] S. Keller, M. Spiegel, P. Fath, G. Willeke and E. Bucher, IEEE Transactions on Electron Devices. **45**, 1569 (1998).

[KIM10] S. Kim et al., Proceedings of 10th IEEE International Conference on Nanotechnology joint symposium with Nano Korea 2010, August 17-20, KINTEX, Korea

[KING90] R.R. King, R.A. Sinton, R.W. Swanson, IEEE Trans. Electron Devices **37**, 365-371, (1990)

[KWAPIL10] W. Kwapil, M. Wagner, M.C. Schubert, W. Warta, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 35th IEEE, Hawaii (2010)

[LELIEVRE07] J-F. Lelièvre, « Elaboration de SiN :H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques », Physique, INSA-Lyon : école doctorale EEA, 2007, p. 43, pp. 187

[MACDONALD99] D. Macdonald, A. Cuevas, Appl. Phys. Lett. **74**, 1710 (1999)

[MACDONALD02] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, and Y. Nakano, Proceedings of the 29th Specialists Conference, New Orleans (IEEE, New York, 2002), p.285

- [MACDONALD09] D. Macdonald, F. Rougieux, A. Cuevas, B. Lim, G. Schmidt, M. Di Sabatino, L. J. Geerligs, J. Appl. Phys **105**, 093704, (2009)
- [MIX05] P. E. Mix, , A training guide, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, p. 66
- [MORKOC99] Morkoc, H.: Nitride Semiconductors and Devices, in: Springer Series in Materials Science, Vol. 32; Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, (1999)
- [NICHIPORUK05] O.Nichiporu, “Simulation, Fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, INSALyon, 2005, p.158
- [ROUGIEUX10] F. E. Rougieux, D. Macdonald, A. Cuevas, S. Ruffell, J. Schmidt, B. Lim, and A. P. Knights, J. Appl. Phys. **108**, 013706 (2010)
- [SCHRODER06] D. Schroder, semiconductor material and device characterization, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006)
- [SCHUBERT06] G.Schubert, F. Huster and P. Fat, Solar Energy Materials & Solar Cells **90**, 3399–3406 (2006)
- [SINTON96] R.A. Sinton, A. Cuevas, Appl. Phys. Lett. **69**, 2510 (1996)
- [SZMULOWICZ86] F. Szmulowicz, Phys. Rev. B **34**, 4031 (1986)
- [SPROUL92] A.B. Sproul, M.A. Green, J. Appl. Phys. **73**, 1214 (1992)
- [THUILLIER01] B. Thuillier, « Caractérisation structurale des contacts ohmiques réalisés à partir d'encre métalliques sur cellules photovoltaïques en silicium multicristallin », Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2001)
- [TRUMBORE59] F. A. Trumbore, The Bell System Technical Journal, 205-233 (1959)
- [VANDERPAUW58] L. J. Van Der Pauw, Philips Res. Repts **13**, (1958), p. 1
- [YACOBI03] B. G. Yacobi, Semiconductor materials: an introduction to basic principles, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003, p. 175
- [YABLONOVITCH86] E. Yablonovitch, D.L. Allara, C.C. Chang, T. Gmitter and T.B. Bright, Phys. Rev. Lett. **57**, 249 (1986)

III. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE FORMATION DES COMPLEXES DANS LE SILICIUM CRISTALLIN

De très nombreux complexes, associant une ou plusieurs impuretés dopantes, se forment par diffusion des espèces puis par association selon le schéma $\alpha + \beta \rightarrow \alpha\beta$. C'est le cas par exemple des paires FeB [TAN11], BP [TSVETOV67], LiGa, LiB [REISS56] et bien d'autres. Certains complexes ainsi formés peuvent s'avérer être de virulents centres de recombinaison pour les porteurs de charge. Aussi, il apparaît nécessaire de développer les outils de calcul adéquats pour prédire leur cinétique de formation, par exemple pendant une étape en température du procédé de fabrication de la cellule, ou encore lors de la cristallisation d'un lingot. Ainsi, il serait possible d'orienter la fabrication de cellules vers des recuits favorisant ou non la formation de ces complexes, au regard de leur nocivité vis-à-vis du rendement de la cellule photovoltaïque.

Au cours du doctorat, un algorithme de simulation Monte-Carlo remplissant ces objectifs a été développé. Les différents concepts utilisés et les points clé de l'algorithme sont détaillés, puis les résultats obtenus sont présentés et comparés aux modèles théoriques développés sur le sujet dans la littérature (voir I.7). Seule la connaissance de la charge et du coefficient de diffusion des espèces en jeu est requise, ce qui fait la force de cet outil de calcul. Par ailleurs, il permet de simuler tous les cas de figures, sans conditions sur la diffusivité des espèces, ou sur leur concentration. Ainsi, des résultats essentiels sont obtenus, là où aucune expression analytique ne s'applique.

III.1. Éléments de base des algorithmes

III.1.1. Les réactions d'association

Les algorithmes développés sont en principe applicables à tous types de défauts (étendus, ponctuels) et tous types d'attractivités (mécanique, électrostatique...). Elles sont développées ici dans le cas d'une interaction électrostatique, qui mettent en jeu deux espèces α et β porteuses de charges de signe opposé. Pour s'associer, ces espèces doivent diffuser dans la maille de silicium et se rencontrer. Lorsque les deux membres du complexe sont situés à une distance inférieure à un certain rayon de capture R_c que nous allons définir, nous considérerons que l'attraction coulombienne entre les deux membres est suffisante pour qu'il y ait formation du complexe (concept de proie-prédateur). La diffusion de chaque atome de α ou de β est supposée aléatoire, si bien que toutes les directions de déplacement sont équiprobables. Lorsqu'aucune indication ne mentionne le contraire, nous considérerons que l'espèce α est majoritaire.

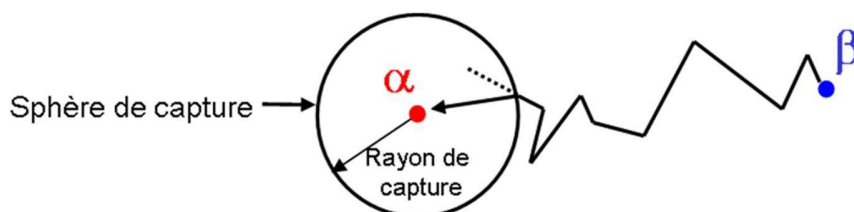


Figure 50 : Formation du complexe $\alpha\beta$ par diffusion et capture de β par les pièges α .

III.1.2. Rayon de capture R_c

L'usage du concept de rayon de capture R_c est couramment fait pour décrire la formation des complexes [REISS56][PALMER07]. On le définit via le raisonnement suivant, dans lequel les rôles des espèces α et β sont interchangeables : autour des atomes de α , chaque atome de β voit un puits de potentiel lié à l'attraction coulombienne qui règne entre α et β . Si le potentiel moyen de chaque atome de β est kT/q (potentiel thermique), il paraît raisonnable de considérer que l'atome de β sera capturé lorsqu'il « tombe » de plus de kT/q dans le puits de potentiel (voir Figure 51).

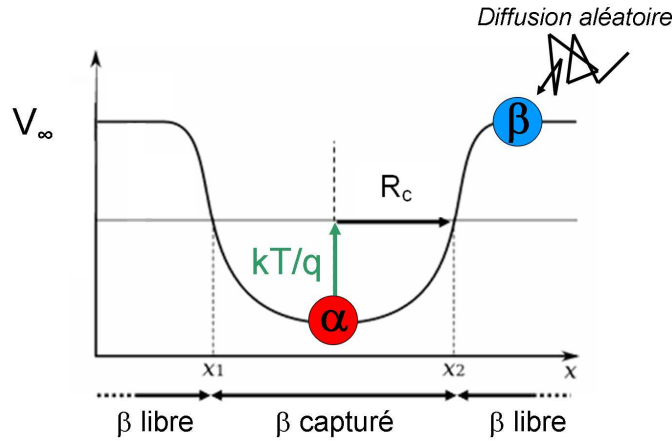


Figure 51 : Illustration des concepts utilisés pour définir la formation d'un complexe. Les atomes d' α et de β diffusent jusqu'à formation du complexe, lorsque la distance qui les sépare est inférieure au rayon de capture R_c

De manière plus formelle, le complexe est formé lorsque le potentiel V dans le puits satisfait :

$$V = \frac{-kT}{q} \quad \text{III-1}$$

En d'autres termes, lorsque le potentiel thermique n'est plus suffisant pour échapper à l'attraction électrostatique du α , il y a formation du complexe $\alpha\beta$. Si α porte une charge $-nq$, le potentiel V à une distance r de l'atome de α s'exprime :

$$V(r) = \frac{-nq}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{Si} r} \quad \text{III-2}$$

La substitution de III-2 dans III-1 conduit à l'expression suivante pour R_c :

$$R_c = \frac{nq^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{Si} kT} \quad \text{III-3}$$

A la température ambiante, et pour le cas courant $n=1$, $R_c=4,7$ nm. Dans le cas où l'une des deux espèces est plusieurs fois ionisée ($n>1$), son rayon de capture augmente. Lors des simulations, il importe d'utiliser le rayon de capture le plus grand, l'autre pouvant être ignoré.

III.1.3. Génération de la marche aléatoire

La diffusion des atomes dans le silicium s'effectue par saut d'un site interstitiel ou substitutionnel à un site voisin. Dans le modèle utilisé, nous considérerons que la direction de saut est aléatoire. Pour simuler ce déplacement, il est nécessaire de diviser l'espace de temps en

intervalles de temps Δt . L'importance du choix du pas de temps Δt sera discutée plus loin. A chaque pas de temps, la diffusion des atomes se fait dans une direction choisie aléatoirement et la longueur élémentaire diffusée L est donnée par la relation d'Einstein [DIANOUX06] :

$$L = \sqrt{6 \times D \times \Delta t} \text{ en 3 dimensions} \quad \text{III-4}$$

Généralement, lorsque les photovoltaïciens parlent de longueur de diffusion, le facteur 6 n'est pas présent sous la racine carrée (équation I-5). Cela provient du fait que la diffusion des électrons est dirigée dans un dispositif photovoltaïque. Initialement, la non prise en compte de ce facteur 6 conduisait systématiquement à un désaccord entre nos résultats de simulations et les résultats théoriques.

La Figure 52 montre un exemple de trajectoire obtenue, qualifiée de mouvement brownien.

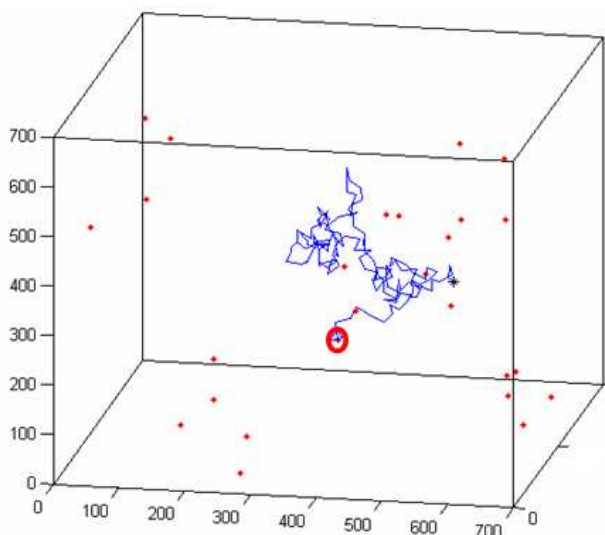


Figure 52 : Simulation du déplacement aléatoire d'un atome de β avant capture par un atome de α supposé fixe. Les atomes de α ainsi que la sphère de capture sont en rouge. Les axes sont en nm.

A noter que la génération de la marche aléatoire s'effectue sans prise en compte de la cristallographie du silicium et particulièrement, les positions (interstitielles ou substitutionnelles) que peuvent occuper les impuretés. Cette hypothèse de travail est justifiée tant que le nombre de sites potentiellement occupés par les impuretés est grand dans une sphère de capture. Dans notre cas, une simple comparaison du volume de capture ($\sim 430 \text{ nm}^3$) et du volume d'une maille élémentaire de silicium ($\sim 0.3 \text{ nm}^3$) montre que cette hypothèse est justifiée.

Lors de leur diffusion, il est probable que des atomes quittent le volume de simulation. Ils ne peuvent alors plus participer aux réactions d'association. Pour pallier ce problème, il est nécessaire de créer des conditions périodiques le long des frontières du volume de simulation, qui imposent à un atome sortant de rester dans le volume de simulation. Nous y reviendrons à la section III.3.1.1.

III.2. Principales caractéristiques de l'algorithme

III.2.1. Choix de l'outil de calcul

Depuis les années 1990, la puissance des processeurs a considérablement évolué et permet des simulations plus gourmandes en puissance de calcul. L'outil de simulation développé fonctionne sur un ordinateur de bureau standard et fournit des résultats fiables en quelques minutes/dizaines de minutes dans la majorité des cas. Il a été développé sous le logiciel de calcul Matlab, qui permet une utilisation efficace des outils statistiques et qui gère de manière très satisfaisante le calcul matriciel. L'existence de solides connaissances de ce logiciel au sein du laboratoire a appuyé son utilisation comme outil de calcul central.

III.2.2. Algorithmes développés

Deux algorithmes séquentiels complémentaires ont été développés. L'un, appelé algorithme A, permet la simulation des cas où une espèce est largement majoritaire ($[\alpha] \gg [\beta]$), peu importe la diffusivité des deux espèces. Cet algorithme A est très rapide d'exécution et permet la simulation de la majorité des réactions d'association dans le silicium. Cependant, il ne permet pas la simulation des réactions où $[\alpha] \sim [\beta]$, qui sont susceptibles de prendre place (cas des paires dopant-dopant par exemple). Pour simuler ces cas, il est nécessaire d'utiliser un deuxième algorithme, appelé algorithme B. En réalité, cet algorithme est capable de simuler tous les cas de figures sans condition sur les concentrations ou sur les diffusivités. Toutefois, il souffre d'une lenteur de calcul importante, qui restreint en pratique son usage aux cas $[\alpha] \sim [\beta]$.

III.2.2.1. Algorithme A

Cet algorithme requiert que $[\alpha] \gg [\beta]$, ce qui est souvent vérifié pour les réactions d'association qui prennent place dans le silicium entre métaux et dopants (FeB, CrB...).

Dans cet algorithme, la taille de la fenêtre de simulation est calculée à partir de $[\beta]$ pour contenir exactement un unique atome de β . Les atomes de α , dont le nombre est donné par $[\alpha]/[\beta]$, sont répartis (aléatoirement ou non) dans la fenêtre. Dès lors, à chaque pas de temps Δt , la direction de saut élémentaire pour chaque atome est déterminée aléatoirement et la longueur de saut élémentaire L est calculée à l'aide de l'équation III-4. Les sauts élémentaires sont répétés tant que l'atome de β n'a pas rencontré de piège α . La Figure 52 est un exemple de simulation obtenue à l'aide de cet algorithme A.

Lors de la capture, le temps de capture est enregistré et une autre fenêtre de simulation est alors ouverte, avec une nouvelle répartition spatiale d'atomes de α et de l'unique atome de β . L'algorithme s'exécutera un nombre de fois égal au paramètre spécifié en entrée par l'utilisateur. Multiplier le nombre de simulations revient à augmenter la taille de l'échantillon statistique (=nombre d'atomes de β) et conduit à une meilleure estimation de la cinétique d'association des complexes $\alpha\beta$. Ensuite, un outil statistique compile tous les temps de capture relevés. A partir de cette compilation, plusieurs informations peuvent être extraites, telles que la concentration en β libres $[\beta]$ en fonction du temps ou l'évolution de la concentration en complexes $\alpha\beta$ formés $[\alpha\beta]$.

Cet algorithme ne permet pas la simulation des cas où $[\alpha] \sim [\beta]$. En effet, puisqu'un seul atome de β est généré par simulation, la diminution du nombre de pièges α au cours du temps, induite par la formation de paires (voir III.2.2.2), n'est pas prise en compte.

III.2.2.2. Algorithme général B

Lors de l'exécution de cet algorithme, deux répartitions spatiales (aléatoires ou non) de plusieurs atomes de α et β sont générées dans une unique fenêtre de simulation. Le nombre N_β d'atomes de l'espèce minoritaire β à simuler, ainsi que $[\alpha]$ et $[\beta]$, sont spécifiés en entrée par l'utilisateur. La taille de la fenêtre de simulation (l), ainsi que le nombre d'atomes de α (N_α) à générer dans cette fenêtre, sont ensuite calculés selon :

$$l = \left(\frac{N_\beta}{[\beta]} \right)^{1/3} \quad \text{III-5}$$

$$N_{\alpha} = [\alpha] \times l^3$$

III-6

Une fois la simulation lancée, les sauts élémentaires sont répétés tant que tous les atomes de l'espèce β (minoritaires) ne sont pas capturés (voir Figure 53). A chaque capture d'un atome de β , le temps de capture est enregistré. Tout comme le premier algorithme, il est alors possible de tracer l'évolution de $[\beta]$ ou de $[\alpha\beta]$.

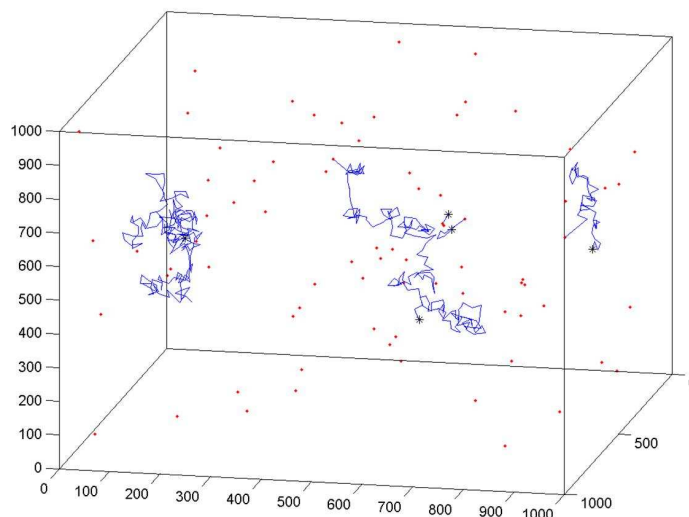


Figure 53 : Simulation avec l'algorithme A. Plusieurs atomes de β (ici 5) cohabitent dans la fenêtre de simulation (croix noires). Le nombre d'atomes de β simulés ainsi que la concentration des deux espèces sont spécifiés en entrée par l'utilisateur. Ici seulement 5 atomes de β sont générés. En pratique, leur nombre se compte en centaines/milliers.

Contrairement à l'algorithme A, il n'y a pas de conditions sur les concentrations respectives α et β . En particulier, les cas $[\alpha] \sim [\beta]$ seront simulés à l'aide de cet algorithme. Ces derniers présentent deux particularités notables par rapport au cas $[\alpha] \gg [\beta]$:

- 1) La concentration $[\alpha]$ de l'espèce majoritaire varie sensiblement au cours de la réaction d'association. Pour prendre en compte cet effet de dilution, il est impératif de rendre indisponibles pour de nouvelles réactions les deux composants du complexe nouvellement formé (l'hypothèse est faite que le complexe formé est neutre et n'a donc pas d'interaction avec les espèces chargées diffusantes). Dans ce but, les paires formées sont artificiellement supprimées, comme illustré sur la Figure 54.

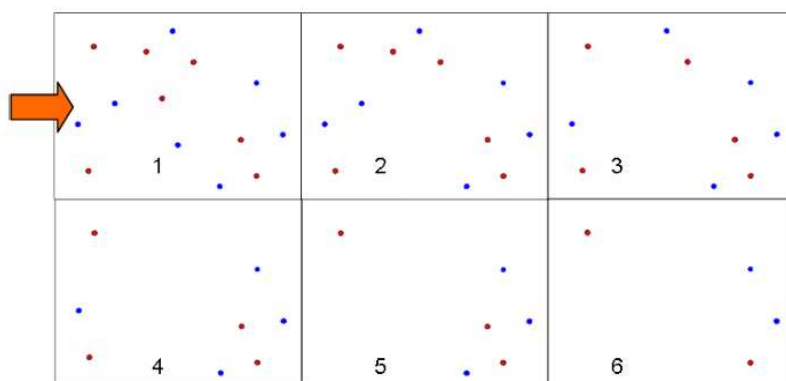


Figure 54 : Diminution progressive des concentrations en pièges α (en rouge) au cours du temps lors de la réaction $\alpha + \beta \rightarrow \alpha\beta$ avec $[\alpha] = [\beta]$. Les paires formées sont virtuellement supprimées du volume de simulation.

- 2) Les atomes de l'espèce minoritaire β , dont le nombre peut être important dans la fenêtre de simulation, sont en compétition pour former des complexes. Pour une concentration identique de pièges α , la probabilité pour un atome de β de s'associer est donc plus faible que lorsque $[\alpha] \gg [\beta]$. Pour prendre en compte cet effet, il est nécessaire de générer un grand nombre d'atomes des deux espèces α et β . Nous allons voir que le nombre d'atomes à générer est fonction de la précision souhaitée du résultat à de forts taux d'avancements $[\alpha\beta]/[\alpha\beta]_{\max}$ (c'est-à-dire quand $[\alpha\beta]$ devient comparable à la concentration maximale atteignable $[\alpha\beta]_{\max}$, égale à $[\beta]$ dans le cas des réactions totales).

III.2.2.3. Avantages/inconvénients des algorithmes

Les avantages/inconvénients pour chaque algorithme sont regroupés dans le tableau suivant.

	Algorithme A	Algorithme B
Avantages	* Facilité de programmation. * Rapidité d'exécution (manipulation de vecteurs, peu gourmand en espace mémoire. Possibilité d'utiliser un pas de temps évolutif (voir III.3.1.2))	* Permet la simulation des cas $[\alpha] \sim [\beta]$. * Possibilité de prendre en compte les éventuelles interactions entre atomes de β.
Inconvénients	* Ne permet pas de simuler les cas où $[\alpha] \sim [\beta]$ (notamment, effets de dilution de la concentration en pièges non pris en compte). * S'il existe des interactions entre les β, cet algorithme ne permet pas de les prendre en compte.	* Manipulation de matrices, gourmandes en espace mémoire et en temps de calcul.

III.3. Points clés de la simulation

Lors de la construction des algorithmes, il est apparu que les conditions aux limites en bordure de la fenêtre de simulation ainsi que les valeurs du pas de temps Δt étaient critiques. Les réflexions menées sur ces points, ainsi que les solutions choisies, sont présentées ici.

III.3.1.1. Conditions aux limites

Pour éviter qu'un atome ne sorte du volume de simulation au cours de sa diffusion, il a été nécessaire d'instaurer des conditions aux limites.

Afin d'étudier l'influence du volume de simulation sur les résultats fournis par les algorithmes, deux géométries ont été testées : la fenêtre de simulation peut être cubique ou sphérique. Suivant la géométrie utilisée, il est imposé aux atomes sortant de re-rentrer sur la face opposée (volume cubique) ou en un point diamétralement opposé (volume sphérique). Pour les deux cas, des exemples de trajectoires obtenues sont présentés sur la Figure 55.

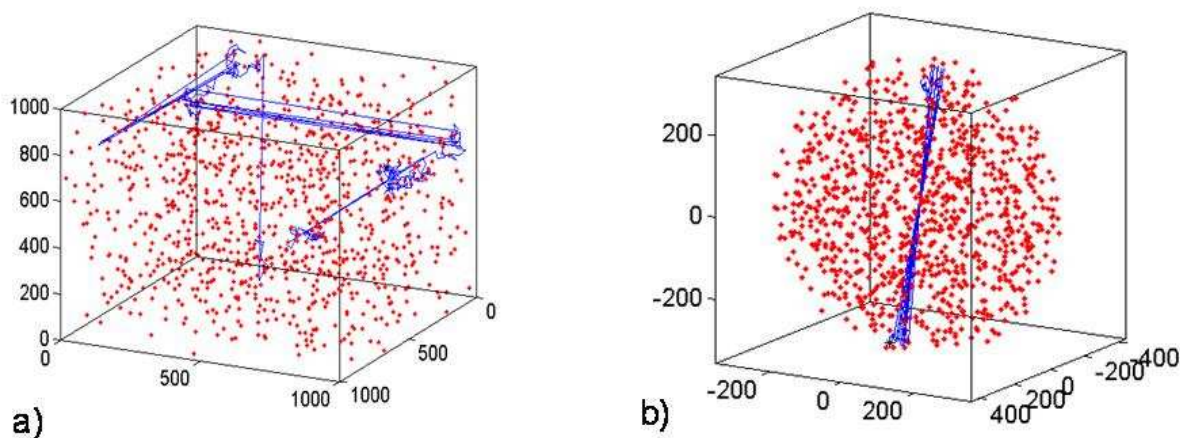


Figure 55 : Trajectoires obtenues avec conditions périodiques aux limites pour un volume de simulation a) cubique b) sphérique.

III.3.1.2. Condition sur le pas de temps

Le choix du pas de temps est critique. Lorsqu'il est trop important, la longueur de saut élémentaire calculée à partir de l'équation III-4 est similaire, voire plus grande, que le diamètre de la sphère de capture. Alors, il se peut qu'un atome piège α ne voit pas l'atome de β pénétrer sa sphère de capture, bien qu'il y soit physiquement entré. Ce cas est illustré sur la Figure 56.

Il est aisé de concevoir que le fait de réduire le pas de temps Δt permet de réduire L et par conséquent les risques de voir un tel cas de figure survenir. Réduire Δt présente toutefois l'inconvénient de rallonger considérablement le temps de calcul. Un compromis peut être trouvé, pour lequel la probabilité de voir survenir l'évènement de la Figure 56 est négligeable, sans pour autant altérer de manière trop conséquente le temps de calcul.

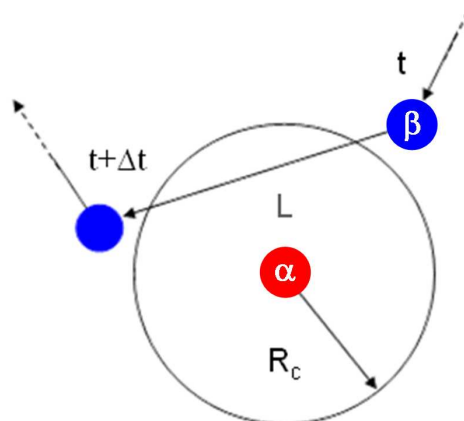


Figure 56 : Cas où l'atome de β n'est pas capturé bien qu'il ait pénétré la sphère de capture du α de rayon R_c .

Dans ce but, nous avons déterminé par simulation le temps moyen de capture des atomes de β en fonction de la longueur L des sauts élémentaires. Pour ces simulations, l'algorithme A a été utilisé. Les valeurs des concentrations $[\alpha]$ et $[\beta]$ ont été prises arbitrairement, en respectant toutefois $[\alpha] \gg [\beta]$. Les résultats obtenus sont présentés par des ronds sur la Figure 57. Le nombre de simulations est de cent pour chaque point obtenu.

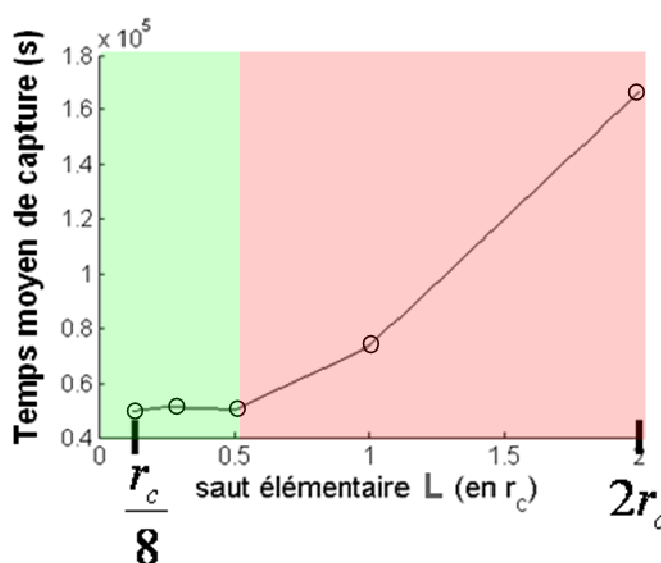


Figure 57 : Variation du temps moyen de capture des atomes de β avec la longueur de saut élémentaire L . La zone verte indique les valeurs de L pour lesquelles la probabilité de l'évènement de la Figure 56 est négligeable.

La Figure 57 montre que des sauts élémentaires trop grands conduisent à des temps moyen de capture très importants, signe que le cas illustré sur la Figure 56 est survenu maintes fois. Egalement, la Figure 57 indique que ce temps moyen de capture ne varie plus lorsque la longueur de saut élémentaire L devient inférieure à $0,5 \times R_c$. Cette condition devra donc être utilisée dans les simulations (elle ne dépend pas des concentrations $[\alpha]$ et $[\beta]$).

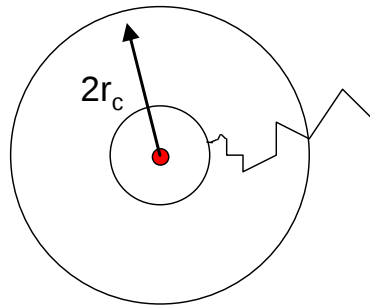
La condition sur L discutée implique une condition sur le pas de temps maximal tolérable $\Delta t_{\max}$. En utilisant l'équation III-4, $\Delta t_{\max}$ s'exprime :

$$\Delta t_{\max} = \frac{R_c^2}{24 \times D} \quad \text{III-7}$$

Cette condition doit impérativement être respectée lorsque la distance entre les atomes de α et β devient de quelques R_c . Par contre, pour accélérer la vitesse d'exécution du programme, il est possible d'augmenter fortement Δt – et donc L – lorsque les atomes de α et β sont largement séparés. Ainsi, l'algorithme A intègre une fonction qui calcule à chaque pas de temps un Δt « évolutif », en fonction de la distance d qui sépare l'atome de β à son plus proche voisin α . La vitesse de calcul est ainsi fortement réduite, sans altérer le résultat de la simulation. Δt est déterminé en fonction de d de la manière suivante (le choix des facteurs $7/8$ et $1/8$ est basé sur l'expérience) :

$$\begin{cases} \text{si } d > 2 \times R_c \Rightarrow L = d - 2 \times R_c \Rightarrow \Delta t = \frac{(d - 2 \times R_c)^2}{6 \times D(Fe_i)} \\ \text{si } R_c \leq d \leq 2 \times R_c \Rightarrow L = \frac{7}{8}(d - R_c) + \frac{1}{8}R_c \Rightarrow \Delta t = \frac{\left[\frac{7}{8}(d - R_c) + \frac{1}{8}R_c \right]^2}{6 \times D(Fe_i)} \end{cases}$$

III-8



L'utilisation de cette astuce n'est cependant pas envisageable dans le cas de l'algorithme B du fait de la présence simultanée de plusieurs atomes de β . Dans cet algorithme, la valeur de Δt est fixe et est calculée via l'expression III-7.

III.4. Validation et exemples d'application de l'algorithme A

III.4.1. Validation de l'algorithme A : cas de la paire FeB

Dans un premier temps, l'algorithme A a été testé sur le cas de la paire FeB, qui associe un atome de fer interstitiel et un atome de bore substitutionnel. L'abondance de la paire FeB dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$ et la richesse de la littérature consacrée à ce défaut nous ont naturellement orientés vers ce choix.

L'algorithme a été appliqué au suivi expérimental de l'association des paires FeB effectué par S. Dubois [DUBOIS07] sur une plaquette de type p non compensée dopée avec $[\text{B}]=7,7\times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$. La plaquette étudiée a été volontairement contaminée par le fer par implantation ionique. La répartition en fer a été homogénéisée sur l'épaisseur de la plaquette grâce à un recuit d'une heure à environ 800°C . La concentration en fer interstitiel à l'issue de ce traitement est égale à $[\text{Fe}_i]=10^{13}\text{ cm}^{-3}$. On peut vérifier à ce stade que $[\text{B}]\gg[\text{Fe}_i]$, et que l'algorithme A s'applique donc bien. Avant toute mesure, les paires FeB ont été totalement dissociées par un recuit de 15 minutes à 230°C , suivi d'une trempe dans l'eau glacée pour geler la diffusion des atomes. Ensuite, l'évolution de la concentration en fer dissous $[\text{Fe}_i]$ a été suivie au cours de la réassociation à température ambiante, via des mesures de la variation de la longueur de diffusion (mesures LBIC) (voir section I.7.3). Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur la Figure 58 par des carrés orange.

En plus de la confrontation avec les valeurs expérimentales de S. Dubois, les prédictions de l'algorithme sont également comparées à l'expression théorique pour τ_{asso} (section I.7.3) proposée par H. Reiss [REISS56]. Cette expression théorique est déterminée à partir de la loi de diffusion de Fick, appliquée à la diffusion des atomes de β au travers des sphères de capture des atomes de α . Reiss montre que la solution générale de l'équation de diffusion prend la forme d'une loi d'association du premier ordre.

Pour rappel, l'expression de Reiss ne s'applique que lorsque l'espèce piège α est fixe. C'est le cas de la paire FeB, puisque le bore possède un coefficient de diffusion de plusieurs ordres de grandeurs inférieur à celui du fer (voir I.7.1). Enfin, pour compléter l'étude, la simulation a été lancée pour les deux volumes de simulation, cubique ou sphérique.

Les résultats de simulation, ainsi que les valeurs expérimentales et théoriques sont présentés sur la Figure 58. L'algorithme A prédit une décroissance exponentielle de la concentration en atomes de fer libres $[Fe_i]$. Ceci est en accord avec les prédictions de H. Reiss pour une réaction du premier ordre. De plus, la constante de temps d'association τ_{asso} prédite par l'algorithme est en excellent accord avec l'expression de H. Reiss ($=4,17 \times 10^4$ s), si bien que les résultats de l'algorithme se superposent à la courbe théorique. De même, la comparaison avec les valeurs expérimentales est également très satisfaisante. Le très faible écart entre les points expérimentaux et la courbe théorique peut s'expliquer par l'incertitude associée au coefficient de diffusion du Fe_i (environ un facteur 2). Enfin, il est intéressant de remarquer que la géométrie de la fenêtre de simulation n'entraîne pas de différence sur le résultat de simulation. L'ensemble de ces résultats valide l'algorithme développé.

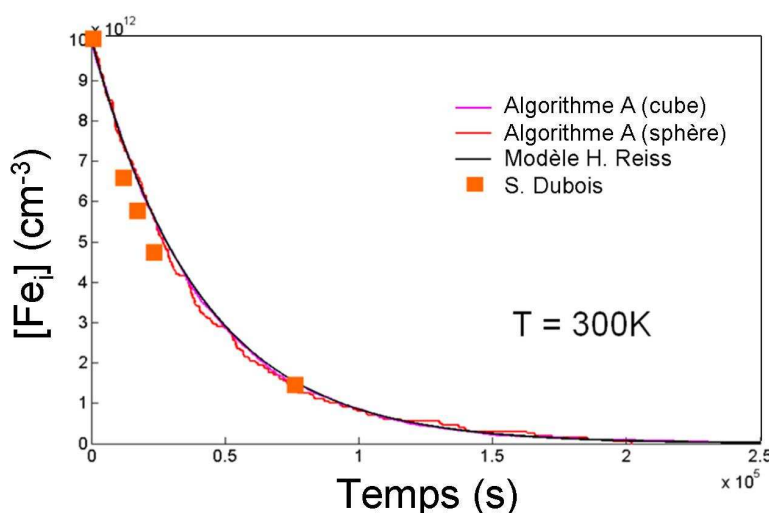


Figure 58 : Simulation de l'évolution de la concentration en atomes de fer libres. $[B]=7,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $[Fe_i]=10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Deux géométries de fenêtre de simulation sont testées, cubique et sphérique. Le modèle de H. Reiss [REISS56] est tracé en noir et les points de S. Dubois [DUBOIS07] sont représentés par des carrés orange.

III.4.2. Application de l'algorithme A : formation des paires FeB , effet d'une trempe

Grâce au caractère itératif de cet algorithme, la cinétique de réassociation des paires FeB (entre autres) peut être déterminée lors d'une étape en température. En effet, la température peut être modifiée à chaque pas de temps de la simulation, en accord avec le profil de température considéré. Dans l'exemple suivant, une trempe dans l'eau glacée (0°C) est effectuée après un recuit

d'une minute à 50°C. Avant le recuit, il est supposé que les paires FeB sont dissociées. Le résultat de la simulation est présenté sur la Figure 59.

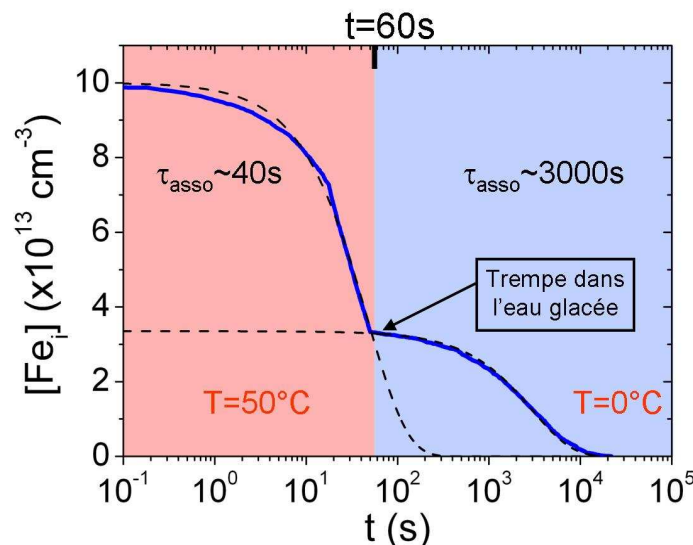


Figure 59 : Cinétique d'association simulée lors d'un recuit à 50°C d'une minute, suivi d'une trempe dans l'eau glacée. Les prédictions du modèle de H. Reiss pour $[Fe_i]=10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $T=50^\circ\text{C}$ et $[Fe_i]=3,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$; $T=0^\circ\text{C}$ sont également montrées en lignes pointillées. $[B]=10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Du fait du brusque changement de température, la formation des paires FeB procède en deux phases. Elle présente d'abord une cinétique rapide ($T=50^\circ\text{C}$) puis une cinétique beaucoup plus lente dès l'instant où la trempe est effectuée ($T=0^\circ\text{C}$). Les prédictions du modèle de H. Reiss [REISS56] pour les deux conditions de température sont montrées en pointillés et sont en très bon accord avec la simulation (pour la simulation de la deuxième phase, $[Fe_i]$ est prise égale à $[Fe_i]=3,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, soit la concentration restante de fer interstitiel au moment de la trempe).

L'utilisation de cet algorithme ne se restreint pas aux trempes, mais peut fournir de précieuses informations dans le cas de profils de température plus complexes, tels que ceux utilisés lors de la cristallisation de lingots, ou de la fabrication de la cellule photovoltaïque (rampes de température, recuits flash ...).

III.5. Validation et exemples d'application de l'algorithme B

L'algorithme B permet de décrire tous les cas de figures, indépendamment des concentrations $[\alpha]$ et $[\beta]$, ainsi que des diffusivités des espèces. Cependant, du fait de sa relative lenteur d'exécution, son usage sera ici restreint à l'étude des cas $[\alpha] \sim [\beta]$.

III.5.1. Précisions sur le nombre d'atomes à simuler

Comme discuté au III.2.2.2, lorsque $[\alpha] \sim [\beta]$, il est nécessaire de considérer de nombreux atomes des deux espèces dans la fenêtre de simulation. Ceci permet de prendre en compte les effets de la dilution en α au cours du temps, ainsi que la compétition entre les atomes de β . Le but de cette section est de clarifier le nombre d'atomes minimum à générer.

Dans cette optique, plusieurs simulations ont été lancées dans les mêmes conditions de température et pour $[\alpha] = [\beta] = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (ici, α et β possèdent arbitrairement le même coefficient de diffusion). Le nombre d'atomes considérés dans la fenêtre de simulation est varié de 1 à 2000. La Figure 60 présente les résultats obtenus.

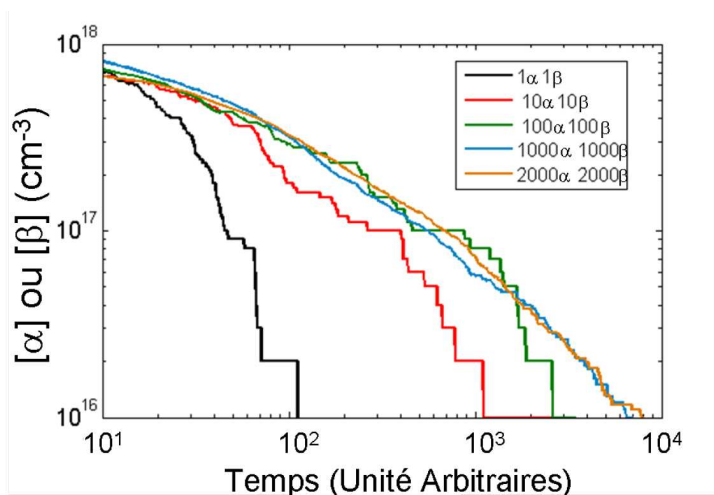


Figure 60 : Cinétique d'association de α et β lorsque $[\alpha] = [\beta] = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour des nombres croissants d'atomes de α et β considérés dans le volume de simulation. α et β possèdent arbitrairement des diffusivités identiques.

La Figure 60 illustre le fait que plus on s'approche du solide "réel" (nombre colossal d'atomes des deux espèces), plus la cinétique d'association est lente à fort taux d'avancement, caractéristique de l'appauvrissement en pièges α . Aussi, le nombre d'atomes à simuler est fonction de la précision souhaitée du résultat. Par exemple, supposons que l'on désire étudier une réaction jusqu'à un taux d'avancement de 0,9, correspondant à des concentrations de réactifs restantes de $[\alpha] = [\beta] = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dans ce cas, la Figure 60 indique que générer 100 atomes de chaque espèce est suffisant. À l'inverse, la génération de 1000 atomes de chaque espèce est nécessaire si la valeur du taux d'avancement est poussée à 0,99. Ces résultats chiffrés sont indépendants des concentrations initiales en α et β . De manière générale, plus on souhaitera connaître la concentration en réactifs restant à de forts taux d'avancement, plus le nombre d'atomes à considérer sera conséquent.

III.5.2. Validation de l'algorithme B : Comparaison à la théorie

Dans la section I.7, nous avons vu que la théorie relative aux cas $[\alpha] \sim [\beta]$ étudiés ici n'a été développée que pour les cas spécifiques où $[\alpha] = [\beta]$ [LEE95]. Nous comparerons donc la théorie avec la simulation dans un tel cas. Lorsque $[\alpha] = [\beta]$, et quelles que soient les diffusivités de α et β , Lee et Cardy ont prédit que la décroissance de $[\alpha]$ et $[\beta]$ présentait une asymptote en $t \rightarrow \infty$ de la forme $[\alpha] = [\beta] \sim t^{-3/4}$. Nous nous proposons ici de confronter les résultats de simulation avec cette prédiction.

Pour cela, les concentrations des espèces sont laissées à 10^{18} cm^{-3} , et les diffusivités sont fixées telles que $D_\alpha = 2 \times D_\beta = 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à la température de 300 K. Le nombre d'atomes de chaque espèce est pris égal à 2000, afin de pouvoir sonder les forts taux d'avancement (voir section précédente) tout en conservant des temps de calcul acceptables. Afin d'estimer la répétabilité du résultat, 3 simulations sont lancées avec le même jeu de paramètres. Les résultats de simulation sont présentés sur la Figure 61 (représentation log-log).

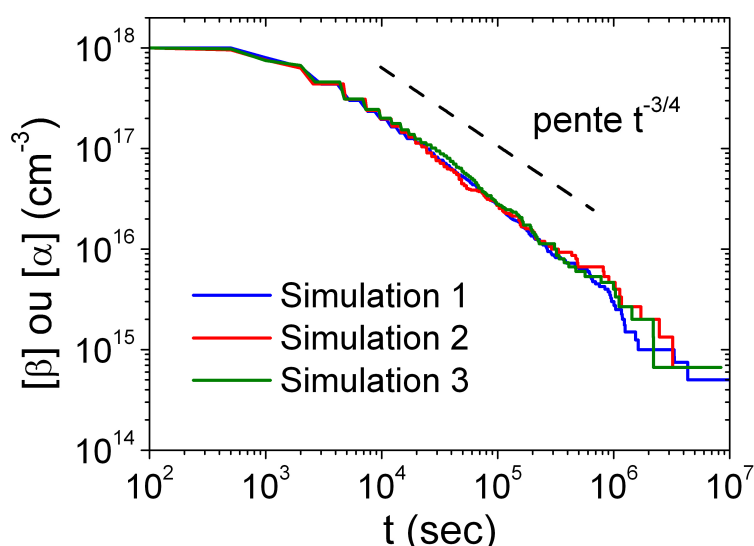


Figure 61 : Cinétique d'association de α et β lorsque $[\alpha] = [\beta]$. Dans cet exemple, les espèces α et β sont mobiles et ont des coefficients de diffusion différents. La pente théorique de la loi puissance $t^{-3/4}$ est montrée en pointillés.

Premièrement, il apparaît que les trois simulations fournissent des résultats très similaires, du moins jusqu'à $[\alpha] = [\beta] = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Au-delà, les courbes deviennent bruitées du fait du nombre limité d'atomes générés. Deuxièmement, les décroissances des teneurs $[\alpha]$ et $[\beta]$ montrent une

pente très proche de celle de la loi puissance $\sim t^{(-3/4)}$ prédite par la théorie. Cela permet de valider l'algorithme B.

III.5.3. Compléments sur la validité du modèle de H. Reiss

L'utilisation de l'algorithme B permet également de tester les limites du modèle de H. Reiss. Pour rappel, ce modèle est uniquement applicable lorsque l'espèce piège α est immobile et que $[\alpha] \gg [\beta]$. Cette dernière condition sur les concentrations étant peu claire, nous nous proposons ici de déterminer à partir de quelle ratio $[\beta]/[\alpha]$ l'expression donnée par le modèle de Reiss devient erronée.

Dans ce but, l'algorithme général B est utilisé et les résultats de simulation sont comparés à l'expression de H. Reiss. Plusieurs simulations sont exécutées pour des valeurs de ratios $[\beta]/[\alpha]$ s'échelonnant de 2×10^{-2} à 1 avec $[\alpha] = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La diffusivité des atomes de α est fixée à 0 (pièges fixes). Le nombre d'atomes de β simulés est pris égal à 500, permettant une bonne description de la cinétique d'association jusqu'à des taux d'avancements d'au moins 0.9 (voir Figure 60). Les résultats de ces simulations sont présentés sur la Figure 62 avec les prédictions du modèle de Reiss.

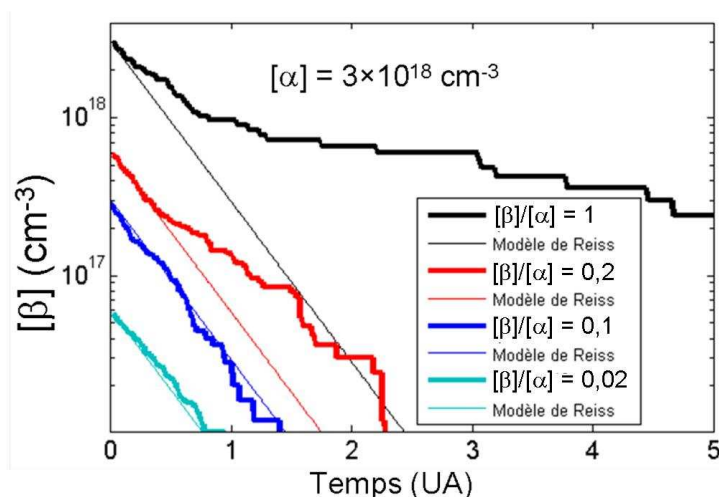


Figure 62 : Cinétiques d'association de α et β (avec β immobile) pour différentes valeurs du ratio $[\beta]/[\alpha]$. Les résultats numériques obtenus sont comparés aux cinétiques prédites par le modèle de H. Reiss [REISS56].

Pour $[\beta]/[\alpha] = 0,02$, le résultat de simulation de l'algorithme B est en très bon accord avec le modèle de Reiss, tout comme l'était l'algorithme A lorsque $[\alpha] \gg [\beta]$ (voir III.4.1). Par extension,

l'algorithme B est en accord avec l'algorithme A pour les cas $[\alpha] \gg [\beta]$, que les deux algorithmes peuvent traiter. Cela constitue une validation supplémentaire de l'algorithme B.

Lorsque le ratio $[\beta]/[\alpha]$ tend vers 1, la cinétique d'association observée est très différente du cas $[\alpha] \gg [\beta]$ traité par H. Reiss. En particulier, la cinétique de décroissance exponentielle n'est plus observée, à l'exclusivité des tout premiers instants de la réaction (courbes rouge et noire). Aux forts ratios $[\beta]/[\alpha]$, la décroissance de $[\beta]$ apparaît plus lente que la prédiction du modèle, conséquence de la dilution progressive de l'espèce piège α .

Par ailleurs, il est intéressant de constater que si le modèle échoue complètement dans la description de la cinétique lorsque $[\alpha] = [\beta]$, il devient satisfaisant lorsque $[\beta]/[\alpha]$ devient inférieur à environ 0,1. Ainsi, cette étude permet de préciser le domaine d'application du modèle de H. Reiss, dont l'usage ne devra être fait que lorsque la condition $[\beta]/[\alpha] < 0,1$ sera vérifiée. Le chiffre indicatif 0,1 peut être légèrement modifié en fonction de la précision souhaitée de la simulation, en particulier lorsque de fort taux d'avancement sont requis.

III.5.4. Application à la paire bore-phosphore

La paire bore-phosphore a été observée dans le silicium très fortement dopé et compensé par Tsvetov [TSVETOV67], pour des concentrations en bore et phosphore de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . Cette paire se formerait lors du refroidissement du lingot à l'issue de la cristallisation. Grâce aux algorithmes développés, il est possible d'estimer la cinétique de formation de ces paires.

Comme l'indique la Figure 63, le bore et le phosphore présentent des diffusivités très similaires dans la gamme indiquée (800 – 1100 °C). Deux cas sont simulés à une température de 900 °C : $[B]=[P]=10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (cas étudié par Tsvetov) et $[B]=[P]=3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (teneurs représentatives d'un $\text{SoG}_M\text{-Si}$). Pour chaque cas, l'algorithme B doit être employé puisque les teneurs en bore et phosphore sont identiques. Les coefficients de diffusion utilisés sont ceux de la Figure 63. Le nombre d'atomes de bore et de phosphore est pris égal à 1000 pour simuler le cas étudié par Tsvetov, et 200 pour le cas du $\text{SoG}_M\text{-Si}$ (l'algorithme est moins rapide à faible concentration).

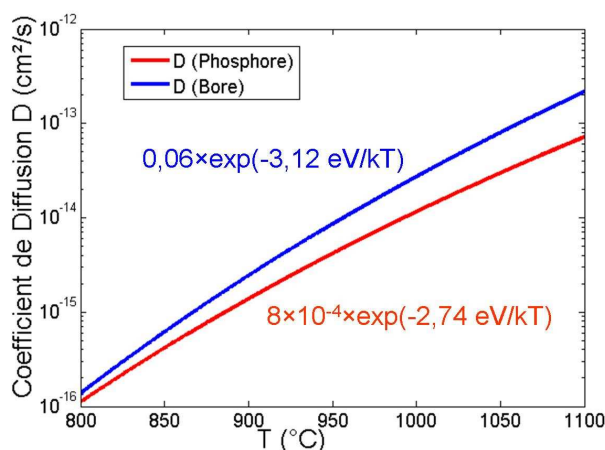


Figure 63 : Variation des coefficients de diffusion du bore et du phosphore dans le silicium [CHRISTENSEN03].

Les résultats des simulations sont présentés sur la Figure 64. Les résultats de simulation montrent que la formation des paires bore-phosphore est rapide. La simulation indique que 90% d'entre elles seraient formées après 25 secondes dans le cas de Tsvetov et après 6000 secondes dans le cas du SoG_M-Si étudié. Ces valeurs indiquent que, dans les deux cas de figures étudiés, de nombreuses paires bore-phosphore se formeraient durant la cristallisation du lingot ou lors de l'étape de diffusion phosphore du procédé de fabrication de la cellule.

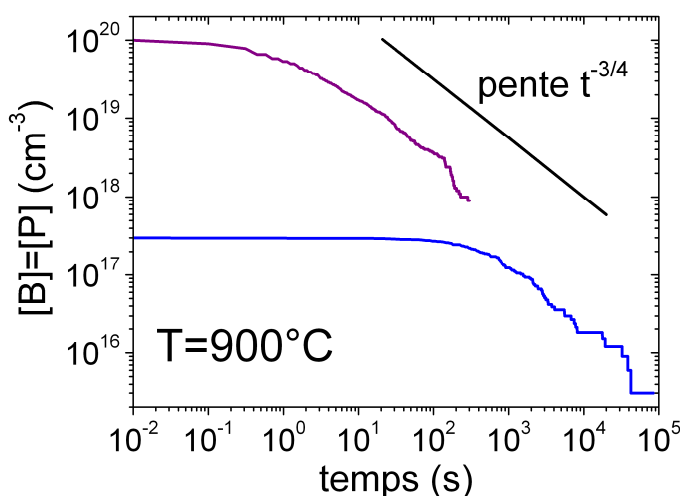


Figure 64 : Evolutions des teneurs en dopants lors de l'association des paires bore-phosphore à 900°C. Le cas étudié par Tsvetov est montré en violet ($[B]=[P]=10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Le cas d'un SoG_M-Si avec $[B]=[P]=3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ est montré en bleu. La pente $t^{-3/4}$ caractéristique des cas $[B]=[P]$ est également tracée.

Toutefois, ce résultat est en désaccord avec de récentes études relatives au SoG_M-Si. Même si la présence de fortes concentrations en paires bore-phosphore dans le SoG_M-Si a longtemps été tenue comme responsable des effets réduits de dégradation sous éclairage (LID) de la durée de vie volumique dans le silicium compensé dopé au bore ($[B] \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), la formation en quantité importante de ces paires dans le SoG_M-Si est aujourd'hui remise en cause.

Notamment, l'ajout de phosphore à un matériau dopé au bore devrait entraîner la neutralisation électrique du bore. Cette neutralisation devrait conduire à une augmentation de la mobilité des porteurs, puisque les paires bore-phosphore (supposées neutres) diffusent moins efficacement les porteurs. Cela n'a toutefois pas pu être observé expérimentalement [VORONKOV10].

Dans le silicium compensé de type n, cette neutralisation du bore devrait également supprimer les effets de dégradation sous éclairage (tous les atomes de bore étant appairés avec le phosphore, ils ne devraient plus être en mesure de former des complexes avec les dimères d'oxygène). Toutefois, T. Schutz-Kuchly [SCHUTZ11] a montré au laboratoire que les mécanismes de LID dus aux complexes bore-dimères d'oxygène opéraient avec une forte amplitude dans le silicium compensé de type n. Il a ainsi démontré que, si les paires bore-phosphore existent, elles sont présentes en faible concentration.

Plusieurs raisons peuvent expliquer pourquoi la simulation montre une association rapide des paires bore-phosphore, alors que celles-ci ne sont pas observées expérimentalement dans le SoG_M-Si.

Il est probable qu'à 900°C, la densité de porteurs intrinsèques n_i (de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}) soit suffisante pour entraîner un écrantage conséquent des atomes de bore et de phosphore, dont l'interaction électrostatique mutuelle est fortement réduite. Cela pourrait ralentir de manière très conséquente la cinétique de formation des paires. Ce mécanisme d'écrantage pourrait être pris en compte en adaptant le traitement qui nous a permis d'exprimer le rayon de capture R_C (cf. chapitre IV.2.3.2).

Egalement, et peut être de manière plus importante encore, les algorithmes développés font l'hypothèse implicite que la réaction d'association simulée est totale. Or, il est probable que l'association des paires bore-phosphore ne soit pas totale à haute température, comme on peut l'observer pour la paire fer-bore [ISTRATOV99] ou pour la paire gallium-lithium dans le germanium [REISS56].

Pour inclure la possibilité de simuler ces réactions non totales, un travail conséquent devra être fourni afin de modéliser de manière physique l'état d'équilibre d'un complexe en fonction de la température. Une manière de le faire serait de calculer la probabilité de dissociation d'un complexe à partir de l'énergie de dissociation passée en paramètre, et de simuler en parallèle les mécanismes d'association et de dissociation.

III.6. Domaines d'utilisation des algorithmes A et B

Cette section a pour but de faire la synthèse des domaines d'applications des deux algorithmes développés (concentrations, diffusivités). Ce faisant, le but est de dégager l'apport des algorithmes développés par rapport aux expressions analytiques préexistantes. Toute la discussion ci-dessous est résumée sur la Figure 65.

Nous avons vu au III.5.3 que dans le cas où les pièges α sont considérés fixes, le modèle de H. Reiss peut être utilisé jusqu'à $[\beta]/[\alpha]=0,1$ environ. Au delà de ce ratio, le modèle échoue et l'algorithme B doit être utilisé. Seul le cas particulier $[\beta]=[\alpha]$ peut être décrit via l'expression donnée par Lee et Cardy [LEE95].

Dans le cas où les deux espèces sont mobiles, il n'existe pas d'expression analytique décrivant l'évolution de $[\beta]$, en dehors du cas précis où $[\alpha]=[\beta]$ où l'expression de Lee et Cardy s'applique. Les algorithmes développés sont donc incontournables dans ces cas.

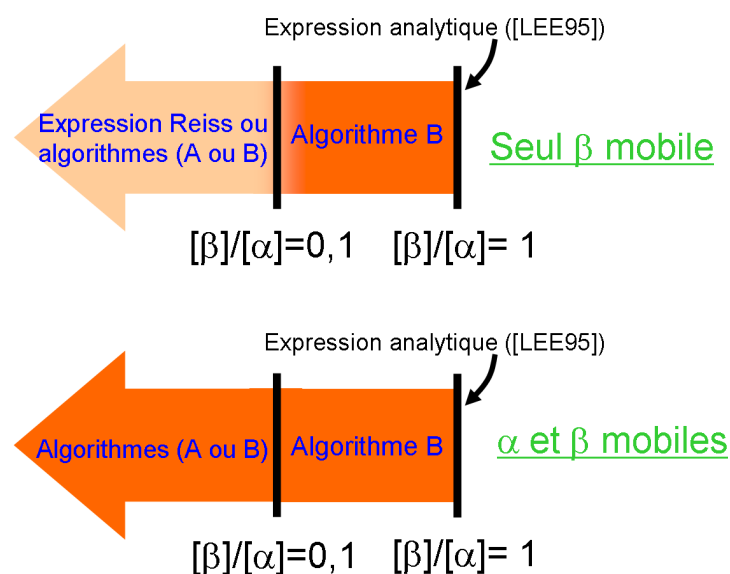


Figure 65 : Diagrammes présentant les valeurs de $[\beta]/[\alpha]$ pour lesquelles les algorithmes doivent être utilisés, dans le cas où seule l'espèce minoritaire est mobile puis dans le cas où les deux espèces sont mobiles. Ces diagrammes ne sont disponibles que pour des réactions isothermes. Pour des profils de température non constants, l'utilisation des algorithmes est incontournable.

Dès lors que la température varie au cours de la réaction d'association, il n'existe pas d'expression analytique décrivant la cinétique d'association. Les algorithmes développés seront donc indispensables afin d'étudier ces réactions non isothermes.

III.7. Conclusions

En conclusion, la cinétique d'association des réactions totales $\alpha + \beta \rightarrow \alpha\beta$ a été modélisée avec succès en 3 dimensions, sans paramètre ajustable. Deux algorithmes complémentaires ont été développés : l'algorithme B permet la simulation de tous les cas de figure avec toutefois une vitesse d'exécution relativement lente ; l'algorithme A, plus rapide, est spécialement dédié aux cas fréquents pour lesquels $[\alpha] \gg [\beta]$. Les deux algorithmes nécessitent uniquement la connaissance de l'état de charge des espèces α et β , ainsi que leur coefficient de diffusion. Ils ont été validés sur des réactions d'associations isothermes pour lesquelles des expressions analytiques sont disponibles dans la littérature. Nous avons montré que, dans la plupart des cas, il n'existe pas d'expression analytique adaptée à la description de la cinétique d'association et l'usage des algorithmes est incontournable. Grâce au caractère itératif des algorithmes, la simulation peut être généralisée à des cas non isothermes, par exemple, lors de rampes en température ou encore lors d'une étape de trempe.

Les résultats de simulation montrent que la dynamique de formation des paires $\alpha\beta$ est fortement dépendante des teneurs en α et β , et plus particulièrement de leur ratio $[\beta]/[\alpha]$. Lorsque $[\beta]/[\alpha] < 0,1$, la décroissance de la concentration en atomes de l'espèce minoritaire β suit une loi exponentielle décroissante. Dès lors que $1 > [\beta]/[\alpha] > 0,1$, la cinétique devient plus complexe du fait de la dilution significative des pièges α au cours de la réaction. Elle ne peut plus être décrite par un processus du premier ordre. A l'extrême, lorsque $[\beta]/[\alpha] = 1$, la cinétique observée est décrite par une loi puissance, en accord avec les prédictions.

Les perspectives d'utilisation de ces algorithmes, qui se veulent modulables et flexibles, sont nombreuses. Dans un premier temps, il serait intéressant d'ajouter aux algorithmes la possibilité de simuler l'amplitude d'une réaction d'association non totale, en plus de la cinétique. Dans ce but, un travail conséquent devra être fourni afin de modéliser de manière physique l'état d'équilibre d'un complexe en fonction de la température.

Outre la formation de complexes, les algorithmes développés constituent une base solide pour l'étude des interactions autres que coulombiennes. Par exemple, ils pourraient être appliqués à la précipitation, puisque ce processus est également limité - entre autres - par la diffusion atomique. Dans le principe, ce type d'étude a déjà été mené et a conduit à une description fidèle des données expérimentales [WEI00].

A terme, l'idée globale est de développer un outil qui puisse fournir l'état des impuretés dans le réseau cristallin, en prenant en compte d'autres interactions défaut-défaut telles que la formation/dissolution de précipités à haute température ou encore la décoration de dislocations par des impuretés métalliques. Le travail présenté ici en constitue la première étape.

BLIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [CHRISTENSEN03] J. S. Christensen, H. H. Radamson, A. Y. Kuznetsov, and B. G. Svensson., Appl. Phys. Lett **82**, 2254–2256 (2003)
- [DIANOUX06] A. J. Dianoux, J. Phys. IV France **111**, 297-310 (2003)
- [DUBOIS07] S. Dubois, « Influence des interactions impuretés-défauts et impuretés-impuretés sur le rendement de conversion des cellules photovoltaïques au silicium cristallin », Physique et Science de la matière, Université Paul Cézanne : Ecole doctorale Physique et Sciences de la matière, 2007, pp.176
- [HILL81] C. Hill, Semiconductor Silicon, edited by H. R. Huff, R. J. Kreiger, and Y. Takeishi (Electrochemical Society, Princeton, 1981), p. 988.
- [ISTRATOV99] A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R.Weber, Appl. Phys. A **69**, 13–44 (1999)
- [LEE95] B. P. Lee, J. Cardy, Journal of Statistical Physics **80**, 971-1007 (1995)
- [PALMER07] D.W. Palmer, K. Bothe, J. Schmidt, Phys. Rev. B **76**, 035210 (2007)
- [REISS56] H. Reiss, C. S. Fuller and J. F. Morin, The Bell System Technical Journal **35**, 535-636 (1956)
- [TAN11] J. Tan, D. Macdonald, F. Rougieux, A. Cuevas, Semicond. Sci. Technol. **26**, 055019 (2011)
- [TOUSSAINT83] D. Toussaint and F. Wilczek, The Journal of chemical physics **78**, 2642–2647, (1983)
- [TSVETOV67] V. Tsvetov, W. Allred, W.G. Spitzer, Appl. Phys. Lett. **10**, 326-326 (1967)
- [VORONKOV10] V. V. Voronkov and R. Falster, J. Appl. Phys. **107**, 053509 (2010)
- [WEI00] P. F. Wei, K. F. Kelton and R. Falster, J. Appl. Phys **88**, 5062-5070 (2000)
- [ZOTH60] G. Zoth and W. Bergholtz, J. Appl. Phys. **67**, 6794 (1990)

IV. INFLUENCE DE LA COMPENSATION DES DOPANTS SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DU SILICIUM

Comme discuté dans le chapitre I, la compensation du dopage dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$ est susceptible de modifier de manière significative les propriétés électriques des plaquettes. Nous avons notamment vu que les mobilités (μ) des porteurs majoritaires et minoritaires devraient être réduites par rapport au silicium non compensé à une densité de porteurs de charge (p_0) identique, du fait de la présence accrue de dopants. A l'inverse, des effets bénéfiques de la compensation sur la durée de vie volumique (τ_b) sont probables, en relation avec la réduction de p_0 induite par la compensation à une teneur en bore donnée.

Dans cette partie expérimentale, les effets de la compensation des dopants sur les mobilités des porteurs majoritaires (μ_{maj}) et minoritaires (μ_{min}), ainsi que sur τ_b sont étudiés sur des échantillons judicieusement sélectionnés. Les résultats de cette étude permettent de quantifier la réduction de μ et de préciser les propriétés de recombinaison des impuretés dopantes, qui, comme nous allons le montrer, peuvent limiter τ_b dans les substrats fortement dopés et compensés.

IV.1. Matériaux étudiés

De nombreux échantillons, mono ou multicristallins, compensés ou non, ont été utilisés dans ce travail de thèse. Tous ont la particularité de présenter de larges gammes de degrés de compensation ($K = ([B] + [P]) / ([B] - [P])$). Par conséquent, ils sont adaptés à l'étude de l'influence de K sur les propriétés de transport des porteurs de charge.

Cette partie s'attache à fournir au lecteur les informations de base des lingots et des plaquettes étudiés, notamment leurs propriétés compositionnelles. Lorsque nécessaire, la technique utilisée pour ajuster K est détaillée. Cette partie constitue une base de données essentielle à laquelle nous nous réfèrerons fréquemment dans les chapitres suivants.

IV.1.1. Lingots

Les principales caractéristiques des lingots étudiés sont regroupées dans le Tableau 6.

	$[B]_c$ (ppmw) (cm^{-3})	$[P]_c$ (ppmw) (cm^{-3})	Hauteur de transition de type (%)	Matériau charge	Epaisseur des plaquettes brutes (μm)
Multi1	2,3 3×10^{17}	5,0 $2,3 \times 10^{17}$	88	SoG _M -Si	450
Multi2	3,1 4×10^{17}	7,9 $3,6 \times 10^{17}$	92	SoG _M -Si	450
Multi3	3,3 $4,3 \times 10^{17}$	13,8 $6,3 \times 10^{17}$	45	SoG _M -Si	400
Cz1	2,65 $3,45 \times 10^{17}$	9,05 $4,10 \times 10^{17}$	76,5	EG-Si	450

Tableau 6 : Principales caractéristiques des quatre lingots étudiés. $[B]_c$ et $[P]_c$ sont les concentrations en impuretés dopantes dans les charges. Pour les hauteurs de transition de type, la hauteur 0% correspond à la fraction du lingot cristallisée en premier.

IV.1.1.1. Lingots multi1 et multi2

Les deux lingots multicristallins multi1 et multi2 ont été cristallisés à partir de charges SoG_M-Si dans le cadre du projet PhotoSil. Les paramètres de cristallisation utilisés (programmation de température, gradients thermiques, creuset, ...) sont identiques pour les deux lingots. Egalement, les deux charges utilisées sont de même composition, à l'exception des teneurs en dopants. Leurs profils de dopage ont été obtenus par analyses GDMS. Les résultats d'analyses ont été ajustés par des lois de Scheil avec $k_p=0,42$ $k_B=0,80$ pour le lingot multi1 et $k_p=0,40$ $k_B=0,75$ pour le lingot multi2. Ces valeurs, très voisines et très proches des valeurs communément acceptées ($k_p=0,35$ et $k_B=0,8$), sont une indication supplémentaire que les deux lingots ont été cristallisés dans des conditions similaires.

Sur ces deux lingots, K (défini comme $([B]+[P])/([B]-[P])$) varie d'environ 2-3 (en bas de lingot) à $+\infty$ à la transition du type de conductivité, située à 92% de la hauteur du lingot 1 et 88% pour le lingot multi2. Comme le montre la Figure 66, le lingot multi2 présente une concentration totale en impuretés dopantes environ 30 à 60% plus élevée que le lingot multi1. Néanmoins, comme nous le démontrerons au paragraphe IV.3.1, ces deux lingots possèdent des profils de p_0 identiques. p_0 gouverne de nombreux paramètres à l'échelle de la plaquette (durées de vie volumiques, surfaciques ...) ou de la cellule (V_{co} , tension de claquage...). Ainsi, en comparant ces deux lingots à p_0 identiques, les effets de la compensation des dopants sur les propriétés électriques de la plaquette/cellule SoG_M-Si ont pu être estimés.

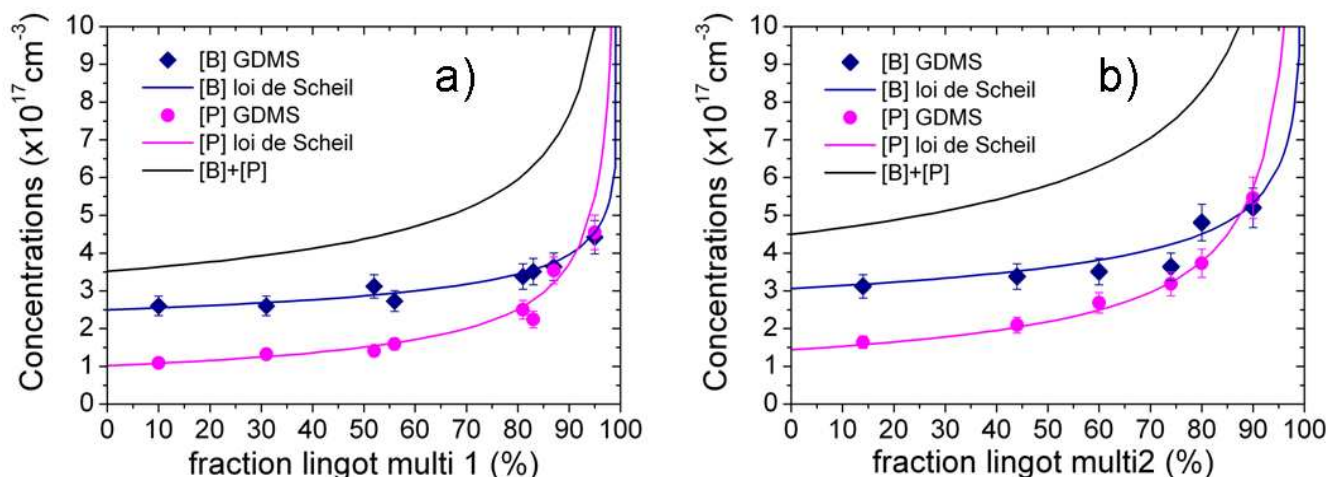


Figure 66 : Variations des teneurs en bore [B] et phosphore [P] dans les lingots multicristallins SoG_M-Si étudiés. a) multi1 b) multi2.

IV.1.1.2. Lingot multi3

Un troisième lingot multicristallin (multi3) SoG_M-Si, cristallisé dans le cadre du projet ANR Multixen, a été étudié en parallèle. La particularité de ce lingot est de présenter une inversion du type de conductivité à mi-hauteur, permettant ainsi l'étude des effets de la compensation dans le silicium de type p et n. Les variations des teneurs en dopants obtenues par GDMS sont montrées sur la Figure 67 avec les ajustements par des lois de Scheil ($k_P=0,40$ $k_B=0,80$). Les analyses GDMS pour le bore étant bruitées, la loi de Scheil a été tracée avec $k_B=0,8$ en ajustant $[B]_c$ de manière à obtenir une hauteur de transition de type de conductivité conforme aux mesures faites au stylo pn. Les lois de Scheil indiquent que K appartient à la gamme $[7 ; +\infty]$ pour ce lingot.

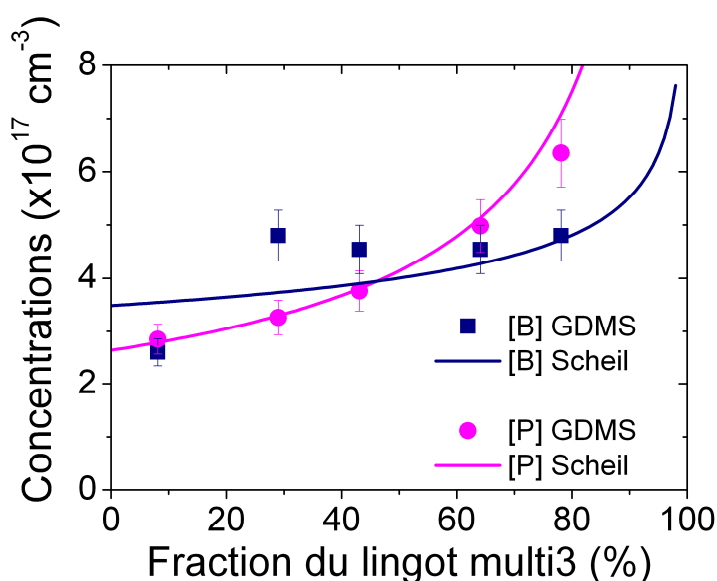


Figure 67 : Variations des teneurs en bore [B] et phosphore [P] dans le lingot multi3.

IV.1.1.3. Lingot Cz1

Pour les raisons évoquées, les lingots multi1, multi2 et multi3 sont des sujets d'étude à fort potentiel scientifique et applicatif. Ils restent néanmoins délicats à étudier, de part leur complexité compositionnelle (présence de nombreuses impuretés métalliques, éléments légers) et structurale (macles, joints de grain, dislocations). A cause de cette complexité, les effets de la compensation sont susceptibles d'être masqués. A titre d'exemple, la présence de nombreuses impuretés métalliques ionisées (incluant l'aluminium) et de défauts cristallographiques étendus peut conduire à une réduction des μ , laquelle pourrait être à tort attribuée à la compensation des dopants. Afin d'écarter au maximum ce type de risques, il est apparu judicieux de cristalliser un lingot monocristallin Cz-Si à partir d'une charge EG-Si volontairement compensée. Un tel lingot présente une très faible densité de défauts étendus et des teneurs en impuretés métalliques basses. De fait, les risques de mal estimer les effets de la compensation dans ce matériau sont limités.

L'objectif était de tirer un lingot de caractéristiques (densité de dopants, hauteur de transition de type) aussi proches que possible des lingots SoG_M-Si de PhotoSil. Dans ce but, 2,65 ppmw de bore ($3,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) et 9,05 ppmw de phosphore ($4,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ont été introduits dans 10 kg de charge EG-Si en suivant la procédure décrite au chapitre II. Le lingot obtenu est appelé Cz1. Des analyses chimiques (GDMS et ICPMS) ont permis de révéler sa composition. Les résultats de ces analyses, ainsi que les lois de Scheil correspondantes, sont montrés sur la Figure 68. Pour ce lingot, K varie dans la gamme $[3 ; +\infty]$.

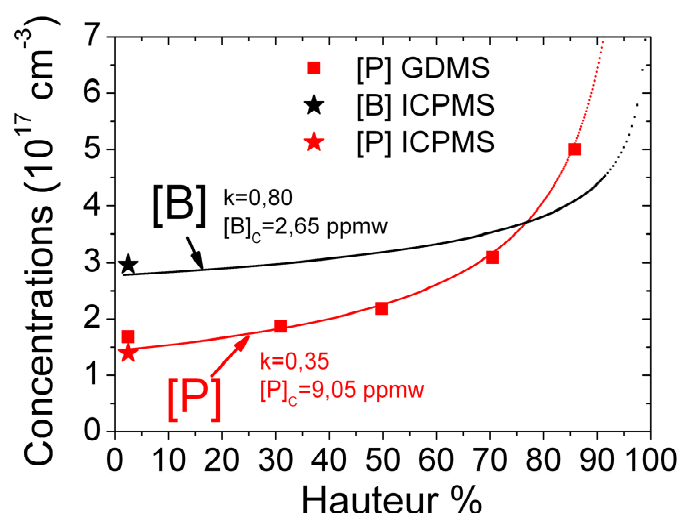


Figure 68 : Variations des teneurs en bore [B] et phosphore [P] dans le lingot monocristallin Cz1 étudié. Les incertitudes sur les mesures GDMS et ICP-MS ne sont pas représentées mais sont voisines de $\pm 10\%$.

La cristallisation de ce lingot a en réalité nécessité plusieurs tentatives en raison d'erreurs dans la mesure de la résistivité des dopeurs utilisés (les facteurs de correction liés à l'épaisseur

n'avaient pas été suffisamment pris en compte). Les lingots non conformes, intégralement de type n, ont néanmoins servi et servent encore à des nombreuses études menées au laboratoire. L'un d'eux a notamment permis de mettre en évidence que le silicium de type n compensé bore-phosphore pouvait également être sensible aux effets de LID causés par les complexes bore-oxygène. Cette étude a également permis d'écarter la piste des paires BP pour expliquer les cinétiques réduites de LID dans le type n compensé dopé au bore [SCHUTZ-KUCHLY10].

IV.1.2. Plaquettes

Outre les lingots décrits ci-dessus, nous avons également travaillé sur des plaquettes issues d'autres lingots. Les principales caractéristiques des plaquettes étudiées sont regroupées dans le Tableau 7. Le nombre de plaquettes étudiées est renseigné entre parenthèses. Les plaquettes « mini-cellules » sont issues d'un matériau PhotoSil tandis que les plaquettes 01, 02, et 03 ont été achetées dans le commerce.

	[B] (cm⁻³)	Impureté dopante utilisée pour la compensation		Matériau	
		Nature	Concentration	Qualité cristalline	Pureté du matériau
Plaquettes « mini-cellules » (3)	$3,5 \times 10^{17}$	Phosphore	Varie dans la gamme $[2,4 ; 3,4] \times 10^{17}$ à la surface de la plaquette	mc-Si	SoG _M -Si
Plaquette 01 (1)	$7,2 \times 10^{14}$	Donneurs thermiques	Ajustée de 0 à $\sim 10^{16}$ cm ⁻³	c-Si	EG-Si
Plaquette 02 (1)	$2,2 \times 10^{15}$				
Plaquette 03 (1)	$1,5 \times 10^{16}$				

Tableau 7 : Principales caractéristiques des plaquettes étudiées

IV.1.2.1. Plaquettes « mini-cellules »

Les plaquettes « mini-cellules » sont issues d'une portion de type p proche de la transition de type de conductivité d'un lingot Photosil. Trois plaquettes voisines dans le lingot ont été prélevées. Elles ont été respectivement utilisées pour des mesures chimiques, des mesures électriques et pour la fabrication de cellules photovoltaïques.

Leur intérêt provient de la très forte hétérogénéité spatiale de leurs propriétés électriques. Cette hétérogénéité apparaît pendant l'étape de cristallisation, durant laquelle la courbure de l'interface solide-liquide et/ou le mélange imparfait du bain fondu, conduisent à une ségrégation latérale des impuretés. A l'échelle de la plaquette, il en résulte une concentration de bore presque constante ($k_B=0,8$) tandis que la teneur en phosphore varie de manière importante ($k_B=0,35$). De

telles plaquettes sont donc idéales pour étudier les effets de la compensation à une teneur en bore donnée.

La variation de ρ à la surface d'une plaquette « mini-cellules » est montrée sur la Figure 69 (elles sont très similaires pour les 2 autres plaquettes voisines). Les fortes variations de ρ , d'un facteur 20 environ, traduisent l'hétérogénéité importante du degré de compensation. Des analyses GDMS ont été effectuées en certains points sur ces plaquettes, indiquant que la teneur en bore est approximativement constante (autour de $3,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) et que la teneur en phosphore varie de $2,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (coin en haut à droite) à environ $3,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (en bas à gauche). La variation spatiale de K est de 7 à 70.

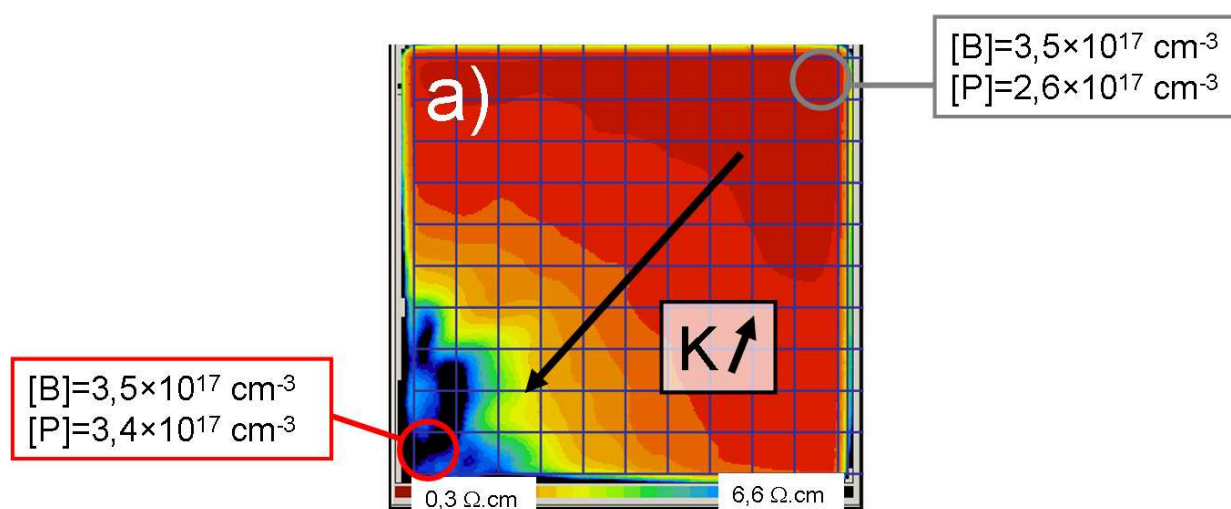


Figure 69 : Cartographie de résistivité d'une plaquette « mini-cellules » (taille 125×125 mm²).

IV.1.2.2. Plaquettes dopées au bore, compensation par les donneurs thermiques

Certaines plaquettes Cz-Si dopées au bore ont été volontairement compensées par activation des donneurs thermiques à base d'oxygène (DT). La méthode employée est détaillée ici.

Les DT sont de petits agglomérats d'oxygène qui se comportent en donneurs d'électrons dans le silicium. Ainsi, lorsqu'ils sont générés dans le silicium de type p, ils entraînent une compensation du matériau. Ces DT ont été amplement étudiés depuis leur découverte en 1955 [FULLER55]. Ils se forment lors de recuits entre 300 et 500°C, jusqu'à des teneurs de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} [FULLER55]. La température de 450°C est souvent utilisée, puisqu'elle constitue un bon

compromis entre cinétique et amplitude de formation. Dans toute l'étude qui suit, les DT sont doubles donneurs (chaque DT fournit deux électrons libres). Nous verrons au chapitre VI que dans le silicium de type n modérément et fortement dopé, certains donneurs peuvent être simples donneurs, voire même neutres.

La Figure 70 est un exemple de compensation progressive d'un échantillon Cz-Si de type p par activation des DT. L'échantillon utilisé comportait $[B]=7,2\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, soit initialement $\rho\sim 20 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$. Les valeurs expérimentales de $[DT]$ sont obtenues à l'aide de mesures par effet Hall de la densité de porteurs de charge majoritaires p_0 (type p) ou n_0 (type n), via l'expression suivante :

$$p_0 \text{ ou } n_0 = \frac{|[B] - 2 \times [DT]|}{r_H} \quad \text{IV-1}$$

Le facteur 2 provient du caractère double donneur des DT. r_H est pris égal à 0,74, en accord avec les résultats de la littérature [SZMULOWICZ86] [ROUGIEUX10].

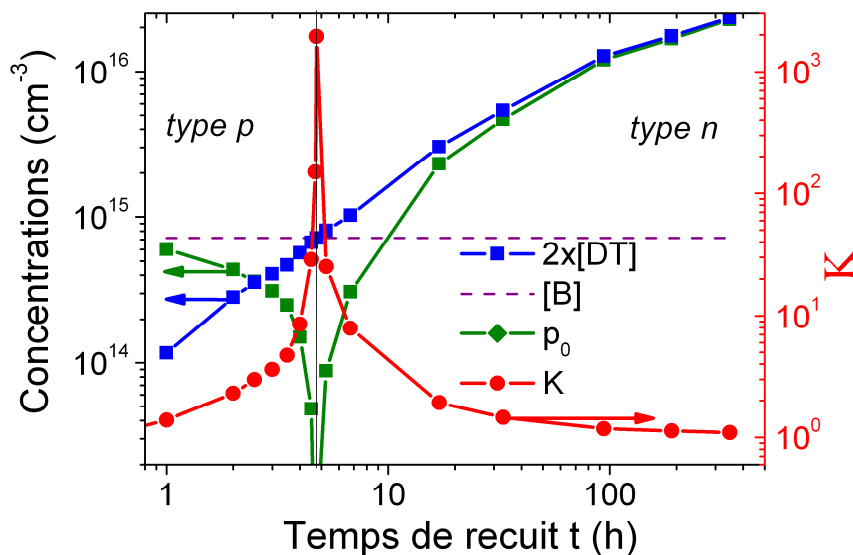


Figure 70 : Ajustement précis du degré de compensation K par activation des donneurs thermiques (DT).

Cette figure montre que K peut être varié sur une très large gamme, allant ici de 1 à environ 2000 ($p_0 < 10^{12} \text{ cm}^{-3}$!). L'activation prolongée de ces DT conduisant à une inversion du type de conductivité, il est également possible d'obtenir du silicium compensé de type n, et ainsi d'étudier l'influence de K sur les propriétés électriques de ce silicium¹.

¹ Le dépôt de SiN:H utilisé dans le procédé de fabrication de la cellule est généralement conduit autour de 450 °C pendant 15 minutes. Dans les plaquettes de Cz-Si de type p particulièrement résistives, ce temps peut être suffisant pour inverser le type de conductivité de la plaquette à l'issue de cette étape !

IV.2. Effet de la compensation sur la mobilité des porteurs de charge majoritaires

Nous avons déjà eu l'occasion de rappeler l'importance de la connaissance de la mobilité des porteurs majoritaires (μ_{maj}) dans le silicium compensé. Elle est nécessaire pour la simulation des dispositifs photovoltaïques sur substrats en silicium compensé, pour l'utilisation de technique de caractérisation comme l'IC-QssPC, ou encore pour la conversion de ρ en p_0 . D'un point de vue plus fondamental, la connaissance de μ_{maj} permet d'estimer l'effet de la compensation sur les propriétés de transport électrique.

L'influence du degré de compensation (K) sur μ_{maj} est généralement étudié à l'échelle d'un lingot, le long duquel nous avons vu que K peut varier de manière conséquente. Ainsi, si des mesures de μ_{maj} sont conduites sur des plaquettes issues de diverses hauteurs du lingot, μ_{maj} peut être étudiée en fonction de K . Cette méthode a été utilisée pour la première fois par J. Libal et al. en 2008 [LIBAL08]. Les auteurs ont mesuré μ_{maj} par effet Hall (μ_{Hall}) le long d'un lingot Cz-Si compensé bore-phosphore, cristallisé à partir d'une charge 10% SoG_M-Si/90% EG-Si. Ils ont ensuite comparé les résultats avec des simulations numériques prenant en compte les principaux mécanismes de diffusion (phonons, impuretés ionisées). Les résultats expérimentaux montrent une réduction inattendue de μ_{maj} , bien plus importante que la légère réduction prédite théoriquement.

Néanmoins cette réduction ne pouvait pas être attribuée sans ambiguïté à un effet de la compensation. En effet, la chute de μ_{maj} est observée dans la dernière partie solidifiée, qui contient de fortes teneurs en impuretés non dopantes. Ces impuretés étant susceptibles de réduire μ_{maj} , la méthode employée est incertaine et les résultats expérimentaux obtenus nécessitent d'être vérifiés.

En remplacement de ce protocole expérimental, nous décrivons dans un premier temps une méthode alternative permettant de s'affranchir des incertitudes liées aux impuretés métalliques. Ensuite, les résultats de μ_{maj} sont présentés et discutés. Enfin, nous étudions à l'aide de simulations l'influence des μ sur le rendement de conversion de la cellule, dans le but d'estimer la criticité d'une modification des μ dans le silicium compensé sur l'efficacité des dispositifs fabriqués.

IV.2.1. Protocole expérimental

Le but de la méthode qui suit était d'étudier μ_{Hall} en fonction du degré de compensation (K), en évitant les incertitudes liées à la présence d'impuretés métalliques dont nous venons de parler. Pour cela, nous avons progressivement compensé des échantillons d'EG (Cz)-Si dopé au bore, à l'aide de l'activation contrôlée des Donneurs Thermiques (DT). Cette méthode a été présentée au paragraphe IV.1.2.2.

La compensation pas-à-pas par les DT a été utilisée sur trois séries de cinq échantillons chacune, formées à partir des trois plaquettes Cz-Si de type p décrites au IV.1.2 (plaquettes 01, 02 et 03). Les teneurs en bore étaient respectivement $[B]=7,2\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (plaquette 01), $2,2\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (plaquette 02) et $1,5\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (plaquette 03). Au-delà de $[B]=1,5\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, le matériau ne peut théoriquement plus être amené à la transition de type grâce à l'activation des DT. Aussi, nous n'avons pas inclus d'échantillons avec $[B] > 1,5\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

A l'issue de chaque recuit à 450°C, des contacts ohmiques ont été formés à l'aide d'InGa (voir chapitre II) puis p_{Hall} , ρ et μ_{Hall} ont été mesurés par effet Hall. Sur le silicium de type n, l'utilisation d'InGa pour la réalisation des contacts peut sembler inappropriée (In et Ga sont des accepteurs et pourraient former une jonction pn sous chaque contact). Néanmoins, au vu de la validité des résultats obtenus sur le type n (voir ci-dessous), nous avons conservé cette méthode. Il se peut que l'indium et le gallium soient introduits à des teneurs telles qu'un contact ohmique se forme, à travers lequel les porteurs passeraient par effet tunnel.

Par ailleurs, comme la compensation conduit à une nette hausse de ρ , nous avons vérifié au préalable la validité des mesures de Hall sur des échantillons très résistifs. Pour cette vérification, un échantillon Cz-Si de résistivité $\rho=20 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ a été utilisé. La valeur de μ_{Hall} obtenue était proche de $340 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui est en accord avec les prédictions du modèle d'Arora (avec $r_H=0,74$). Les erreurs de mesure liées à la forte valeur de ρ sont donc écartées.

En parallèle des mesures Hall, des mesures C-V ont été utilisées pour déterminer p_0 . Ces mesures, couplées à des mesures de ρ selon la technique 4 pointes, permettent de déterminer directement μ_{maj} , sans connaître r_H . Les capacités nécessaires à la mesure C-V ont été formées par

dépôt de 200 nm d'Al en face avant. De l'InGa a été utilisé en face arrière pour former un contact ohmique avec le socle.

IV.2.2. Résultats expérimentaux

IV.2.2.1. Silicium EG compensé bore-donneurs thermiques

Les résultats expérimentaux obtenus pour la série d'échantillon de la plaquette 01 sont regroupés sur la Figure 71. Pour simplifier l'affichage, les données obtenues par effet Hall (en triangle bleus) et par C-V (ronds mauves) sont présentées en fonction de $1/K$, soit ici $([B]-2 \times [DT])/([B]+2 \times [DT])$. Le facteur 2 provient du caractère double donneur des DT dans le silicium de type p. Avec cette notation, 0 correspond à la compensation parfaite $[B]=2 \times [DT]$. Les résultats obtenus sur les deux autres séries d'échantillons ($[B]=2,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), pour lesquelles seul le silicium de type p a été étudié, seront présentés plus loin.

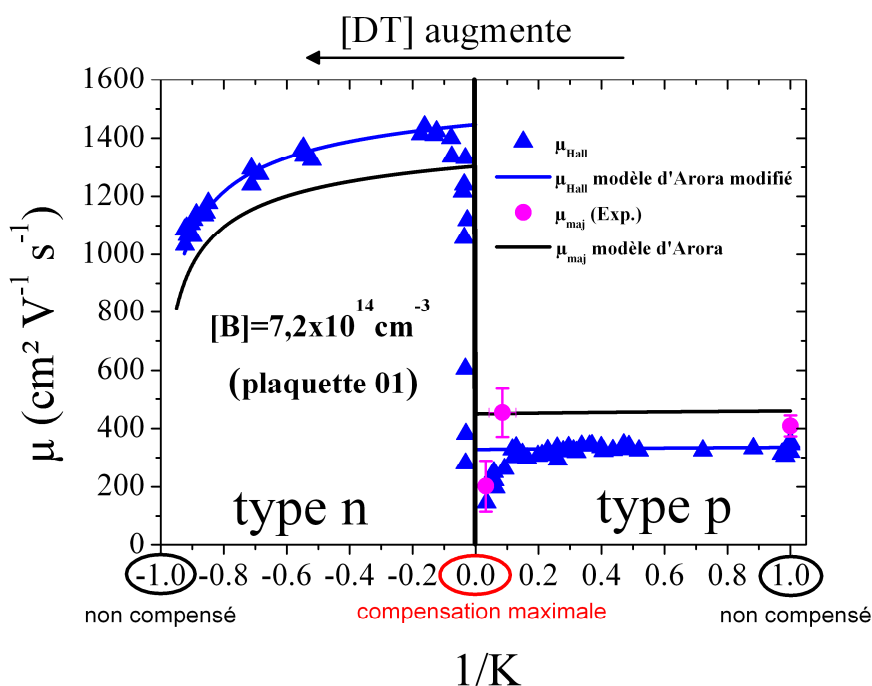


Figure 71 : Variations de μ_{Hall} et de μ_{maj} obtenue par C-V avec $1/K$ pour les échantillons issus de la plaquette 01 ($[B]=7,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)

Les valeurs de μ_{maj} obtenues par l'utilisation combinée de C-V et de ρ sont comparées au modèle d'Arora. Il est important de noter que la teneur totale en dopants à renseigner dans le modèle d'Arora est différente de $[B]+[DT]$ (voir chapitre I). En effet, un double donneur tel qu'un DT, gêne 4 fois plus la mobilité des porteurs de charge qu'un simple donneur tel que le phosphore

[CHATTOPADHYAY81]. Dès lors, il convient de renseigner une teneur totale en dopants effective, égale à $[B]+4 \times [DT]$.

Les valeurs expérimentales de μ_{Hall} sont également confrontées aux valeurs prédites par le modèle d'Arora. Pour permettre une comparaison, il convient de multiplier les valeurs du modèle par r_H (« modèle d'Arora modifié »). La valeur de r_H utilisée est celle qui permet un bon accord entre les valeurs calculées et les mesures, lorsque le dopage n'est pas compensé ($K = \pm 1$). Pour la plaquette 1 dans le type p, la valeur de r_H obtenue pour faire coïncider les valeurs théoriques et expérimentales à $K=1$ est de 0,76. Dans le type n, le point $K=-1$ n'est jamais atteint (à gauche). Dans ce cas, l'ajustement a été fait sur les points expérimentaux avec K les plus proches de -1, conduisant à $r_H=1,1$. Ces valeurs sont en excellent accord avec les valeurs indiquées dans la littérature concernant le silicium non compensé.

Alors que le modèle d'Arora décrit de manière remarquable les données expérimentales à faibles $|K|$, il est mis très nettement en défaut lorsque $|K|$ augmente, aussi bien dans le type p que dans le type n. Des valeurs de μ_{Hall} aussi faibles que $280 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ dans le silicium de type n, et $145 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ dans le silicium de type p sont observées, bien au dessous des valeurs prédites par le modèle d'Arora. A noter que la comparaison avec le modèle de Klaassen conduit aux mêmes conclusions, les deux modèles incluant des effets comparables de la compensation (voir chapitre I).

Il apparaît qu'un effet spécifique de la compensation sur μ_{maj} , non inclus dans les modèles standards, doit être pris en compte. Cela est d'autant plus marqué pour le silicium de type n, où la diminution de la teneur en impuretés dopantes (de gauche à droite) conduit à une diminution de μ_{maj} !

Une telle chute de μ_{Hall} lorsque K augmente pourrait être attribuée à une chute physique de μ_{maj} ou à une forte réduction de r_H . Bien que peu de points expérimentaux soient disponibles, les résultats obtenus grâce aux mesures combinées de C-V et de ρ montrent également une chute de μ_{maj} à forts K . En conséquence, notre conviction est que la chute de μ_{Hall} observée peut être attribuée à une chute de μ_{maj} , et non de r_H . Toutefois, il convient de garder à l'esprit que l'oxygène et donc les DT, sont répartis de manière non homogène à la surface de la plaquette [NEWMAN00]. De fait, p_0 mesurée par C-V est susceptible de varier à la surface de la plaquette, entraînant des incertitudes sur les mesures de μ_{maj} (ρ est supposée spatialement homogène).

En comparant les mesures C-V et par effet Hall dans le silicium de type p, il est possible de déterminer r_H , à l'aide de $r_H = \mu_{maj} / \mu_{Hall}$, μ_{maj} correspondant aux valeurs obtenues par C-V. Les

valeurs obtenues sont de $0,85 \pm 0,1$ ($K=1$) et $0,73 \pm 0,3$ ($K=31,25$). Bien que les incertitudes associées soient élevées, ces résultats suggèrent que la compensation des dopants n'a pas d'effet de premier ordre sur r_H , en accord avec une récente étude de F. Rougieux [ROUGIEUX10]. Néanmoins, un léger effet de la compensation sur r_H ne peut pas être écarté, d'autant plus que les dopages associés à cette étude demeurent assez faibles.

Les résultats obtenus sur les deux autres séries d'échantillons sont présentées sur la Figure 72. L'ajustement des données de Hall avec le modèle modifié d'Arora à $K=1$ a conduit à $r_H=0,74$ et $0,72$ pour les plaquettes 2 et 3, en accord avec les valeurs calculées par F. Szmulowicz.

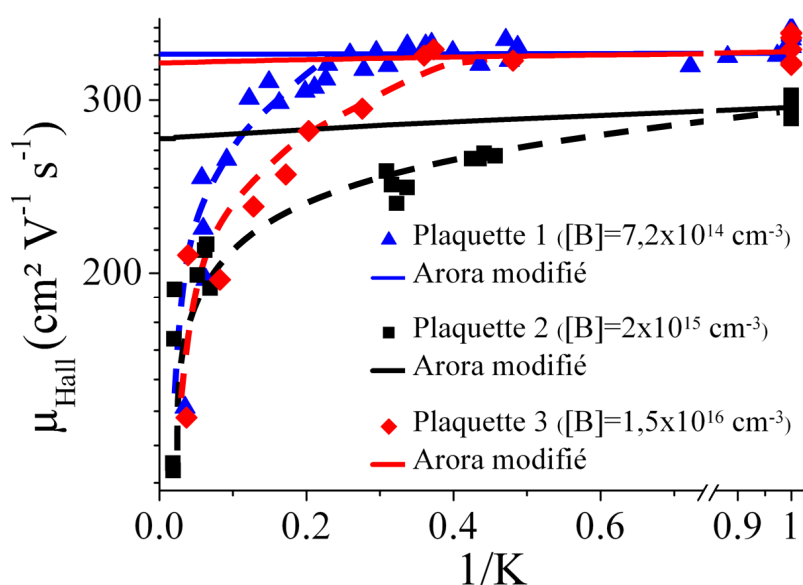


Figure 72 : Variations de μ_{Hall} avec $1/K$ pour les trois plaquettes étudiées. Pour comparaison, les données de la Figure 71 issues de la partie type p sont également représentées.

La chute de μ_{Hall} avec l'augmentation de K (vers la gauche) est observée quel que soit le dopage initial en bore. Il est intéressant de constater que la valeur de K marquant le début de la chute par rapport aux prédictions théoriques dépend fortement de K . Plus précisément, plus $[B]$ est élevée, plus la déviation par rapport au modèle d'Arora survient à faible K (la déviation survient à K égal à 5, 3 et environ 2 respectivement pour les plaquettes 01, 02 et 03). Cela suggère que dans le SoG_M-Si, où les teneurs en bore sont plus élevées, les modèles actuels de μ_{maj} pourraient être inadaptes.

IV.2.2.2. Silicium $\text{SoG}_M\text{-Si}$ compensé bore-phosphore

Il est important de vérifier si la chute inattendue de μ_{maj} mise en évidence, est observable ou non dans les échantillons $\text{SoG}_M\text{-Si}$, afin de s'assurer que l'effet n'est pas spécifique à la compensation par les DT. Dans ce but, le lingot multi3 a été utilisé. Ce lingot possède une inversion de type de conductivité à 45% de sa hauteur et présente ainsi une large gamme de K. A 45% du lingot, les impuretés métalliques restent en très faible concentration par rapport au dopage et il est légitime de supposer qu'elles ne modifient pas μ_{maj} .

Des mesures par effet Hall ont été effectuées sur la hauteur du lingot. Les résultats de μ_{Hall} obtenus sont présentés sur la Figure 73. Les prédictions du modèle d'Arora en tenant compte du facteur r_H sont aussi tracées (« Arora modifié »). r_H est pris égal à 0,75 dans le type p et 1,1 dans le type n, en accord avec les résultats obtenus à l'issue de l'étude sur la compensation par les DT. La dynamique de μ_{Hall} observée est en tout point similaire à celle observée sur les échantillons compensés par les DT. En particulier, la remontée de μ_{Hall} dans le silicium de type n révèle bien un effet particulier de la compensation, par rapport à la réduction prédite par l'expression d'Arora.

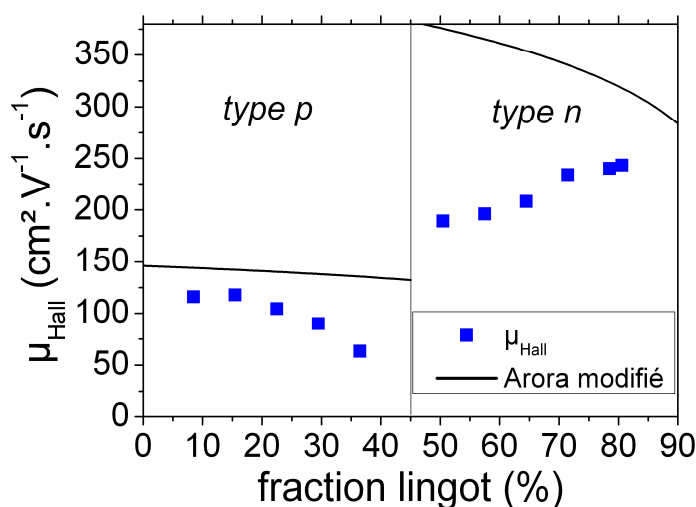


Figure 73 : Variations de μ_{Hall} le long du lingot multi3.

Cette chute inexpiquée de μ_{maj} dans le silicium compensé bore-phosphore a été confirmé à l'aide de techniques expérimentales indépendantes de l'effet Hall, telles que l'ECV (C-V électrochimique) [SCHINDLER10] [LIM11] ou encore des mesures chimiques (SIMS) [FORSTER10], toutes ces techniques étant couplées à des mesures de ρ . Il semble toutefois que K et le dopage total doivent excéder des valeurs seuil pour que ce comportement soit observé. En effet, lorsque [B] reste faible ($< 5\text{-}7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et que K n'excède pas 4, les modèles standard

semblent décrire μ_{maj} de manière satisfaisante [ROUGIEUX10] [GEILKER10]. Nos résultats montrent donc un effet plus marqué de la compensation.

IV.2.3. Origine des chutes de mobilités dans le silicium compensé

Récemment, et comme nous le montrerons au chapitre V, des chutes similaires de la mobilité des porteurs minoritaires ont été observées à fort degré de compensation [LIM11] [ROUGIEUX10]. Ici, nous proposons plusieurs mécanismes pour expliquer les fortes réductions des mobilités observées, lesquels sont susceptibles d'opérer en parallèle.

IV.2.3.1. Modification de l'effet Hall dans le silicium fortement compensé

Il a été suggéré dans la littérature que l'effet Hall pouvait être inadapté à la mesure de p_0 dans les échantillons présentant des fortes hétérogénéités de dopage [SHIK95], comme c'est le cas dans notre étude (voir Figure 77). L'effet Hall fournirait des valeurs de p_0 surestimées, conduisant à des valeurs de μ_{Hall} sous-estimant largement la vraie mobilité des porteurs majoritaires. L'origine de ce biais viendrait du fait que la force de Lorentz et la force électrique due au champ de Hall ne se compenseraient plus en régime permanent.

Néanmoins, il est peu probable que cette hypothèse puisse expliquer nos données expérimentales. En effet, même si les échantillons utilisés dans ce travail pouvaient être affectés de fortes inhomogénéités de dopage (voir Figure 77), nous n'avons conservé que les mesures pour lesquelles le ratio V/H donné par l'effet Hall (voir chapitre II) était satisfaisant ($> 0,7$). Une preuve supplémentaire tient du fait que les fortes réductions de μ avec K ont été observées par d'autres chercheurs à l'aide de techniques expérimentales indépendantes de l'effet Hall (voir IV.2.2.2).

Les chutes de μ ont une origine physique. En conclusion, soit il existe un mécanisme de diffusion additionnel lié à la compensation, soit un mécanisme existant dans le silicium non compensé se trouve exacerbé dans le silicium compensé. Les différents mécanismes candidats sont discutés ci-dessous.

IV.2.3.2. Désécrantage des impuretés dopantes

Dans le silicium non compensé, le nuage de porteurs de charge majoritaires est suffisamment dense pour atténuer l'influence électrostatique d'un dopant ionisé sur son entourage (on parle d'écrantage par les porteurs de charge). En revanche, lorsque l'on compense le dopage, p_0 devient plus faible que la densité d'impuretés dopantes majoritaires, qui sont alors moins efficacement écrantées. En parallèle, les impuretés dopantes minoritaires introduites ne sont pas écrantées par les porteurs, puisque la densité de porteurs minoritaires, seuls susceptibles d'assurer un écrantage, reste très faible (très inférieure à la concentration intrinsèque). Dans le silicium fortement compensé, ce sont probablement les impuretés dopantes majoritaires qui assure l'écrantage des impuretés dopantes minoritaires, et vice-versa. Dans ces conditions, les écrantages réalisés sont probablement bien moins efficaces que dans le silicium non compensé, où ce sont des charges mobiles en forte concentration qui opèrent. Par conséquent, l'influence électrostatique des impuretés dopantes sur les porteurs de charge est susceptible d'être accrue dans le silicium compensé, conduisant à une possible réduction des μ .

Récemment, B. Lim a fait appel à ce mécanisme pour décrire qualitativement les réductions de μ_{maj} observées dans le silicium compensé [LIM11]. Nous discutons ici la possibilité que ce mécanisme explique nos observations.

Le potentiel écranté V induit par une impureté dopante simplement ionisée à une distance r s'exprime par [KWON06]:

$$V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_{\text{Si}}\epsilon_0 r} \times \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad \text{IV-2}$$

Cette expression n'est valable que lorsque $V \ll kT/q$. Elle diffère du potentiel créé dans le vide par le terme en exponentielle, qui traduit l'écrantage. λ_D est la longueur de Debye. A faible niveau d'injection (cas des mesures de μ), λ_D est liée à p_0 par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{Si}}\epsilon_0 kT}{q^2 p_0}} \quad \text{IV-3}$$

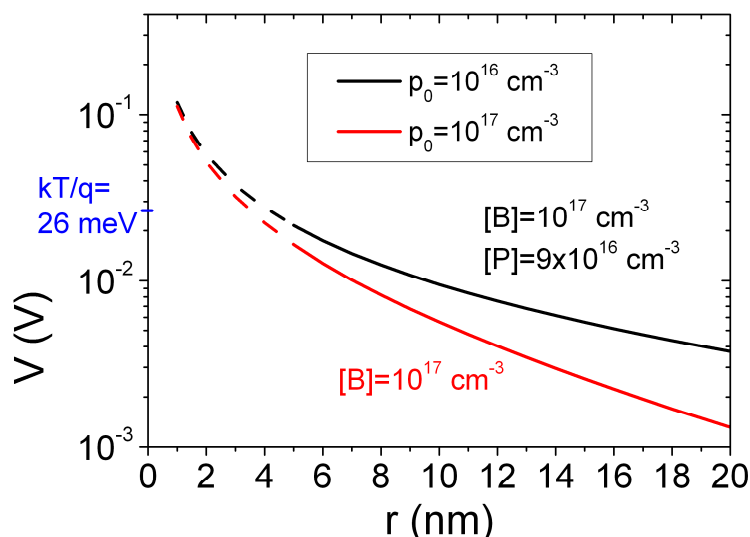


Figure 74 : Variations du potentiel V créé par un atome de bore ionisé avec la distance r à cet atome. Deux siliciums avec $[B]=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ sont traités, dont l'un est compensé par $[P]=9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. $T=300 \text{ K}$.

L'effet de la compensation des dopants sur le profil de V est illustré sur la Figure 74. En rouge est montré le cas d'un silicium non compensé avec $[B]=p_0=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (l'ionisation incomplète, très faible à ce niveau de dopage, est négligée). En noir est représenté le cas du même silicium, cette fois compensé avec $[P]=9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

La compensation des dopants conduit à une augmentation importante de V à un r donné, d'autant plus que r est grand. Par exemple, à $r=20 \text{ nm}$, le potentiel créé par une impureté dopante est 3 fois plus important dans le silicium compensé que dans le silicium non compensé. Cette augmentation de V avec K est susceptible de conduire à une diffusion accrue des porteurs de charge dans le silicium compensé.

Expérimentalement, la diffusion accrue par les impuretés dopantes dans le silicium compensé peut être décelée à basse température, où l'influence des phonons est négligeable. Dans cette optique, nous avons découpé une plaquette « mini-cellules » en 100 échantillons de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Des mesures par effet Hall en température ont ensuite été effectuées sur les échantillons de la diagonale, dont la résistivité varie de $0,3 \Omega \cdot \text{cm}$ ($K \sim 7$) à $6,6 \Omega \cdot \text{cm}$ ($K \sim 70$). Le schéma adopté pour la découpe et la numérotation est montré sur la Figure 75 a). Les variations de μ_{Hall} en température pour ces échantillons sont regroupées sur la Figure 75 b). L'échantillon p6 a été cassé, tandis que l'échantillon p10 (le plus compensé) présentait quelques portions de type n et a donc conduit à des résultats inexploitable.

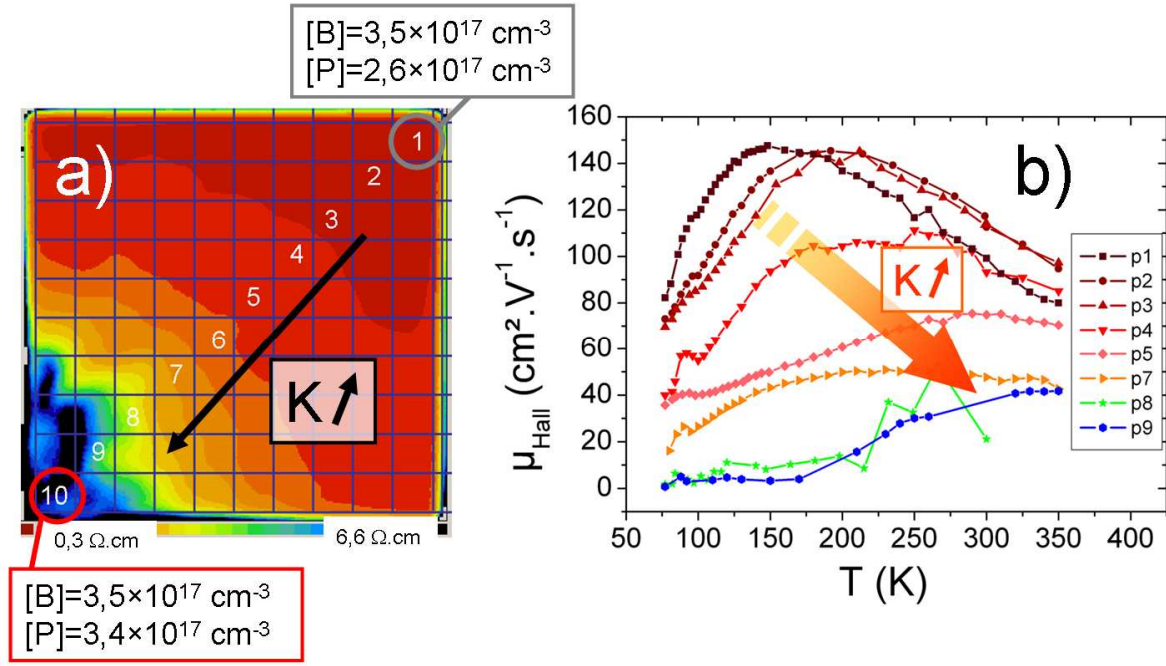


Figure 75 : a) Découpe des échantillons sur la diagonale et numérotation b) Variations de μ_{Hall} en température pour les différents échantillons (type p).

Les mesures de la Figure 75 montrent clairement deux régimes dans la variation de μ_{Hall} . A basse température, un mécanisme de diffusion virulent, lié aux impuretés dopantes et/ou à la compensation du dopage, limite μ_{Hall} . Lorsque la température augmente, la diffusion par les phonons augmente en intensité. Au-delà de 300 K, μ_{Hall} est limitée par les phonons principalement, et les courbes semblent tendre vers une même asymptote (au moins pour les p1→p5). Le basculement entre les deux mécanismes est repérable sur chaque courbe par un pic de μ_{Hall} .

Dans nos échantillons, μ_{maj} est limitée par les phonons ($\mu_{\text{ph,h}}$), par les impuretés ionisées incluant les effets de désécrantage (μ_{ii}) et par un mécanisme éventuel de diffusion des porteurs lié à la compensation (μ_{comp}).

Alors, en supposant la règle de Matthiessen valide, on peut écrire μ_{maj} de la manière suivante:

$$\mu_{\text{maj}} = \left(\frac{1}{\mu_{\text{ph,h}}} + \frac{1}{\mu_{\text{ii}}} + \frac{1}{\mu_{\text{comp.}}} \right)^{-1} \quad \text{IV-4}$$

Ou encore, en regroupant le mécanisme de diffusion par les impuretés ionisées et le mécanisme éventuel lié à la compensation sous le terme $\mu_{\text{ii+comp.}}$,

$$\mu_{\text{maj}} = \left(\frac{1}{\mu_{\text{ph,h}}} + \frac{1}{\mu_{\text{ii+comp.}}} \right)^{-1} \quad \text{IV-5}$$

Afin de tenter de préciser la nature du mécanisme responsable des réductions prononcées de μ , il est judicieux d'étudier l'évolution de $\mu_{ii+comp.}$ avec T et de comparer ces variations avec celles de μ_{ii} uniquement, prédites par le modèle de Brooks-Herring présenté au chapitre I (I-37). Dans cette optique, nous avons au préalable transformé les données de μ_{Hall} en μ_{maj} avec $r_H=0,71$. Dans un deuxième temps, nous avons retiré la contribution des phonons ($\mu_{ph,h}$) à la mobilité totale μ_{maj} , à l'aide de la loi de Matthiessen et de l'expression de $\mu_{ph,h}$ donnée au chapitre I (I-35). Cette procédure permet d'obtenir les variations de $\mu_{ii+comp.}$ avec T .

Les variations avec T de $\mu_{ii+comp.}$ sont montrées sur la Figure 76 pour tous les échantillons de la diagonale. La zone grisée correspond aux variations extrêmes de μ_{ii} prédites par l'expression de Brooks-Herring (I-37). Les bornes de cette zone ont été calculées à partir des compositions des échantillons p1 (borne supérieure) et p9 (borne inférieure). A partir des valeurs de $[B]$ et $[P]$ obtenues par GDMS, les valeurs de $[B^-]$, $[P^+]$ et p_0 , nécessaires à l'utilisation de l'expression de Brooks-Herring, ont été calculées en fonction de T à l'aide de l'équation de neutralité et des statistiques de Fermi-Dirac, comme expliqué au chapitre I et détaillé au chapitre VI.

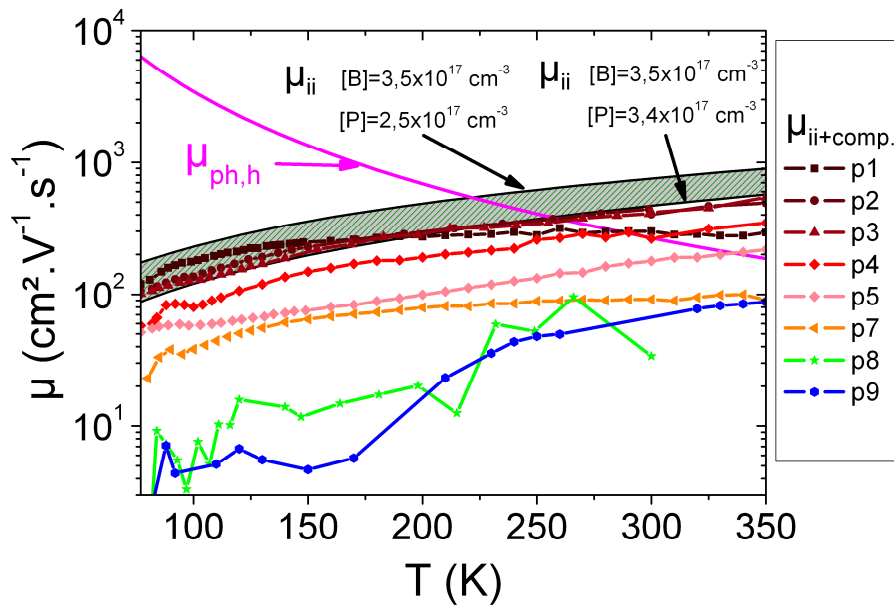


Figure 76 : Variations avec la température (T) de la mobilité limitée par les impuretés ionisées (μ_{ii}) pour les échantillons de la plaquette « mini-cellules » 1 (en traits+symboles). Ces variations sont calculées à partir des valeurs de mobilité expérimentales en soustrayant l'effet des phonons. La zone grisée correspond aux variations extrêmes prédites par l'expression de Brooks-Heering. Les bornes de cette zone correspondent aux échantillons p1 (borne supérieure) et p9 (borne inférieure). La mobilité limitée par les phonons ($\mu_{ph,h}$) est également montrée.

Pour tous les échantillons, $\mu_{ii+comp.}$ expérimentale est significativement inférieure aux prédictions de μ_{ii} . A température ambiante, les prédictions de μ_{ii} surestiment les valeurs expérimentales de $\mu_{ii+comp.}$ d'un facteur 2 pour les échantillons à faibles K, tandis que la

surestimation atteint un facteur 10 pour les échantillons à plus forts K. Le modèle supposé prendre en compte le désécrantage ne permet pas de rendre compte qualitativement des valeurs expérimentales. Ce constat à lui seul ne permet cependant pas de conclure quant au mécanisme responsable des chutes de μ .

Cependant, de manière plus significative, il est intéressant de constater la similitude qu'il existe entre les dynamiques des courbes prédites pour μ_{ii} et les courbes expérimentales de $\mu_{ii+comp}$. Cette similitude laisse penser que c'est effectivement l'interaction avec les impuretés ionisées qui limite μ_{maj} , mais que l'amplitude de ce mécanisme est fortement sous-estimée par le modèle de Brooks-Herring. Il est probable que le désécrantage des impuretés dopantes soit insuffisamment pris en compte dans le modèle de Brooks-Herring, ce qui expliquerait l'échec de ce modèle à prédire les μ dans le silicium compensé. Ceci est en accord avec les explications avancées par B. Lim [LIM11].

Toutefois, ces premiers résultats doivent être considérés avec précaution. Notamment, plusieurs travaux antérieurs ont fait mention de valeurs de μ erronées suite à l'utilisation de la loi de Matthiessen [FISTUL69] [DEBYE59]. De plus, on ne peut pas exclure l'intervention d'un autre mécanisme dont la signature serait similaire à celles des impuretés ionisées sur la courbe $\mu_{maj}=f(T)$. Des études complémentaires, notamment théoriques, sont nécessaires pour préciser l'implication du désécrantage des impuretés ionisées dans les réductions de μ observées dans le silicium compensé.

IV.2.3.3. Diffusion des porteurs par les inhomogénéités du potentiel électrique

A. Shik suggère qu'à forts degrés de compensation, le silicium compensé contiendrait un fort désordre électrostatique, se traduisant par d'importantes variations du potentiel interne, à une échelle comparable à celle du libre parcours moyen des porteurs de charge. Si ces variations de potentiel sont supérieures ou égales au potentiel thermique kT/q , alors les porteurs de charge doivent emprunter des trajectoires tortueuses afin d'éviter les zones à fort potentiel [SHIK95]. Il pourrait alors en résulter une diminution significative des μ .

Dans un silicium à fort K, il est même probable que le désordre soit tel que des zones de type n apparaissent dans un matériau globalement de type p (ou vice-versa). Alors, les zones de charge d'espace entourant ces inclusions pourraient constituer des centres diffusants additionnels et

conduire à des réductions de μ . Ce mécanisme a par exemple été invoqué pour expliquer des réductions de μ dans l'indium-sélénium [SAVITSKII00].

Afin de se faire une idée du désordre électrostatique présent dans le silicium à fort K, nous avons amené une plaquette similaire à la plaquette 1 ($[B]=7,2\times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) à très fort K, par activation des DT. Une cartographie de la longueur de diffusion (L_D) a ensuite été effectuée par LBIC à haute résolution spatiale ($\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$).

Concernant la préparation de l'échantillon, une couche d'aluminium de 200 nm a été déposée par évaporation sous vide en face arrière puis recuite à 500°C pendant quelques minutes afin de former un contact ohmique. En face avant, une couche transparente d'aluminium de 9 nm a été déposée, également par évaporation sous vide, dans le but de constituer une structure de collecte des minoritaires. Cette structure n'est efficace que sur le silicium de type p. Enfin, une goutte de laque d'argent a été déposée sur la couche d'aluminium en face avant afin d'assurer un bon contact électrique avec la pointe de mesure.

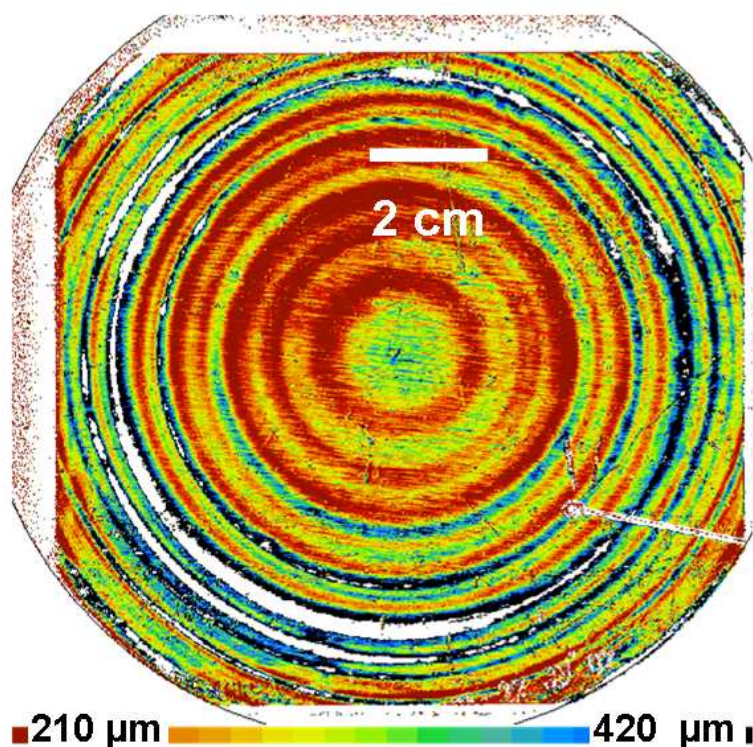


Figure 77 : Cartographie en longueur de diffusion d'une plaquette Cz-Si (diamètre 4'') amenée à un K extrêmement élevé par activation des DT. Les zones blanches sont des zones de type n.

La cartographie présentée sur la Figure 77 révèle clairement la présence d'inhomogénéités à grande échelle des propriétés de transport. Les variations de L_D montrent un motif circulaire, d'une taille caractéristique de l'ordre du millimètre. Ces formes géométriques sont regroupées sous le

terme générique de « swirls » [TAN85]. Ces variations sont probablement liées aux répartitions spatiales non homogènes du bore et des DT (et donc de l'oxygène interstitiel), qui conduisent à de fortes variations du potentiel électrique.

Le matériau peut même devenir de type n à des positions privilégiées. Ces zones sont montrées en blanc et correspondent à des positions où L_D n'a pas pu être déterminée. Puisqu'elles sont entourées de zones de charge d'espace, les régions de type n pourraient introduire un mécanisme de diffusion additionnel des porteurs. Néanmoins, la taille de ces zones excède de plusieurs ordres de grandeur le libre parcours moyen des porteurs (de l'ordre de la dizaine ou centaine de nanomètres), et ne devraient donc avoir qu'un effet minime sur les μ [SHIK95].

Des mesures AFM (Microscopie à Force Atomique) complémentaires ont été effectuées sur cette plaquette par G. Brémond de l'INL dans le but de détecter des inhomogénéités du type de conductivité à l'échelle nanométrique. Malgré des mesures répétées, de telles zones n'ont pas pu être mises en évidence expérimentalement. Ce constat peut s'expliquer soit par l'absence de ces inhomogénéités, soit par le contraste trop faible de la densité de porteurs de charge entre les zones de type p et celles de type n.

Si l'étude expérimentale a montré ses limites, la simulation permet toutefois d'estimer la probabilité d'existence de zones où le potentiel électrostatique est très perturbé, qui sont susceptibles d'altérer les μ .

Dans cette optique, les répartitions spatiales du potentiel interne ont été simulées pour deux silicium, l'un compensé, l'autre non, à l'aide d'un code développé sur Matlab. Le premier silicium, non compensé, est dopé au bore avec $[B]=1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Le second, compensé, présente en plus une teneur en phosphore de $[P]=1,49 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($K=300$). Pour les deux siliciums, la répartition spatiale des impuretés dopantes est générée de manière aléatoire. Le potentiel créé par chaque atome de bore est calculé à l'aide de l'expression d'un potentiel écrantée (cf. équation IV-2). Pour le phosphore, non écranté par les porteurs de charge, l'expression classique $q/(4\pi \times \epsilon_{Si} \times \epsilon_r \times r)$ est utilisée. Les atomes de bore et de phosphore sont répartis sur les trois dimensions de l'espace dans une fenêtre de simulation qui comportant 1000 atomes de bore. Ensuite, la contribution de toutes les impuretés au potentiel électrique est calculée en chaque point de l'espace (maillage $100 \times 100 \times 100$).

La Figure 78 montre les cartographies de potentiel obtenues sur une tranche à mi-hauteur du volume de simulation, dans le cas du silicium non compensé (à gauche) et compensé (à droite).

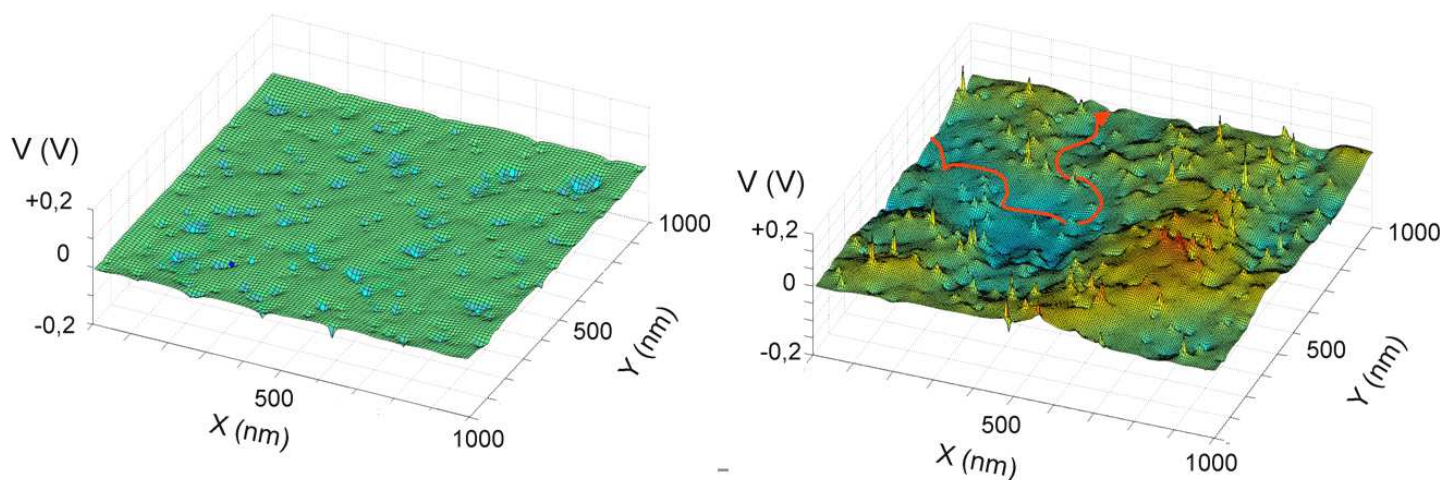


Figure 78 : Variations spatiales du potentiel électrostatique pour un silicium non compensé (à gauche) et compensé ($K=300$, à droite). Le désordre électrostatique dans le silicium compensé est tel que la trajectoire des porteurs de charge est susceptible d'être affectée, réduisant ainsi la μ globale.

Les variations de potentiel restent très faibles devant le potentiel thermique dans le silicium dopé uniquement au bore (à gauche). Au contraire, l'ajout d'atomes de phosphore non écrantés entraîne l'apparition de fluctuations bien plus importantes, dont l'amplitude excède par endroit le potentiel thermique, et dont la taille caractéristique est de l'ordre du libre parcours moyen des porteurs. Ces variations ont donc les caractéristiques adéquates (amplitude, taille caractéristique) pour diffuser les porteurs de charge. Notons également que l'augmentation de la température, qui conduit à un potentiel thermique plus élevé, devrait conduire à une augmentation de la mobilité, ce qui est en accord avec les mesures présentées sur la Figure 76. Néanmoins, des confirmations expérimentales supplémentaires devront être apportées pour valider ou invalider cette hypothèse de travail.

IV.2.4. Influence de la réduction des mobilités sur le rendement de conversion

Nous venons de mettre en évidence des chutes non prédites des μ avec K dans le silicium compensé. Il est important de déterminer dans quelle mesure les performances de la cellule peuvent être affectées par de telles chutes. Au premier chapitre, des simulations préliminaires de l'influence de la compensation des dopants sur le η avaient été conduites. Cependant, ces simulations utilisaient le modèle de μ d'Arora, qui s'avère inapplicable au silicium compensé.

Dans le but d'estimer l'effet des chutes de μ observées sur le η , nous avons calculé la variation du rendement de conversion (η) de la cellule solaire avec les μ dans le substrat. Le logiciel de simulation de dispositifs photovoltaïques PC1D [PC1D97] a été utilisé. Les propriétés physiques de la cellule simulée sont celles d'une cellule photovoltaïque standard (substrat de type p) et sont regroupées dans le Tableau 8.

Paramètre	Valeur
Surface	100 cm ²
Epaisseur	300 μ m
Densité de porteurs libres dans le substrat	5×10^{16} cm ⁻³
Couche antireflet	SiN épaisseur 75 nm, indice optique 2,1
Emetteur	Configuré à partir de mesure SIMS
BSF	Aluminium (pic à 5×10^{18} cm ⁻³)
Durée de vie volumique	10 et 60 μ s (indépendantes du niveau d'injection)
Recombinaison de surface	10^4 cm.s ⁻¹
Mobilités dans l'émetteur	Calculées avec le modèle d'Arora
Mobilités dans le substrat	Variées de 1 à 450 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ pour les trous, de 1 à 1412 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ pour les électrons

Tableau 8 : Paramètres de la cellule photovoltaïque simulée.

Les η ont été calculé pour deux durées volumiques (τ_b) de 10 et 60 μ s, représentatives du SoG_M-Si. Pour chaque valeur de durée de vie, μ_e et μ_h dans le substrat ont été variés indépendamment. Nous n'avons pas imposé les valeurs des μ dans l'émetteur car nous nous intéressons ici à l'influence des propriétés électriques du substrat sur η . Aussi, les valeurs de μ dans l'émetteur sont calculées automatiquement par le logiciel, à l'aide du modèle d'Arora. Ce modèle est valable dans l'émetteur, qui est non compensé. La cellule est ensuite placée sous un éclairage AMG 1.5 à température ambiante. Les variations du η de la cellule solaire simulée sont présentées sur la Figure 79.

Dans le cas idéal où les μ sont maximales ($\mu_e=1412$ cm².V⁻¹.s⁻¹ et $\mu_h=450$ cm².V⁻¹.s⁻¹), le rendement obtenu est de 16,4% pour $\tau_b=10$ μ s et 17,1% pour $\tau_b=60$ μ s. Les graphes de la Figure 79 montrent que la structure de cellule utilisée tolère particulièrement bien des réductions de la mobilité des porteurs majoritaires μ_h . En effet, les pertes de η associées à une réduction de μ_h demeurent négligeables tant que μ_h reste supérieure à environ 10 cm².V⁻¹.s⁻¹. Des valeurs aussi

faibles n'ont jamais été observées expérimentalement. On peut donc en conclure que les réductions de μ_h à forts K ne devraient pas être critiques.

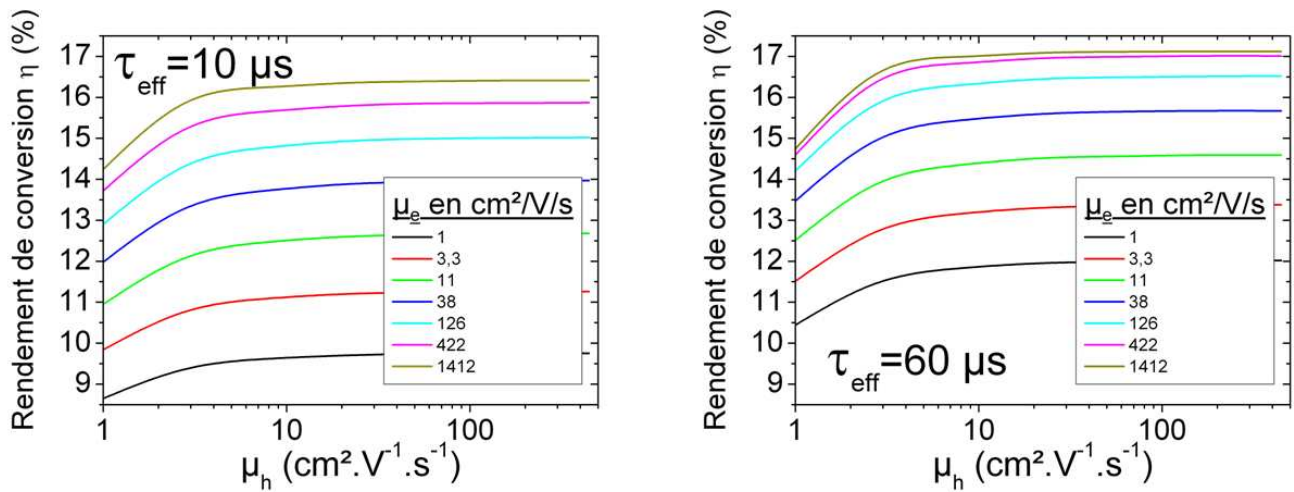


Figure 79 : Variations du rendement de conversion énergétique (η) de la cellule photovoltaïque avec les mobilités des électrons et des trous μ_e et μ_h dans le substrat pour les deux τ_b choisies (simulations PC1D).

Au contraire, la mobilité des minoritaires μ_e gouverne fortement le η . Si l'on tolère une perte maximale de 2% relatifs sur η , alors la Figure 79 indique que μ_e doit demeurer supérieure à $600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\tau_b = 10 \mu\text{s}$ et $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\tau_b = 60 \mu\text{s}$. La valeur minimale tolérable de μ_e est plus élevée à faible τ_b car, dans ce cas, la longueur de diffusion (L_D) devient rapidement inférieure à l'épaisseur de la cellule lorsque μ_e diminue. De fait, la réduction du courant collecté – et donc la réduction de η – est observée pour des μ_e plus élevées.

IV.2.5. Conclusions et perspectives

De fortes réductions des μ , non prédites par les modèles actuels, ont été mises en évidence dans le silicium compensé, quel que soit son type de conductivité. Plusieurs mécanismes susceptibles d'expliquer un tel comportement ont été proposés. Parmi ceux-ci, le désécrantage des impuretés dopantes, insuffisamment pris en compte dans les modèles de mobilité actuels, permettrait de décrire, du moins qualitativement, les comportements observés. On ne peut également pas exclure la participation d'un mécanisme de diffusion des porteurs par les fortes fluctuations de potentiel interne induites par la compensation.

Nous avons montré à l'aide de simulations que l'effet de la compensation des dopants sur les μ ne conduit pas à des pertes photovoltaïques importantes. Néanmoins, la poursuite de l'étude des μ

dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$ - et plus généralement dans le silicium compensé - reste essentielle pour les raisons que nous avons déjà évoquées (simulation, caractérisation, intérêt scientifique ...).

En particulier, l'établissement d'un modèle universel, capable de prendre en compte les effets de la compensation sur μ , serait un atout précieux pour la communauté photovoltaïque. La tâche est cependant rendue difficile par la dépendance complexe des μ vis-à-vis de $[\text{B}]$, $[\text{P}]$ mais aussi K . L'identification avérée du/des mécanisme(s) conduisant aux réductions de μ observées serait un plus indéniable pour l'établissement d'un tel modèle. En attendant, le socle de données expérimentales devra être complété, dans le but de dégager des tendances empiriques de la variation des μ avec les teneurs en dopants et K , en priorité pour les valeurs de ces paramètres rencontrées dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$.

IV.3. Effet de la compensation sur la durée de vie des porteurs de charge

Le but de cette partie est d'étudier l'influence de la compensation des dopants sur la durée de vie des porteurs dans le silicium SoG_M .

IV.3.1. Echantillons étudiés

Pour cette étude, les lingots multi1 et multi2 ont été utilisés. Les variations de la densité de porteurs de charge (p_0) ont été calculées le long des deux lingots à l'aide de l'équation de neutralité et de la statistique de Fermi-Dirac (expression I-25). Les valeurs de $[\text{B}]$ et $[\text{P}]$ utilisées sont celles extraites des ajustements de la loi de Scheil aux résultats des analyses GDMS (voir Figure 66). Les profils de p_0 obtenus sont présentés sur la Figure 80.

L'utilisation de cette expression I-25 requiert également la connaissance des positions des niveaux énergétiques introduits par le bore dans le type p (E_A), et par le phosphore dans le type n (E_D). Dans le silicium non compensé, E_A et E_D diminuent au-delà d'une valeur seuil de dopage, qui est de 10^{17} cm^{-3} pour le bore. Dans les deux lingots étudiés, $[\text{B}]$ se situe au-delà de cette valeur seuil, entre $2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dans le silicium non compensé à ces niveaux de dopage, E_A varie entre $E_v + 37$ et $E_v + 25$ meV environ (voir I.3.3). Néanmoins, ces valeurs étant susceptibles d'être affectées par la compensation, les niveaux introduits par le bore et le phosphore sont pris égaux à leurs valeurs à faible dopage dans le silicium non compensé, à savoir $E_D = E_c - 45$ meV et

$E_A = E_v + 45$ meV. Nous avons estimé l'erreur commise sur l'estimation de la densité $[B^-]$ lorsque E_A est fixée à $E_v + 45$ meV, dans l'éventualité où la dépendance de E_A avec $[B]$ telle que proposée par Altermatt s'appliquait au silicium compensé. Le fait de supposer un E_A fixé à $E_v + 45$ meV ne conduit qu'à une faible sous-estimation de $[B^-]$, d'au plus 8% dans cette étude. Les modifications à apporter à la Figure 80 seraient donc minimales.

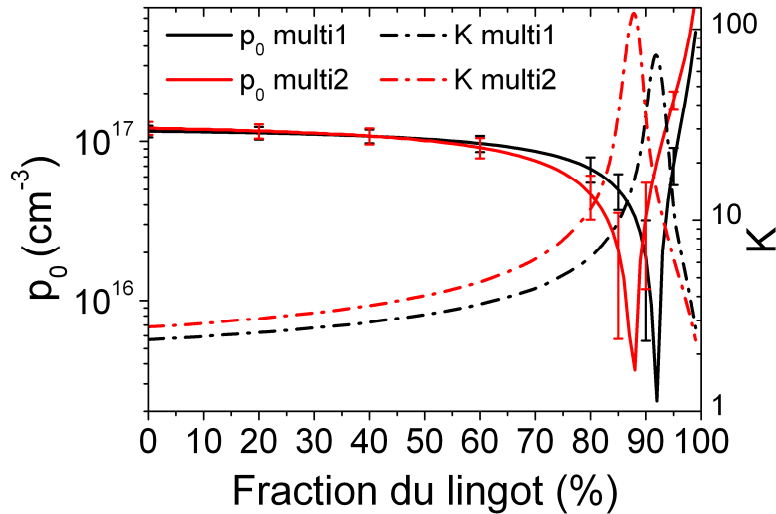


Figure 80 : Variations de la densité de porteurs de charge p_0 et du degré de compensation K (en valeurs absolues) le long des lingots multi1 et multi2. Les barres d'erreurs sont estimées à partir des incertitudes sur les ajustements de Scheil.

Les profils de p_0 calculés pour les deux lingots sont très similaires. Il est donc possible de considérer que deux plaquettes prélevées à une hauteur donnée dans les lingots multi1 et multi2 auront la même p_0 . De fait, un centre recombinant donné aura la même attractivité pour les porteurs de charge dans les deux plaquettes (la position de E_F est identique).

Les profils de K sont également présentés. Ils montrent que K est plus important à une fraction donnée dans le lingot multi2 ($[B] + [P]$ plus élevée). Ces deux lingots sont donc idéaux pour mettre en évidence un éventuel effet de la compensation sur la durée de vie des porteurs de charge.

IV.3.2. Protocole expérimental

Les durées de vie effective (τ_{eff}) ont été mesurées à l'échelle de la plaquette après une diffusion phosphore, identique à celle utilisée pour la formation de l'émetteur. Cette diffusion phosphore développe un effet getter efficace des impuretés diffusant rapidement dans le silicium.

Après cette étape, les propriétés électriques de la plaquette sont généralement comparables à celles de la cellule finie, à l'étape d'hydrogénation près. La zone diffusée est ensuite décapée et les deux surfaces sont passivées via un dépôt PECVD d'une couche de SiN :H.

Les mesures de τ_{eff} ont ensuite été effectuées à l'aide de la technique IC-QSSPC, à un niveau d'injection de $\Delta n = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Les valeurs de μ_{min} et μ_{maj} nécessaires à la mesure ont été calculées à l'aide du modèle de Klaassen, même s'il est probable que les valeurs obtenues surestiment les valeurs réelles. Il n'existe cependant pas d'autres alternatives dans la mesure où aucune paramétrisation de μ_{min} et μ_{maj} à partir de [B], [P] et K n'est disponible.

Pour ces cellules fortement contaminées en bore et en oxygène, il est probable que la τ_{eff} soit affectée par des effets de dégradation sous éclairnement (LID). Ces mécanismes, dont l'amplitude est fonction des teneurs en dopants et en oxygène, n'opèrent pas avec la même virulence d'une cellule à l'autre. Aussi, ils sont susceptibles de masquer les effets de la compensation des dopants sur la τ_{eff} . Pour éviter cela, les τ_{eff} ont été mesurées avant toute exposition à la lumière.

IV.3.3. Exploitation des résultats : propriétés recombinantes des impuretés dopantes

Les points expérimentaux (notés « Exp. ») obtenus dans les portions de type p sont présentés pour les deux lingots sur la Figure 81. A noter que, pour toutes les plaquettes à l'exception de celles situées au voisinage immédiat des transitions de type, τ_{eff} est très faiblement dépendant de Δn . La Figure 81 montre qu'en deçà de 35% de hauteur, les valeurs mesurées sont faibles. Ces valeurs sont attribuées à la diffusion d'impuretés depuis le creuset pendant le refroidissement du lingot (« red-zone »). En dehors de cette zone contaminée, τ_{eff} se situe dans la gamme 20-100 μs , ce qui constitue un résultat très encourageant en faveur de l'utilisation de ces matériaux pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques.

L'augmentation continue de τ_{eff} observée sur les deux lingots pourrait être expliquée dans un premier temps par une diminution des recombinaisons Auger et radiatives, liées à la diminution de p_0 . Cependant, les estimations des durées de vie τ_{Auger} et τ_{rad} (cf. équations I-41 et I-42) sont plus

d'une décade supérieures aux valeurs mesurées sur toute la hauteur des lingots. Les mécanismes de recombinaison Auger et radiatives ne sont donc pas à l'origine des variations de τ_{eff} mesurées.

Il faut donc faire appel aux recombinaisons SRH pour expliquer les profils obtenus. Dans le but de déterminer le niveau énergétique E_t du défaut limitant τ_{eff} , les résultats peuvent être analysés à l'aide de l'expression de SRH simplifiée (I-43), via un logiciel développé au laboratoire par S. Dubois. Pour le lingot multi1, la Figure 81 enseigne que τ_{eff} est multipliée par 1,5 entre 40% et 80% de hauteur (le choix de ces à 40 et 80% résulte de 2 contraintes, rester loin du fond du creuset mais également de la transition p-n). Dans un même intervalle, p_0 est réduite de 10^{17} cm^{-3} à $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Si, dans un premier temps, on considère que le défaut responsable des profils de τ_{eff} mesurés est réparti de manière homogène le long du lingot ($k=1$), la statistique SRH simplifiée indique que E_t se situe à $E_c - 0,12 \text{ eV}$ ou $E_v + 0,10 \text{ eV}$. Si le défaut recombinant possède un $k < 1$, les valeurs possibles de E_t se rapprochent encore davantage des bandes. En pratique, nous avons fixé arbitrairement les sections efficaces de capture σ_n et σ_p , dans la mesure où nous nous concentrons sur le rapport des durées de vie volumiques τ_b calculées à 40% et 80% de hauteur. La même procédure a été appliquée au lingot multi2, et les conclusions relatives à la position du niveau recombinant sont les mêmes.

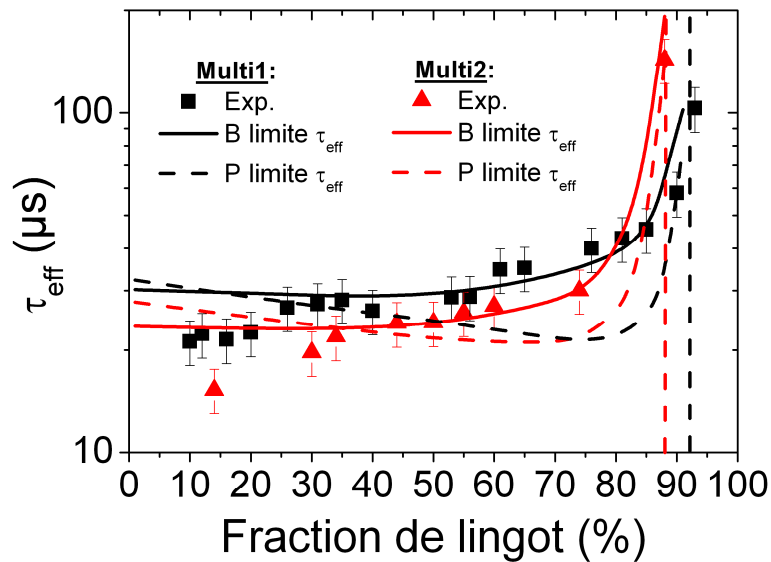


Figure 81 : Variations de τ_{eff} le long des lingots multi1 et multi2. Les hauteurs de transition de type sont représentées en traits pointillés verticaux.

Les profils de τ_{eff} peuvent donc être expliqués par la recombinaison via un défaut introduisant un niveau peu profond, dont le pouvoir recombinant diminue le long du lingot. De la position relative des deux profils de τ_{eff} , on peut également conclure que la densité N_t du défaut est plus importante dans le lingot multi2 que dans le multi1.

A la lumière de ces deux critères, sur E_t et sur N_t , il est possible d'identifier les défauts susceptibles d'expliquer les profils de τ_{eff} . Les impuretés métalliques, qui introduisent très souvent des niveaux profonds dans la bande interdite [MACDONALD04], peuvent être écartées. Cela est d'autant plus légitime que leurs k sont très faibles et que leurs concentrations sont supposées très similaires dans les deux lingots. τ_{eff} est donc limitée par les dopants ou par des complexes associant les dopants.

Les complexes dopant-métallique, tels que les paires FeB et CrB, ne satisfont généralement pas le critère sur E_t . Par ailleurs, la concentration de ces complexes est vraisemblablement la même dans les deux lingots puisque les teneurs en impuretés métalliques sont voisines. La seule possibilité pour qu'un complexe impliquant un dopant puisse limiter τ_{eff} serait que la tierce impureté soit en concentration similaire à celle du dopant. Les candidats potentiels sont les impuretés légères telles que l'oxygène ou le carbone (cas par exemple des complexes B-O_i). En revanche, face à l'absence de littérature supportant une activité recombinante élevée de tels complexes, cette piste est peu probable.

Nous sommes donc conduits à supposer que les profils mesurés ne peuvent être expliqués que par des recombinaisons sur les impuretés dopantes. Ces impuretés introduisent des niveaux superficiels dans la bande interdite (critère sur E_t satisfait) et sont en concentrations supérieures dans multi2 que dans multi1 (critère sur N_t satisfait). Dans ce qui suit, nous supposons qu'un seul dopant limite τ_{eff} . La durée de vie limitée par un dopant peut généralement être estimée à l'aide de la statistique de SRH simplifiée. Avant de procéder, il est néanmoins nécessaire de vérifier que la simplification de la statistique SRH reste valide aux fortes teneurs en dopants rencontrées ici. En effet, D. Macdonald et A. Cuevas ont montré que la statistique simplifiée n'est valable que si la densité N_t est au moins un ordre de grandeur plus faible qu'une valeur N_{crit} , calculée en fonction de p_0 , Δn et du ratio des sections efficaces de capture σ_p/σ_n [MACDONALD03]. Le calcul de N_{crit} dans notre cas montre que l'utilisation de la statistique SRH simplifiée reste fiable tant que les teneurs en défauts (ici en dopants) vérifient $[B] < 5,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $[P] < 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [VEIRMAN11]. Ces conditions étant vérifiées pour toutes les plaquettes de type p des deux lingots étudiés, l'utilisation de la statistique SRH simplifiée est donc justifiée.

Les propriétés recombinantes des impuretés dopantes restent très floues. Cela s'explique principalement par le fait que les preuves de recombinaisons au travers des dopants ont été

principalement cherchées dans le silicium non compensé [HU79]. Dans ce matériau, il est très délicat de décorrélérer la recombinaison Auger de la recombinaison au travers des dopants, toutes deux liées à la teneur en dopants. Comme le suggérait C. Hu dès 1979, l'utilisation de deux matériaux dopés et compensés à des degrés différents, mais possédant des p_0 identiques, constitue un moyen idéal de clarifier les propriétés de recombinaison des impuretés dopantes. Dans les deux matériaux, la probabilité de recombinaison sur un défaut, gouvernée par p_0 , est la même. De fait, des τ_{eff} plus faibles devraient être mesurées dans le lingot plus fortement contaminé. C'est précisément ce que nous observons ici.

Dans le but de quantifier l'effet du bore sur τ_{eff} , la section efficace de capture des électrons du bore neutre ($\sigma_n(\text{B})$) est requise, puisque c'est la capture d'un électron qui limite le processus de recombinaison sur ce défaut. Généralement, la section efficace de capture des trous par le bore ionisé ($\sigma_p(\text{B})$) est prise très grande, en lien avec la forte attraction coulombienne entre les deux entités ($\sigma_n(\text{B})=7,65 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ à 4,2 K [BROWN66]). En ce qui concerne le phosphore, la section efficace de capture des trous du phosphore neutre ($\sigma_p(\text{P})$) est requise (avec un raisonnement similaire à celui tenu pour le bore, la section efficace de capture des électrons peut être prise très grande). Malheureusement, les deux paramètres importants identifiés, $\sigma_p(\text{P})$ et $\sigma_n(\text{B})$ ne sont pas connus avec précision, et les valeurs de la littérature couvrent plusieurs ordres de grandeur. Par exemple, L.J Geerligs a proposé une valeur maximale pour $\sigma_n(\text{B})$ de 10^{-17} cm^2 [GEERLIGS07]. En compilant de nombreuses données de τ_{eff} auxquelles la composante Auger était systématiquement soustraite, S. Dubois a précisé ce paramètre, qui devrait se situer dans la gamme 10^{-18} - 10^{-19} cm^2 [DUBOIS08]. Devant l'absence de valeurs précises pour $\sigma_p(\text{P})$ et $\sigma_n(\text{B})$, nous avons autorisé ces paramètres à varier dans nos simulations autour des valeurs de la littérature.

Les résultats des simulations sont montrés sur la Figure 81 en traits pleins. Les paramètres entrés dans le modèle de SRH sont $\Delta n=3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, p_0 (ionisation incomplète prise en compte) de la Figure 80 et [B] et [P] données par les lois de Scheil (Figure 66). Les valeurs de $\sigma_p(\text{P})$ et $\sigma_n(\text{B})$ sont choisies de telle sorte que les valeurs de durée de vie prédites soient égales aux valeurs mesurées à 50% de la hauteur du lingot. Ces valeurs ont été conservées tout au long des deux lingots. De cette manière, les valeurs obtenues pour $\sigma_n(\text{B})$ et $\sigma_p(\text{P})$ sont respectivement $5,5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ et 10^{-18} cm^2 .

On notera que l'accord obtenu entre les valeurs calculées et les profils de τ_{eff} est bien meilleur lorsque le défaut recombinant est le bore (l'accord pourrait éventuellement être encore

meilleur si une légère participation du phosphore pouvait être prise en compte). Egalement, il apparaît que la valeur déterminée pour $\sigma_n(B)$ se situe au milieu de la gamme suggérée par S. Dubois. Enfin, la recombinaison sur le bore devrait conduire à une très faible dépendance de τ_{eff} avec Δn , ce que nous avons observé sur les mesures IC-QssPC.

En conclusion, il semble que seul le bore puisse expliquer les profils de τ_{eff} mesurés. En ce qui concerne la valeur de $\sigma_n(B)$ et $\sigma_p(P)$, il convient de garder à l'esprit que le socle de données de τ_{eff} a été bâti en utilisant les valeurs de μ prédites par le modèle de Klaassen, qui surestime les μ dans le silicium compensé. Ainsi, il est probable que les valeurs réelles de $\sigma_n(B)$ et $\sigma_p(P)$ soient légèrement plus faibles que celles déterminées ici.

Pour résumer, nos résultats apportent les contributions significatives suivantes :

- 1) Ils suggèrent clairement que le bore est responsable des valeurs de τ_{eff} mesurées sur les plaquettes SoG_M-Si fortement dopées et compensées ayant bénéficié de l'effet getter développé par la diffusion phosphore.
- 2) Ils montrent que le phosphore seul ne peut pas expliquer les profils de τ_{eff} observés. Ils ne peuvent pas cependant exclure une participation minime de cette impureté au taux de recombinaison total.
- 3) Ils indiquent que les matériaux étudiés pourraient contenir davantage d'impuretés métalliques et légères, sans effet négatif sur τ_{eff} !

IV.3.4. Conclusions

Nous avons mis en évidence un effet bénéfique de la compensation des dopants sur les τ_{eff} dans les plaquettes SoG_M-Si ayant subi une diffusion phosphore. Pour ces plaquettes, dont l'état physico-chimique est très proche de celui de la cellule finale, des τ_{eff} de l'ordre de 100 μs ont pu être mesurées aux abords de la zone de transition de type de conductivité des lingots. De telles valeurs montrent que l'utilisation de SoG_M-Si fortement dopé et compensé est adaptée à la fabrication de cellules photovoltaïques dont nous présenterons les performances au chapitre suivant.

Grâce à l'étude de deux lingots SoG_M-Si rigoureusement choisis, la comparaison des valeurs de τ_{eff} à p_0 constantes s'est avérée riche d'enseignements. En particulier, nous avons montré que les profils de τ_{eff} après diffusion phosphore peuvent être expliqués par la présence d'un niveau

recombinant peu profond, écartant ainsi la participation des impuretés métalliques et de la majorité des complexes formés par les dopants. Nos résultats suggèrent que les dopants – en particulier le bore – sont susceptibles de limiter τ_{eff} dans ces matériaux. Nous proposons pour le bore une section efficace de capture des électrons $\sigma_n(\text{B}) = 5,5 \times 10^{19} \text{ cm}^2$.

Dans les matériaux étudiés, nous venons de montrer que les valeurs de τ_{eff} peuvent être fidèlement prédites par l'expression de SRH simplifiée. Au contraire, l'influence de la compensation sur les μ ne peut pour l'instant pas être modélisée. Néanmoins, nous avons mis en évidence au paragraphe IV.2.4 que l'influence des μ sur le rendement de conversion est faible et que par conséquent la connaissance précise des μ n'est pas fondamentale pour la simulation des dispositifs photovoltaïques étudiés. En définitive, les performances photovoltaïques des cellules SoG_M-Si de type p peuvent être fidèlement estimées à partir de simulations, si toutefois le bore limite τ_{eff} .

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la compensation sur les propriétés électriques des plaquettes. Dans le chapitre suivant, les effets à l'échelle de la cellule sont discutés, à la lumière des enseignements apportés jusqu'ici.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [BROWN66] J. M. Brown and A. J. Jordan, J. Appl. Phys. **37**, 337 (1966)
- [BRUZZI06] M. Bruzzi, D. Menichelli, and M. Scaringella, J. Appl. Phys **99**, 093706 (2006)
- [CHATTOPADHYAY81] Chattopadhyay D, Queisser HJ., Rev. Mod. Phys. **53**, 745–68 (1981)
- [DEBYE59] P. P. Debye and E. M. Conwell, Phys. Rev. **93**, 693-706, (1954)
- [DUBOIS08] S. Dubois, N. Enjalbert, and J. P. Garandet, in CrystalClear Workshop on Solar Grade Silicon Feedstocks Specifications, Amsterdam, Netherland, 2008
- [DUBOIS11] S. Dubois, J. Veirman, N. Enjalbert, F. Tanay and G. Raymond, 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes (Boulder, NREL), 2011
- [FISTUL69] V. I. Fistul, Heavily Doped Semiconductors. New York: Plenum, 1969, p. 77.
- [FORSTER10] M. Forster, E. Fourmond, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kraiem, and M. Lemiti, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain (WIP-Renewable Energies, Munich, Germany, 2010)
- [FULLER55] C.S. Fuller, J.A. Ditzenberger, N.B. Hannay, E. Buehler, Acta Met. **3**, 97 (1955)
- [FULLER57] C.S. Fuller, R.A. Logan, J. Appl. Phys. **28**, 1427-1436 (1957)
- [GEERLIGS07] L. J. Geerligs, D. Macdonald, and G. Coletti, in 17th NREL Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes, Vail, Colorado, 5–8 August 2007
- [GEILKER10] J. Geilker, W. Kwapil, I. Reis, and S. Rein, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain (WIP Renewable Energies, Munich, Germany, 2010)
- [KWON06] Y. D. Kwon, Phys. Rev. B **73**, 165210 (2006)
- [LIBAL08] Libal J, Novaglia S, Acciarri M, Binetti S, Petres R, Arumughan J, et al., J Appl Phys **104**, 104507 (2008)
- [LIM11] Bianca Lim, Martin Wolf, Jan Schmidt, Phys. Status Solidi A **8**, 835-838 (2011)
- [LONDOS93] C. A. Londos, M. J. Binns, A. R. Brown, S. A. McQuaid, and R. C. Newman, Appl. Phys. Lett. **62** (13), (1993)
- [MACDONALD03] D. MacDonald and A. Cuevas, Phys. Rev. B **67**, 075203 (2003)
- [MACDONALD04] D. Macdonald and L. J. Geerligs, Appl. Phys. Lett. **85**, 4061 (2004)

- [MIKKELSEN86] J. C. Mikkelsen, Jr., in Oxygen, Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Crystalline Silicon, edited by J. C. Mikkelsen, Jr., S. J. Pearton, J. W. Corbett, and S. J. Pennycook (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1986), p. 19
- [NEWMAN00] R. C. Newman, J. Phys. Condens. Matter **12**, 335-365 (2000)
- [OHTA78] Ohta E, Sakata M., Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 1795–1804 (1978)
- [PC1D97] Donald A. Clugston and Paul A. Basore. Pc1d version 5 : 32-bit solar cell modeling on personal computers. 207–210 (1997).
- [ROUGIEUX10] F. E. Rougieux, D. Macdonald, A. Cuevas, S. Ruffell, J. Schmidt, B. Lim, and A. P. Knights, J. Appl. Phys. **108**, 013706 (2010)
- [SAVITSKII00] Savitskii PI, Kovalyuk ZD, Mintyanskii IV. Space charge region scattering in indium monoselenide. Phys Status Solidi (a) **180**, 523-531 (2000)
- [SCHINDLER10] F. Schindler, J. Geilker, W. Kwapil, J. Giesecke, M.C. Schubert, and W. Warta, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain (WIP-Renewable Energies, Munich, Germany, 2010)
- [SCHUTZ-KUCHLY10] T. Schutz-Kuchly, J. Veirman, S. Dubois and D. R. Heslinga, Appl. Phys. Lett. **96**, 093505 (2010)
- [SHIK95] Shik A. Electronic properties of inhomogeneous semiconductors. New York: Gordon & Breach; 1995.
- [SHKLOVSKII84] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, Electronic properties of doped semiconductors, Edited by M. Cordona, Springer series in solid-state sciences 45 (Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- [SZMULOWICZ86] F. Szmulowicz, Phys. Rev. B **34**, 4031 (1986)
- [TAN85] T.Y. Tan, Appl. Phys. A **37**, 1-17 (1985)
- [VEIRMAN11] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J.-P. Garandet, and M. Lemiti, J. Appl. Phys. **109**, 103711 (2011)
- [WIJARANAKULA91] W. Wijaranakula, Appl. Phys. Lett. **59**, 1608-1610 (1991)

V. INFLUENCE DE LA COMPENSATION DES DOPANTS SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES AU SILICIUM CRISTALLIN

Cette partie traite des résultats expérimentaux obtenus à l'échelle de la cellule photovoltaïque. Les cellules fabriquées sur substrats $\text{SoG}_M\text{-Si}$ sont susceptibles de présenter un claquage à faible tension inverse, du fait des fortes p_0 mais aussi des teneurs élevées en impuretés. La tension de claquage de la cellule est un paramètre crucial, qui conditionne la mise en module photovoltaïque (architecture, performance en condition réelle de fonctionnement). Dans la première partie, nous étudions l'influence de la compensation des dopants sur la tension de claquage et, plus généralement, sur la caractéristique I-V inverse.

Dans la seconde partie, l'influence de la compensation des dopants sur le courant de court-circuit (J_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (η) est étudiée. Lorsque cela est possible, les performances photovoltaïques mesurées sont mises en relation avec les effets de la compensation sur les propriétés électriques des plaquettes discutés au chapitre précédent.

V.1. Influence de la compensation sur le comportement des cellules sous tension inverse

Dans un premier temps, nous détaillerons les raisons qui justifient une telle étude. Puis les résultats expérimentaux obtenus sur des cellules $\text{SoG}_M\text{-Si}$, représentatives d'une large gamme de degrés de compensation, sont présentés et analysés. Nous concluons finalement sur les performances des cellules $\text{SoG}_M\text{-Si}$ en inverse et statuerons sur leur adéquation ou non avec les spécifications imposées par les fabricants de modules PV.

V.1.1. Pertinence de l'étude

La tension de claquage (V_b) ainsi que l'amplitude des courants de fuite d'une cellule PV en polarisation inverse ont une influence critique sur le fonctionnement du module PV. En effet, dans un module, les cellules sont assemblées en série sous forme de branches, elles-mêmes reliées en parallèle, dans le but de délivrer la puissance désirée sous une tension spécifiée. Toutes les branches délivrent un courant égal au courant fourni par la cellule la moins performante de la branche. Lorsqu'une des cellules du module est ombragée, même partiellement (déjection d'oiseau, feuille...), elle peut se trouver polarisée sous une tension inverse et ne se comporte plus comme un générateur mais comme un récepteur de courant [LUQUE03]. Elle limite alors la performance de toute la branche sur laquelle elle se situe.

A une tension inverse donnée correspond une valeur de courant qui est spécifique de la caractéristique I-V de la cellule ombragée. Si ce courant reste raisonnable, il conduit généralement à un échauffement modéré de la cellule. Néanmoins, s'il est suffisamment élevé, la jonction pn constitutive de la cellule peut « claquer », entraînant le passage d'un très fort courant dans la cellule ombragée. L'échauffement de la cellule qui en résulte, souvent localisé à quelques points particulièrement chauds (« hot spots » en anglais) [BAUER09], peut conduire à une dégradation irréversible – voire à un embrasement - du polymère (EVA) utilisé pour encapsuler les cellules. Ce phénomène extrême doit être absolument évité.

Des diodes « by-pass » sont couramment installées afin de supprimer les risques d'échauffement et surtout, de maximiser la puissance de sortie du module en cas d'ombrage. Chaque diode est branchée en anti-parallèle sur un groupe de cellules reliées en série, qu'elle peut court-circuiter si une cellule du groupe est ombragée. L'effet bénéfique d'une diode by-pass montée sur une cellule ombragée est présenté sur la Figure 82.

En règle générale, une diode by-pass est montée pour chaque groupe de 12 à 18 cellules. Si les tensions de claquage (V_b) sont médiocres (typiquement $<12V$), il sera nécessaire de diminuer le nombre de cellules par diode by-pass (et donc d'augmenter le nombre de diodes à utiliser), au détriment du prix du module.

Le but de ce travail est d'évaluer l'influence de la compensation des dopants sur la V_b . Ce faisant, il s'agira de vérifier si les tensions de claquage des cellules SoG_M-Si sont compatibles avec la fabrication de modules d'architecture standard.

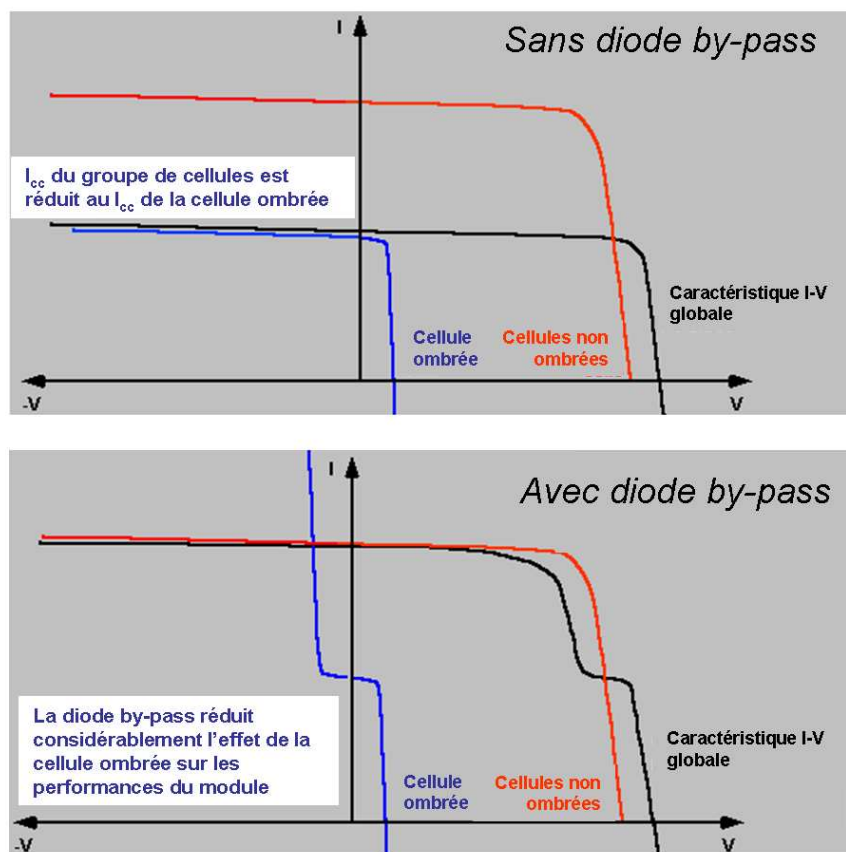


Figure 82 : Effet d'une diode by-pass placée en parallèle d'une cellule ombrée (tiré de [PVCROM]), branchée en série avec 9 autre cellules non ombrées. La perte de puissance est bien moindre dans le module équipé de la diode (en bas).

V.1.2. Préparation des cellules

Deux des trois plaquettes « mini-cellules » ont été utilisées dans le chapitre précédent pour les mesures de μ_{maj} et des teneurs en dopants. La plaquette restante, a subi le procédé standard industriel, jusqu'à l'étape de sérigraphie. Pour la formation des contacts en face avant, un masque spécial de sérigraphie a été mis au point. Il permet le dépôt de 100 grilles pour la fabrication simultanée de 100 mini-cellules photovoltaïques d'aire $1 \times 1 \text{ cm}^2$ sur la surface de la plaquette. A l'issue de la sérigraphie, les cellules ont été séparées par clivage laser sur la face arrière. La Figure 83 montre le motif de découpe utilisé ainsi que des photographies des mini-cellules obtenues. A noter que le profil de découpe est identique à celui utilisé pour l'étude de μ_{maj} au chapitre IV.

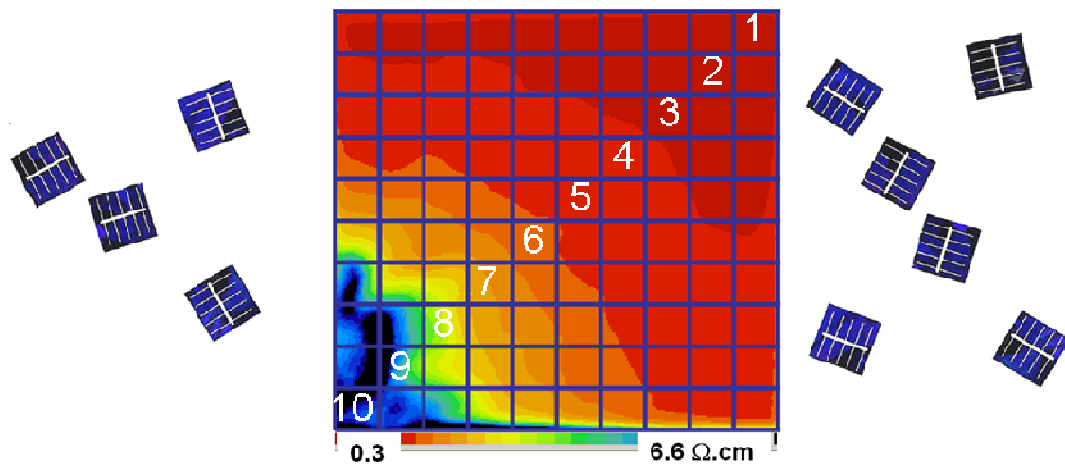


Figure 83 Motif de découpe utilisé pour la fabrication des mini-cellules et aspect final des mini-cellules.

Les 10 cellules de la diagonale ont été choisies pour cette étude. Elles sont numérotées de 1 (pour la moins compensée) à 10 (pour la plus compensée). Sur la plaquette « mini-cellules » immédiatement voisine, des mesures par Effet Hall ont permis de déterminer la concentration en trous p_0 associée à chaque mini-cellule. Le facteur de Hall (r_H) a été pris égal à 0,75, même s'il est probable qu'il soit un peu plus faible à ces niveaux de dopage [VEIRMAN11]. Les résultats de mesure sont présentés sur la Figure 84.

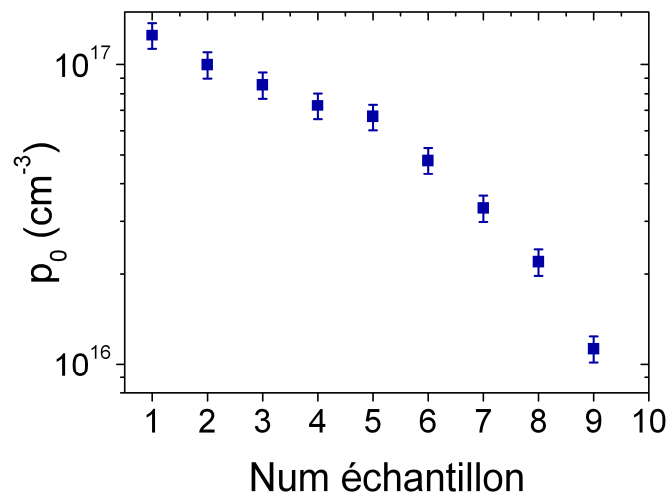


Figure 84 Valeurs de p_0 associées aux mini-cellules étudiées.

Il est intéressant de constater que p_0 présente une variation sur une décade environ, confirmant une très forte hétérogénéité spatiale des propriétés électriques des plaquettes étudiées. A noter également que la valeur de p_0 associée à la plaquette 10 n'a pas pu être mesurée à cause d'une trop forte hétérogénéité des propriétés électriques à sa surface (présence possible de type n).

V.1.3. Comportement en inverse des cellules étudiées

V.1.3.1. Tensions de claquage

Afin de ne pas endommager les mini-cellules, le courant maximal pouvant traverser les dispositifs durant la mesure I-V à l'obscurité a été fixé à 2 A (au-delà, l'expérience montre que le risque de dégradation irréversible de la cellule n'est plus négligeable). Pendant la mesure I-V, la température des cellules est maintenue à 25°C. Les caractéristiques I-V de -20 V à 0 V de toutes les mini-cellules étudiées sont présentées sur la Figure 85.

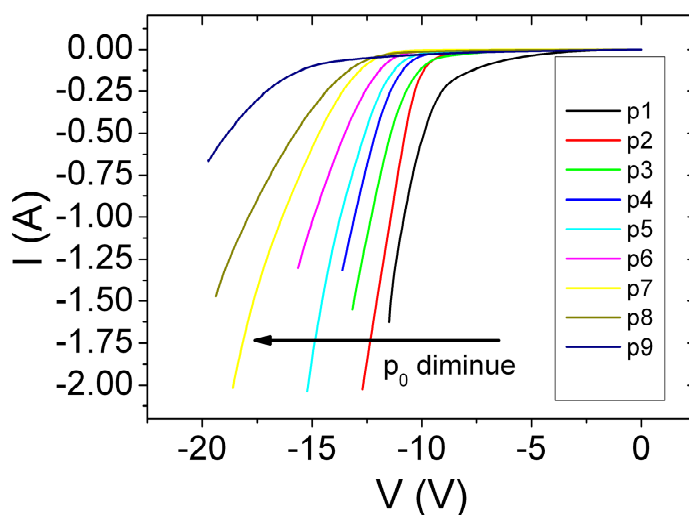


Figure 85 Caractéristiques I-V à l'obscurité en polarisation inverse pour les mini-cellules étudiées (25°C).

La Figure 85 montre une nette corrélation entre p_0 et le comportement en inverse des cellules. Plus p_0 est élevée, plus l'augmentation rapide du courant inverse (« hard breakdown » en anglais), signe d'une amorce du claquage, survient à faible tension.

Les tensions de claquage ont ensuite été extraites de ces données et sont présentées sur la Figure 86. Nous avons vu au chapitre II que plusieurs méthodes d'extraction de V_b existent. Pour cette étude, la tension de claquage (V_b) est prise comme étant la tension correspondant au passage d'un courant de -0,5 A dans la cellule. Une autre méthode consiste à prendre la tension correspondant au point de courbure maximal de la caractéristique I-V, calculé à partir de la double dérivée du courant par rapport à la tension. Cette méthode, bien qu'elle soit selon nous la plus judicieuse, entraîne ici de fortes incertitudes quant à l'extraction de V_b (la double dérivée présente un bruit trop important). Elle n'a donc pas été utilisée.

La Figure 86 met en évidence un effet bénéfique de la compensation des dopants sur V_b , lorsque $[B]$ est quasi constant, et que $[P]$ varie. Ainsi, pour la cellule la plus compensée ($p_0=1,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), une $|V_b|$ très élevée de près de 19 V a été mesurée.

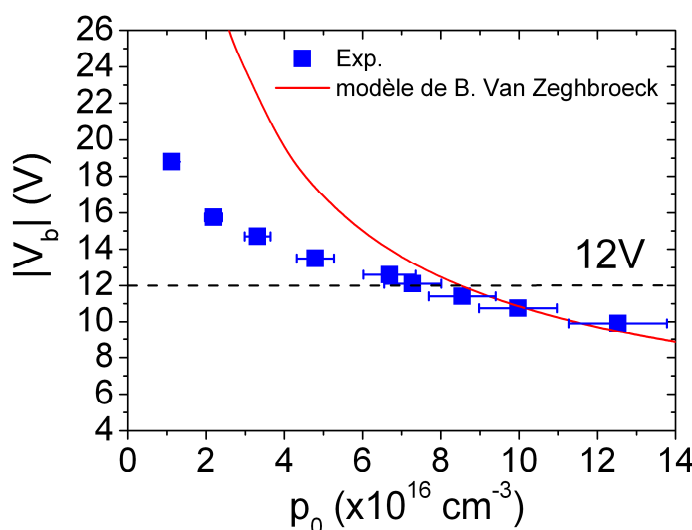


Figure 86 Variations de $|V_b|$ avec p_0 . Les valeurs expérimentales (carrés bleus) sont comparées aux valeurs prédites par le modèle de Van Zeghbroeck (courbe rouge) [VANZEGHBROECK07].

Les valeurs de $|V_b|$ extraites sont comparées aux prédictions de l'expression mathématique proposée par B. Van Zeghbroeck [VANZEGHBROECK07] (cf. chapitre I). Pour les cellules avec $p_0 > 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, les valeurs expérimentales sont en accord avec les prédictions. Extraire les V_b au point de courbure maximal aurait toutefois légèrement réduit les V_b mesurées, altérant faiblement cet accord.

A noter que nous avons également observé ce bon accord à forts p_0 dans le cas de cellules photovoltaïques fabriquées à partir du lingot Cz1 (charge EG-Si volontairement compensée par ajout de bore et phosphore) [DUBOIS11]. Ces cellules ont été fabriquées à l'aide du procédé standard décrit au chapitre II (notamment, la surface est texturée et le profil de l'émetteur est le même que pour les mini-cellules). De plus, les cellules fabriquées présentaient des FF similaires à ceux des mini-cellules. Pour les forts p_0 , les bons accords du modèle de B. Van Zeghbroeck et des $|V_b|$ mesurées à la fois sur les mini-cellules SoG_M-Si et sur des cellules EG-Si indiquent que si les défauts étendus ou les impuretés métalliques jouent un rôle sur le claquage, celui-ci doit être mineur (en tout cas aux teneurs observées dans les mini-cellules).

A plus faibles p_0 , le modèle surestime les valeurs de V_b mesurées, d'autant plus que p_0 est faible. Les raisons de ce désaccord à faible p_0 sont à chercher dans les hypothèses de base du modèle utilisé. Pour rappel, le modèle de Van Zeghbroeck est destiné à prédire V_b dans le cas d'une

jonction n^+p abrupte parfaitement plane avec une concentration homogène de dopants dans l'émetteur et dans le substrat. Cependant, les procédés et les matériaux utilisés pour la fabrication des cellules ne conduisent ni à des profils de dopants homogènes ni à une jonction plane. En particulier, la texturation de surface conduit sur du mc-Si à une rugosité très importante de surface ayant l'aspect de pyramides plus ou moins couchées. Dans le cas d'une texturation acide, conduisant également à une rugosité importante (sous la forme de micro cratères), Bauer et al. [BAUER09] ont montré que le champ électrique nécessaire au claquage de la jonction peut être atteint rapidement dans les creux des cratères par un effet de confinement de champ. On peut supposer que le claquage est favorisé par la texturation, notamment à faibles p_0 . A forte p_0 , le claquage serait principalement dû au fort dopage net de la base. Des études complémentaires sur le rôle de la texturation sur V_b sont à l'étude.

La tension de claquage fait souvent partie des spécifications imposées par les assembleurs de modules aux fabricants de cellules. Généralement, le critère est $|V_b| > 12V$ (en pointillés sur la Figure 86) pour des branches de 18 cellules. Il est intéressant de noter que la majorité des cellules (à l'exception de celles associées aux plus fortes p_0) satisfait à ce critère.

Par ailleurs, les plaquettes « mini-cellules » étant nettement plus dopées que les niveaux de dopage standard atteints dans le cadre du projet Photosil, il est légitime de penser que les cellules PV fabriquées dans un futur proche satisferont le critère $|V_b| > 12V$. Néanmoins, l'architecture des panneaux étant susceptible d'évoluer, de nombreuses pistes doivent être explorées afin d'augmenter $|V_b|$. Plusieurs solutions ont été proposées et sont en cours de tests.

V.1.3.2. Mécanisme responsable du claquage

Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'identification du mécanisme de claquage prépondérant peut se faire en étudiant la variation de V_b avec la température (T). Si le claquage est dû au mécanisme d'avalanche, le coefficient en température (β) est positif, s'il est dû à l'effet Zener, β est négatif. Nous avons souhaité identifier le mécanisme qui entraîne le claquage des cellules SoG_M-Si fabriquées. Cette étude a été conduite sur les mini-cellules 1, 3, 6, 8, et 10. La variation de la caractéristique I-V avec T ($25^\circ C < T < 47.5^\circ C$) est présentée à titre d'exemple pour les mini-cellules 1 et 10 (la cellule 10 était entièrement de type p sur cette plaquette « mini-cellules »).

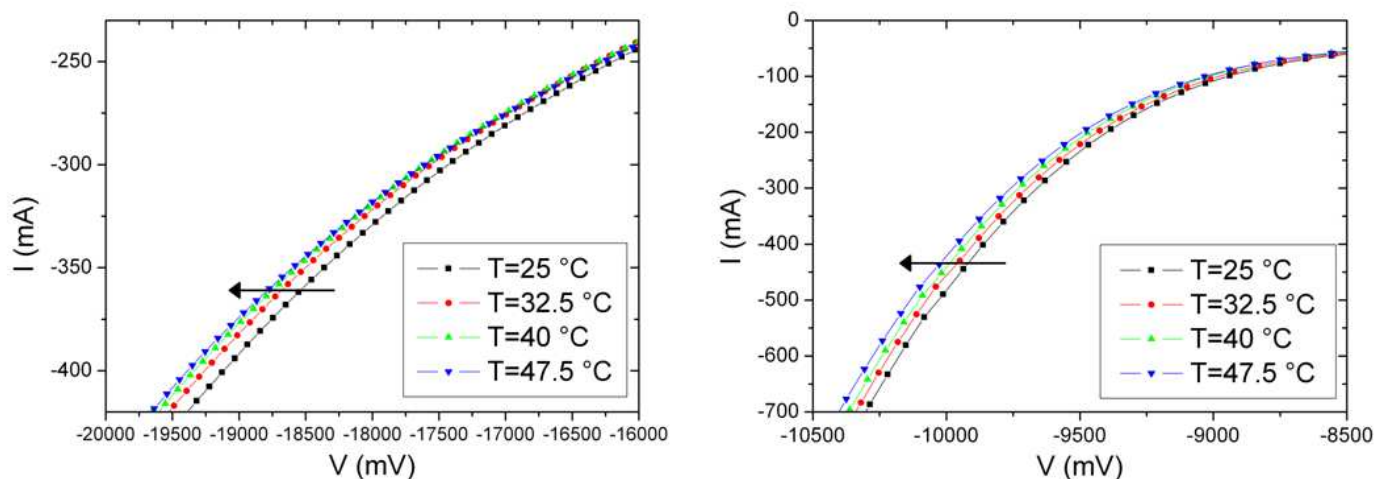


Figure 87 Variations des caractéristiques I-V avec T pour les mini-cellules 1 et 10

Sur toutes les cellules sans exception, la caractéristique I-V se décale vers les tensions négatives lorsque T augmente, entraînant une hausse de $|V_b|$ avec T. Cette augmentation correspond à un coefficient en température β positif (pour rappel, $|V_b(T)| = |V_b(T_0)| \times (1 + \beta(T - T_0))$). En conclusion, le mécanisme responsable du claquage sur les cellules étudiées est la multiplication des porteurs par effet d'avalanche. Les valeurs de β pour les mini-cellules étudiées sont présentées sur la Figure 88.

De manière pratique, le fait que β soit positif est un avantage pour les cellules solaires fabriquées puisque, leur température étant généralement bien supérieure à 25°C en fonctionnement réel, leur $|V_b|$ peut être légèrement augmentée par rapport aux mesures effectuées à 25°C présentées sur la Figure 86.

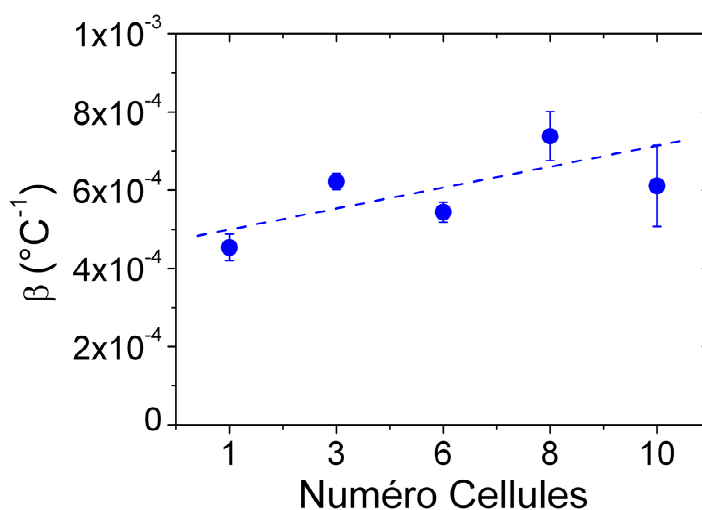


Figure 88 Coefficient en température β pour les différentes cellules étudiées.

Il est intéressant de remarquer que plus les cellules ont un p_0 élevé (la cellule 1 ayant le p_0 le plus élevé), plus β est faible. Cette observation a également été faite sur les cellules fabriquées à partir du lingot Cz1. Bien que d'autres mesures soient nécessaires pour confirmer cette tendance, ceci pourrait s'expliquer par une combinaison des mécanismes Zener et avalanche à fortes p_0 , avec néanmoins toujours une dominance du mécanisme d'avalanche, puisque β reste positif. Ce phénomène est attendu puisque qu'à très fort p_0 la ZCE devient si fine que l'effet Zener est privilégié. Pour des p_0 proches de $4,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, il devrait même être possible d'obtenir des cellules dans lesquels les deux mécanismes se compensent « parfaitement », et pour lesquelles la V_b est indépendante de la température ($\beta=0$) ! [CULSHAW75].

Par ailleurs, la diminution de β avec l'augmentation de p_0 pourrait être encore accentuée par les particularités des μ dans le silicium fortement compensé. Pour rappel, le mécanisme d'avalanche se déclenche lorsque les porteurs de charge ont acquis une vitesse suffisante pour ioniser les atomes de silicium de la ZCE. Pour ce mécanisme, le coefficient β est positif puisque les μ des porteurs diminuent (et donc la probabilité d'ionisation par chocs aussi) lorsque T augmente, du fait de l'interaction grandissante avec les phonons. Or, nous avons montré au chapitre IV que la compensation limitait fortement les μ , diminuant ainsi leur variation avec T (l'effet des phonons est masqué). Dès lors, à p_0 identique, β devrait être réduite dans un silicium fortement compensé par rapport à un silicium faiblement compensé, pour lequel les phonons limitent davantage les μ .

Nous avons cherché à mettre en évidence un tel effet de la compensation des dopants sur la sensibilité de V_b à la température. Dans ce but, des cellules de type p et de type n (« type n inversé ») ayant les mêmes densités de porteurs de charge ($p_0=n_0$) mais des teneurs totales en dopants bien différentes ($[B]+[P]=4,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour la cellule de type p contre $9,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour la cellule de type n) ont été fabriquées à partir de plaquettes issues du lingot Cz1. Pour les deux types de cellules, les étapes du procédé de fabrication étaient rigoureusement les mêmes (mêmes étapes haute température, même texturation de surface). Aucune différence n'a été observée entre les β (ou les V_b) des deux cellules, indiquant que s'il existe un effet de la compensation sur V_b à p_0 donnée, celui-ci est très faible [DUBOIS11].

V.1.3.3. Courants de fuite

Les courants de fuite mesurés avant amorce de claquage sont représentés sur la Figure 89, qui montre un agrandissement de la Figure 85 restreint aux faibles valeurs de I . Il apparaît impossible d'établir une corrélation entre la valeur de I à faible $|V_b|$ (avant amorce de rupture) et p_0 .

Par exemple, la cellule 7 présente les plus faibles valeurs de I avant amorce de rupture alors qu'elle ne possède pas de p_0 particulièrement élevée ou faible.

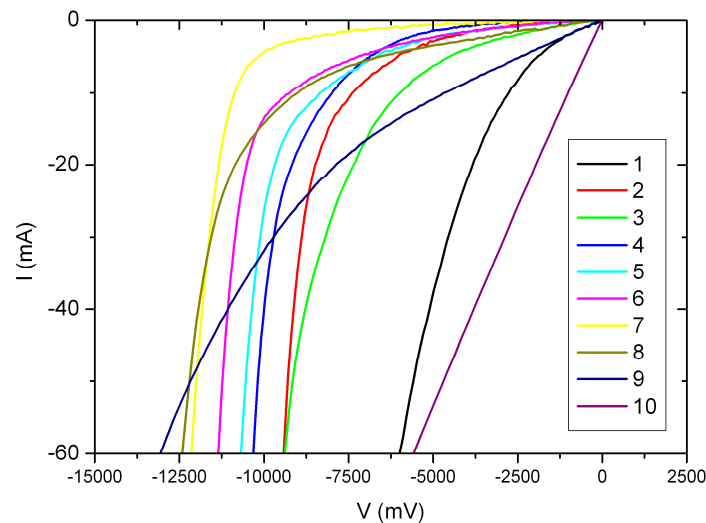


Figure 89 Courants de fuite mesurés à faible tension inverse pour les mini-cellules de la diagonale. Figure adaptée depuis la Figure 4.

En 1961, W. Shockley a montré que de fortes concentrations en précipités métalliques (présents à forte teneur dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$) ou de SiO_2 , ou encore de fortes densités de dislocations, pouvaient expliquer les forts courants de fuite observés sur certaines cellules [SHOCKLEY61]. Récemment, Kwapil et al. [KWAPIL09] ont précisé l'influence des impuretés métalliques sur les courants de fuite. Les auteurs ont pu constater que les valeurs de ces courants étaient plus élevées dans les zones riches en joints de grains décorés en précipités de fer.

Ainsi, des analyses chimiques plus poussées des cellules étudiées dans ce présent travail pourraient permettre de corréliser les valeurs des courants de fuite mesurées avec d'éventuels teneurs élevées en impuretés métalliques.

V.1.4. Conclusions

Le comportement sous polarisation inverse de cellules solaires fabriquées sur substrat $\text{SoG}_M\text{-Si}$ et présentant des degrés de compensation très variés, a été étudié.

Le mécanisme physique responsable du claquage a été identifié comme étant l'effet d'avalanche. Nous suggérons que pour les cellules présentant les p_0 les plus élevées, il s'initie probablement une compétition entre l'effet d'avalanche et l'effet Zener, en lien avec la faible épaisseur de la zone de charge d'espace. Dans tous les cas, la prédominance de l'effet d'avalanche se traduit par une augmentation de $|V_b|$ lorsque la température augmente.

De manière plus pragmatique, il est apparu que la majorité des cellules satisfait au critère imposé en industrie $|V_b| > 12V$, sans modification du procédé de fabrication. Ces cellules peuvent donc être directement utilisées pour la fabrication de modules PV selon l'architecture standard. Ce point devrait valider la possibilité d'utiliser du SoG_M-Si pour la fabrication de cellules photovoltaïques.

Pour simplifier l'architecture du module et plus précisément, pour diminuer le nombre de diodes by-pass à utiliser, il est toujours intéressant d'avoir des cellules à $|V_b|$ aussi élevée que possible. Les résultats expérimentaux obtenus ont clairement montré que la valeur de $|V_b|$ est gouvernée par p_0 . La diminution de p_0 via la compensation des dopants permet d'augmenter de manière considérable la tension de claquage. Pour les cellules les plus compensées, associées aux p_0 les plus faibles, des $|V_b|$ de près de 19 V ont ainsi pu être obtenues.

V.2. Influence de la compensation sur les performances des cellules solaires

V.2.1. Protocole expérimental

Environ 10 plaquettes ont été prélevées des portions de type p des deux lingots multi1 et multi2. Ces deux lingots possèdent des teneurs totales en impuretés dopantes bien distinctes mais des profils de p_0 identiques. Ils se prêtent donc idéalement à l'étude des effets de la compensation sur les performances électriques des cellules photovoltaïques, puisque p_0 gouverne entre autres le V_{co} (voir chapitre IV). Les plaquettes prélevées ont été utilisées pour la fabrication de cellules photovoltaïques, à l'aide du procédé de fabrication industriel présenté au chapitre II.

Pour ces cellules fortement contaminées en bore et en oxygène, il est probable que les performances électriques soient affectées par des effets de LID. Néanmoins, il a été récemment montré que la restauration des propriétés électriques sous les effets conjugués de la température et de l'éclairement (LIR pour Light-Induced Regeneration [HERGUTH07]) peut être transposée avec succès aux matériaux SoG_M-Si fortement contaminés en bore [DUBOIS08]. La LIR désactive de manière permanente les complexes bore-oxygène. Dans l'attente d'une industrialisation, son étude approfondie est en cours au CEA-INES. La mise au point d'un procédé bas-coût de LIR permettrait de lever le verrou de la LID, identifié à l'heure actuelle comme le principal frein à l'essor du SoG_M-Si pour application photovoltaïque.

Pour éviter que les effets de LID (fonction de la compensation) n'interfèrent avec les effets de la compensation sur la caractéristique I-V, les paramètres I-V (V_{co} , J_{cc} , FF, η) des cellules étudiées ont été mesurés avant toute exposition à la lumière.

V.2.2. Compensation des dopants et performances photovoltaïques

V.2.2.1. Tension de circuit ouvert V_{co}

Pour rappel, il est possible de montrer que, pour les niveaux d'injection rencontrés dans cette étude ($\Delta n \sim 10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), V_{co} peut s'exprimer [SINTON96] [BOER10]:

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \times \ln \left(\frac{\Delta n \times (p_0 + \Delta n)}{n_i^2} \right) \quad \text{V-1}$$

Δn est ici le niveau d'injection moyen dans la base (avec $\Delta n = \Delta p$). Cette expression indique que deux paramètres du matériau SoG_M-Si gouvernent la V_{co} , à savoir p_0 ainsi que τ_{eff} , au travers du niveau d'injection (Δn sera d'autant plus grand que τ_{eff} est élevée pour un éclairement donné).

Avant toute mesure, la calibration de l'équipement de mesure I-V a été faite à l'aide d'une cellule SoG_M-Si dont la réponse spectrale est proche de celle des cellules étudiées ici. Les résultats des mesures de V_{co} sont présentés sur la Figure 90 en fonction de la hauteur de lingot (à gauche), ainsi que de p_0 (à droite).

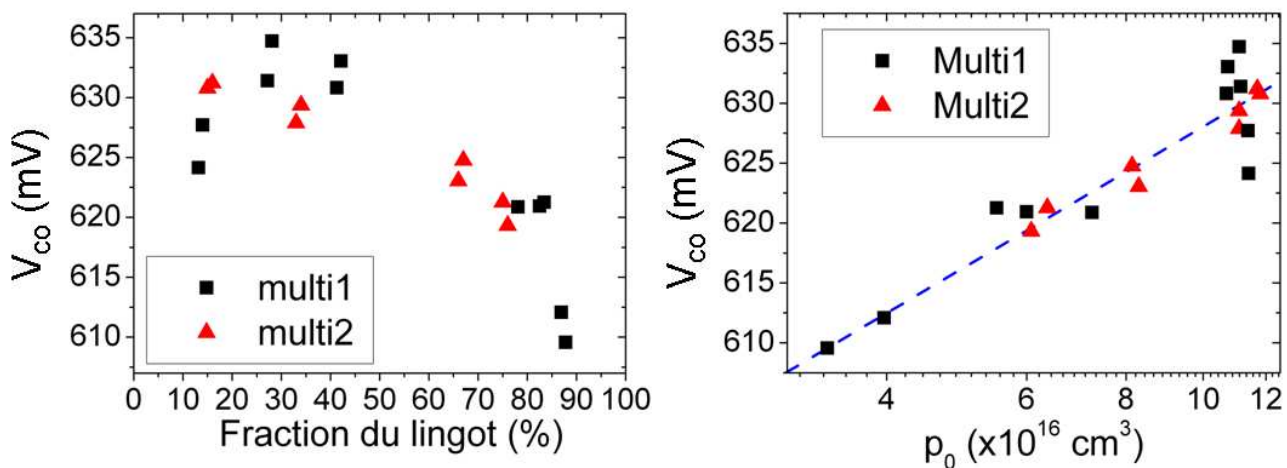


Figure 90 Variations de V_{co} mesurées pour les cellules des lingots multi1 et multi2 en fonction de la hauteur de lingot (à gauche) et de la densité de porteurs de charge p_0 (à droite).

L'expression I-9 permet d'interpréter du moins qualitativement les effets de la compensation des dopants sur la V_{co} . La réduction observée en haut de lingot provient de la diminution de p_0 autour de la transition de type (qui survient autour de 90% de la hauteur).

Egalement, les valeurs de V_{co} mesurées à une hauteur donnée (à une p_0 donnée) sont légèrement supérieures sur le lingot multi1, pour lequel les τ_{eff} sont plus élevées (voir chapitre IV). Toutefois, cet effet de τ_{eff} sur la V_{co} est très faible. Il semble que la réduction de p_0 (ou, similairement dit, de la réduction de la hauteur de barrière interne) gouverne majoritairement la V_{co} pour les cellules étudiées.

La dépendance linéaire de V_{co} vis-à-vis de $\ln(p_0)$ mise en évidence sur la Figure 90 (à droite) supporte cette conclusion. En effet, l'observation de cette dépendance indique, d'après l'expression I-9, que Δn (et donc τ_{eff}) n'est pas le paramètre qui gouverne V_{co} au premier ordre.

V.2.2.2. Courant de court-circuit J_{cc}

Les variations de J_{cc} sont présentées sur la Figure 91. Deux points principaux sont à noter. Premièrement, le J_{cc} est plus élevé pour le lingot multi1, quelle que soit la fraction de lingot. Ceci est en accord avec les τ_{eff} , qui sont plus élevées dans le multi1 quelle que soit la hauteur dans le lingot (voir chapitre IV). Néanmoins, le J_{cc} n'augmente pas continuellement avec la hauteur de lingot, comme les mesures de τ_{eff} le laissaient présager. Au contraire, J_{cc} montre une forte réduction à l'approche des transitions de type, où les degrés de compensation (K) sont élevés (vers 70-80% de la hauteur).

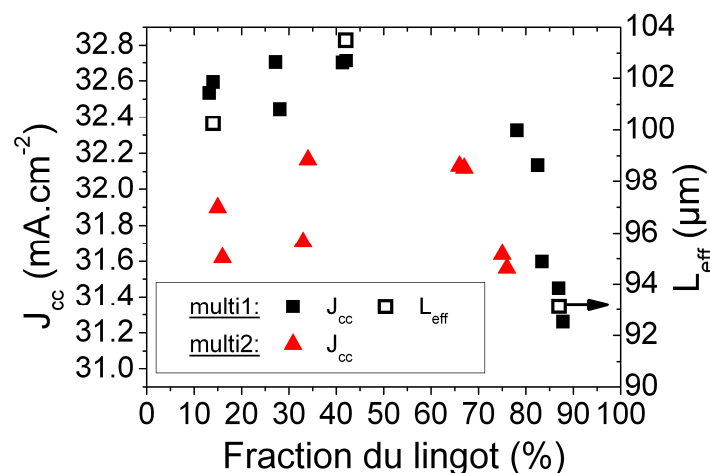


Figure 91 Variations du J_{cc} mesurées pour les cellules des lingots multi1 et multi2.

Le J_{cc} dépend principalement de la longueur de diffusion effective $L_{eff} \sim (\tau_{eff} \times \mu_{min})^{0,5}$. La décroissance du J_{cc} à forts K pourrait donc être expliquée par une forte réduction de μ_{min} avec K, dont l'amplitude serait suffisante pour contrebalancer l'augmentation de τ_{eff} avec la hauteur du lingot.

Pour tester cette hypothèse, des cartographies de L_{eff} à l'aide de la technique LBIC ont été effectuées sur 3 cellules du lingot multi1 (qui montre le moins de dispersion dans les données) à 14, 42 et 87% de hauteur. Ces mesures ont respectivement fourni des valeurs moyennes de L_{eff} de 100, 103 et 93, comme présenté sur la Figure 91. Il convient tout de même de noter que L_{eff} ayant été mesurée en conditions de court-circuit, le Δn associé à cette mesure est plus faible que celui utilisé pour les mesures de τ_{eff} . Par conséquent, les valeurs expérimentales de τ_{eff} ne peuvent pas être utilisées pour quantifier les variations de μ_{min} le long du lingot. Néanmoins, lorsque le bore limite τ_{eff} (cas des matériaux étudiés), τ_{eff} ne dépend que très peu du Δn et on peut légitimement penser qu'au moins la tendance de τ_{eff} le long du lingot est conservée à plus faible Δn . En d'autres termes, τ_{eff} devrait toujours augmenter avec la hauteur de lingot aux Δn utilisés pour les mesures de L_{eff} .

En conclusion, la réduction de L_{eff} observée proche de la transition de type est probablement causée par une réduction de μ_{min} à forts K. Ceci constitue un résultat important, puisque l'effet négatif du degré de compensation (K) sur μ_{maj} mis en évidence au chapitre précédent semble également affecter μ_{min} . A noter que d'autres équipes de recherche ont mis en évidence de telles réductions de μ_{min} avec K [LIM11][ROUGIEUX10].

V.2.2.3. Rendement de conversion η

Les facteurs de forme (FF) obtenus sont relativement dispersés. Ils sont respectivement de $75,3 \pm 1,7$ et $74,9 \pm 2,5$ pour les lingots multi1 et multi2. Cette dispersion provient notamment de la difficulté que nous avons éprouvée à optimiser la température du co-recuit, en rapport avec la forte épaisseur des plaquettes étudiées ($\sim 400 \mu m$). Il en résulte que les rendements de conversion énergétique mesurés (η) montrent également une forte dispersion (Figure 92).

Malgré cette dispersion, on note que les réductions simultanées de J_{cc} et de V_{co} à l'approche de la transition de type de conductivité entraînent une baisse conséquente du η , particulièrement visible sur le lingot multi1. Néanmoins, cette réduction ne concerne que les cellules situées vers 86 et 87 % de hauteur (transition à 88%). Ces dernières sont caractérisées par des K très élevés (>15). En dehors de cette fine portion de lingot et de la red-zone (jusqu'à 30-35% de hauteur), la Figure 92 montre que des η satisfaisants et reproductibles peuvent être atteints avec un procédé industriel.

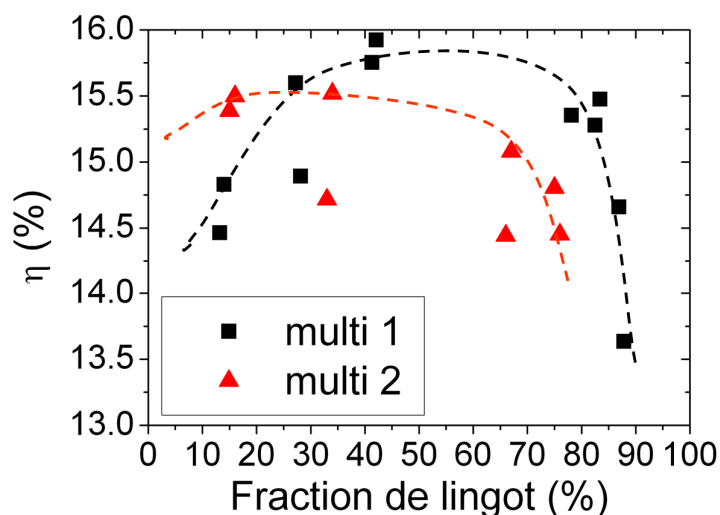


Figure 92 Variations du rendement de conversion (h) pour les cellules des lingots multi1 et multi2

Malgré le co-recuit non optimisé, les η moyens sont respectivement de 15,1% et 15,0% pour les lingots multi1 et multi2, avec un η maximum remarquable, légèrement au dessous de 16%. La cellule associée à ce maximum contient des teneurs en dopants de $[B]=2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (2,15 ppmw) et $[P]=1,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (3,1 ppmw). Des η plus importants devraient être atteints à l'aide d'un procédé optimisé (lignes de grille plus fines, émetteur moins profonds, émetteur sélectif ...).

Ces très bons résultats démontrent que les substrats $\text{SoG}_M\text{-Si}$ très fortement dopés et compensés peuvent conduire à l'obtention de performances photovoltaïques initiales très satisfaisantes.

V.2.3. Comparaison avec les résultats obtenus sur les mini-cellules

Les mini-cellules, de part la forte inhomogénéité de dopage des plaquettes utilisées, ont idéalement servi de base à l'étude des effets de la compensation sur les propriétés photovoltaïques. Pour cette étude, les paramètres photovoltaïques des 100 mini-cellules fabriquées à partir de la plaquette « mini-cellules » 2 (utilisée auparavant au V-1) ont été mesurées sur l'équipement I-V.

L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur la Figure 93.

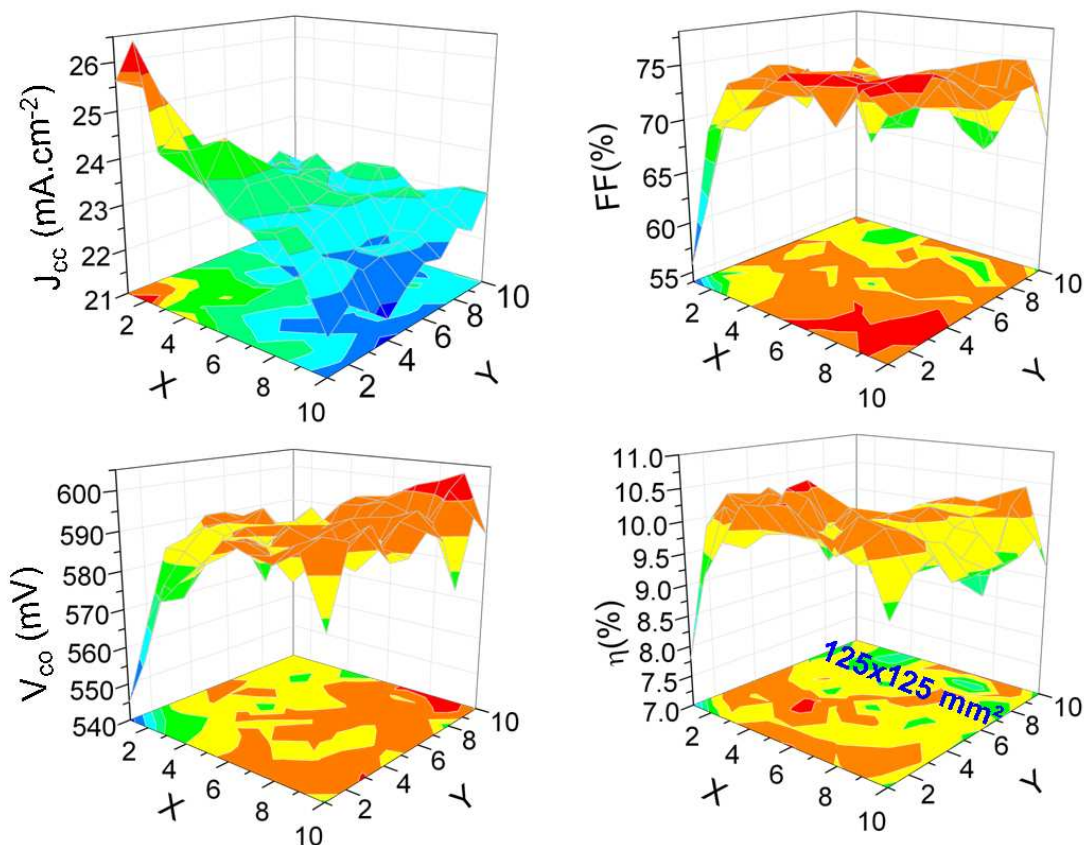


Figure 93 Variations spatiales des paramètres PV des mini-cellules fabriquées à partir d'une plaquette "mini-cellules". X et Y indique la rangée et la colonne de la mini-cellule. La zone la plus résistive (où K est le plus élevé) est située dans le coin associé aux faibles X et Y.

La chute de V_{co} mise en évidence plus tôt sur les lingots multi1 et multi2 est également observée sur les mini-cellules, à l'approche de la zone à forts K. Ceci est à mettre en relation avec la réduction de p_0 dans cette zone.

Le J_{cc} montre une nette augmentation continue avec K, en lien avec les variations spatiales de τ_{eff} . En effet, des mesures de τ_{eff} effectuées sur une plaquette « mini-cellules » ont révélé un fort effet bénéfique de K, similaire à celui présenté au IV.3.3 pour les lingots multi1 et multi2. Ainsi, τ_{eff} varie de 6 μs pour la plaquette (10,10) (K=4) à 60 μs pour la (1,1) (K=70). Pour information, la plaquette n'avait pas subi d'étape de diffusion phosphore, ou d'hydrogénation. L'observation d'une augmentation continue du J_{cc} suggère que la chute de μ_{min} avec K est ici contrebalancée par l'augmentation de τ_{eff} avec K (il serait prudent toutefois de vérifier la persistance de cette augmentation à l'issue des étapes de diffusion phosphore et d'hydrogénation).

Cette augmentation continue du J_{cc} à l'approche de la transition de type est la tendance généralement observée sur les lingots étudiés au laboratoire. Cela n'était cependant pas le cas des lingots multi1 et multi2, pour lesquels la chute de μ_{min} était prédominante et entraînait une réduction de J_{cc} vers le haut du lingot.

A noter que les J_{cc} mesurés sont faibles. Au premier ordre, ces faibles valeurs sont liées à l'équipement de mesure I-V, sur lequel les pointes de mesures sont suffisamment larges pour ombrer environ 20% de la surface de la cellule. Le faible ratio surface/périmètre, qui donne plus de poids aux recombinaisons latérales, doit également agir dans cette direction.

Les données expérimentales concernant le FF montrent également une tendance nette. Alors que le FF montre peu de variations dans les zones faiblement et modérément compensées, il chute dans la zone à fort K. Cette chute peut être expliquée par la forte augmentation de la résistance série (R_s), liée à la ρ élevée du matériau dans cette zone.

Concernant le η , la Figure 93 montre qu'il est presque indépendant de K, sauf dans la zone très compensée. Dans cette zone, η est fortement réduit par les chutes de V_{co} et de FF, malgré les valeurs élevées du J_{cc} . A noter que les faibles valeurs de η proviennent principalement de l'ombrage conséquent des pointes de mesure qui limitent le J_{cc} .

Il est intéressant de remarquer que le η présente un maximum avant de chuter fortement à l'approche de la zone très compensée. A ce point précis, le η bénéficie d'un J_{cc} déjà élevé, tandis que la V_{co} et le FF ne subissent pas encore les effets délétères de l'augmentation de K. Un tel optimum de K a déjà été plusieurs fois observée par le passé [KRAIEM08]. La valeur optimale de K est d'environ 10 pour les échantillons étudiés ici.

Pour les mini-cellules de la diagonale, les variations de J_{cc} et V_{oc} sont tracées sur la Figure 94, en fonction des valeurs de p_0 mesurées à l'effet Hall. Les variations observées sont en très bon accord qualitatif avec les simulations PC1D présentées au paragraphe I.8.1.

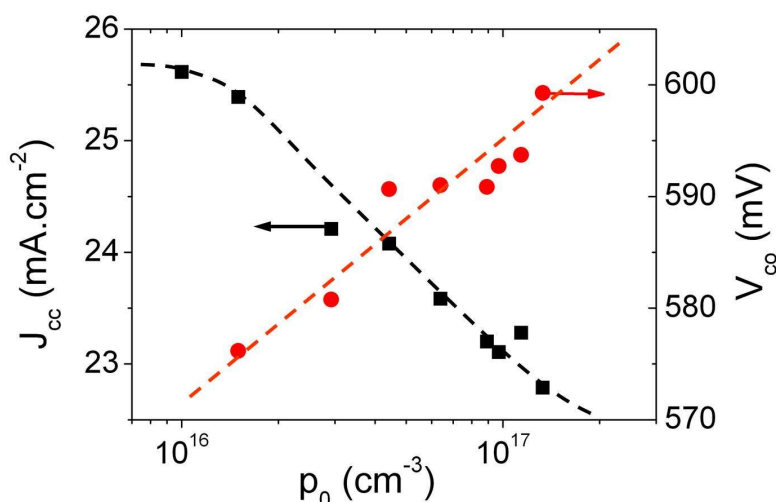


Figure 94 Variations de V_{co} et J_{cc} en fonction de p_0 pour les mini-cellules de la diagonale. Les valeurs de p_0 obtenues à l'effet Hall sont tirées de la Figure 84.

V.2.4. Conclusions

L'influence de la compensation des dopants sur les performances photovoltaïques a été étudiée sur les cellules des lingots multi1 et multi2, ainsi que sur les mini-cellules.

Grâce à l'étude à p_0 constante de deux lingots présentant des teneurs en dopants différentes, nous avons mis en évidence sur les matériaux étudiés que la V_{co} est principalement gouvernée par p_0 et que l'influence de la τ_{eff} reste faible. Il en résulte un effet globalement néfaste de la compensation des dopants sur la V_{co} , lorsqu'elle conduit à réduire p_0 .

Il a été mis en évidence que l'influence de la compensation des dopants sur le J_{cc} est dictée par les effets conjugués et opposés de K sur τ_{eff} et μ_{min} . Nous avons vu que l'effet bénéfique de K sur τ_{eff} pouvait être contrebalancé, à l'approche de la transition du type de conductivité, par l'effet délétère et virulent de K sur μ_{min} . En compilant tous les résultats obtenus, il est apparu que l'observation de la réduction de μ_{min} à fort K dépend du matériau étudié. Cet effet néfaste de μ_{min} ne survient qu'éventuellement et, qui plus est, uniquement à fort K. Par conséquent, l'effet global de K sur le J_{cc} reste très favorable.

Malgré ces forts effets antagonistes de la compensation sur le J_{cc} et le V_{co} , on constate que le η dépend finalement peu de K. Excepté dans les zones à très forts K ou dans la « red-zone », le η montre des valeurs à peu près constantes. Il existe en général un K optimum ($K=10$ dans le cas des mini-cellules) associé au η le plus élevé.

L'obtention de η proches de 16% sur les cellules associées aux lingots multi1 et multi2, très fortement dopés et compensés, constitue un point très positif en faveur de l'utilisation du SoG_M-Si. Sur des charges de SoG_M-Si davantage purifiées, des η jusqu'à 17,8% ont même pu être obtenus sur Cz-Si. Au regard des résultats positifs (qui restent toutefois à améliorer) concernant les tensions de claquage, il apparaît que davantage d'efforts doivent être fournis dans le but de réduire – voire d'annuler – les effets de LID dans le SoG_M-Si. De nombreux travaux sont en cours au laboratoire afin d'atteindre ces objectifs.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [BAUER09] J. Bauer et al., Phys. Status Solidi RRL **3**, No. 2, 40–42 (2009)
- [BOER10] K.W. Böer, *Introduction to Space Charge Effects in Semiconductors*, Springer Series in Solid-State Science vol. 160, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010), p. 232
- [CULSHAW75] B. Culshaw, Electronic Letters **11**, 499-500 (1975)
- [DUBOIS08] S. Dubois, N. Enjalbert, J.-P. Garandet, R. Monna, and J. Kraiem, in Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain (WIP-Renewable Energies, Munich, Germany, 2008), p. 1437.
- [DUBOIS11] S. Dubois, J. Veirman, N. Enjalbert, F. Tanay and G. Raymond, 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes (Boulder, NREL), 2011
- [FORSTER10] M. Forster, E. Fourmond, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kraiem, and M. Lemiti, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain (WIP-Renewable Energies, Munich, Germany, 2010)
- [HERGUTH07] A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes, and G. Hahn, Prog. Photovoltaics **16**, 135 (2007).
- [KRAIEM08] J. Kraiem, R. Einhaus, F. Lissalde, S. Dubois, N. Enjalbert, B. Drevet, F. Servant, D. Camel, Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain (WIP-Renewable Energies, Munich, Germany, 2008).
- [KWAPIL09] W. Kwapil, M. Kasemann, P. Gundel, M. C. Schubert, W. Warta, P. Bronsveld and G. Coletti, J. Appl. Phys. **106**, 063530 (2009)
- [LIM11] Bianca Lim, Martin Wolf, Jan Schmidt, Phys. Status Solidi A **8**, 835-838 (2011)
- [LUQUE03] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc (2003)
- [ROUGIEUX10] F. E. Rougieux, D. Macdonald, A. Cuevas, S. Ruffell, J. Schmidt, B. Lim, and A. P. Knights, J. Appl. Phys. **108**, 013706 (2010)
- [SINTON96] R. Sinton, A. Cuevas, M. Stuckings, Proceedings of the 25th IEEE, 457-460 (1996)
- [PVCDROM] <http://pveducation.org/>, accédé en ligne le 17/07/2011
- [SHOCKLEY61] W. Shockley, Solid-State Electron. **2**, 35 (1961)
- [VEIRMAN11] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J.-P. Garandet, and M. Lemiti, J. Appl. Phys. **109**, 103711 (2011)
- [VANZEGHBROECK07] B. Van Zeghbroeck, *Principles of Semi-conductor Devices*, Online Book, 2007

VI. DEVELOPPEMENT DE TECHNIQUES DE CARACTERISATION INNOVANTES POUR LA DETERMINATION DES CONCENTRATIONS EN DOPANTS ET EN ELEMENTS LEGERS DANS LE SILICIUM

L'étude des donneurs thermiques, ainsi que des variations des propriétés électriques du silicium compensé avec la température, ont conduit à la mise au point (initialement non prévue) de techniques de caractérisation innovantes. La première technique, qui présente deux volets, permet la mesure rapide et précise des teneurs en bore et en phosphore dans le silicium compensé, dont la connaissance est critique pour estimer et comprendre les effets de la compensation des dopants sur les performances photovoltaïques. La seconde technique permet la cartographie haute résolution des teneurs en oxygène interstitiel dans le silicium non compensé riche en oxygène, notamment dans le Cz-Si.

Les deux techniques sont présentées l'une après l'autre. Pour chacune, les bases physiques utilisées sont détaillées. Puis, les résultats de mesure des teneurs en impuretés sont présentés et confrontés à ceux obtenus avec les méthodes classiques actuelles. En parallèle, les avantages/inconvénients des techniques proposées sont discutés.

VI.1. Cartographie de la teneur en oxygène interstitiel dans le silicium

VI.1.1. Introduction - contexte

L'oxygène (O) est une impureté clef dans le silicium destiné aux industries microélectronique et photovoltaïque. Il est involontairement incorporé durant la phase de

cristallisation par diffusion depuis le creuset ou durant les étapes de purification du silicium. Le Cz-Si et le silicium multicristallin possèdent des quantités importantes d'O, typiquement de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} à $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. L'O se présente sous plusieurs formes qui peuvent fortement influencer les propriétés électriques et mécaniques du silicium. Les principales formes ainsi que leurs effets sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Forme	Effets
Précipités d'oxygène	• Piégeage interne des impuretés (« gettering ») [GOSELE82] • Renforcement mécanique par blocage des dislocations [^{HU75}]
Dimère d'Oxygène ($\text{O}_i\text{-O}_i$)	• Formation sous éclaircissement de complexes recombinants avec le bore. Conduit à une dégradation importante des performances photovoltaïques (voir chapitre I)
Donneurs thermiques (DT)	• Peuvent conduire à des variations non souhaitées de la résistivité (voir chapitre III)

Tableau 9 : Principaux défauts liés à l'oxygène et leurs effets

Ces trois défauts ont la particularité d'être construits à partir de la même brique de base : l'O interstitiel (O_i). La formation des précipités, des dimères ainsi que des donneurs thermiques (DT) est donc naturellement dépendante de la concentration en O_i , notée $[\text{O}_i]$; de fait, la connaissance de $[\text{O}_i]$ est cruciale.

Par ailleurs, du fait de la nature des procédés de cristallisation employés, l' O_i est réparti de façon non uniforme au sein d'un lingot de silicium, voire au niveau même de la plaquette. Aussi, la connaissance précise des variations de $[\text{O}_i]$ est essentielle pour prédire les effets de l' O_i sur les propriétés électriques et mécaniques du silicium et optimiser en conséquence les procédés de cristallisation ou de fabrication des dispositifs.

La mesure de $[\text{O}_i]$ est habituellement effectuée par spectroscopie FTIR. Même si elle est bien établie, cette technique est lente (cartographie peu adaptée), soumise à des incertitudes conséquentes (mesure délicate de la hauteur du pic associé à l' O_i) et nécessite une préparation sophistiquée des surfaces de l'échantillon (polissage chimique ou mécanique). De fait, elle est peu utilisée par les fabricants de silicium et leurs clients, qui pourtant sont demandeurs de données concernant l' O_i (les fabricants de cellules photovoltaïques imposent souvent une spécification sur $[\text{O}_i]$ à leurs fournisseurs). Plus encore, pour que les $[\text{O}_i]$ mesurées soient pertinentes, la spectroscopie FTIR ne peut être mise en œuvre que sur des échantillons épais, idéalement $>300 \mu\text{m}$. Or, comme le montre la Figure 95, la tendance de l'industrie photovoltaïque est à l'utilisation de plaquettes de plus en plus fines, bien en dessous des $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour toutes les raisons

évoquées, il apparaît que des techniques alternatives plus adaptées au contexte actuel doivent être développées.

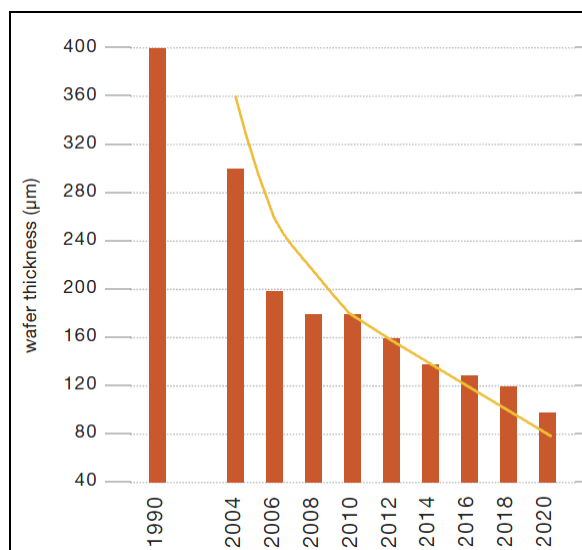


Figure 95 : Evolution de l'épaisseur des plaquettes de silicium utilisées dans l'industrie photovoltaïque et prédictions jusqu'en 2020 [EPIA04].

VI.1.2. Eléments de base de la technique développée

La technique proposée est basée sur la génération contrôlée des Donneurs Thermiques (DT) à 450°C et la mesure des modifications que celle-ci entraîne sur la résistivité (ρ) du matériau. Nous avons utilisé ces DT au chapitre IV dans le but d'ajuster le degré de compensation. Les DT sont généralement non souhaités précisément à cause de la modification de ρ qu'ils entraînent. Ainsi, l'originalité de la technique présentée repose sur la formation volontaire et temporaire de complexes habituellement non souhaités, afin d'estimer la teneur de l'élément de base qui leur sert de précurseur, c'est-à-dire $[O_i]$.

VI.1.2.1. Cinétique de formation des Donneurs Thermiques

Des lois semi-empiriques ont été proposées par Wijaranakula pour décrire la cinétique de formation des DT à 450°C [WIJARANAKULA91], cette température constituant un bon compromis entre cinétique et amplitude de formation. A cette température, la cinétique de formation des DT dépend très fortement de $[O_i]$ ($[DT]$ est proportionnelle à $[O_i]^{3,5}$ dans la gamme

de $[O_i]$ associée au Cz-Si [LONDOS93]). De fait, la teneur en DT à l'issue d'un recuit (notée $[DT]$) est très sensible aux variations locales de $[O_i]$. Cette forte sensibilité est illustrée sur la Figure 96. Cette figure présente l'évolution prédite par le modèle de Wijaranakula de la concentration en DT lors d'un recuit à 450°C, pour trois teneurs en O_i habituellement rencontrées dans le SoG_M-Si et le Cz-Si. Tandis qu'un échantillon ayant $[O_i] = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ne contient que $[DT] = 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ après un recuit d'une heure à 450°C, un échantillon avec juste trois fois plus d' O_i en contiendra 50 fois plus, soit environ $[DT] = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$!

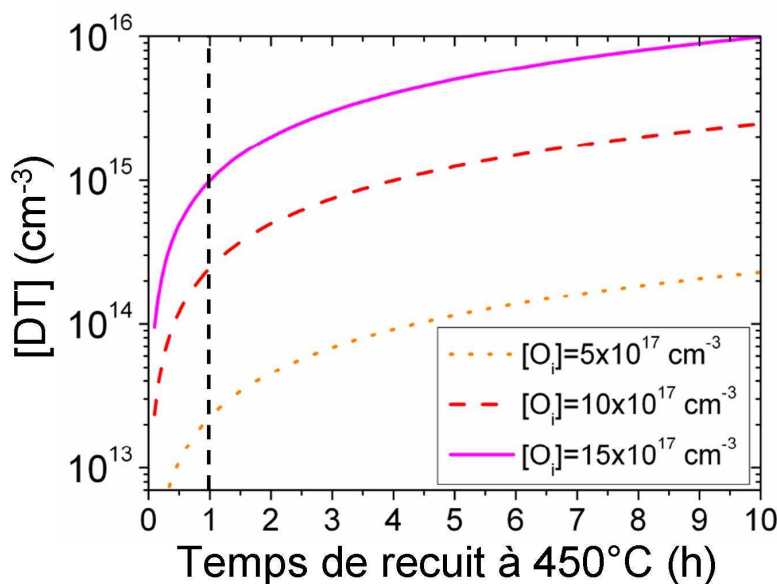


Figure 96 : Evolution de la concentration en DT ($[DT]$) pour 3 concentrations en O_i ($[O_i]$). Evolutions déterminées à l'aide du modèle de Wijaranakula [WIJARANAKULA91].

Lorsque les teneurs en O_i sont élevées, les DT sont générés pendant la cristallisation du lingot. Ils peuvent alors fortement altérer la ρ du lingot, la rendant non conforme. Afin d'éviter ces effets indésirables, un recuit haute température (typiquement 650°C pendant 30 minutes [TOKUDA89]) permet d'annihiler les DT formés.

VI.1.2.2. Variation de résistivité liée à la formation des Donneurs Thermiques

La technique présentée repose sur la variation de ρ induite par la formation de DT au sein du matériau. La ρ est liée à la densité de porteurs majoritaires (p_0 ou n_0) ainsi qu'à leur mobilité (μ_{maj}) :

$$\rho = \frac{1}{p_0 q \mu_{maj}} \text{ pour le silicium de type p} \quad \text{VI-1}$$

$$\rho = \frac{1}{n_0 q \mu_{maj}} \text{ pour le silicium de type n} \quad \text{VI-2}$$

Les DT étant des dopants, ils modifient simultanément p_0 (ou n_0) et μ lors de leur formation. La modification associée de p_0 (ou n_0) peut être modélisée de la manière suivante :

$$p_0 = N_A^- - 2 \times [DT^{++}] \quad \text{VI-3}$$

$$n_0 = N_D^+ + 2 \times [DT^{++}] \quad \text{VI-4}$$

Le facteur 2 provient du caractère double donneur des DT. A noter toutefois que ce facteur 2 n'est plus valable dans les siliciums de type n modérément ou fortement dopés ($n > 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), pour lesquels les DT peuvent être simples donneurs, voire même neutres (voir section VI.1.6). Cet effet a été pris en compte dans l'algorithme développé. Cependant, pour plus de clarté, nous nous restreindrons ici au détail de la majorité des siliciums, pour lesquels la totalité des DT sont double donneurs.

La modification de la μ_{maj} peut être décrite à l'aide de l'expression proposée par Arora à faible K. Par rapport au modèle de Klaassen, ce modèle présente l'avantage d'exprimer explicitement μ_{maj} en fonction de la teneur totale N en impuretés ionisées ($N = N_A^- + N_D^+$). Pour prendre en compte le caractère double donneur des DT, une concentration effective d'impuretés ionisées (N_{eff}) doit être calculée. N_{eff} est égal à $N_A^- + 4 \times [DT^{++}]$ dans le silicium de type p et $N_D^+ + 4 \times [DT^{++}]$ dans le type n. La présence du facteur 4 provient du fait qu'un double donneur gêne 4 fois plus la mobilité des porteurs de charge qu'un simple donneur [CLAYBOURN88].

La combinaison de l'expression pour p_0 (ou n_0) et du modèle d'Arora nous a conduit à l'élaboration d'un modèle permettant de lier ρ à une unique valeur de [DT], pourvu que N_A^- (ou N_D^+) soit connue. Ci-dessous, ce modèle est illustré pour un silicium de type n avec $\rho = 2,25 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ avant recuit d'activation des DT.

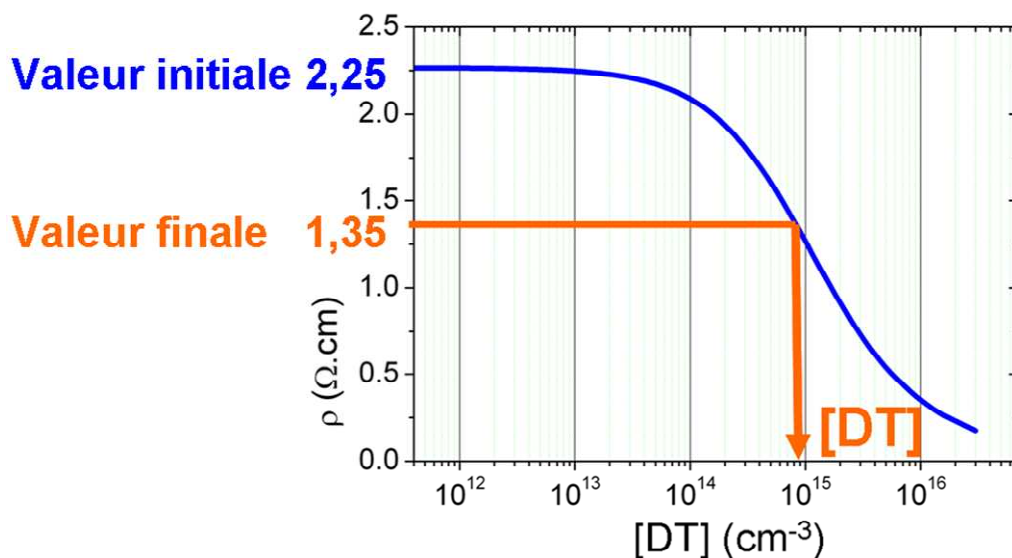


Figure 97 : Exemple d'utilisation du modèle de $\rho=f([DT])$. Cas d'une plaquette de type n, avec une résistivité initiale de 2.25 $\Omega \cdot \text{cm}$. Dans cet exemple, si la valeur de ρ mesurée est de 1,35 $\Omega \cdot \text{cm}$ après recuit d'activation des DT à 450°C, alors le modèle indique que $[DT]$ est d'environ 10^{15} cm^{-3} .

Pour le silicium de type p, la génération de DT entraîne la compensation du matériau. Or, nous avons montré au chapitre IV que le modèle de mobilité d'Arora, comme tous les modèles actuels, échoue dans la description des μ dans le silicium compensé, au-delà d'un certain degré de compensation (K). Aussi, lorsque la mesure de $[O_i]$ est faite sur du silicium de type p, il est nécessaire de s'assurer que la $[DT]$ générée reste aussi faible que possible pour maintenir K proche de l'unité. Ceci peut se faire en contrôlant la variation de la ρ de temps en temps au court du recuit et en stoppant le recuit dès que la variation de ρ atteint quelques pourcents.

Une technique alternative, spécifique au silicium de type p a également été développée. Elle permet de s'affranchir de la connaissance de μ_{maj} et donc des incertitudes liées à cette grandeur dans le silicium compensé. La technique repose sur la durée nécessaire pour atteindre la transition du type de conductivité par activation des DT. La transition de type de conductivité peut être suivie par des mesures de ρ (pic dans la caractéristique $\rho=f(t)$) ou du type de conductivité. Lorsque la transition est observée, le matériau est extrêmement compensé et $[DT]=[B]/2$. De cette valeur de $[DT]$, $[O_i]$ peut ensuite être extraite en tout point de la plaquette afin d'établir si nécessaire une cartographie. L'accord entre les deux méthodes proposées pour le type p sera prochainement évalué.

VI.1.2.3. Durée de recuit à 450°C

Il n'existe pas de règle précise concernant la durée t du recuit à 450°C. Cependant, il est nécessaire de s'assurer que le recuit utilisé entraîne une variation de ρ d'au moins 2 à 3 % (valeurs empiriques basées sur nos essais), 10% représentant une valeur optimale.

La valeur de t nécessaire pour observer de telles variations de ρ est fonction de $[O_i]$ et de ρ initiale. La Figure 98 montre à titre indicatif la durée t à utiliser pour observer une variation de 10% de la ρ , pour $[O_i]=10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les valeurs sont calculées en fonction de la ρ initiale, ainsi que du type de conductivité du silicium utilisé.

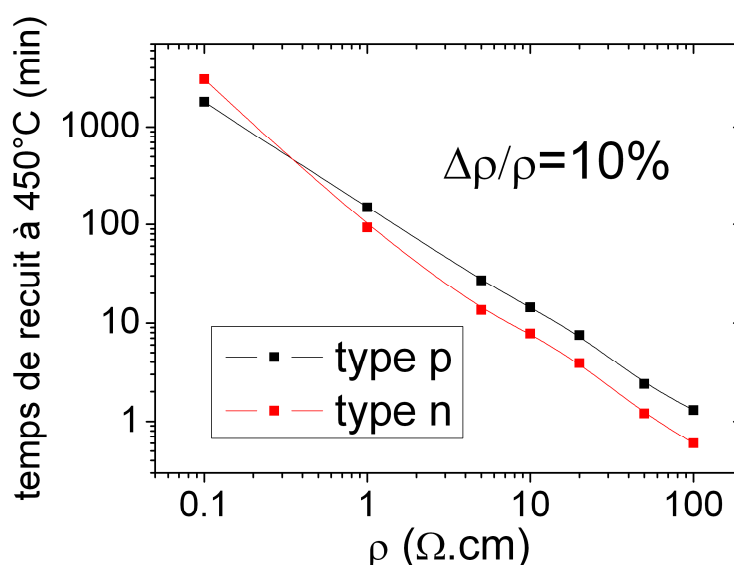


Figure 98 : Durée t du recuit d'activation des DT à 450°C nécessaire pour observer une variation de 10% de la ρ . Valeurs données en fonction de ρ initiale et pour $[O_i]=10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

VI.1.3. Procédure de mesure de $[O_i]$

Le principe général de la mesure est résumé sur la Figure 99. Avant toute mesure, un recuit d'annihilation des DT (650°C, 30 minutes) doit être effectué pour s'assurer qu'aucun DT n'est présent. Dans le cas du Cz-Si, ce recuit est généralement fait par le fournisseur.

Une première mesure de ρ notée ρ_1 est effectuée à température ambiante. A l'aide des expressions pour p_0 (ou n_0) et μ_{maj} et en imposant $[DT]=0 \text{ cm}^{-3}$, la valeur de N_A^- (ou N_D^+) est alors calculée.

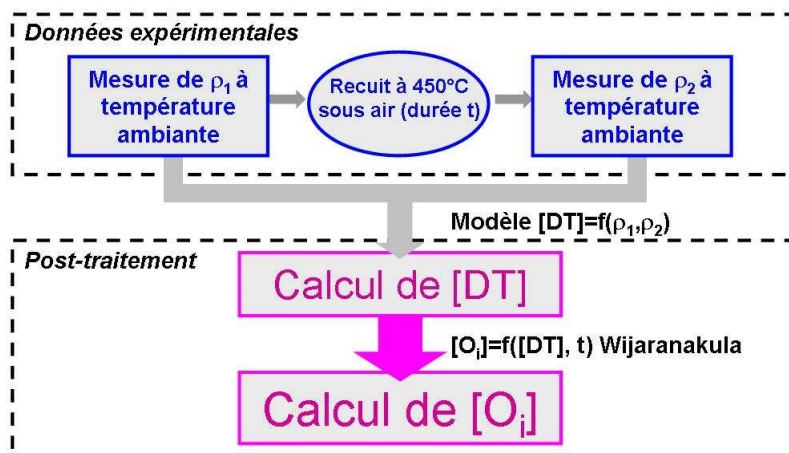


Figure 99 : Principe général de la mesure de $[O_i]$

L'échantillon est ensuite recuit à 450°C pour générer les DT. A l'issue de ce recuit, une deuxième mesure de ρ , notée ρ_2 est effectuée à température ambiante. Ensuite, les nouvelles valeurs de p_0 (ou n_0) et de μ_{maj} sont calculées à l'aide des expressions que nous avons détaillées précédemment (en remplaçant N_A^- (ou N_D^+) par la valeur précédemment trouvée), puis l'unique valeur de $[DT]$ est déterminée. L'hypothèse est faite que la faible variation de ρ due à la génération des DT n'occasionne pas de changements dans les valeurs de N_A^- (ou N_D^+). Cela est généralement le cas des siliciums auxquels cette technique s'adresse, pour lesquels l'ionisation incomplète des dopants est négligeable ($[B]$ ou $[P] < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

Finalement, la valeur de $[O_i]$ est calculée à l'aide du modèle de Wijaranakula, en renseignant $[DT]$ et la durée de recuit t . La plupart des outils de mesure de ρ offrant des possibilités de cartographie, la procédure décrite ci-dessus peut être appliquée en tout point d'un échantillon pour fournir une cartographie de $[O_i]$. Un algorithme complet, permettant l'automatisation de cette procédure, a été mis au point dans le cadre de cette thèse. Les paramètres d'entrée sont la durée t du recuit à 450°C, ainsi que les cartographies de ρ avant et après recuit.

En fin de procédure, un recuit d'annihilation des DT peut être effectué afin de restaurer les propriétés électriques initiales de l'échantillon.

VI.1.4. Validation de la technique

VI.1.4.1. Confrontation avec les mesures par spectroscopie FTIR

La confrontation de la technique développée avec la technique FTIR est essentielle pour valider la procédure mise au point. Pour cette étape de validation, les deux techniques ont été appliquées à un même échantillon de type n ($\rho=21 \text{ } \Omega.\text{cm}$, surface $\sim 100 \times 100 \text{ mm}^2$) dont l'épaisseur relativement importante ($300 \text{ } \mu\text{m}$) et l'état de surface (polissage chimique des deux faces) permettent l'utilisation de la technique FTIR. $[O_i]$ a été mesurée selon la norme ASTM F 1188-93 sur une dizaine de points. Pour la mise en œuvre de la méthode présentée, l'outil de mesure 4 pointes RT-3000/RG-80N développé par Napson a été utilisé pour cartographier ρ (résolution 1 cm). Les cartographies de $[DT]$ et de $[O_i]$ obtenues sont présentées sur la Figure 100. Les mesures FTIR sont montrées par des croix noires sur la cartographie de $[O_i]$. Pour information, l'ensemble de la procédure de cartographie a nécessité environ 1 heure. Ce temps peut être réduit à quelques minutes si la durée de recuit est optimisée.

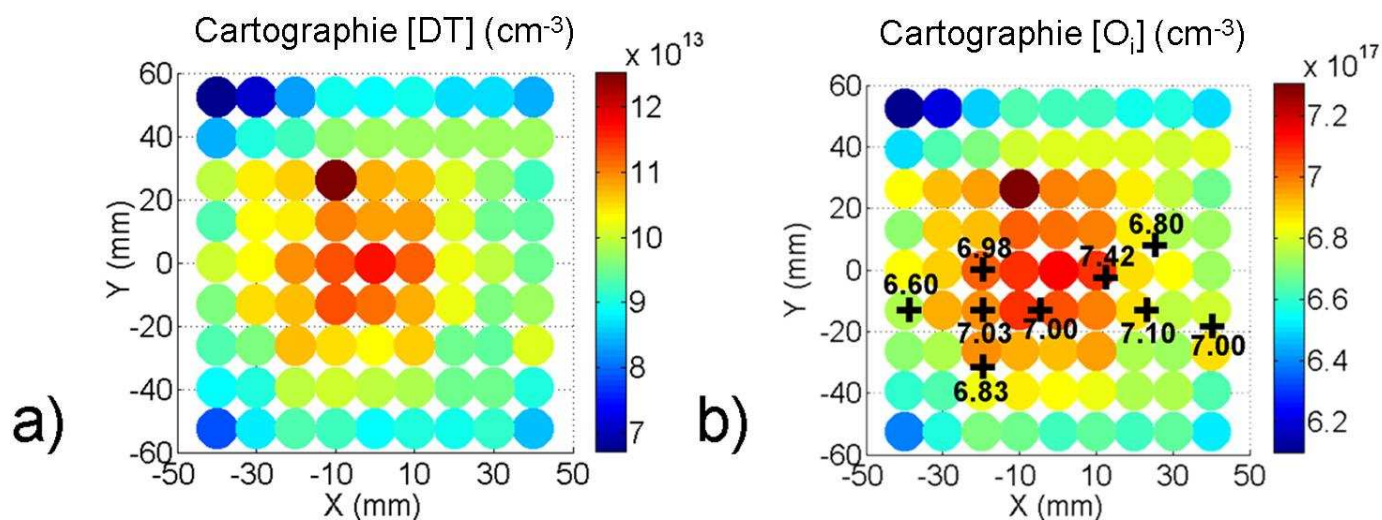


Figure 100 : Cartographies a) de $[DT]$ b) de $[O_i]$ obtenues à l'aide de la technique développée (en points colorés).
Les mesures FTIR sont montrées par des croix noires.

Comme le montre la Figure 100 b), l'accord obtenu avec les mesures FTIR est excellent, tant sur les valeurs absolues que sur les variations observées à la surface de la plaquette. Cet accord démontre la validité de la technique proposée. A noter également la sensibilité élevée de la technique, permise par la forte dépendance de $[DT]$ vis-à-vis de $[O_i]$. Ceci est visible sur la Figure

100, où de fortes variations spatiales de $[DT]$ (variation d'un facteur ~ 2 sur la surface) permettent de détecter de faibles variations spatiales de $[O_i]$ (facteur $\sim 1,2$).

VI.1.4.2. Influence de l'état de surface

La mesure de ρ peut être influencée par l'état de surface des plaquettes étudiées. En particulier, les plaquettes brutes de découpe présentent généralement une zone écrouie en surface, dont les propriétés électriques sont différentes de celles du volume. Il est donc important de tester l'influence de cette zone sur l'extraction de $[O_i]$, qui se fait à l'aide de mesure de ρ .

Dans ce but, $[O_i]$ a été cartographiée en 25 points sur 3 plaquettes 4'' de Cz-Si de type n et d'épaisseur $\sim 200 \mu\text{m}$, avant (surface brute de scie à fil) et après polissage chimique. Les mesures de ρ ont été effectuées à l'aide de la technique 4 pointes. L'épaisseur des plaquettes, nécessaire à la mesure de ρ , a été obtenue avec un pied à coulisse. L'étape de polissage chimique a été effectuée à l'aide d'une solution de $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH}$ en proportions 1 : 3 : 3. La réduction d'épaisseur à l'issue de ce traitement était d'environ $30 \mu\text{m}$. Pour les 3 plaquettes, la valeur moyenne de $[O_i]$ avant et après polissage a ensuite été calculée à partir des cartographies de $[O_i]$. Les résultats sont présentés sur la Figure 101 pour les 3 plaquettes étudiées. Les barres d'erreur représentent ici les valeurs minimales et maximales de $[O_i]$ observées sur chaque cartographie.

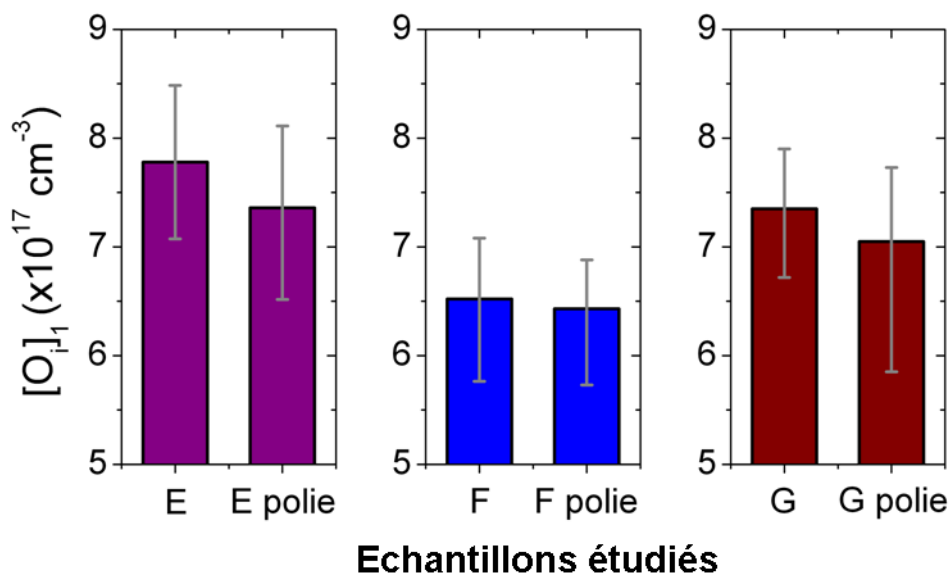


Figure 101 : Valeurs de $[O_i]$ mesurées avant et après polissage chimique.

Il apparaît que la mesure de $[O_i]$ sur les plaquettes brutes de découpe surestime légèrement la valeur mesurée sur les plaquettes polies. Néanmoins, la surestimation reste très faible ($< 5\%$) et serait probablement davantage réduite si l'épaisseur des plaquettes était mesurée par d'autres

techniques, par exemple à partir de la masse et de la surface de la plaquette. Ainsi, ces résultats montrent qu'il est envisageable d'utiliser la méthode développée sur des plaquettes brutes de découpes, sans aucune préparation des surfaces.

VI.1.4.3. Influence de la durée de recuit

La durée de recuit utilisée ne devrait pas avoir d'influence sur les valeurs de $[O_i]$ extraites, pourvu qu'elle soit correctement renseignée dans l'algorithme développé. Ceci devrait au moins être le cas pour les plaquettes de type n EG-Si, pour lesquelles il n'y a pas d'effets de compensation entre espèces dopantes lorsque l'on active les DT.

Dans le but de s'en assurer, $[O_i]$ a été mesurée en 25 points sur une douzaine de plaquettes Cz-Si de type n après un recuit d'une durée de 30 minutes ($[O_i]_1$), puis après un recuit supplémentaire de 30 minutes, soit une heure de recuit au total ($[O_i]_2$). Les plaquettes utilisées présentaient des ρ dans la gamme 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$. Avant et après recuit, les valeurs de ρ ont été obtenues à l'aide de la technique 4 pointes. Pour chaque plaquette, les valeurs de $[O_i]$ ont été moyennées, puis le ratio $[O_i]_2/[O_i]_1$ a été calculé. Les résultats de cette procédure sont présentés sur la Figure 102.

Cette figure montre que le rapport des $[O_i]$ extraites à l'issue des deux recuits différents est compris dans l'intervalle $[0,97-1,02]$. Les valeurs de $[O_i]$ extraites peuvent donc être considérées indépendantes de la durée t du recuit utilisé, comme attendu.

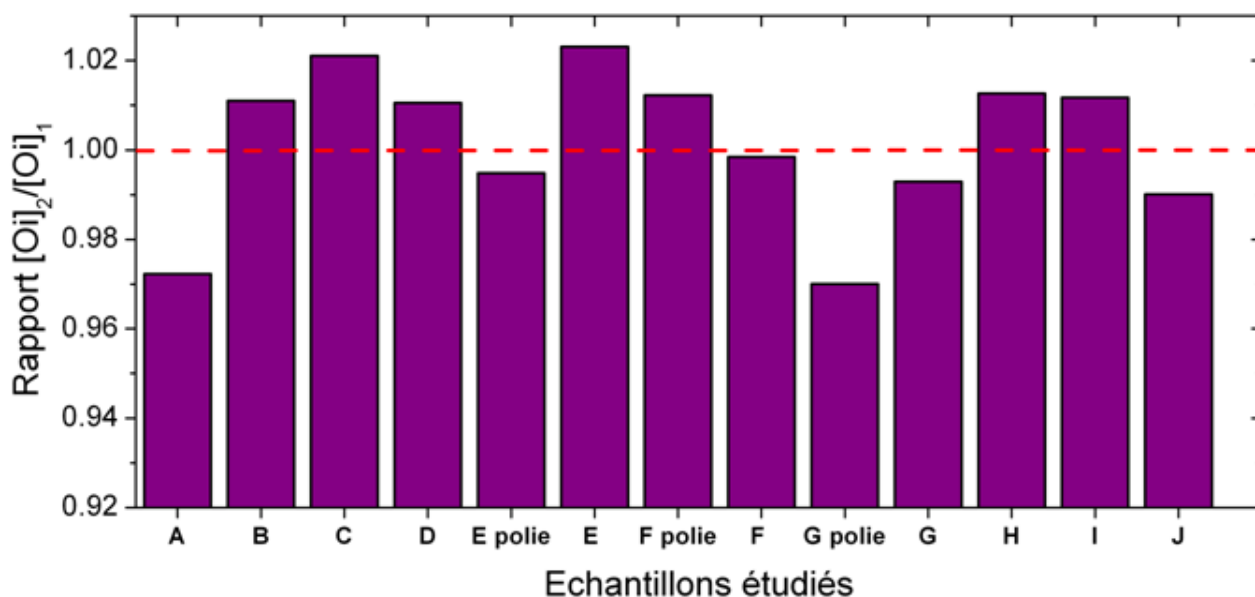


Figure 102 : Rapport des valeurs de $[O_i]$ extraites après deux recuits de durée différentes (30 minutes et 60 minutes), pour 12 plaquettes de silicium Cz-Si de type n.

L'influence de l'épaisseur de plaquette sur l'extraction de $[O_i]$ pour un état de surface donné n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie. En revanche, il est légitime de penser que la technique de mesure est indépendante de l'épaisseur, puisque la mesure de résistivité l'est.

VI.1.5. Extension aux cartographies de $[O_i]$ à haute résolution

L'arrivée sur le marché d'équipements de mesure de ρ à haute résolution et sans contact ouvre de nouvelles perspectives à l'utilisation de la méthode développée. Ces équipements, tels que le WT-2000PVN développé par Semilab, permettent la cartographie rapide de ρ et donc de $[O_i]$, à des résolutions inférieures à 100 μm . La Figure 103 présente une cartographie (résolution spatiale de 125 μm) obtenue sur une plaquette de Cz-Si de 50×50 mm^2 avec $\rho=3 \Omega\cdot\text{cm}$. Pour information, la procédure de cartographie a nécessité environ 90 minutes.

Il est intéressant de noter que les variations spatiales de $[O_i]$ ont une faible amplitude, de $\pm 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ par rapport à la valeur moyenne. Pour autant, elles sont décelées avec précision grâce à la sensibilité élevée de la technique, permise par la forte dépendance de la cinétique de formation des DT vis-à-vis de la teneur locale en O_i .

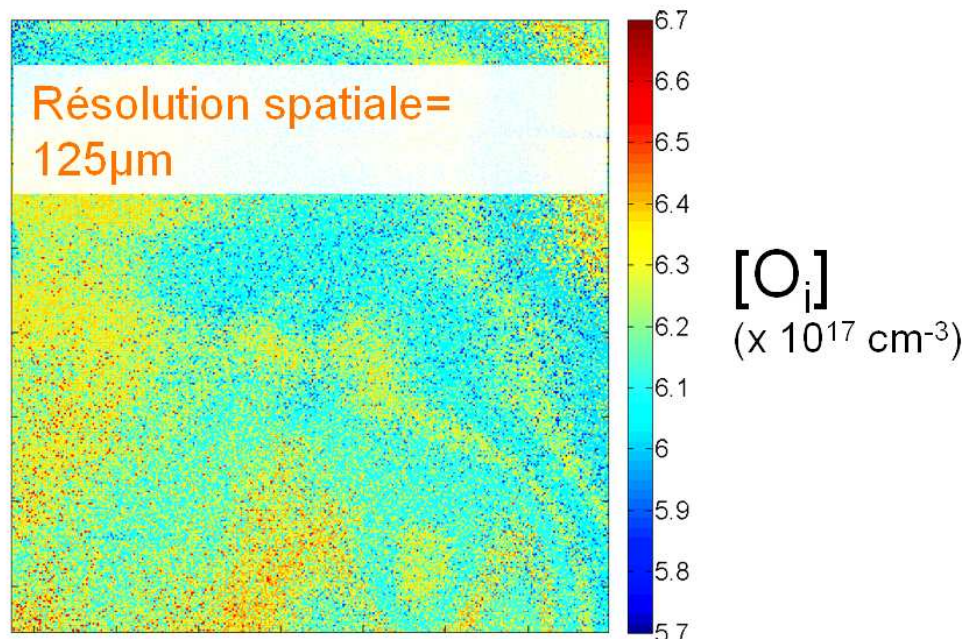


Figure 103 : Cartographie haute résolution des teneurs en O_i sur une plaquette de Cz-Si de type n ($\rho=3 \Omega\cdot\text{cm}$)

VI.1.6. Cas des plaquettes de type n modérément ou fortement dopées

Les DT introduisent deux niveaux énergétiques distincts dans la bande interdite du silicium. M. Bruzzi et al. ont localisé ces niveaux à $E_1=75$ meV et $E_2=170$ meV sous la bande de conduction [BRUZZI06], à l'aide de mesures (sur des diodes p^+pn^+) de courants stimulés thermiquement dans la gamme 10-70 K. Dans le silicium de type n modérément ou fortement dopé (densité de porteurs $n_0 > 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), le niveau de Fermi (E_F) s'approche de E_1 et E_2 . Dès lors, la probabilité que les niveaux introduits par les DT soient occupés par des électrons n'est plus négligeable. Il en résulte que des DT peuvent devenir simples donneurs (DT^+), voire même neutres (DT^0) dans les échantillons les plus fortement dopés.

Dès lors, les expressions de n_0 et μ_{maj} doivent être modifiées afin de tenir compte de ces modifications d'états de charge. μ_{maj} doit être calculée à l'aide du modèle d'Arora avec :

$$N_{\text{eff}} = N_D^+ + 4 \times [DT^{++}] + [DT^+] \quad \text{VI-5}$$

et n_0 devient :

$$n_0 = N_D^+ + 2 \times [DT^{++}] + [DT^+] \quad \text{VI-6}$$

Cette dernière expression n'est autre que l'équation de neutralité.

La connaissance des concentrations des différentes populations ($[DT^{++}]$, $[DT^+]$ et $[DT^0]$) apparaît nécessaire pour exprimer n_0 et μ_{maj} en fonction de $[DT]$. Ces concentrations peuvent être calculées à l'aide de l'équation de neutralité ainsi que de la statistique de Fermi-Dirac, de manière analogue au développement que nous avons présenté au I-4-3 pour calculer la densité de porteurs de charge à partir des teneurs en bore et phosphore. Elles sont liées entre elles par :

$$\alpha = \frac{[DT^{++}]}{[DT^+]} = g_2 \times \exp\left(\frac{E_2 - E_F}{kT}\right) \quad \text{VI-7}$$

$$\beta = \frac{[DT^+]}{[DT^0]} = g_1 \times \exp\left(\frac{E_1 - E_F}{kT}\right) \quad \text{VI-8}$$

Les facteurs de dégénérescence g_1 et g_2 sont calculés à partir des dégénérescences G des différents états de charge 0, + et ++. :

$$g_1 = \frac{G(+)}{G(0)} \quad \text{VI-9}$$

$$g_2 = \frac{G(++)}{G(+)} \quad \text{VI-10}$$

G représente le nombre de façons différentes d'aboutir à un état de charge donné. G vaut 1 pour les états ++ et 0 (les deux électrons sont transférés depuis le DT vers la bande de conduction ou vice-versa) et de 2 pour le niveau + (un électron peut être accepté par un DT^{++} ou libéré par un DT^0). De fait, $g_1=2$ et $g_2=0,5$.

En écrivant que $[DT]=[DT^{++}]+[DT^+]+[DT^0]$, il est possible d'exprimer la teneur de chaque population sous la forme :

$$[DT^0] = \frac{[DT]}{1 + \beta + \alpha\beta} \quad \text{VI-11}$$

$$[DT^+] = \frac{\beta[DT]}{1 + \beta + \alpha\beta} \quad \text{VI-12}$$

$$[DT^{++}] = \frac{\alpha\beta[DT]}{1 + \beta + \alpha\beta} \quad \text{VI-13}$$

Dès lors, à partir de l'équation de neutralité et en exprimant N_D^+ et n_0 en fonction de E_F (voir section I-4), on montre que :

$$N_C \times \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) = \frac{N_D}{1 + 2 \times \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} + \frac{\beta(1 + 2\alpha)}{1 + \beta + \alpha\beta} \times [DT] \quad \text{VI-14}$$

Il est à noter que tous les termes de l'expression VI-14 dépendent uniquement de E_F et que tous les autres termes (N_C , N_D , $[DT]$) sont connus. En résolvant cette expression par itération, la valeur solution de E_F peut être extraite. Une fois E_F connue, les valeurs de $[DT^0]$, $[DT^+]$ et de $[DT^{++}]$ sont calculées à partir des expressions VI-11 à VI-13.

Dans le cas où le dopage de type n est assuré par du phosphore, la variation ainsi calculée de la répartition des différentes populations de DT avec $[P]$ est présentée sur la Figure 104.

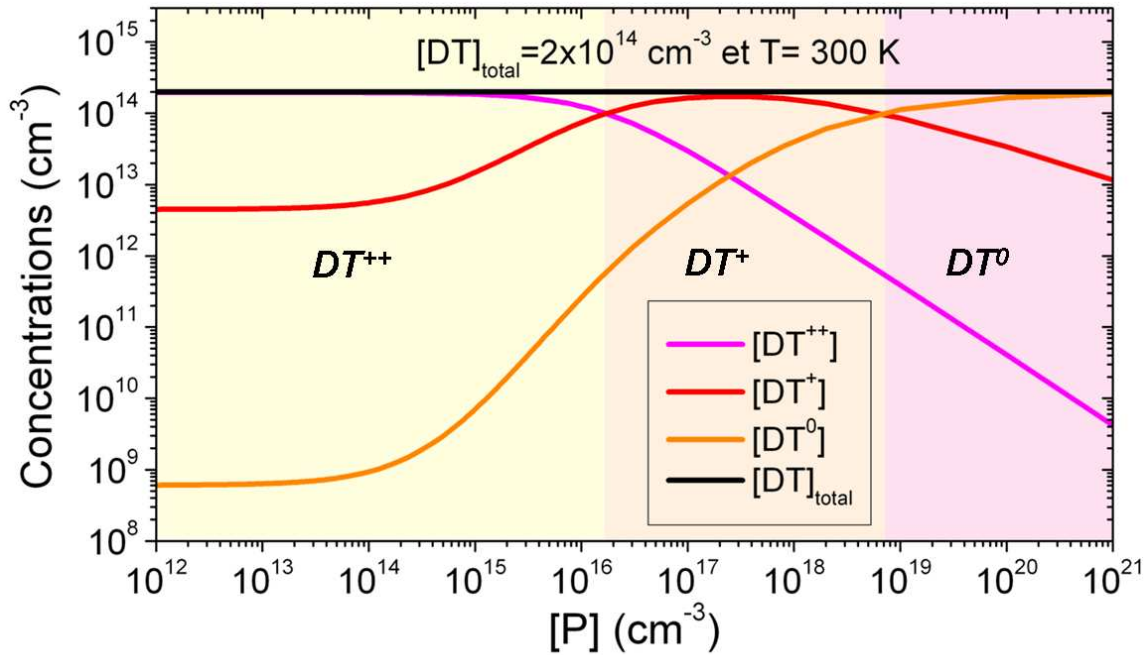


Figure 104 : Variations des concentrations en $[DT^{++}]$, $[DT^+]$ et $[DT^0]$ avec $[P]$, dans le cas où $[DT]=2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. La forme majoritaire est indiquée en italique.

On retrouve bien qu'à faible dopage, les DT sont en quasi-totalité double donneurs. A plus fort dopage, les DT^+ deviennent majoritaires (ici pour $[P] > 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Enfin, au-delà de $[P] = 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, la population dominante est celle des DT^0 .

En pratique, pour les échantillons de type n modérément ou fortement dopés, la génération des DT ne modifie que légèrement la ρ , puisque le dopage reste majoritairement assuré par l'impureté donneur présente initialement. Aussi, l'hypothèse peut être faite que E_F avant et après recuit sont identiques. Pour s'en assurer, l'évolution de ρ au cours du recuit peut être suivie afin de stopper le recuit dès que ρ a varié des quelques pourcents nécessaires à la cartographie de $[O_i]$. Sous cette hypothèse et en connaissant $[P]$ grâce à la mesure initiale de ρ (ρ_1), il est possible de connaître la répartition des populations de DT via la Figure 104. Cette répartition est ensuite utilisée pour exprimer correctement μ_{maj} et n_0 en fonction de $[DT]$, à partir des expressions VI-5 et VI-6.

VI.1.7. Conclusions

Une nouvelle technique de mesure précise et rapide de $[O_i]$, basée sur le changement de ρ lié à la formation de DT, a été présentée.

La technique combine les avantages d'être rapide, bas coût, non destructrice et très simple à mettre en œuvre, aussi bien à l'échelle du lingot qu'au niveau de la plaquette. Egalement, la forte

dépendance de la génération des DT vis-à-vis de la teneur locale en O_i lui confère une très grande sensibilité. Elle ne demande pas de préparation des surfaces ($[O_i]$ peut être mesurée sur des plaquettes brutes de découpe) et ne présente pas de contrainte vis-à-vis de l'épaisseur de l'échantillon. Elle constitue donc une solution alternative adaptée au contexte actuel de diminution de l'épaisseur des plaquettes utilisées. Côté pratique, elle ne nécessite que deux équipements standard : un four classique sous air pouvant atteindre 450°C et un outil de caractérisation permettant la mesure de la ρ . Elle s'appliquera idéalement à des substrats de ρ initiale supérieure à $0,1 \Omega\cdot\text{cm}$, indépendamment du type de conductivité, p ou n. Pour le type p, une technique plus flexible a été mise au point, basée sur le suivi du type de conductivité au cours du recuit d'activation des DT.

La transposition de la technique au silicium multicristallin et au silicium solaire purifié par voie métallurgique ($\text{SoG}_M\text{-Si}$) est à l'étude. En particulier dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$, la présence de tierces impuretés telles que le carbone ou le germanium pourrait influencer la cinétique de formation des DT. L'applicabilité de la technique à ces siliciums n'est pas directe et requiert vérification. Par ailleurs, il a été montré que, dans ce matériau, la présence simultanée d'impuretés dopantes à caractère accepteur et donneur en concentrations élevées ne permet plus l'utilisation du modèle d'Arora pour la description de μ_{maj} . Pour palier ce problème, une technique alternative, basée sur le suivi du type de conductivité du silicium, a été mise en place. L'ensemble de ces travaux a donné lieu au dépôt de deux brevets.

VI.2. Mesure des teneurs en impuretés dopantes dans le silicium compensé

VI.2.1. Introduction – contexte

Comme il est apparu au cours de ce travail de doctorat, les impuretés dopantes gouvernent les principales propriétés électriques des plaquettes (durée de vie volumique, mobilité des porteurs de charge ...) et des cellules solaires (tension de circuit ouvert, tension de claquage ...). Aussi, il est essentiel de pouvoir déterminer les teneurs en bore et phosphore ($[B]$ et $[P]$) afin d'estimer et de comprendre les effets de la compensation sur les performances photovoltaïques.

Par ailleurs, la connaissance de [B] et [P] est critique pour les fabricants de $\text{SoG}_M\text{-Si}$, qui doivent spécifier à leurs clients le contenu des charges qu'ils proposent. La détermination de [B] et [P] est généralement effectuée via des analyses chimiques type GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry) ou ICPOES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). Ces analyses souffrent d'une lenteur trop importante (jusqu'à 15 jours) et d'une précision parfois insuffisante.

Alternativement, les valeurs de [B] et [P] sont obtenues via une mesure de ρ en bas de lingot couplée à la mesure de la fraction du lingot (notée h_{eq}) à laquelle survient la transition du type de conductivité. Cette technique électrique, bien que rapide à mettre en œuvre, est entachée d'une forte imprécision en lien avec l'effet de la compensation sur la mobilité des porteurs majoritaires (μ_{maj}).

Il apparaît donc nécessaire de développer des techniques de caractérisation alternatives qui permettent la détermination rapide et précise de [B] et [P]. Dans cette optique, nous avons développé deux techniques de caractérisation électrique permettant la détermination rapide et précise de [B] et [P]. Contrairement aux analyses chimiques, dont le seuil de détection limite demeure assez élevé, la précision de ces deux techniques est conservée - voire améliorée - lorsque les teneurs en dopants sont diminuées. La première, basée sur la mesure de la densité de porteurs (p_0) en fonction de la température (T), permet l'extraction simultanée de [B] et [P]. La seconde technique utilise la valeur de p_0 à la T ambiante telle que mesurée dans la première partie cristallisée du lingot, ainsi que la valeur de h_{eq} (lorsqu'une transition du type de conductivité est présente le long du lingot). Ces deux techniques ont ensuite été étudiées au cours de deux stages financés par l'industriel FerroPem (FerroAtlantica) et encadrés par l'INES.

Dans un premier temps, nous présenterons successivement les bases physiques nécessaires à l'application des deux techniques. Ensuite, les résultats de mesure obtenus seront présentés et confrontés aux résultats fournis par les techniques actuellement utilisées. Enfin, nous statuerons quant à l'adéquation des techniques avec les besoins des chercheurs et des industriels en termes de précision et de rapidité.

VI.2.2. Description de la technique 1

VI.2.2.1.Principe général

Cette première technique permet l'extraction des teneurs en dopants dans un échantillon de silicium compensé présentant deux impuretés dopantes, peu importe son type de conductivité. Dans le cas d'un silicium compensé avec du bore et du phosphore, p_0 à basse température ($T < 350\text{K}$) est donnée par (voir chapitre I) :

$$p_0(T) = -\frac{1}{2} \left([P] + \frac{N_V}{4} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left([P] + \frac{N_V}{4} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \right)^2 + ([B] - [P]) \times N_V \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad \text{VI-15}$$

où $E_a = E_A - E_V$. Une expression symétrique peut être déterminée pour n_0 dans le n-Si compensé.

Il est théoriquement possible de déterminer les deux inconnues $[B]$ et $[P]$ en ajustant l'expression théorique VI-15 à deux points de mesure de p_0 effectuées à deux températures distinctes, pourvu que la position du niveau E_A introduit par l'impureté dopante majoritaire soit connue. En règle générale, on essaiera de sur-contraindre le problème en effectuant une multitude de points de mesure sur une large gamme de températures afin de valider la qualité de la mesure.

Les outils logiciels permettant l'automatisation de la détermination de $[B]$ et $[P]$ selon cette procédure ont été élaborés durant ce doctorat.

VI.2.2.2.Effet Hall en température, facteur de Hall

Dans le cadre de technique 1, les variations de $p_0 = f(T)$ ont été mesurées par effet Hall, dans la gamme 77-350 K. Les détails du principe de l'effet Hall, ainsi que de la préparation de l'échantillon peuvent être trouvés au chapitre II.

La contrainte principale liée à l'utilisation de l'effet Hall pour la détermination de p_0 réside dans la connaissance incomplète des variations de r_H avec la température. Plusieurs études récentes ont montré que l'effet de la compensation sur r_H à 300 K était faible [ROUGIEUX10] [VEIRMAN10]. Devant le manque de données en température, nous avons fait l'hypothèse que ceci restait vrai sur toute la gamme 77 – 350 K. Nous restons conscients du fait que cela reste une

hypothèse de travail qui requiert une validation. Sous cette hypothèse, les variations de $r_H=f(T)$ calculées dans le silicium non compensé par F. Szmulowicz ont pu être utilisées [SZMULOWICZ86]. Pour établir ces variations, l'auteur a considéré la diffusion sur les dopants ionisés et neutres, ainsi que sur les phonons, en distinguant les trous légers et les trous lourds, de masses effectives différentes. L'ionisation incomplète a été négligée, ce qui peut mettre ses résultats en doute pour les matériaux fortement dopés. Les variations de r_H calculées par l'auteur sont présentées sur la Figure 105, pour des teneurs en dopants de 10^{14} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} . Les variations de r_H dans les cas représentatifs du SoG_M-Si (10^{16} et 10^{17} cm^{-3}) sont surlignées en rouge. A noter que la teneur totale en dopants n'influence que très peu $r_H=f(T)$. En particulier, pour 10^{16} et 10^{17} cm^{-3} , r_H varie d'environ 0,75 à 300 K, à environ 1 à 77 K. Ces variations de r_H seront utilisées pour convertir les données de p_{Hall} en p_0 pour le p-Si compensé.

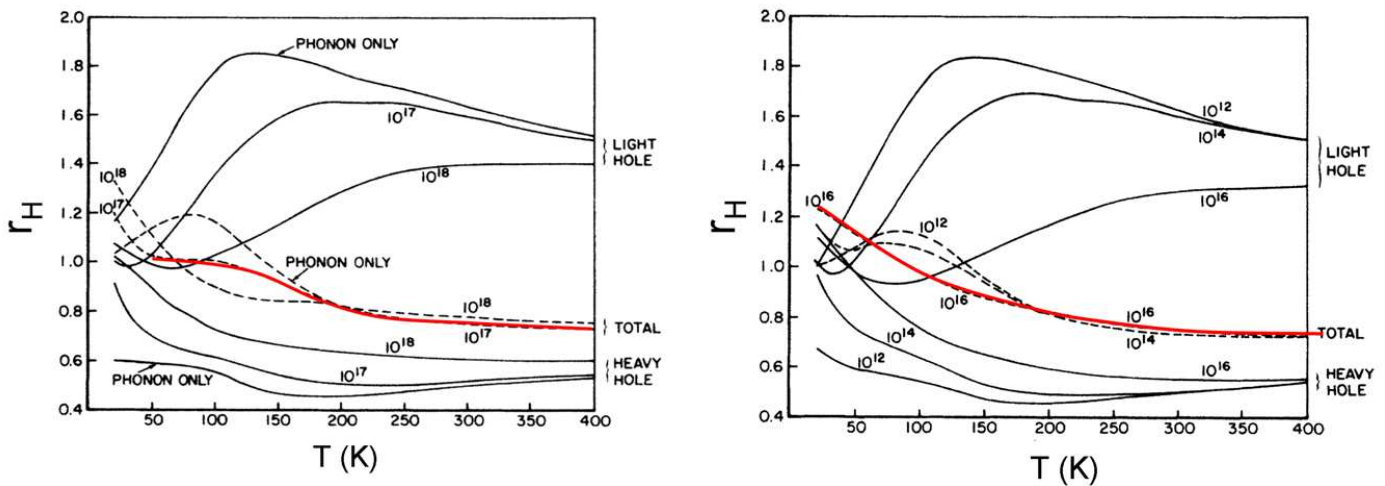


Figure 105 Variations de r_H avec T calculées par F. Szmulowicz dans le silicium non compensé de type p, pour des dopages de 10^{14} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} . Les contributions des trous lourds et légers sont montrées, ainsi que le r_H total. En rouge sont surlignés les courbes $r_H=f(T)$ associées à des dopages similaires à ceux rencontrés dans le SoG_M-Si.

Pour le silicium de type n, nous avons utilisé les variations de r_H avec la température données par E. Ohta et calculées en utilisant essentiellement le même formalisme que F. Szmulowicz. E. Ohta a montré que dans la gamme de dopage 10^{17} cm^{-3} , r_H varie de 0,95 à 1,1 dans la gamme 100-300 K [OHTA77]. Par simplicité, nous avons donc considéré que $r_H=1$ quelle que soit la température. Ainsi, les données de n_{Hall} ont pu être converties en valeurs de n_0 .

Néanmoins, l'étude de E. Ohta indique également que la compensation du dopage devrait conduire à de fortes augmentations de r_H à basse température, liées au désécrantage des atomes de phosphore par les électrons. Il doit donc être conservé à l'esprit que l'hypothèse $r_H=1$ sous-estime probablement les valeurs réelles de r_H à basse température.

VI.2.2.3. Niveau énergétique introduit par l'impureté dopante majoritaire

Comme l'indique l'expression de $p_0=f(T)$ (VI-15), la connaissance de la position du niveau E_A introduit par le bore dans la bande interdite (ou symétriquement de E_D introduit par le phosphore dans le n-Si) est nécessaire pour extraire $[B]$ et $[P]$ des données de $p_0=f(T)$. Aux teneurs de $[B]$ et $[P]$ rencontrés dans le SoG_M-Si, nous avons vu au premier chapitre que les positions de E_A et E_D sont susceptibles d'être modifiées par rapport aux positions $E_A-E_V=E_C-E_D=45$ meV, couramment adoptées à faibles dopages. Si la variation de la position de ces niveaux avec le dopage est connue dans le silicium non compensé, elle reste à déterminer dans le silicium compensé, pour lequel la compensation est susceptible de jouer un rôle [ALTERMATT06].

Dans la littérature, certains auteurs laissent ce paramètre libre et le déterminent par ajustement sur les points expérimentaux, en plus de $[B]$ et $[P]$ (voir par exemple, [MORIN54]). Cependant, d'après notre expérience, cette méthode est incertaine et ne sera pas retenue.

Alternativement, nous avons vu au I.4.3 que la position de E_A peut être déterminée en étudiant la pente de la courbe $\ln(T^{-3/2} p_0)$ tracée en fonction de $1/T$. Le domaine de températures où cette technique est applicable dépend d'une manière complexe de $[B]$, $[P]$ et K . Des études préliminaires sont en cours au laboratoire afin de clarifier l'intérêt à porter à cette méthode.

Devant l'absence de solution validée pour déterminer E_A de manière rigoureuse, nous avons supposé dans un premier temps que les niveaux introduits par les dopants occupent leur positions à faible niveaux de dopage et vérifient donc $E_A-E_V=E_C-E_D=45$ meV.

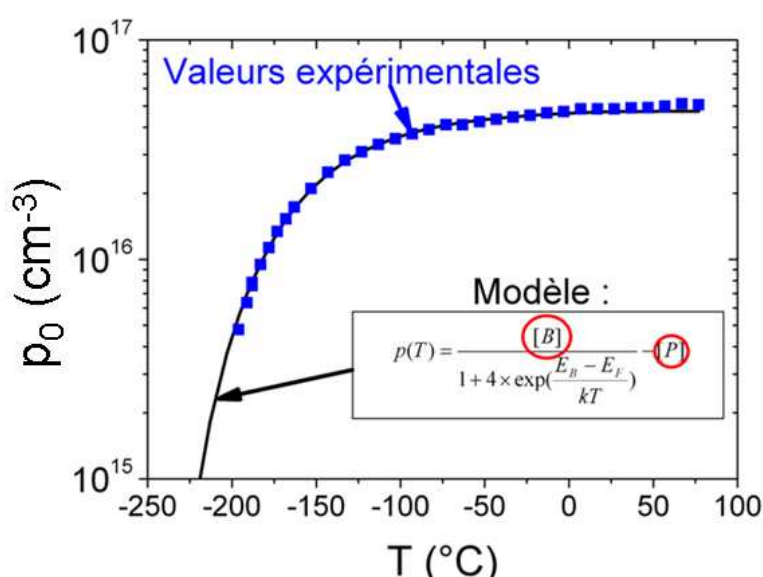


Figure 106 : Ajustement de la courbe théorique aux points expérimentaux de p_0 et extraction simultanée de $[B]$ et $[P]$. Dans cet exemple $[B]=5,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $[P]=3,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. $E_A-E_V=45$ meV.

Un exemple d'extraction de [B] est [P] est illustré sur la Figure 106, dans le cas d'un silicium très faiblement compensé, en appliquant le protocole détaillé précédemment (temps d'attente à basse température, correction des données de p_{Hall} par r_H).

VI.2.3. Description de la technique 2

Tandis que la première technique proposée permet la détermination de [B] et [P] à l'échelle d'un échantillon, cette deuxième méthode s'applique à l'échelle du lingot, pour lequel les variations de [B] et [P] sur la hauteur peuvent être déterminées. Cette technique s'applique à condition que le lingot étudié présente une transition du type de conductivité sur sa hauteur, ce qui est souvent le cas des lingots SoG_M-Si. Le principe de cette technique est schématisé sur la Figure 107 a).

A la fraction h_{eq} associée à la transition du type de conductivité, les teneurs en dopants $[B]_{eq}$ et $[P]_{eq}$ vérifient :

$$[B]_{eq} = [P]_{eq} \quad \text{VI-16}$$

A l'aide de la loi de Scheil, $[B]_{eq}$ et $[P]_{eq}$ peuvent être réécrites en fonction des teneurs en dopants dans la première fraction cristallisée ($[B]_{h=0}$ et $[P]_{h=0}$) :

$$[B]_{eq} = [B]_{h=0} \times (1 - h_{eq})^{k_B - 1} \quad \text{VI-17}$$

$$[P]_{eq} = [P]_{h=0} \times (1 - h_{eq})^{k_P - 1} \quad \text{VI-18}$$

En combinant les expressions VI-16 à VI-18, on montre que $[B]_{h=0}$ et $[P]_{h=0}$ sont liées par :

$$\frac{[B]_{h=0}}{[P]_{h=0}} = (1 - h_{eq})^{k_P - k_B} \quad \text{VI-19}$$

En parallèle, $[B]_{h=0}$ et $[P]_{h=0}$ sont liées à la valeur à température ambiante de p_0 dans la première fraction cristallisée du lingot via l'expression suivante :

$$p_0 = [B]_{h=0} - [P]_{h=0} \quad \text{VI-20}$$

A noter que l'expression VI-20 néglige l'éventuelle ionisation incomplète du bore.

En résolvant VI-19 et VI-20, on montre que les teneurs $[B]_{h=0}$ et $[P]_{h=0}$ peuvent être déterminées à l'aide des expressions suivantes :

$$[B]_{h=0} = \frac{p_0 (1 - h_{eq})^{k_P - 1}}{(1 - h_{eq})^{k_P - 1} - (1 - h_{eq})^{k_B - 1}} \quad \text{VI-21}$$

$$[P]_{h=0} = [B]_{h=0} - p_0$$

VI-22

Dans le cadre du test de cette technique, la fraction h_{eq} a été estimée à l'aide d'un stylo pn basé sur la mesure SPV (Surface PhotoVoltage). Notamment pour les lingots multicristallins, h_{eq} peut varier latéralement dans le lingot, à cause de la courbure du front de cristallisation. h_{eq} a ainsi été définie comme la fraction moyenne à laquelle survient la transition du type de conductivité. p_0 à 300 K est mesurée à l'aide de l'effet Hall sur un échantillon découpé dans la première partie cristallisée, en utilisant les r_H de la littérature (0,75 pour le p-Si et 1 pour le n-Si).

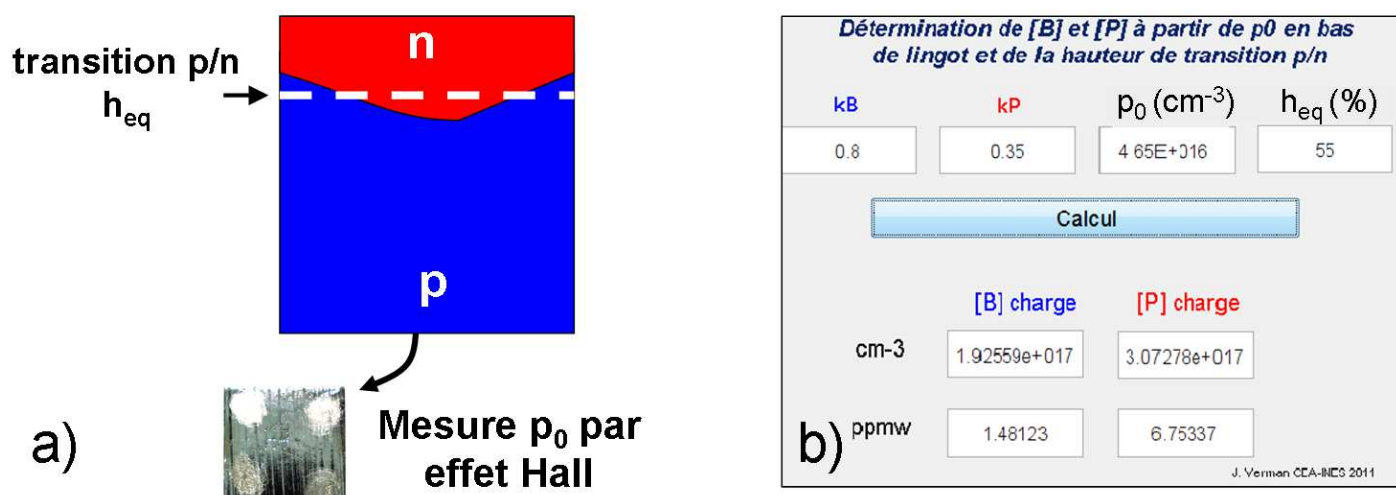


Figure 107 : a) Schéma de principe de la technique 2 appliquée à un lingot multicristallin compensé. b) Logiciel permettant l'automatisation de l'extraction des teneurs en dopants dans la charge à partir des valeurs renseignées de p_0 et h_{eq} . Concernant les résultats fournis par le logiciel, seules les deux premières décimales sont significatives.

VI.2.4. Application : détermination des teneurs en dopants dans les charges de SoG_M-Si

La détermination des teneurs [B] et [P] dans les charges de SoG_M-Si est cruciale, notamment pour les fabricants de charges de SoG_M-Si. Nous avons voulu tester la pertinence des techniques proposées lorsqu'elles sont utilisées dans ce but.

Pour cela, les deux techniques ont été mises en œuvre sur une série de lingots multicristallins de SoG_M-Si, numérotés de 1 à 10. Les lingots 1→6 présentent une transition du type de conductivité, contrairement aux lingots 7→10, 100% de type n. Les charges utilisées présentent

des teneurs en dopants très variables. Les degrés de compensation (K) en bas de lingot varient de 2 (lingot 5) à 22 (lingot 6).

Dans un premier temps, les valeurs en bas de lingots $[B]_{h=0}$ et $[P]_{h=0}$ ont été déterminées à l'aide des deux méthodes. Puis, les teneurs en dopants $[B]_c$ et $[P]_c$ dans la charge ($[B]_c=[B]_{h=0}/k_B$ et $[P]_c=[P]_{h=0}/k_P$) ont été estimées et comparées aux résultats obtenus via les techniques habituellement employées pour la détermination de $[B]_c$ et $[P]_c$ (méthode $\rho+h_{eq}$, analyses chimiques). Les coefficients de ségrégation k_B et k_P utilisés pour estimer les concentrations en dopants de la charge sont ceux de la littérature ($k_B=0,8$ et $k_P=0,35$). Pour la technique nécessitant la connaissance de ρ en bas de lingot et de h_{eq} , les valeurs de $[B]$ et $[P]$ retenues sont celles qui rendent compte des ρ et h_{eq} expérimentales, lorsque la loi de Scheil est utilisée pour la variation des teneurs en dopants le long du lingot et que le modèle d'Arora est employé pour le calcul de μ_{maj} .

Les résultats de mesure de $[B]_c$ et $[P]_c$ par les différentes techniques sont compilés sur les Figure 108 et Figure 109. Les résultats obtenus à l'aide des techniques 1 et 2 sont présentés en rouge. Par comparaison, les points expérimentaux obtenus via la mesure de ρ et h_{eq} sont montrés en bleu et les résultats des analyses chimiques fournis par FerroPem (GDMS et ICPOES) en noir. Certaines analyses chimiques ont été conduites à l'échelle de la charge, d'autres en bas de lingot. Dans ce dernier cas, les valeurs obtenues ont été divisées par les coefficients de ségrégation adéquats afin d'estimer $[B]_c$ et $[P]_c$.

Au premier regard, il apparaît clairement que la technique électrique $\rho+h_{eq}$ sous-estime largement les teneurs en dopants par rapport aux autres techniques. Cela est une conséquence directe du fait que μ_{maj} dans le silicium compensé ne peut être modélisée par le modèle d'Arora. Concernant les techniques que nous proposons, les résultats fournis par la technique 2 (pour les lingots présentant une transition de type) sont très satisfaisants, tant sur l'estimation de l'impureté majoritaire (B) que minoritaire (P). Par exemple, les écarts observés avec les mesures GDMS sont de 14% pour $[B]_c$ et 11% pour $[P]_c$. Compte tenu des fortes incertitudes liées aux analyses chimiques (de l'ordre de 5-10% pour les analyses GDMS), ces résultats sont très encourageants pour l'utilisation à plus grande échelle de cette technique.

La technique 1 fournit également des résultats en bon accord avec les analyses chimiques pour la concentration de l'impureté majoritaire ($[B]$ pour les lingots 1→6 et $[P]$ pour les lingots 7→10). Ceci est particulièrement remarquable pour les lingots de type n, pour lesquels l'écart aux valeurs de GDMS est inférieur à 10% en moyenne.

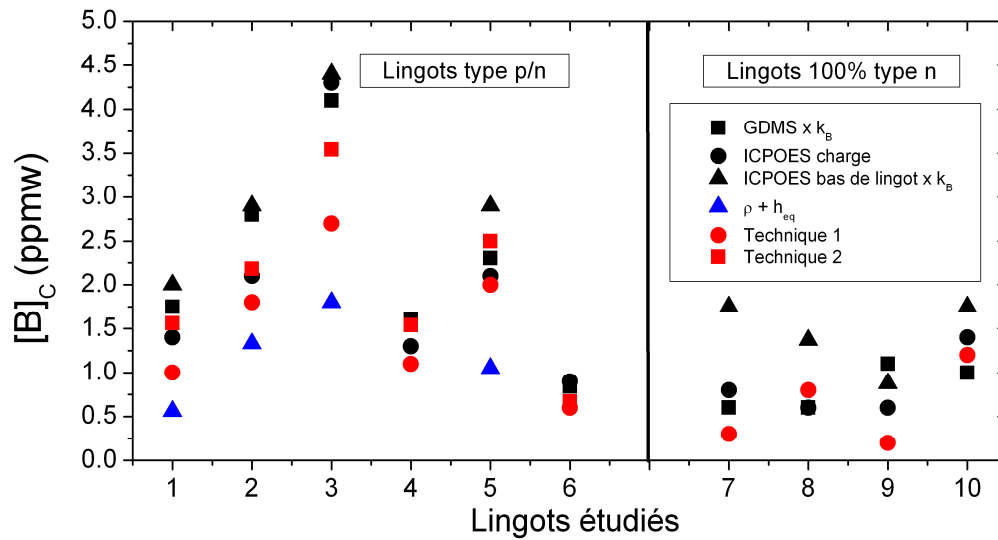


Figure 108 : Résultats des mesures de $[B]_c$

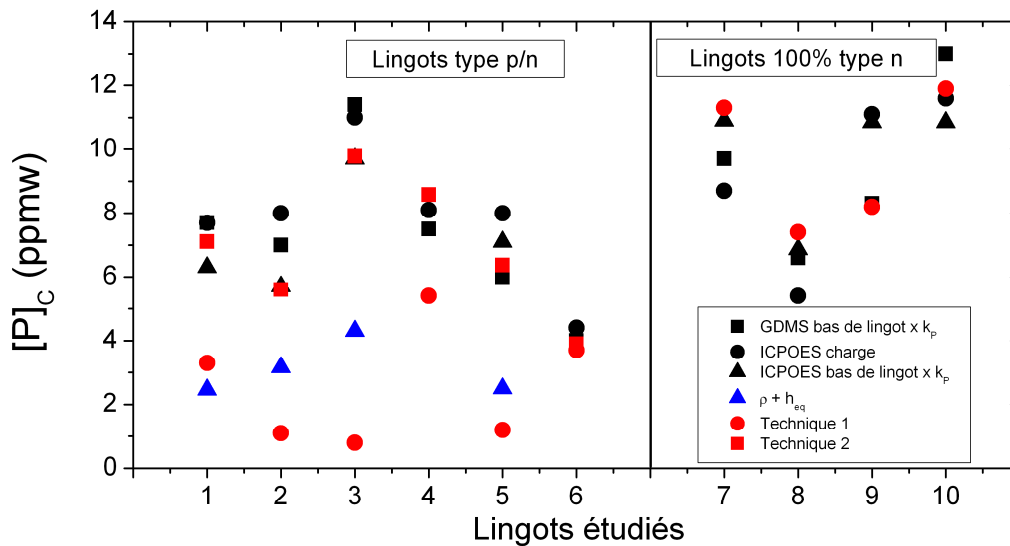


Figure 109 : Résultats des mesures de $[P]_c$

Au contraire, les concentrations de l'impureté minoritaire fournies par la technique 1 ne sont pas en accord avec les résultats des analyses chimiques. Plus précisément, cette technique les sous-estime significativement. Les valeurs utilisées de E_A-E_V et E_C-E_D sont à l'origine du désaccord observé. On peut montrer que si des valeurs plus faibles que 45 meV sont utilisées, l'accord avec les analyses chimiques s'améliore nettement. Ceci suggère que les niveaux énergétiques introduits par les dopants se rapprochent des bandes à proximité (valence ou conduction), comme observé dans le silicium non compensé (voir I.3.3).

VI.2.5. Effet de la compensation sur les niveaux énergétiques introduits par les dopants

Nous ferons l'hypothèse que les teneurs en dopants [B] et [P] mesurées par GDMS en bas des lingots sont conformes aux valeurs réelles. Sous cette hypothèse, il est possible à l'aide de la technique 1, d'extraire la position des niveaux E_A (ou E_D) de l'impureté dopante majoritaire, aux teneurs en dopants présentes en bas des lingots. Pour ce faire, la courbe théorique de $p_0=f(T)$, où [B] et [P] sont fournis par GDMS, est ajustée à la courbe expérimentale de $p_0=f(T)$, en variant E_A (ou E_D). La valeur de E_A (ou E_D) retenue est celle qui permet le meilleur ajustement aux données expérimentales. Cette procédure est illustrée sur la Figure 110 pour un silicium compensé de type p.

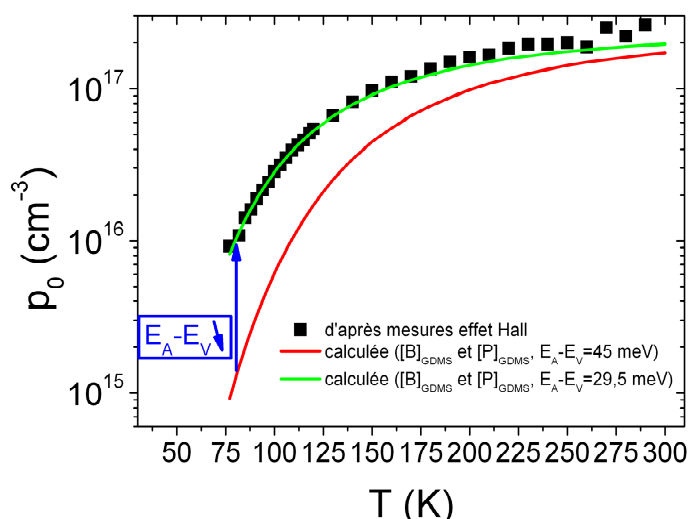


Figure 110 : Détermination de la position du niveau énergétique E_A introduit par le bore par ajustement de la courbe théorique de $p_0=f(T)$ aux données expérimentales (bas du lingot 3). La courbe théorique est calculée avec [B] et [P] tirées des analyses GDMS ($[B]_{h=0}=4,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $[P]_{h=0}=1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

Cette procédure a été répétée pour l'ensemble des lingots 1→6 (sur les lingots de type n, cette procédure n'a pas conduit à des résultats exploitables). Sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, les valeurs de $E_A - E_V$ obtenues ont été tracées en fonction de la teneur en bore mesurée par GDMS, avec les points expérimentaux obtenus sur le silicium non compensé par R.M. Swanson et S.E. Swirhun [SWANSON97], R.K. Ray et H.Y. Fan [RAY61] ainsi que par F.J. Morin et J.P. Maita [MORIN54]. Pour ces trois études, la position de E_A a été extraite de la pente à très basse température ($T < 77 \text{ K}$) des données de p_0 obtenues par effet Hall.

Une expression empirique, ajustée sur nos points expérimentaux uniquement, a été déterminée (ces informations, identifiées comme critiques, ne sont pas données dans ce manuscrit). La connaissance de $E_A-E_V=f([B])$ ne permettra cependant pas de remédier au manque de précision dont souffre la technique 1 pour la mesure de la teneur en dopant minoritaire. En effet, la connaissance de E_A-E_V nécessaire à la mise en œuvre de cette technique, n'est accessible que si $[B]$ est connue. Or, cette grandeur est précisément celle que l'on souhaite déterminer ...

Alternativement, l'extraction de E_A-E_V grâce à l'analyse de la pente $\ln(T^{-3/2} p_0)=f(1/T)$ semble être une solution attrayante. Elle permet de déterminer E_A-E_V sans connaissance préalable requise de $[B]$. De plus amples travaux sont en cours dans cette direction, sur le silicium compensé de type p comme de type n. A terme, ils devraient permettre de significativement améliorer la précision de la technique 1.

VI.2.6. Conclusions

Deux techniques de caractérisations alternatives ont été proposées pour la détermination rapide et précise des teneurs en dopants dans le silicium compensé.

Les valeurs de $[B]$ et $[P]$ obtenues sont en bon accord avec les résultats fournis par les analyses chimiques actuelles. Les outils logiciels nécessaires à leur application ont été développés au cours du doctorat. Le gain de temps estimé par rapport à ces analyses est supérieur au facteur dix. Ceci constitue un réel intérêt pour les chercheurs et à plus forte raison, pour les fabricants de $\text{SoG}_M\text{-Si}$.

Pendant les trois années couvertes par ce doctorat, les spécifications imposées par les fabricants de cellules aux fournisseurs de $\text{SoG}_M\text{-Si}$ sont progressivement devenues plus agressives, notamment pour limiter les effets de LID et augmenter les tensions de claquage. Les teneurs en dopants visées deviennent de l'ordre de la limite de détection des analyses chimiques, qui de devenir inefficace dans un futur proche. Au contraire, si la précision des techniques électriques développées ici reste à améliorer à fortes $[B]$ et $[P]$ (variations rapides de E_A-E_V et E_C-E_D avec $[B]$ et $[P]$), elle devrait être significativement accrue lorsque les $[B]$ et $[P]$ diminuent, augmentant ainsi leur intérêt.

Par ailleurs, les techniques développées ne s'appliquent qu'aux matériaux compensés où deux espèces dopantes uniquement participent au dopage. Or, la diminution des teneurs en $[B]$ et

[P] dans les charges de $\text{SoG}_M\text{-Si}$ risque d'accroître la participation d'autres impuretés au dopage, telles que l'aluminium. Dans cette éventualité, les techniques actuelles devront être adaptées, sans pour autant qu'il soit nécessaire de remettre en question les bases théoriques.

Enfin, d'un point de vue plus scientifique, l'exploitation des données de Hall a permis d'étudier l'influence de la compensation du dopage sur la position du niveau énergétique E_A associé au bore, et de déterminer une loi empirique pour $E_A - E_V = f([B])$.

La transposition de ces travaux au silicium compensé de type n, ainsi que la mise au place de techniques alternatives de localisation des niveaux introduits par les dopants, sont d'ores et déjà à l'étude.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- [ALTERMATT06] P. P. Altermatt et al., J. Appl. Phys. **100**, 113714 (2006)
- [BRUZZI06] M. Bruzzi, D. Menichelli, and M. Scaringella, J. Appl. Phys. **99**, 093706 (2006)
- [CLAYBOURN88] M. Claybourn, R.C. Newman, Appl. Phys. Lett. **52**, 2139-2141 (1988)
- [EPIA04] EU PV Technology Platform Strategic Research Agenda, C-Si Roadmap ITPV, EPIA roadmap 2004.
- [GOSELE82] U. Gösele, Appl. Phys. A **28**, 79-92 (1982)
- [HU75] S.M. Hu and W.J. Patrick, J. Appl. Phys. **46**, 1869 (1975)
- [LONDOS93] C. A. Londos, M. J. Binns, A. R. Brown, S. A. McQuaid, and R. C. Newman, Appl. Phys. Lett. **62**, 1825-1826 (1993)
- [MORIN54] F. J. Morin, Phys. Rev. **94**, 62 (1954) et Phys. Rev. **96**, 28-35 (1954)
- [OHTA77] E. Ohta and M. Sakata, Jap. J. Appl. Phys. **17**, 1795-1804 (1977)
- [RAY61] R.K. Ray and H.Y. Fan, Phys. Rev. **121**, 768-778 (1961)
- [ROUGIEUX10] F. E. Rougieux, D. Macdonald, A. Cuevas, S. Ruffell, J. Schmidt, B. Lim, and A. P. Knights, J. Appl. Phys. **108**, 013706 (2010)
- [SWANSON97] R. M. Swanson and S. E. Swirhun, Sandia National Laboratories Technical Report No. SAND97-7019
- [SZMULOWICZ86] F. Szmulowicz, Phys. Rev. B **34**, 4031-4047 (1986)
- [TOKUDA89] Y. Tokuda and N. Kobayashi, J. Appl. Phys. **66**, 3651 (1989)
- [VEIRMAN10] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J. P. Garandet, D. R. Heslinga, and M. Lemiti, Solid-State Electron. **54**, 671-674 (2010)
- [WIJARANAKULA91] W. Wijaranakula, Appl. Phys. Lett. **59**, 1608-1610 (1991)

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

A l'aube de ce travail, peu d'études s'étaient intéressées aux effets de la compensation du dopage sur les performances des dispositifs photovoltaïques, qui pourtant conduisent à l'apparition de mécanismes nouveaux. Aussi, ce travail de thèse s'est attaché à étudier et à décrire les effets de la compensation du dopage à plusieurs échelles, en commençant par la physique de base des semi-conducteurs compensés jusqu'aux performances du dispositif photovoltaïque, en passant par les propriétés électriques du matériau silicium, brique élémentaire de la cellule solaire.

Le premier chapitre de ce mémoire exposait dans un premier temps les propriétés générales des impuretés dopantes dans le silicium compensé. En particulier, les propriétés de dopage et les interactions dopant/défaut ont été détaillées. Nous avons vu que les teneurs élevées en dopants présentes dans le $\text{SoG}_M\text{-Si}$ peuvent entraîner des phénomènes complexes tels que l'ionisation partielle du dopant majoritaire, ou encore la modification des niveaux énergétiques associés aux impuretés dopantes. Puis, nous avons estimé *a priori* l'influence de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du matériau et sur les performances photovoltaïques, à l'aide des modèles standards initialement utilisés pour le silicium non compensé.

Le second chapitre avait pour vocation de décrire l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de doctorat.

Le troisième chapitre était un travail de modélisation et de simulation. Nous avons vu que les impuretés dopantes interagissent fortement avec les autres impuretés et les défauts étendus, avec lesquels elles peuvent s'associer et former des défauts recombinants virulents. La simulation de ces réactions d'association est une étape nécessaire pour pouvoir orienter les procédés de fabrication de la cellule vers des recuits limitant la formation de ces complexes, ou favorisant leur passivation électrique. Il s'agissait donc de mettre au point un outil de calcul permettant de déterminer la cinétique de ces réactions d'association, que nous avons développé dans le cas des paires dopants-défaut.

Les résultats obtenus par les algorithmes construits ont systématiquement été confrontés avec les résultats des travaux théoriques présents dans la littérature, lorsque disponibles. L'utilisation des algorithmes s'est révélée incontournable dès que les réactions d'association ne sont

pas isothermes. Ces algorithmes se veulent flexibles et pourront être adaptés à d'autres phénomènes tels que la formation de précipités, ou la décoration de dislocations.

Le quatrième chapitre était dédié à l'étude des effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du matériau silicium.

Nous avons mis en évidence une réduction prononcée de la mobilité des porteurs majoritaires à fort degré de compensation (une réduction similaire a pu être mise en évidence à l'échelle de la cellule sur la mobilité des porteurs minoritaires). Nous avons constaté que la réduction de la mobilité des porteurs majoritaires ne peut être prédite par les modèles standards de mobilité, supposés applicables au silicium compensé.

Plusieurs mécanismes susceptibles d'expliquer les chutes de mobilité observées ont ensuite été proposés et discutés. Parmi ceux-ci, le désécrantage des impuretés dopantes, ainsi que la naissance à fort degré de compensation d'importantes variations de potentiel interne d'échelle submicronique, pourraient rendre compte de nos valeurs expérimentales. Néanmoins, nous avons souligné la complexité des propriétés de transport de charge dans les matériaux compensés, et la nécessité de mener des études complémentaires sur cette thématique, à la fois théoriques et expérimentales.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de la compensation du dopage sur deux lingots de $\text{SoG}_M\text{-Si}$, identiques de part leur profil de densité de porteurs de charge, mais présentant des degrés de compensation significativement différents. Ces deux matériaux étaient particulièrement adaptés à l'étude des effets de la compensation.

Les durées de vie volumique ont été mesurées sur ces matériaux à l'issue de la diffusion de phosphore, qui développe un effet getter. Les résultats montrent un effet très bénéfique de la compensation du dopage. Des valeurs aussi élevées que $100\ \mu\text{s}$ ont pu être observées à l'approche de la transition du type de conductivité des lingots. Ces valeurs indiquent que, contrairement à ce qui est communément accepté, le $\text{SoG}_M\text{-Si}$ fortement dopé et compensé possède des propriétés électriques compatibles avec la fabrication de cellules photovoltaïques.

L'étude comparative des ces deux lingots a également permis de mettre en évidence qu'après diffusion de phosphore, la durée de vie volumique était limitée par le bore. La virulence des dopants en termes de recombinaison restait très incertaine dans les travaux de la littérature, principalement portés sur le silicium non compensé, pour lequel la recombinaison sur les dopants est délicate à décorréler de la recombinaison Auger. Nous proposons une section efficace de capture des électrons par le bore ($\sigma_n(\text{B})$) égale à $5,5 \times 10^{-19}\ \text{cm}^2$. De manière plus pragmatique, nos résultats

suggèrent que les SoG_M-Si étudiés pourraient même tolérer davantage d'impuretés métalliques, sans pour autant nuire à la durée de vie volumique!

Le cinquième chapitre avait pour vocation d'étudier les effets de la compensation du dopage sur les performances photovoltaïques et sur le comportement sous polarisation inverse des cellules solaires. Les résultats expérimentaux ont été systématiquement interprétés en s'appuyant sur les conclusions obtenues à l'échelle du matériau au quatrième chapitre.

Nos résultats expérimentaux montrent un effet néfaste de la compensation du dopage sur la tension de circuit ouvert. Cela est à mettre en relation avec la diminution de la hauteur de la barrière de potentiel interne lorsque la densité de porteurs de charge est réduite. A l'inverse, un effet bénéfique de la compensation a été observé sur le courant de court circuit de la cellule, en lien avec l'augmentation de la durée de vie avec le degré de compensation. Il résulte de ces effets antagonistes une constance notable du rendement de conversion à l'échelle du lingot, avec un optimum situé peu avant la transition du type de conductivité.

Des rendements de conversion de près de 16% ont pu être obtenus sur des cellules SoG_M-Si fortement dopées et compensées. Ce résultat souligne le fort potentiel photovoltaïque de ce matériau, même relativement peu purifié par rapport aux SoG_M-Si actuellement proposés dans le commerce. Ce potentiel reste entaché par la dégradation sous éclairage (LID) que les performances de ces cellules fortement dopées sont susceptibles de présenter. Néanmoins, de nombreuses solutions sont à l'étude au laboratoire pour atténuer - voire supprimer - ces effets de LID.

En parallèle, une étude a été menée sur l'influence de la compensation du dopage sur les tensions de claquage (V_b), dont la valeur conditionne l'architecture d'un module photovoltaïque. Le mécanisme physique responsable du claquage des cellules SoG_M-Si a été identifié comme étant l'effet d'avalanche, comme pour les cellules EG-Si. La majorité des cellules étudiées, pourtant fortement dopées et compensées, satisfont au critère généralement imposé en industrie $|V_b| > 12V$, sans modification du procédé de fabrication. Ces cellules peuvent donc être directement utilisées pour la fabrication de modules suivant une architecture standard. Nous avons néanmoins souligné l'intérêt de maximiser les tensions de claquage des cellules SoG_M-Si, et des solutions sont mises en œuvre au laboratoire dans ce but.

Le sixième chapitre s'est attaché à la description de techniques de caractérisation innovantes développées au cours du doctorat, dédiées à la mesure des concentrations en dopants et en oxygène interstitiel dans le silicium.

Ces techniques n'auraient pas pu voir le jour sans les études théoriques effectuées sur les donneurs thermiques et sur la physique du dopage dans le silicium compensé. Les techniques de caractérisation proposées apportent de nouvelles alternatives de mesure rapides et précises aux fabricants de silicium.

D'un point de vue plus scientifique, leur mise au point a permis de mettre en évidence que le niveau énergétique introduit par le bore se rapproche de la bande de valence lorsque la teneur en bore augmente. La transposition de cette étude au niveau énergétique introduit par le phosphore est en cours au laboratoire.

Perspectives

Nous sommes conscients que cette étude est loin d'être achevée, tant la compensation entraîne des modifications diverses et variées des propriétés électriques du silicium et des performances photovoltaïques des cellules.

Il est apparu clairement au cours de ce travail que la densité de porteurs de charge est une grandeur du matériau critique. Elle gouverne la durée de vie à l'échelle du matériau, mais aussi la plupart des paramètres de la cellule solaire ainsi que l'amplitude et la cinétique des mécanismes de LID. Cette densité doit donc être rigoureusement contrôlée dans le but de maximiser les performances photovoltaïques des cellules fabriquées.

Pour y parvenir, de nombreuses pistes basées sur l'ingénierie des dopants restent à explorer. Par exemple, l'ajout de gallium à la charge lors de la cristallisation d'un lingot de silicium compensé permet de contrôler les variations de la densité de porteurs le long du lingot [FORSTER10]². Plusieurs solutions alternatives sont également à l'étude au laboratoire dans cette direction.

En rapport avec ce qui a été présenté dans ce manuscrit, il sera également intéressant de poursuivre les études visant à l'identification du/des mécanisme(s) responsable(s) des réductions de mobilité dans le silicium compensé. Cette identification constituerait une excellente base pour

² [FORSTER10] M. Forster, E. Fourmond, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kraiem, and M. Lemiti, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain (WIP-Renewable Energies, Munich, Germany, 2010)

l'établissement d'un modèle physique permettant de calculer la mobilité des porteurs majoritaires en fonction des teneurs en dopants et du degré de compensation.

Des efforts devront également être menés pour préciser les propriétés de recombinaisons des impuretés dopantes, ainsi que l'amplitude de l'ionisation incomplète dans le silicium compensé.

Les mécanismes de LID sont identifiés comme un - si ce n'est le - verrou qui freine l'essor du SoG_M-Si. Les études tant théoriques qu'exploratoires, visant à réduire l'amplitude de ces mécanismes devront impérativement être multipliées.

Liste des contributions de l'auteur

Journaux internationaux avec comité de lecture

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J-P Garandet, M. Lemiti, **Hall mobility drops in disordered boron-doped Czochralski silicon compensated by thermal donors activation**, Phys. Status Solidi C **8**, No. 3, 729–732 (2011)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J-P. Garandet, D. Heslinga, M. Lemiti, **Hall mobility reduction in single-crystalline silicon gradually compensated by thermal donors activation**, Solid-State Electronics **54** (2010) 671–674

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J.-P. Garandet and M. Lemiti, **Electronic properties of highly-doped and compensated solar-grade silicon wafers and solar cells**, J. Appl. Phys **109**, 103711 (2011)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert and M. Lemiti, **A Fast and Easily Implemented Method for Interstitial Oxygen Concentration Mapping Through the Activation of Thermal Donors in Silicon**, Energy Procedia **8**, 41-46 (2011)

T. Schutz-Kuchly, J. Veirman, S. Dubois, and D. R. Heslinga, **Light-Induced-Degradation effects in boron-phosphorus compensated n-type Czochralski silicon**, Appl. Phys. Lett **96**, 093505 (2010)

T. Schutz-Kuchly, S. Dubois, J. Veirman, Y. Veschetti, D. Heslinga and O. Palais, **Light-induced degradation in compensated n-type Czochralski silicon solar cells**, Phys. Status Solidi A, 1–4 (2010)
DOI 10.1002/pssa.201000218

F. Tanay, S. Dubois, N. Enjalbert and J. Veirman, **Low temperature-coefficient for solar cells processed from solar-grade silicon purified by metallurgical route**, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2011), DOI: 10.1002/pip.1104

Actes de congrès internationaux

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J-P. Garandet, B. Martel, D. Heslinga, J. Kraiem, I. Perichaud, S. Martinuzzi, **B-P compensation in SoG silicon : cure or curse ?**, Proc. of the 24th PVSEC, Hambourg (2009)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J-P. Garandet, D. heslinga, M. Lemiti, **Hall mobility drops in B-doped Czochralski silicon compensated by thermal donors activation**, EMRS, Strasbourg (2010)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J-P. Garandet, M. Lemiti, **Iso-carrier density comparison of compensation effects on highly doped solar grade silicon solar cells**, Proc. of the 25th PVSEC, Valence (2010)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, M. Lemiti, **Characterization of New Solar-grade Silicon for the Photovoltaic Industry**, 3rd GCOE conference, Okinawa (2010)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, M. Lemiti, **A Fast and Easily Implemented Method for Interstitial Oxygen Concentration through the Activation of Thermal Donors in Silicon**, Freiburg (2011)

Prix

Best Student award EMRS 2010, Strasbourg

Brevets déposés

S. Dubois, N. Enjalbert, J. Veirman, **Procédé de traitement de cellules photovoltaïques contre la dégradation du rendement lors de l'éclairement** (2009)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, **Procédé de cartographie de la concentration en oxygène** (2010)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, **Procédé de détermination de la concentration en oxygène dans le silicium de type p** (2011)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, **Procédé de détermination des teneurs en dopants dans un lingot compensé** (2011)

J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, **Fabrication de thermistances en silicium compensé pour application basse température** (2011)

Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique

Résumé

Ce travail a pour but de comprendre l'effet de la compensation du dopage sur les performances des cellules photovoltaïques à base de silicium de qualité solaire purifié par voie métallurgique. Après avoir développé la physique des matériaux compensés, l'influence de la compensation a été étudiée à l'échelle de la plaquette. Nous avons mis en évidence une forte réduction non prédite de la mobilité des porteurs. Au contraire, la compensation du dopage s'est avérée bénéfique à la durée de vie volumique. Nous avons précisé les propriétés recombinantes des dopants. L'étude a été transposée à l'échelle de la cellule. Des rendements de 16% ont été obtenus sur des cellules fortement dopées et compensées. La présence de nombreuses associations entre impuretés dopantes et défauts nous a conduits à l'élaboration d'un algorithme permettant de simuler la cinétique de ce type d'association. Enfin, deux techniques innovantes de mesure des teneurs en dopants et en oxygène interstitiel ont été présentées.

Mots clés : silicium, photovoltaïque, compensation, dopage, mobilité, donneur thermique, complexe

Influence of the dopant compensation on the silicon electronic properties and on the performances of solar grade silicon solar cells

Abstract

This study aims at understanding the influence of the dopant compensation on the performances of solar cells based on solar-grade silicon purified via metallurgical routes. We first detailed the physics of compensated semiconductors. The compensation effects were then studied at the wafer level. We found a sharp unpredicted reduction in carrier mobility at high compensation level. Conversely, the dopant compensation was shown to be very beneficial to the carrier lifetime. We specified the recombination properties of dopants. We then focused on the compensation effects at the solar cell level. We obtained conversion efficiencies of 16% on highly doped and compensated solar cells, revealing the photovoltaic potential of solar-grade silicon. Since numerous association reactions occur between dopants and defects, we built an algorithm in order to simulate the association kinetics of such reactions. Eventually, we presented two innovative characterisation techniques that allow the concentrations of dopants and light elements to be measured.

Keywords : silicon, photovoltaic, compensation, doping, mobility, thermal donor, complex

Discipline : Sciences pour l'ingénieur

Unités de rattachement :

- Laboratoire INL, INSA de Lyon

- CEA/LITEN/DTS

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : VEIRMAN

DATE de SOUTENANCE : 27 octobre 2011

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Jordi

TITRE : Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : AAAAISALXXXX

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Physique des matériaux

RESUME :

Ce travail a pour but de comprendre l'effet de la compensation du dopage sur les performances des cellules photovoltaïques à base de silicium de qualité solaire purifié par voie métallurgique. Après avoir développé la physique des matériaux compensés, l'influence de la compensation a été étudiée à l'échelle de la plaquette. Nous avons mis en évidence une forte réduction non prédite de la mobilité des porteurs. Au contraire, la compensation du dopage s'est avérée bénéfique à la durée de vie volumique. Nous avons précisé les propriétés recombinantes des dopants. L'étude a été transposée à l'échelle de la cellule. Des rendements de 16% ont été obtenus sur des cellules fortement dopées et compensées. La présence de nombreuses associations entre impuretés dopantes et défauts nous a conduits à l'élaboration d'un algorithme permettant de simuler la cinétique de ce type d'association. Enfin, deux techniques innovantes de mesure des teneurs en dopants et en oxygène interstitiel ont été présentées.

MOTS-CLES : silicium, photovoltaïque, compensation, dopage, mobilité, donneur thermique, complexe

Laboratoire (s) de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)
Institut National de l'Energie Solaire (CEA²-INES)

Directeur de thèse: Mustapha LEMITI

Président de jury :

Composition du jury : Anne KAMINSKI-CACHOPO, Daniel MATHIOT, Mustapha LEMITI, Sébastien DUBOIS, Yvonnick DURAND, Alain CHANTRE, Santo MARTINUZZI (invité), Yves Delannoy (invité)