



HAL
open science

Etude des mécanismes de conduction électrique à basse température pour la mesure des teneurs en dopants dans le silicium photovoltaïque

Aurélie Fauveau

► **To cite this version:**

Aurélie Fauveau. Etude des mécanismes de conduction électrique à basse température pour la mesure des teneurs en dopants dans le silicium photovoltaïque. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT055 . tel-01710724

HAL Id: tel-01710724

<https://theses.hal.science/tel-01710724>

Submitted on 16 Feb 2018

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano électronique et nano technologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Aurélie FAUVEAU

Thèse dirigée par **Anne KAMINSKI-CACHOPO**
et codirigée par **Frédérique DUCROQUET** et **Jordi VEIRMAN**

préparée au sein du **Laboratoire des cellules photovoltaïques à
homojonction du Commissariat à l'Energie Atomique et aux
Energies Alternatives (CEA), à l'Institut National de l'Energie
Solaire (CEA-INES)**
dans l'**École Doctorale Electronique Electrotechnique
Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

Etude des mécanismes de conduction électrique à basse température pour la mesure des teneurs en dopants dans le silicium photovoltaïque.

Thèse soutenue publiquement le **12 octobre 2017**,
devant le jury composé de :

M. Daniel MATHIOT

Professeur, ICube, Université de Strasbourg, Président du jury

M. Jean-Paul KLEIDER

Directeur de recherche, Geeps, CNRS, Rapporteur

M. Erwann FOURMOND

Maître de conférences, INL, INSA de Lyon, Rapporteur

Mme Anne KAMINSKI-CACHOPO

Professeur, IMEP-LAHC, Grenoble INP, Directrice de thèse

Mme Frédérique DUCROQUET

Chargée de recherche, IMEP-LAHC, CNRS, Co-directrice de thèse

M. Jordi VEIRMAN

Ingénieur de recherche, CEA-INES, Chambéry, Encadrant

M. Benoit MARTEL

Ingénieur de recherche, CEA-INES, Chambéry, Encadrant, Membre invité

M. Thomas RIVERA

Ingénieur de recherche, Orange Labs, Châtillon, Membre invité



Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au Laboratoire des Cellules à Homojonction. A ce titre, je remercie vivement Sébastien Dubois de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je le remercie également pour son enthousiasme concernant mes travaux durant ces 3 années.

Mes remerciements vont à Benoit Martel et Jordi Veirman pour m'avoir partagé leur enthousiasme et leurs connaissances sur ces passionnants sujets de recherche tout au long de cette thèse. Travailler avec eux dans une ambiance toujours aussi bienveillante a été un réel plaisir. Leur disponibilité sans failles a d'autre part permis à ces travaux de se réaliser dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie également Anne Kaminski-Cachopo et Frédérique Ducroquet pour leur disponibilité et leurs conseils avisés lors de nos différents échanges, ainsi que pour les relectures attentionnées de ce manuscrit.

Je tiens aussi à remercier Amal Chabli, qui, tout comme Benoit, Jordi, Sébastien et Anis Jouini, m'a fait confiance et a permis que ces travaux de recherche me soient confiés.

Je remercie également Jean-Paul Kleider, Daniel Mathiot, Erwann Fourmond et Thomas Rivera d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et d'avoir pris le temps d'évaluer l'ensemble de ce travail.

Merci à Adeline Grenier, du CEA-LETI pour son aide sur les mesures de sonde atomique au CEA-LETI, ainsi qu'à Audrey Morisset pour les travaux qu'elle a effectués dans le cadre de son stage ingénieur sur la spectroscopie d'effet Hall. Cette expérience d'encadrement m'a beaucoup appris.

Je remercie l'ensemble de l'équipe du laboratoire pour la bonne humeur et la bienveillance ambiantes, qui ont permis à ces travaux de se dérouler dans les meilleures conditions possibles ! Merci à Béatrice Drevet pour son aide sur les questions liées à la cristallisation du Si, à Médéric Descazeaux pour son aide précieuse et ses déblocages sur Matlab. Merci à Elénore Letty pour sa bonne humeur et sa disponibilité pour répondre à toute question. Ça a été un plaisir de travailler avec toi lors de ces 3 années ! Je pense également aux « anciens » qui ont su prodiguer les conseils adaptés pour les nouveaux thésards que nous étions alors : merci à Tristan Carrere, Thomas Blévin et Fred Jay. Merci à Florent Souche pour la gestion au top de toute la salle blanche ainsi que pour nos discussions sur la sylviculture, le miel et la forêt. Merci également à Marc Pirot et Virginie Brize pour les discussions à refaire le monde sur les trajets de la cantine, ou au bureau 237. Merci à Karim Derbouz, élu meilleur co-bureau de l'année, pour sa bonne humeur et son humour à toute épreuve, et pour le partage des nombreux thés et/ou chocolats/gâteaux dans ce bureau ! Merci à Antoine, Félix et Léo pour les quelques sorties grimpe, et merci à vous tous qui avez permis de rendre l'ambiance dans l'équipe aussi agréable : Adeline Lanterne, Jean-François Lerat, Hélène Lignier, Nicolas Enjalbert, David Bertrand, Thibaut Desrues, Elise Bruhat, Raphaël Cabal, Bernie Grange, Christine Denis.

Merci également à Marion Vite, Caroline Seraine, Elodie Barrois et Camille Deschamps qui ont partagés de nombreux repas de midi avec moi, que ce soit au lac ou à la cantine ! Et à tous les autres copains de Chambéry ou d'ailleurs parce que vous êtes vraiment top : Olivier, Laurence (et Justin !), Bruno, Clara, Guillaume, Flavie, Marie, Clara (et Artémise !), Elsa, Nils, Geoffroy, Barbara, Joëlle, ... Et je n'oublierai pas Benoit et Thibaut qui nous ont quittés beaucoup trop rapidement, et à qui je dédie ce manuscrit.

Merci à mes parents ainsi qu'à Vincent, Laëtitia, Etienne et Marie pour leur soutien lors de ces 3 années de thèse. Merci à mon grand-père d'être venu assister à ma soutenance, et pour son accueil chaleureux à n'importe quel moment de l'année. Et enfin, je terminerai par remercier Laurent, sans qui ce manuscrit ne serait pas là, qui a partagé avec moi les hauts, les moins hauts, et bien plus encore pendant ces trois dernières années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE I : COMPENSATION DU DOPAGE : ORIGINE, CARACTERISATION ET INFLUENCE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DU SILICIUM.....	17
I DU QUARTZ A LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE.....	17
II SOURCES DE SILICIUM PHOTOVOLTAÏQUE COMPENSE, MISE EN FORME ET TECHNIQUES USUELLES DE CARACTERISATION DES TENEURS EN DOPANTS.....	18
<i>II.1 Le silicium de qualité électronique (EG-Si).....</i>	<i>19</i>
<i>II.2 Le silicium de qualité solaire (SoG-Si).....</i>	<i>21</i>
II.2.1 Définition.....	21
II.2.2 Purification métallurgique.....	22
II.2.3 Silicium recyclé (Re-Si).....	23
<i>II.3 Contaminations du Silicium.....</i>	<i>24</i>
<i>II.4 Effet des dopants sur les rendements cellules, et spécification pour les teneurs en dopants dans l'UMG-Si.....</i>	<i>25</i>
<i>II.5 Limites des techniques usuelles de caractérisation des teneurs en dopants.....</i>	<i>26</i>
III PROPRIETES DU SILICIUM COMPENSE.....	27
<i>III.1 Propriétés compositionnelles.....</i>	<i>28</i>
III.1.1 Définition du dopage.....	28
III.1.2 Définition du degré de compensation.....	29
III.1.3 Distribution des dopants le long d'un lingot après solidification dirigée.....	30
<i>III.2 Aperçu des différents types de conduction électrique dans le Si compensé.....</i>	<i>32</i>
<i>III.3 Propriétés électriques dans le régime de conduction de bande.....</i>	<i>34</i>
III.3.1 Densité de porteurs libres.....	35
III.3.1.1 Calcul de la densité d'espèces chargées (dopants ionisés, concentration en électrons et en trous).....	35
III.3.1.2 Variation de la densité de porteurs de charge avec la température.....	37
III.3.1.2.1 Cas du silicium non compensé.....	37
III.3.1.2.2 Effet de la compensation sur $n(T)$	38
III.3.1.3 Influence du dopage sur le niveau d'énergie introduit par les dopants dans la bande interdite.....	40
III.3.1.4 Influence de la structure de bande sur le niveau d'énergie introduit par le dopant dans la bande interdite.....	42
III.3.1.5 Ionisation incomplète à température ambiante.....	43
III.3.1.6 Transition de Mott : limite à l'application des méthodes de caractérisation électriques.....	45
III.3.2 Mobilité des porteurs.....	45
III.3.2.1 Définition.....	45
III.3.2.2 Les mécanismes de diffusion des porteurs.....	46
III.3.2.3 Modèles de mobilité pour les porteurs majoritaires.....	48
III.3.3 Résistivité.....	52
III.3.3.1 Définition.....	52
III.3.3.2 Approche empirique historique.....	54
<i>III.4 Propriétés électriques dans le régime de conduction par hopping.....</i>	<i>55</i>
III.4.1 Facteurs gouvernant les propriétés de la conduction par hopping.....	55

III.4.2	Densités de porteurs de charge et mobilité dans le régime de conduction par hopping.....	56
III.4.3	Modèles décrivant la résistivité dans le mode de conduction par hopping	57
IV	INFLUENCE DE LA COMPENSATION DU DOPAGE SUR LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DU SILICIUM A L'ECHELLE	
	ATOMIQUE	61
IV.1	<i>Ecrantage des charges dans les semi-conducteurs non compensés.....</i>	<i>61</i>
IV.2	<i>Désécrantage des charges ionisées dans le silicium compensé.....</i>	<i>64</i>
	CHAPITRE II : CARACTERISATION ELECTRIQUE DES DOPANTS (CONCENTRATION, NATURE) SUR LA BASE D'UN	
	DISPOSITIF A EFFET HALL ET MATERIAUX ETUDIES.....	67
I	EQUIPEMENT A EFFET HALL : MESURE DE DENSITE DE PORTEURS LIBRES PAR EFFET HALL ET DE RESISTIVITE PAR VAN DER	
	PAUW	67
I.1	<i>Principe physique de l'effet Hall et facteur de Hall.....</i>	<i>67</i>
I.1.1	Principe physique de l'effet Hall.....	67
I.1.2	Facteur de Hall dans le silicium de type p et n : modèles existants, influence de la compensation du dopage et limites	69
I.2	<i>Principe de la mesure de résistivité par la méthode Van der Pauw.....</i>	<i>71</i>
I.3	<i>Description des équipements disponibles.....</i>	<i>72</i>
I.4	<i>Etude préliminaire : incertitudes associées aux mesures d'effet Hall et de Van der Pauw.....</i>	<i>76</i>
II	ETAT DE L'ART RELATIF AUX METHODES BASEES SUR L'EFFET HALL POUR LA DETERMINATION DES TENEURS EN DOPANTS	
	DANS LE SI COMPENSE.....	79
II.1	<i>Détermination des teneurs en dopants par ajustement des équations théoriques décrivant la variation en température de la densité de porteurs de charges libres majoritaires, aux données expérimentales mesurées par effet Hall (Méthode 1)</i>	<i>79</i>
II.2	<i>Détection des faibles degrés de compensation par changement de régime au cours du gel des porteurs de charge à basse température.</i>	<i>82</i>
II.3	<i>Spectroscopie d'Effet Hall : principe de la technique.....</i>	<i>83</i>
III	MATERIAUX CARACTERISES	86
III.1	<i>Matériaux d'étude.....</i>	<i>87</i>
III.1.1	Silicium Czochralski dopé au bore volontairement compensé par activation contrôlée des donneurs thermiques.....	87
III.1.1.1	Contexte, et éléments de base de la méthode.....	87
III.1.1.2	Ajustement du degré de compensation par activation des donneurs thermiques : détermination de la teneur en oxygène, et des temps de recuit requis à 450°C.....	89
III.1.2	Lingot co-dopé au bore et au phosphore (Cz-1).....	92
III.1.3	Lingot Cz dopé à l'aluminium	93
III.2	<i>Matériaux applicatifs SoG-Si</i>	<i>94</i>
III.2.1	Lingots issus de ségrégation	94
III.2.2	Lingot issu d'un procédé de recyclage (Re1)	96

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ISSUS DES MATERIAUX D'ETUDE	99
I AMELIORATION DE LA METHODE 1 DANS LE Si DE TYPE N, PAR LA PRISE EN COMPTE DE LA MULTIPLICITE DES NIVEAUX EN ENERGIE INTRODUIITS PAR LES DOPANTS DANS LA BANDE INTERDITE.	99
<i>I.1 Prise en compte du modèle multi-vallées de la structure de bande pour le calcul de la densité de porteurs libres.....</i>	<i>100</i>
<i>I.2 Extension de la gamme de T à [50K-300K] pour les facteurs de Hall dans le Si de type n non compensé</i>	<i>101</i>
<i>I.3 Validation expérimentale de la méthode 1 améliorée.....</i>	<i>103</i>
II CONFRONTATION DES MODELES EXISTANTS DE RESISTIVITE EN TEMPERATURE AUX DONNEES EXPERIMENTALES (CONDUCTION DE BANDE ET PAR HOPPING), ET DEFINITION DE MODELES EMPIRIQUES «ALTERNATIFS ».....	105
<i>II.1 Adaptation des modèles de mobilité des porteurs de charge de la littérature pour les dopants doublements ionisés (donneurs thermiques).....</i>	<i>106</i>
<i>II.2 Confrontation des courbes expérimentales de résistivité en température aux modèles issus de la littérature dans la gamme de T [15K-300K]</i>	<i>106</i>
II.2.1 Ajustement des modèles de résistivité en température de la littérature aux courbes expérimentales dans le régime de conduction de bande	106
II.2.1.1 Etude sur Si dopé B et DT	106
II.2.1.2 Extension à du Si dopé B et P.....	110
II.2.2 Confrontation des modèles de la littérature aux données expérimentales de résistivité en température dans le régime de conduction par hopping.	112
II.2.2.1 Application à du Si dopé B et DT.....	113
II.2.2.2 Extension à du Si dopé B et P.....	114
<i>II.3 Définitions de modèles empiriques alternatifs : analyse globale des paramètres de conduction de nos matériaux d'étude.....</i>	<i>115</i>
II.3.1 Variation empirique de ρ_1 avec K	116
II.3.2 Variation empirique de ρ_3 avec la densité de dopants majoritaires.....	118
II.3.3 Etude de l'influence du dopage et du degré de compensation sur l'apparition du domaine de prédominance de la conduction par hopping et lien avec la température de transition	120
II.3.3.1 Influence de la densité de dopants majoritaires sur la température de transition entre les domaines de prédominance de la conduction de bande et par hopping.	120
II.3.3.2 Influence de la compensation du dopage sur la température de transition entre les domaines de prédominance de la conduction de bande et par hopping	121
II.3.3.3 Etablissement d'une loi empirique décrivant la variation de la température de transition et la densité de dopants majoritaires.	123
III UTILISATION DES ACQUIS POUR LA DEFINITION DE METHODES DE CARACTERISATION DES TENEURS EN DOPANTS BASEES SUR DES MESURES DE RESISTIVITE EN TEMPERATURE.....	125
<i>III.1 Utilisation de la mesure de la température de transition pour la détermination des densités de dopants accepteurs et donneurs (Méthode 2)</i>	<i>125</i>
<i>III.2 Utilisation de la mesure de ρ_1 pour la détermination des densités de dopants accepteurs et donneurs (Méthode 3).....</i>	<i>126</i>
<i>III.3 Combinaison des deux relations empiriques liant ρ_1 avec K et T_t avec N_{maj} (Méthode 4)</i>	<i>128</i>
IV CONCLUSION	128

CHAPITRE IV : APPLICATION ET LIMITES DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES TENEURS EN DOPANTS DEVELOPPEES..... 131

I	CARACTERISATION D'UN LINGOT EN FIN DE PROCEDE DE PURIFICATION METALLURGIQUE	131
<i>I.1</i>	<i>Caractérisation des teneurs en bore et phosphore par la technique 1, et comparaison avec les résultats obtenus par spectrométrie de masse (GDMS, SIMS et ICPMS).....</i>	<i>131</i>
<i>I.1.1</i>	<i>Protocole expérimental et données brutes obtenues par effet Hall.....</i>	<i>131</i>
<i>I.1.2</i>	<i>Comparaison des teneurs en B et P extraites par la méthode 1 et par les méthodes physico-chimiques usuelles (GDMS, ICPMS, SIMS).....</i>	<i>133</i>
<i>I.1.3</i>	<i>Comparaison des teneurs en B et P extraites par les méthodes 1, 2, 3 et 4 et par SIMS</i>	<i>135</i>
<i>I.2</i>	<i>Evaluation de l'Influence de la présence de teneurs résiduelles en aluminium sur les teneurs en bore et phosphore extraites par la méthode 1</i>	<i>136</i>
II	CARACTERISATION DES TENEURS EN DOPANTS DANS UN LINGOT ISSU D'UN PROCEDE DE RECYCLAGE.....	140
III	CARACTERISATION DES TENEURS EN DOPANTS PAR SPECTROSCOPIE D'EFFET HALL. RESULTATS ET LIMITES	143
<i>III.1</i>	<i>Etude des limites intrinsèques à la technique de spectroscopie d'EH</i>	<i>143</i>
<i>III.1.1</i>	<i>Etude de sensibilité (en niveau d'énergie et en densité) pour la détection de plusieurs dopants.....</i>	<i>143</i>
<i>III.1.1.1</i>	<i>Résolution en niveaux d'énergie.....</i>	<i>143</i>
<i>III.1.1.2</i>	<i>Sensibilité en densité de dopants</i>	<i>145</i>
<i>III.1.2</i>	<i>Effet du facteur de dégénérescence sur les valeurs extraites (densité, niveau en énergie)</i>	<i>146</i>
<i>III.1.3</i>	<i>Effet de la compensation du dopage sur les valeurs extraites (densité, niveau en énergie).....</i>	<i>148</i>
<i>III.2</i>	<i>Mise en œuvre expérimentale de la spectroscopie d'effet Hall sur des échantillons connus</i>	<i>151</i>
<i>III.2.1</i>	<i>Cas d'application à un dopant: Si « non compensé » dopé au phosphore.....</i>	<i>151</i>
<i>III.2.2</i>	<i>Cas d'application à 2 dopants : Si dopé phosphore et donneurs thermiques.</i>	<i>152</i>
<i>III.2.3</i>	<i>Application à la détection de contaminations.....</i>	<i>154</i>
<i>III.3</i>	<i>Conclusions sur l'application de la spectroscopie d'EH. Potentiel et limites pour l'étude du silicium.</i>	<i>157</i>
IV.	CONCLUSION	157

CHAPITRE V : DESORDRE ELECTROSTATIQUE LOCAL : EFFET DE LA REPARTITION SPATIALE, DE L'ETAT DE CHARGE DES DOPANTS ET DE LA COMPENSATION DU DOPAGE..... 161

I	ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REPARTITION DES DOPANTS PAR SONDE ATOMIQUE	162
<i>I.1</i>	<i>Principe et établissement des limites de détection de la sonde atomique</i>	<i>162</i>
<i>I.2</i>	<i>Etude de la répartition des dopants dans le silicium et effet de la compensation.....</i>	<i>164</i>
II	ETUDE PAR SIMULATION DES INTERACTIONS ELECTRIQUES LOCALES DANS LE SI	166
<i>II.1</i>	<i>Présentation de l'algorithme de simulation</i>	<i>167</i>
<i>II.1.1</i>	<i>Principe.....</i>	<i>167</i>
<i>II.1.2</i>	<i>Choix des paramètres de simulation et limites de l'algorithme développé</i>	<i>169</i>
<i>II.1.2.1</i>	<i>Taille de la fenêtre de simulation</i>	<i>169</i>
<i>II.1.2.2</i>	<i>Maillage du plan</i>	<i>170</i>
<i>II.1.2.3</i>	<i>Etêtage des pics de potentiels (cut-off).</i>	<i>171</i>
<i>II.2</i>	<i>Validation de l'algorithme développé</i>	<i>172</i>
<i>II.2.1</i>	<i>Validation de l'algorithme dans le cas du Si non compensé.....</i>	<i>172</i>

II.2.2	Validation du code dans le cas du Si compensé	173
II.2.2.1	Etude préliminaire	173
II.2.2.2	Validation du code dans le Si compensé.....	173
II.3	<i>Utilisation du code pour l'amélioration de la compréhension des propriétés électriques dans le Si compensé</i>	174
II.3.1	Effet de la répartition des dopants sur les inhomogénéités de potentiel à l'échelle locale	175
II.3.2	Effet de la compensation du dopage sur les inhomogénéités de potentiel à l'échelle locale - mise en relation avec les chutes de mobilité dans le Si compensé	178
II.3.3	Effet du type de dopant minoritaire sur la répartition du potentiel	181
III.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES D'UTILISATION DU CODE DEVELOPPE	182
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		185
 BIBLIOGRAPHIE		189
 ANNEXES		197
ANNEXE A : COURBES EXPERIMENTALES DE VARIATION DE RESISTIVITE AVEC LA TEMPERATURE.		197
ANNEXE B : CODE MATLAB DEVELOPPE POUR LE CALCUL DU POTENTIEL ELECTROSTATIQUE DANS LE SI COMPENSE A L'ECHELLE LOCALE		201

Table des abréviations et symboles principaux

Constantes :

k_B : Constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

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_r : Permittivité relative ($\epsilon_{Si}=11,9$)

Matériau :

T : Température

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 : Position des niveaux énergétiques introduits par les accepteurs et les donneurs

E_A^*, E_D^* : Position des niveaux énergétiques effectifs introduits par les accepteurs et les donneurs

E_{Maj}, E_{Min} : Position des niveaux énergétiques introduits par l'espèce majoritaire et minoritaire

N_A, N_D : Densité d'impuretés dopantes à caractère accepteur et donneur

N_A^-, N_D^+ : Densité d'impuretés dopantes ionisées à caractère accepteur et donneur

N_{Maj}, N_{Min} : Densité d'impuretés dopantes majoritaires et minoritaires

$[X]$: Concentration de l'élément X

K : Degré de compensation

s : Densité de porteurs de charges majoritaires dans le silicium indifféremment de type p ou n

p, n : Densité de trous et d'électrons respectivement dans le silicium de type p et n

ρ : Résistivité

μ : Mobilité

μ_p : Mobilité limité par les phonons

μ_{Hall} : Mobilité de Hall

r_H : Facteur de Hall

B : Champ magnétique

p_H, n_H : Densité de porteurs de charges de Hall respectivement dans le silicium de type p et n

σ : Conductivité

η : Rendement de conversion

a, b : Nombre de charges libérées par l'espèce dopante minoritaire et majoritaire

k_{eff}, k_{eq} : Coefficient de ségrégation effectif et à l'équilibre

f_s : Fraction solidifiée

g_A, g_D : Facteur de dégénérescence associé aux dopants accepteurs et donneurs

m^* : Masse effective d'un porteur de charge

v_d : Vitesse de dérive d'un porteur de charge

v_{th} : Vitesse thermique d'un porteur de charge

ρ_1, ε_1 : Facteur pré-exponentiel et énergie d'activation relatifs à la conduction de bande

ρ_3, ε_3 : Facteur pré-exponentiel et énergie d'activation relatifs à la conduction par hopping

r_D : Distance interdopants

a_B : Rayon de Bohr

r_s : Rayon d'écrantage

$r_{s\text{-comp}}$: Rayon d'écrantage associé au semi-conducteur compensé

E_g : Différence de niveau en énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence

Introduction

Depuis plusieurs décennies, les besoins énergétiques mondiaux ne cessent de croître. Aussi, pour répondre à ces besoins, la production énergétique mondiale (constituée d'un mix énergétique composé majoritairement par des énergies fossiles telles que le pétrole ou le charbon) a été multipliée par plus de 2 lors de ces 40 dernières années (Figure A-1, International Energy Agency 2016 [1]), et par plus de 10 lors des 200 dernières années.

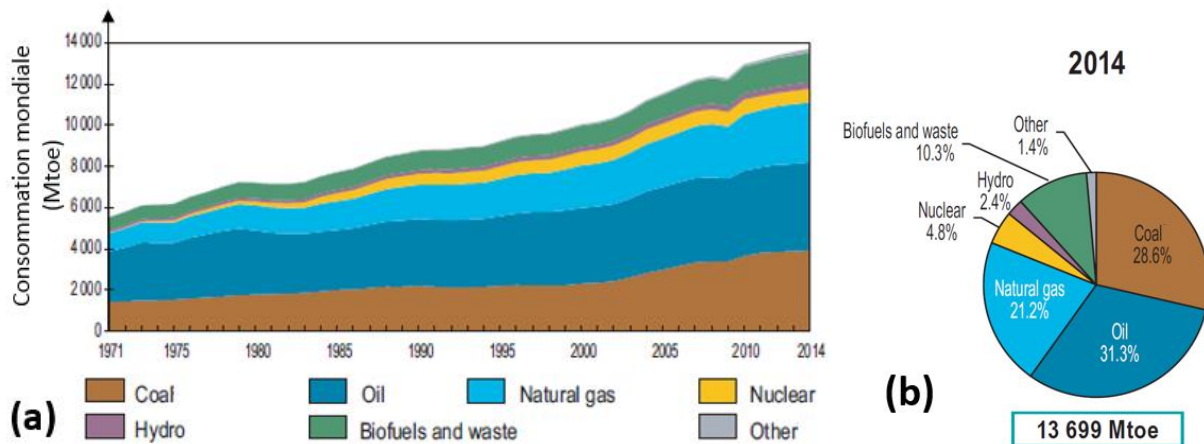


Figure A-1: (a) Evolution de la consommation énergétique mondiale sur la période 1971-2014, et répartition des différentes sources d'énergie, données en millions de tonnes équivalent pétrole (Mtoe, 1Mtoe=1,163 x 10⁴GWh). (b) Répartition des sources d'énergie pour l'année 2014. Source : Key world energy statistics, IEA 2016 [1].

Différents moyens d'action sont actuellement proposés pour réussir à infléchir les effets néfastes de l'activité humaine, et de cette forte consommation énergétique, sur le réchauffement climatique : notamment une transition énergétique des énergies fossiles productrices de gaz à effet de serre vers des énergies dites « propres », et dans une moindre mesure, une réduction de la consommation énergétique globale (le kWh le plus propre étant de loin le kWh non consommé).

L'énergie nucléaire est souvent proposée comme réponse à la décarbonation du mix énergétique global. Elle permettrait en effet de résoudre l'équation jusqu'ici insoluble consistant à ne pas remettre en question le mode de consommation actuel, tout en s'affranchissant de la production de gaz à effet de serre. Cependant, le risque non négligeable d'accidents nucléaires (comme récemment à Fukushima en 2011), combiné au problème jusqu'ici non résolu de manière pérenne du stockage des déchets radioactifs générés, ne permet pas d'envisager une fraction conséquente de cette source d'énergie dans le mix énergétique sur le long terme.

Ces dernières années, des initiatives concrètes voient le jour pour réduire l'effet de l'activité humaine sur la dégradation de notre environnement. D'une part, des accords sont trouvés à l'échelle internationale pour accélérer et soutenir la transition vers une filière énergétique décarbonnée (par exemple les accords de Paris signés par de nombreux pays, et soutenus par un grand nombre de multinationales [2]). D'autre part, d'innombrables initiatives sont prises à l'échelle locale pour tenter d'adapter notre mode de vie aux ressources finies de notre planète.

Dans ce contexte, les énergies renouvelables (i.e. issues de flux infinis), et plus particulièrement l'énergie photovoltaïque (PV) (Figure A-2), connaissent une croissance fulgurante depuis plusieurs années, bien que la fraction d'énergies renouvelables soit encore très faible dans le mix énergétique mondial (Figure A-1-b).

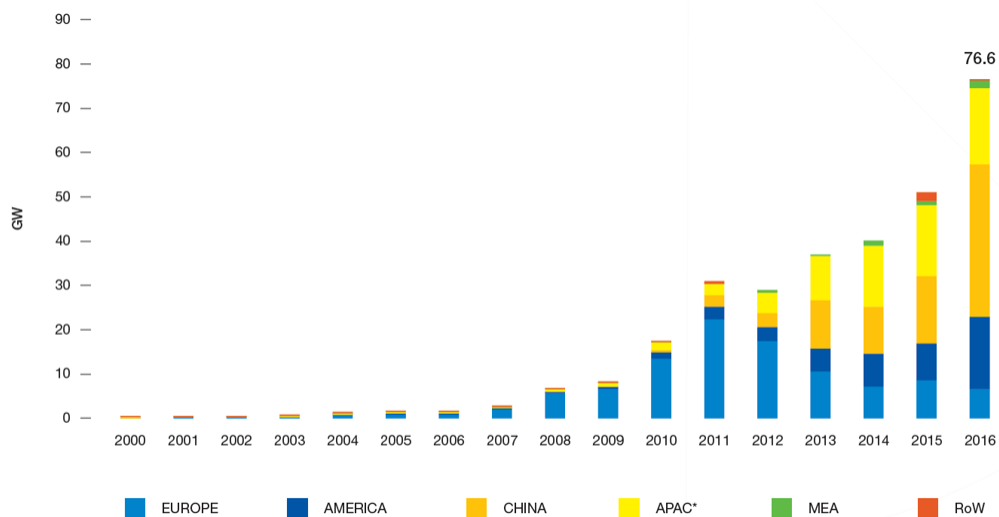


Figure A-2: Evolution de la puissance photovoltaïque annuelle globale installée entre 2000 et 2016 [3]

L'énergie photovoltaïque regroupe plusieurs technologies (couches minces, organiques, Si,...) parmi lesquelles la filière dominante reste aujourd'hui celle du silicium (Si) cristallin (plus de 90% du PV en 2016 d'après l'ITRPV[4]).

Malgré un coût du module PV en constante baisse depuis quelques années (lié entre autre à la constante augmentation du volume de production), il est nécessaire de continuer à diminuer ces coûts afin d'une part de rester compétitif sur le marché de l'énergie, et d'autre part d'atteindre un état de « parité réseau », c'est-à-dire, une situation où le prix d'achat d'un kWh PV est égal au prix du kWh conventionnel. Aussi, des leviers sont déclenchés à chacune des étapes de fabrication du module PV pour réduire le coût global du dispositif, que ce soit lors des étapes de purification du Si « brut » (qui permet d'obtenir une qualité de Si compatible avec les applications PV), de cristallisation du Si (afin d'obtenir une structure cristalline adaptée), d'obtention de plaquettes de Si, de la réalisation de cellules PV (qui est le dispositif capable de transformer la lumière en puissance électrique), de la mise en module de plusieurs cellules pour obtenir le panneau PV, ou du système PV (composé entre autres d'une boîte de jonction électrique et d'un onduleur).

Deux leviers importants ont notamment été développés à l'échelle du matériau pour réduire les coûts globaux, et limiter l'impact environnemental de la filière PV. Il s'agit d'une part du développement d'une filière de purification alternative du Si « brut », moins énergivore, et plus respectueuse de l'environnement en termes de consommation de produits chlorés, et d'autre part, de la mise en place de la filière du recyclage du Si issu de cellules PV en fin de vie. Dans les deux cas, les impuretés dopantes sont difficilement extraites du Si, et restent présentes en quantités importantes dans le matériau de manière électriquement active. Les principales impuretés restantes sont le bore et le phosphore, dont la présence simultanée conduit à la compensation du dopage : c'est-à-dire à la cohabitation d'espèces dopantes à caractère donneur et à caractère accepteur. Cela rend spécifique le silicium issu de ces deux

filières en comparaison de celui issu de la filière standard (qui ne comporte qu'un seul type d'impuretés dopantes en quantité contrôlée). On notera que dans les années 1950, la filière standard d'obtention de Si PV conduisait à l'obtention subie de Si compensé du fait des procédés de purification balbutiants de l'époque. Cependant, le développement de la purification Siemens a ensuite largement restreint l'intérêt des recherches sur le Si compensé. Ainsi, la recherche sur ce matériau spécifique n'a pas été continue, et des travaux des années 1950 cohabitent avec des travaux effectués ces quelques dernières années dans le cadre du développement de la méthode de purification alternative précédemment mentionnée, et plus récemment, du fait de l'intérêt croissant pour le recyclage du Si en fin de vie.

Les travaux récents ont notamment montré que la compensation du dopage affectait fortement les propriétés électriques du Si et les performances de la cellule PV [5][6][7][8][9], tout en étant compatible avec des rendements de conversion élevés [10][11]. Il est donc nécessaire de maîtriser la composition du Si lors des différentes étapes de purification, afin de maîtriser les propriétés électriques du dispositif final. De manière usuelle, ce sont les méthodes de caractérisation physico-chimiques qui sont utilisées pour déterminer les concentrations en dopants dans le Si compensé. Celles-ci présentent cependant leurs limites (coût élevé, incompatibilité avec les cadences industrielles, besoin de main d'œuvre qualifiée). L'objectif de ce travail est d'une part de développer des méthodes de caractérisation alternatives basées sur des mesures électriques pour la détermination des teneurs en dopants dans le silicium compensé. Celles-ci ont en effet le potentiel d'être peu coûteuses, rapides, et de dépasser dans certains cas les limites de détection associées aux méthodes physico-chimiques. Nous commencerons notamment par nous appuyer sur des méthodes existantes basées sur des mesures de variation de densité de porteurs libres avec la température. L'objectif est d'autre part de compléter les connaissances sur l'effet de la compensation sur les propriétés électriques du silicium, et notamment d'améliorer la compréhension de l'influence de la compensation du dopage sur les mécanismes de transport des porteurs de charge libres, qui dicte les performances des dispositifs PV.

Plan de l'étude :

Le **chapitre I** commence par présenter succinctement les étapes nécessaires à l'élaboration de cellules photovoltaïques, puis il détaille les différents procédés desquels résulte l'obtention de Si compensé. Il expose ensuite la physique des semi-conducteurs liée au Si compensé, ainsi que les modèles disponibles qui permettent de décrire ses propriétés électriques (densité et mobilité des porteurs de charge libres, résistivité) ainsi que la variation de celles-ci avec la température. Ce chapitre permet d'identifier les pistes d'une part pour améliorer la compréhension des mécanismes de conduction électrique dans le Si compensé, et d'autre part pour mettre en relation les propriétés électriques du Si compensé avec ses propriétés compositionnelles (densité de dopants, degré de compensation). Il termine par décrire les interactions électrostatiques qui entrent en jeu dans le Si compensé à l'échelle atomique.

Le **chapitre II** présente le dispositif à effet Hall conçu et fabriqué par le CEA-INES et le CEA-INAC, sur lequel repose un grand nombre de mesures expérimentales présentées dans ce travail. Il détaille ensuite les méthodes électriques (existantes dans la littérature), qui permettent de déterminer des informations relatives à la composition du Si compensé, ainsi que les limites qui leurs sont associées. Il termine par une présentation de l'ensemble des matériaux utilisés dans ce travail.

Dans le **chapitre III**, nous présentons d'abord la méthodologie utilisée pour améliorer la précision d'une technique de caractérisation existante. Ce chapitre explore ensuite de nouvelles voies pour développer des méthodes de caractérisation des teneurs en dopants par des méthodes électriques. Pour cela, nous étudions le potentiel des données fournies par le dispositif à effet Hall pour la mise en place de méthodes permettant de fournir des informations sur la composition du silicium. En se basant sur une étude expérimentale et théorique de la variation avec la température des propriétés électriques dans le Si compensé, ce chapitre termine par proposer des méthodes de caractérisation inédites des teneurs en dopants minoritaires et majoritaires dans le Si compensé.

L'objectif du **chapitre IV** est ensuite d'appliquer les méthodes ainsi développées pour la caractérisation de lingots de Si issus de procédés industriels (lingot issu d'un procédé de purification alternatif d'une part, et issu du recyclage de cellules en fin de vie d'autre part). Les résultats y seront ensuite comparés avec ceux obtenus par les méthodes physico-chimiques usuelles afin de tester la précision des techniques développées. Cette fin de chapitre explore les limites théoriques de détection et de quantification des dopants par spectroscopie d'effet Hall, et teste son application pour la caractérisation d'échantillons de composition connue. Elle détaille enfin une méthode pour déterminer les éventuels éléments contaminants (qui induisent une légère compensation du matériau) dans un four de recuit.

Le **chapitre V** a pour objectif d'améliorer la compréhension de l'effet de la compensation du dopage sur le désordre électrostatique à l'échelle nanométrique et sur les propriétés de transport dans le Si compensé. Ce chapitre commence par valider expérimentalement l'hypothèse de répartition uniforme des dopants dans le matériau, largement utilisée dans la littérature sur laquelle s'appuie ce travail. Ensuite, dans la mesure où le transport des charges est directement relié à l'environnement électrostatique au sein du matériau, ce chapitre présente l'algorithme développé pour calculer la répartition du potentiel électrostatique à l'échelle nanométrique (effectué par des simulations de type Monte-Carlo). Le code développé est d'abord validé par la confrontation des résultats issus de celui-ci avec ceux issus d'une approche analytique effectuée dans la littérature. Il a ensuite été mis en application dans le but de préciser l'influence de la distribution spatiale nanoscopique des dopants, ainsi que de leur état de charge sur ce désordre électrostatique local. Pour finir, ce chapitre présente une application supplémentaire relative à l'amélioration de la compréhension des chutes de mobilités observées dans le Si compensé.

Chapitre I : Compensation du dopage : origine, caractérisation et influence sur les propriétés électriques du silicium.

Après avoir présenté succinctement les étapes nécessaires à l'élaboration de cellules photovoltaïques (PV) à partir de quartz, ce chapitre présente en détail les différents procédés utilisés pour la purification du Si ainsi que les différentes sources desquelles résulte l'obtention de Si compensé. A l'aide de différents modèles, il présente ensuite l'effet de la compensation du dopage sur les propriétés électriques macroscopiques telles que la densité des porteurs de charge libres, leur mobilité, ou la résistivité du Si. Afin d'améliorer la compréhension de ces propriétés électriques à l'échelle macroscopique, ce chapitre présente ensuite les interactions électrostatiques qui entrent en jeu dans le Si compensé à l'échelle atomique.

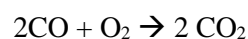
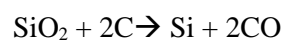
I Du quartz à la cellule photovoltaïque

Le silicium (Si) est l'un des éléments les plus abondants sur la planète. Il est présent sous différentes formes. Parmi elles, le quartz (Si oxydé ou silice) constitue le minerai le plus exploité pour la production de Si. La Figure I-1 résume les principales étapes de la chaîne de fabrication d'une cellule PV à base de silicium, depuis le minerai original de quartz.



Figure I-1: Etapes d'élaboration de cellules PV à base de silicium, à partir du minerai de quartz

L'extraction du Si à partir du quartz s'effectue par une étape de carbothemie (1), consistant à la réduction de l'oxyde par le carbone (provenant de bois, houille, coke...) à haute température (T) (1700°C) dans un four à arc. L'équation de réaction suivante résume le procédé de réduction :



Le silicium ainsi obtenu, appelé MG-Si pour Metallurgical Grade Silicon, est pur à 99%, le reste étant constitué d'« impuretés ». Ces impuretés peuvent être des dopants (bore (B), phosphore (P), Gallium (Ga),...), des éléments métalliques (fer (Fe), aluminium (Al),...), ou des éléments légers (carbone (C), azote (N), oxygène (O),...). Il est nécessaire d'augmenter la pureté du MG-Si pour obtenir un matériau semi-conducteur compatible avec la fabrication des dispositifs photovoltaïques (PV), et ainsi atteindre une pureté d'au moins 99,9999% (6N). Pour obtenir cette qualité de matériau, plusieurs voies de purification existent. Ces dernières seront présentées en détail dans la partie II de ce chapitre.

Une fois que la charge de Si a atteint un degré de pureté suffisant, celle-ci peut être cristallisée et mise en forme selon différents procédés. Les lingots monocristallins, qui possèdent un coût de production

relativement élevé sont obtenus par des techniques de tirage selon le procédé Czochralski (Cz) (conduisant à ~0,792 USD/ plaquette en février 2017[12]) [13] ou par fusion de zone (FZ) [14]. Leur qualité cristallographique (mono-grain) en fait un matériau d'excellence pour maximiser le rendement de conversion. Les lingots multicristallins (mc-Si) (associé à un prix de 0,620 USD/ plaquette en février 2017) sont le plus souvent obtenus par solidification dirigée [15]. D'un point de vue cristallographique, ils présentent des défauts étendus tels que des joints de grain, des mâcles ou des dislocations, qui sont susceptibles d'affecter les propriétés électriques du Si. Des techniques de cristallisation de mc-Si optimisées voient le jour depuis quelques années. Il existe notamment le mc-Si haute performance (HP), qui est basé sur la solidification dirigée réalisée à partir de grains uniformes de petites tailles ou d'un revêtement germinant [16] (ce qui permet de relâcher les contraintes thermiques sans générer massivement de dislocations).

L'augmentation des volumes de production (passage de la cristallisation de lingots G4 de 270kg en 2006 à la cristallisation de lingots G6 de 800kg en 2016), combinée à l'augmentation de la répétabilité des procédés [17] permet par ailleurs une forte baisse des coûts en ce qui concerne le mc-Si et le mc-Si HP. Bien que la structure de grains générée par ces derniers ne soit pas idéale par rapport à la référence monocristalline, des progrès constants sont effectués, comme en témoignent les récents rendements de conversion de la cellule (η) obtenus sur ce matériau ($\eta = 21,25\%$ produite par TrinaSolar en 2016 avec la technologie standard Al-BSF [18]).

Une technique alliant la forte productivité du silicium multicristallin à une qualité cristallographique proche de celle du Si monocristallin, permet d'obtenir du Si dit monolike (ml-Si) ou quasi-mono. Les lingots monolikes sont cristallisés à l'aide de fours de solidification dirigée, tout comme le mc-Si. L'orientation monocristalline du silicium est obtenue en tapissant le fond des creusets de plaquettes épaisses de Cz-Si, ces dernières jouant le rôle de germes lors de la cristallisation. L'amélioration constante des propriétés électriques et cristallines du ml-Si ont permis d'obtenir des rendements cellules très intéressants (20,2% avec la technologie de cellules hétérojonction [19], 20,6% avec la technologie PERC (Passivated Emitter Rear Cell)[20]). Malgré les meilleures propriétés structurales du ml-Si, on notera que les rendements communiqués pour le ml-Si sont inférieurs à ceux du mc-Si. Cela se justifie dans la mesure où le ml-Si est un matériau qui reste peu étudié en comparaison du mc-Si.

Quels que soient le procédé de mise en forme et la qualité de la charge utilisés, le lingot obtenu est ensuite découpé en plaquettes de Si, qui serviront par la suite à l'élaboration des différentes technologies de cellules PV (Figure I-1).

II Sources de silicium photovoltaïque compensé, mise en forme et techniques usuelles de caractérisation des teneurs en dopants

Nous avons vu que plusieurs techniques de purification du MG-Si peuvent être utilisées pour obtenir une charge de Si compatible avec la fabrication de dispositifs PV. Comme chacune d'entre elles peut

donner lieu à du Si compensé (i.e. à du Si comportant à la fois des impuretés dopantes de type donneurs et accepteurs), ce paragraphe commence par détailler ces procédés de purification (Parties II.1 et II.2). Deux approches existent pour la purification du MG-Si. La première est basée sur un seul procédé (voie chimique), et la seconde consiste à effectuer une succession de différents traitements en phase liquide :

- Obtenir un silicium quasiment intrinsèque (c'est-à-dire exempt d'impuretés, pur à 99,9999999% (i.e. 9N, soit neuf chiffres 9)), dans lequel est ensuite ajoutée une quantité contrôlée de dopants (B ou P) afin d'obtenir les propriétés de conduction électrique optimales pour la conversion PV [21]. On parle de silicium de qualité électronique (EG-Si). Dans la majorité des cas un seul dopant est ajouté mais dans certains cas, et pour des raisons d'ingénierie de dopage, plusieurs dopants peuvent être ajoutés à la charge (Partie II.1).
- Effectuer plusieurs traitements du MG-Si afin de diminuer progressivement la quantité d'impuretés présentes jusqu'à atteindre un seuil souhaité. (Partie II.2)

Cette partie présente ensuite une autre source de Silicium compensé, à savoir les contaminations involontaires du Si lors des étapes de fabrication de la cellule PV (Partie II.3). Quelle que soit la source des impuretés présentes dans le Si, celles-ci vont affecter les propriétés électriques du matériau et donc également les rendements des cellules PV. Des spécifications en termes de densité d'impuretés sont donc établies pour tenter de minimiser ces effets sur les rendements des cellules PV (Partie II.4). Pour terminer, cette partie présente succinctement les techniques de caractérisation usuelles utilisées pour contrôler ces concentrations en impuretés, ainsi que les avantages et les limites qui y sont associés (partie II.5).

II.1 Le silicium de qualité électronique (EG-Si)

L'obtention de silicium de qualité électronique (EG-Si) s'effectue par traitement chimique. Historiquement, c'est la voie de purification utilisée dans le domaine de la microélectronique (qui est la filière pour laquelle cette méthode a été développée). Actuellement, ce type de Si occupe encore une grande partie du marché du Si PV (>90% [22], 16,25 USD/kg en 2017 [12]).

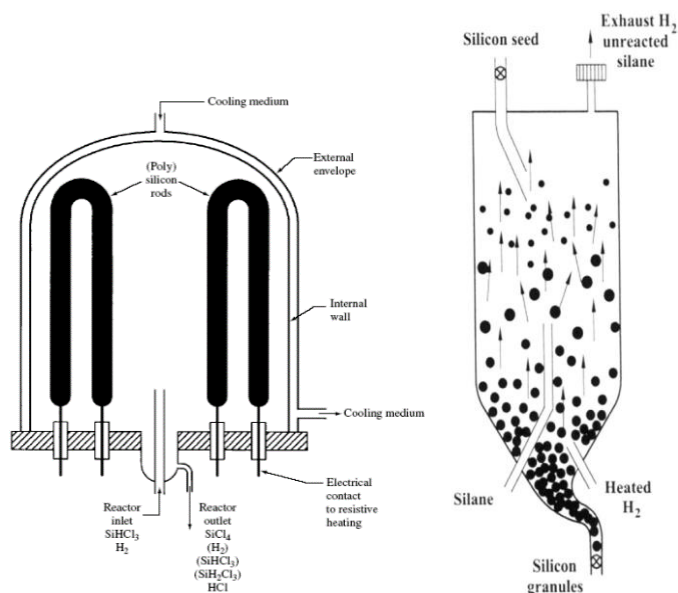


Figure I-2: Schéma d'un réacteur Siemens traditionnel (gauche), et d'un réacteur FBR (droite)[23].

- Procédés d'élaboration :

- La méthode **Siemens** est la méthode la plus utilisée. Elle est décrite en détail dans [23] et [24]. Elle repose sur la transformation du MG-Si en chlorosilanes (phase gazeuse). Le Si contenu dans cette molécule est ensuite récupéré par différentes étapes de distillation et de condensation. Il est ensuite décomposé dans un réacteur thermique (réacteur Siemens), et se dépose sous forme multi cristalline sur la surface de barres de Si ultra pures chauffées à 1100°C (Figure I-2, gauche). Il est prêt à être utilisé pour l'étape de mise en forme (cristallisation) des lingots. Ce procédé est très énergivore. La majeure partie de l'énergie est dépensée par le réacteur Siemens, et une partie non négligeable est perdue sur l'ensemble des différentes étapes. Les récents efforts menés pour l'amélioration du design des réacteurs, sur le taux de croissance du Si, ou sur la longueur ou le nombre des barres, ont permis de faire passer les consommations énergétiques de ce procédé de 150-200kWh/kg en 2002 [25] à 100-130kWh/kg en 2014 [26]. Cependant malgré ces améliorations en termes de consommation d'énergie, le procédé Siemens reste producteur de nombreux produits dérivés, et notamment des dérivés chlorés qui restent dangereux pour l'environnement et la santé humaine [27].

- Une seconde méthode de production d'EG-Si est amenée à prendre de l'ampleur dans les années qui viennent (20% de la production de Si charge d'ici à 2020 [22]) : il s'agit de la méthode par **réacteur à lit fluidisé** (ou FBR pour Fluidized Bed Reactor, ou procédé Siemens modifié), également décrite en détail dans [23] et [24]. Cette méthode présente l'avantage de réduire de moitié la consommation énergétique liée au procédé de dépôt du Si (~55kWh/kg) [26]. Elle ne s'affranchit cependant pas de l'utilisation de dérivés chlorés. En effet, l'affinité du Si avec le chlore est également exploitée. Les chlorosilanes formés sont décomposés en Si dans le réacteur : mais au lieu d'être déposés sur les électrodes de Si comme dans le procédé Siemens standard, les grains de Si sont formés sur des particules de Si précurseur à 700°C qui sont injectées dans le mélange gazeux de silane et d'hydrogène (Figure I-2, droite). Les particules sont récupérées par gravité en bas du réacteur sous forme de billes. Un des avantages de cette méthode est l'aspect « continu » de celle-ci, dans la mesure où les précurseurs

de Si et les gaz de Silane peuvent être introduits de manière continue dans le réacteur. Cela a pour effet d'augmenter sensiblement les temps d'utilisation des réacteurs.

Le silicium intrinsèque obtenu sera par la suite contaminé de manière volontaire par une ou plusieurs impuretés dopantes (on parlera alors dans le deuxième cas de co-dopage [28]) afin d'atteindre des cibles en résistivité post-cristallisation compatibles avec l'architecture de cellule visée [29], et ce, sur la totalité du lingot.

II.2 Le silicium de qualité solaire (SoG-Si)

Le Si de qualité solaire (SoG-Si) regroupe un ensemble de sources de Si pouvant être utilisées pour la fabrication de cellules solaires. La première partie de ce paragraphe (II.2.1) précise les différentes sources de Si désignées par ce terme, et présente l'historique du développement du SoG-Si. Une grande partie de ce type de Si est purifié par voie métallurgique. Ce procédé de purification, qui permet d'obtenir du Si dit compensé, est présenté en détail dans la partie II.2.2. C'est notamment par celui-ci, que le Si issu des panneaux PV en fin de vie est purifié pour être recyclé (Partie II.2.3).

II.2.1 Définition

Historiquement, lors de ses débuts, l'industrie PV s'alimentait en Si principalement via la récupération des rebuts de l'industrie microélectronique (matériaux hors spécifications, extrémités de lingots,...). Cependant, en 2005, les besoins de la filière PV en termes de volume de Si dépassèrent ceux de la microélectronique, si bien que l'industrie PV commença également à s'approvisionner en EG-Si. L'offre de Si charge devenant bien inférieure à la demande, le coût de ce dernier subit une croissance drastique (<50 USD/kg avant 2005 contre 450 USD/kg en 2008 [24]). Pour pallier rapidement cela, des filières d'approvisionnement spécifiques de SoG-Si ont été développées ou optimisées. En réponse directe et immédiate, une filière de purification issue de l'industrie métallurgique a été exploitée et optimisée avec comme seul objectif de fournir un matériau à bas coût tout en tentant de proposer un degré acceptable de pureté du Si (maximum 6N voire moins pour certaines sources [30]). Elle consiste à diminuer progressivement la quantité d'impuretés présentes dans le MG-Si via des traitements du Si en phase liquide (détaillés dans la partie II.2.2 de ce chapitre), jusqu'à atteindre un seuil souhaité. On parle de procédé de purification par voie métallurgique, et le Si résultant est appelé UMG-Si (pour Upgraded Metallurgical Silicon). Par la suite (en 2012) et jusqu'à aujourd'hui, les producteurs d'EG-Si ont augmenté de manière conséquente leurs capacités de production, et adapté la qualité de leur matériau à celle de l'industrie PV (avec plusieurs degrés de pureté allant de 6N à 9N). L'exigence de pureté a actuellement tendance à augmenter de nouveau, avec la course à l'augmentation des rendements de conversion.

De cette forte augmentation de la capacité de production, il résulte une réduction forte du prix du silicium charge EG-Si (16 USD/kg en 2017, [12]) ce qui a nettement amoindri l'intérêt des industriels pour la

filière de purification métallurgique. Cependant, les avantages de cette dernière n'en sont pas moindres (pas d'utilisation de produits chlorés, moindre consommation énergétique (~20kWh/kg contre ~55kWh/kg pour les procédés FBR les plus efficaces [26]). L'ensemble de ces procédés suscitent d'ailleurs un regain d'intérêt en ce qui concerne le traitement du Si issu des cellules PV en fin de vie dans le cadre du développement actuel de filières de recyclage des déchets de l'industrie PV (cf. partie II.2.3 de ce chapitre). Le paragraphe ci-dessous présente les différents procédés utilisés pour ce type de purification.

II.2.2 Purification métallurgique

La purification métallurgique du Si repose sur une succession de traitements du Si en phase liquide. Ces traitements comprennent au moins une (ou plusieurs) des étapes énoncées ci-dessous :

- Élimination du B par oxydation ou réaction avec de la vapeur d'eau
- Élimination du P par traitement sous vide (évaporation) [31]. Ce procédé est également appliqué pour éliminer les résidus de sodium (Na), magnésium (Mg) et éléments volatils tels que le soufre (S) ou le chlore (Cl) [32]. Cette technique est déjà appliquée à l'échelle industrielle avec de bons résultats [33]
- Élimination des impuretés par lixiviation acide (acid leaching) (dissolution des amas de métaux et impuretés présentes préférentiellement aux joints de grains) [34]
- Bullage dans le bain de Si (favorise l'évaporation des composés volatils)
- Purification du bain par utilisation d'un plasma (1800K) : formation de composés volatils et élimination d'éléments métalliques et de dopants – notamment le bore. [32] Cette technique permet également d'extraire une partie du carbone contenu dans le Si fondu.
- Purification par alliage (slagging) : mélange du Si avec une espèce qui a une meilleure affinité avec l'impureté à éliminer, puis élimination par filtrage, lixiviation par solvants ou retrait d'un dépôt. On peut mentionner la déphosphoration par alliage avec l'aluminium [34] [35], l'élimination de B par formation de TiB_2 suite à l'ajout de titane dans le bain de silicium [36], ou l'utilisation d'un laitier de silicate de calcium à haute température pour éliminer le B [37], ou l'élimination de l'aluminium par une phase de $CaO-SiO_2$ et $CaO-MgO-SiO_2$ [38].
- Purification par solidification dirigée (extraction des impuretés métalliques par phénomène de ségrégation [39], très peu efficace pour B et P). Cette étape est souvent utilisée en fin de procédé de purification pour éliminer une grande partie des éléments métalliques, pour lesquels elle est très efficace. Dans la suite de ce travail, j'ai eu accès à un lingot en fin de procédé de purification ayant subi deux étapes de solidification dirigée. Cette étape sera présentée en détail par la suite (Partie III.1.3 de ce chapitre).

Les principaux procédés, qui reprennent tout ou partie des étapes de purification présentées ci-dessus, sont les suivants : Solsilc [40], Elkem [37] et Photosil [41]. Plusieurs études sur les rendements de conversion PV (η) de cellules fabriquées à partir d'UMG-Si ont été effectuées. Des résultats très encourageants ont été obtenus dans la mesure où, malgré le moindre degré de pureté du Si, les

rendements obtenus à partir d'UMG-Si sont très similaires à ceux issus de cellules à partir de poly-Si [42]. En 2016, une cellule à 19,8% a été obtenue (avec une structure de cellule PERT - pour passivated emitter and rear totally diffused) [43], et une autre à 20,9% (structure PERL – pour Passivated Emitter Rear Locally diffused) [10] à partir de Si purifié par voie métallurgique.

II.2.3 Silicium recyclé (Re-Si)

La compétitivité du prix de l'électricité issue de panneaux PV comparée à celle issue des énergies fossiles [44] a provoqué une augmentation de la génération d'électricité générée par le réseau photovoltaïque (passage de la production de quelques TWh en 2008 au niveau mondial, à 300TWh en 2016 [45]). Couplée à la quantité de déchets issus des panneaux en fin de vie déjà installés, cela va générer une quantité croissante de déchets : en 2017, cette quantité est estimée à 870t, et d'ici à 2038, elle est estimée passer à près de 2 millions de tonnes [46][47]. Afin d'anticiper la revalorisation de l'afflux important de déchets de l'industrie PV, une filière de recyclage est en cours de développement, tant sur le plan technique que juridique. En effet, l'Union Européenne impose désormais, via la directive WEEE (Electrical and Electronic Waste Equipment), aux producteurs de panneaux PV et aux distributeurs de récupérer les produits en fin de vie afin d'en assurer un recyclage adapté [48]. D'autres initiatives telles que le développement d'un écolabel européen pour les panneaux photovoltaïques encouragent à considérer l'impact environnemental de l'ensemble du cycle de vie des panneaux PV [49]. Aussi, des initiatives européennes voient le jour afin de développer une économie circulaire basée sur le recyclage et la réutilisation des produits issus de l'industrie PV tels que le Si, l'argent (Ag) ou l'indium (In) : on mentionnera notamment le projet CABRISS (Implementation of a Circular Economy Based on Recycled, Reused and Recovered Indium Silicon and Silver materials for photovoltaic and other applications) qui regroupe 16 partenaires de 9 pays européens, incluant le CEA-INES [50].

L'objectif est donc de récupérer, entre autre, le matériau Si issu de cellules en fin de vie, de le purifier et de le réutiliser comme charge pour la cristallisation d'un nouveau lingot. La Figure I-3 rappelle la structure d'un module (a) et des cellules PV qui forment le module (b). Pour l'exemple, une structure de cellule Al-BSF (pour Aluminium Back Surface Field) (type p) a été illustrée.

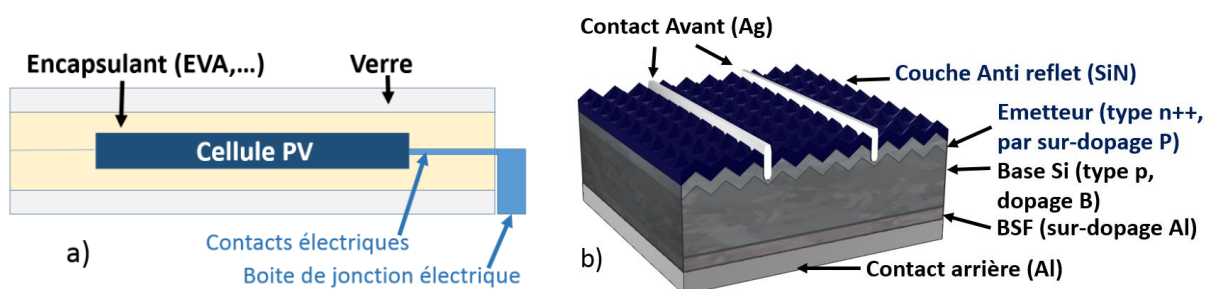


Figure I-3: Structure standard d'un module (a) et d'une cellule PV (schéma reproduit avec l'autorisation de R.Cabal) (b)

Pour accéder au matériau Si, la première étape consiste à séparer les différentes couches du module PV, et notamment séparer la cellule PV de l'encapsulant polymère qui le lie au module. Cette étape peut être réalisée de manière thermique [51] [52], ou chimique par dilution du polymère [53]. Ensuite les couches d'aluminium et d'argent peuvent être enlevées et récupérées en utilisant respectivement une solution de chlorure d'aluminium ou une solution d'acide sulfonique [54][55]. Les couches anti reflets, et couches à effet de champ (émetteur et BSF) doivent ensuite être retirées afin d'obtenir un Si le moins pollué possible pour les étapes de purification qui suivront. Pour ces étapes, différentes techniques sont testées que ce soit par gravures chimiques, ou par traitement sous vide [56].

Une fois que le Si issu des cellules PV en fin de vie est isolé, il est fort probable que celui-ci contienne une quantité importante d'impuretés dopantes: que ce soient celles issues de la base de Si (type p ou n selon la structure de cellule, de densité comprise entre 10^{15} et 10^{16}cm^{-3}), ou de l'émetteur à sa surface (de type inversé à celui du Si de la base, et en densité bien plus élevée autour de 10^{20}cm^{-3} en surface), ou encore du BSF. Il est également probable que le Si récupéré contienne des quantités résiduelles d'impuretés métalliques issues des contacts électriques (Ag, Al, Cu) ou de la charge initiale. Cela est d'autant plus vrai que le Si issu des panneaux PV actuellement en fin de vie, est d'une moindre pureté comparé à celle des matériaux actuels.

La forte densité d'impuretés présentes dans ce matériau ne permet pas de l'utiliser tel que pour l'étape de mise en forme, il est nécessaire de lui appliquer des étapes additionnelles de purification. C'est ici que peuvent alors être appliquées les techniques de purification métallurgique présentées dans le paragraphe précédent, afin de réduire au maximum les teneurs en impuretés restantes (notamment le bore, le phosphore).

Des premiers rendements de conversion très encourageants ont été obtenus en 2017 sur une cellule Al-BSF avec du Si monolike recyclé avec $\eta=18,1\%$ [57].

En résumé, la purification du Si par voie métallurgique, que ce soit lors du traitement du MG-Si, ou lors du recyclage du Si en fin de vie, mène à l'obtention de Si possédant plusieurs impuretés, dont on souhaite réduire les teneurs (cela contrairement à l'EG-Si dans lequel est ajouté une quantité maîtrisée d'un seul dopant). Le paragraphe suivant présente succinctement une source d'impuretés additionnelle, dont les teneurs ne sont pas maîtrisées, à savoir les contaminations involontaires lors des étapes d'élaboration de la cellule.

II.3 Contaminations du Silicium

Des contaminations par des impuretés externes peuvent s'ajouter au matériau ou au dispositif lors de chacune des étapes d'élaboration du dispositif. Elles peuvent par exemple provenir du creuset de solidification ou de la diffusion d'espèces du milieu ambiant vers le dispositif. On peut notamment citer les étapes à haute température associées à l'élaboration de la cellule PV, que ce soit lors de la création de la jonction par diffusion ($T \geq 800^\circ\text{C}$ en procédé standard), lors de l'étape effectuée pour le dépôt de

la couche antireflet ($T \cong 450^\circ\text{C}$) ou lors de l'activation du contact électrique en fin de procédé ($T \cong 850^\circ\text{C}$). Lors de ces étapes à haute température, les impuretés (métalliques, dopantes ou légères) présentes dans les différents fours (même à l'état de traces) sont susceptibles de diffuser dans le matériau, et de modifier les propriétés électriques du dispositif.

II.4 Effet des dopants sur les rendements cellules, et spécification pour les teneurs en dopants dans l'UMG-Si

Pour définir la qualité de matériau requise pour le PV, un équilibre doit être trouvé entre le coût de la charge de Si utilisée (EG-Si ou UMG-Si), la teneur maximale en impureté tolérée dans la charge, et le rendement des cellules (η). La définition de spécifications pour les teneurs en impuretés dans la charge n'est donc pas directe, d'autant plus que chaque élément aura un effet différent sur η , pour une concentration donnée. De nombreuses études ont été menées sur l'impact de ces différentes impuretés, que ce soient les dopants (B, P, etc. cf. partie III.1.1 de ce chapitre), les éléments métalliques (Fe, Cr, Ni, Ti, etc.) ou les éléments légers (C, N, O etc.). De manière générale, les premiers gouvernent principalement la conductivité du Si [21][58][59][6][5]. Les seconds sont connus pour affecter sévèrement les durées de vie des porteurs de charge (qui est le temps entre la formation du porteur libre et sa recombinaison) ou les tensions de claquage de la cellule PV (celles-ci étant également affectées par la densité de porteurs libres dans le matériau) [6][60][61][62][63]. Et les derniers peuvent former des inclusions (précipités de SiC, ou SiN, d'oxyde de Si etc.) et diminuer les résistances de shunt de la cellule PV. De nombreuses combinaisons entre ces 3 types d'impuretés sont également connues pour impacter la durée de vie des porteurs de charges libres, telles que les paires Fe-B ou les complexes B-O (responsables d'un effet principal de dégradation de rendement sous éclairage, « LID »). On notera que ces deux défauts donnés à titre d'exemple impliquent dans leur composition au moins un dopant. L'étude de ces facteurs de réduction de la durée de vie passe donc également par une connaissance précise des teneurs en B et P du matériau.

Il existe presque autant de spécifications pour les teneurs en dopants que de producteurs de SoG-Si [24]. Coletti [21] définit une densité au-delà de laquelle l'impact des dopants est trop néfaste sur le rendement (perte de $\eta <$ quelques dixièmes de % abs.) : il obtient $[B] < 0,45 \text{ ppm wt}$, $[P] < 0,6 \text{ ppm wt}$. On notera que les industriels travaillent souvent avec une unité différente du cm^{-3} , il s'agit du « ppm wt » ou partie par million en poids. Les limites précédemment mentionnées correspondent à $[B] < 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $[P] < 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. On pourra également citer les travaux de Degoulange et al. [64] qui prennent en compte le rendement de conversion PV, l'effet de la LID, ainsi que le rendement matière lors de la solidification du lingot. La cristallisation d'un lingot de Si compensé peut en effet induire une transition de type de conductivité le long du lingot (majoritairement du type p vers le type n), et limiter fortement la fraction de Si compatible avec le dispositif PV ciblé. Nous reviendrons en détail sur ce mécanisme dans la partie III.1.3 de ce chapitre). Ces travaux proposent les spécifications suivantes : $[B] < 0,2 \text{ ppm wt}$, $[P] < 0,5 \text{ ppm wt}$ et $[O_i] < 20 \text{ ppm wt}$.

Hoffmann et al. [65] proposent quant à eux $[B] < 0,15$ ppm wt, $[P] < 0,3$ ppm wt. On notera que les teneurs limites sont à priori dépendantes de la structure de cellule utilisée. Cependant, l'amélioration constante des structures de cellules couplée à l'augmentation des rendements de conversion implique des degrés de pureté croissants. Les spécifications tendent donc à être de plus en plus sévères.

Ainsi, que ce soit pour optimiser les rendements matière lors de la solidification du lingot, ou pour optimiser les facteurs de limitation de la durée de vie des porteurs de charge, il est nécessaire de contrôler avec précision les teneurs en dopants dans le Si compensé.

II.5 Limites des techniques usuelles de caractérisation des teneurs en dopants

Connaitre les concentrations en impuretés dans le Si, tout au long du procédé de purification est donc nécessaire pour maîtriser les propriétés électriques de la cellule PV finale. Pour caractériser ces teneurs en impuretés, de nombreuses techniques physico-chimiques, telles que le FTIR (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy), l'IGA (Instrumental Gas Analysis), l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), la GDMS (Glow Discharged Mass Spectrometry), l'ICPMS (Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry), l'ICPOES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) ou le SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry) sont utilisées. Notamment, lors des différents traitements du SoG-Si en cours de purification par voie métallurgique, il est nécessaire de pouvoir contrôler l'état d'avancement de la purification, et de quantifier les teneurs en impuretés restantes. C'est le cas pour les impuretés dopantes telles que le bore et le phosphore, qui sont les impuretés qui vont principalement gouverner le type de conductivité électrique du matériau. Les techniques de caractérisation précédemment citées sont utilisées pour effectuer des contrôles sur le taux d'impuretés contenues dans le silicium (les plus fréquentes étant la GDMS, l'ICPMS et le SIMS, celles-ci étant basées sur une étape d'ionisation des éléments à analyser, suivie d'une étape d'analyse de ceux-ci par spectrométrie de masse). Ces dernières permettent de détecter une bonne partie des éléments du tableau périodique avec une bonne précision. Cependant, elles restent difficilement compatibles avec du contrôle en ligne et nécessitent une connaissance scientifique et un savoir-faire technique de haut niveau pour être mises en œuvres. De plus, ces trois méthodes destructives peuvent montrer des faiblesses de précision lorsque les teneurs en impuretés passent sous le seuil du ppm (partie par million) et se rapprochent de leurs limites de détection (comme cela sera souvent le cas dans les dernières phases de purification de l'UMG-Si ou du Re-Si, ou lors de l'étude de témoins de contamination, par exemple du Si pur passé dans un four présentant des contaminants). On notera que les faibles volumes analysés (Tableau I-1) peuvent induire des incertitudes conséquentes, en cas de répartition inhomogène de l'élément dans la charge de Si à purifier. Cette limitation pourra également s'appliquer aux méthodes électriques selon l'échelle des inhomogénéités. Nous y reviendrons dans le Chapitre II. Le Tableau I-1 résume quelques éléments caractéristiques associés à chacune des techniques mentionnées. On notera que l'ensemble de ces techniques mesure les concentrations atomiques de chaque élément, c'est-à-dire la somme des concentrations de l'élément sous toutes ses formes (agrégats, complexes, impuretés électriquement actives,...).

Tableau I-1 : Comparaison de quelques éléments caractérisant les techniques usuelles de caractérisation des teneurs en dopants impurétés dans le Si (Source : expertise interne+(94))

	GDMS	ICPMS	SIMS
Incertitude	+/- 20%	+/-10%	+/-10-15%
Limite de détection (donnée pour B ou P)	$\sim 5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$	$\sim 2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$	$\sim 5 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$
Temps de mise en œuvre	Journée	Journée	Journée
Géométrie de l'échantillon caractérisé	Profondeur $\approx 20 \mu\text{m}$ (mesure de surface)	Volume $\approx 0,2 \text{cm}^3$ ($\sim 500 \text{mg}$ de Si) (mesure volumique)	Profondeur \approx quelques centaines de nm (mesure de surface)
Avantages (non exhaustif)	Facile à calibrer	Mesure de nombreux éléments en parallèle	Profils en concentration possibles, très bonne résolution en profondeur
Limites	Forte incertitude, mesure de surface	Environnement ultra propre requis, interférences possibles	Besoin d'un élément de référence, mesure de surface

III Propriétés du Silicium compensé

Ce travail fait le choix d'explorer le potentiel des méthodes *électriques* de caractérisation des dopants pour compléter le besoin en méthodes de caractérisation complémentaires identifié ci-dessus pour le Si compensé. Ce paragraphe a donc pour objectif de comprendre les mécanismes de conduction électriques qui entrent en jeu dans ce type de Si : et plus particulièrement de comprendre la variation de ces mécanismes de conduction avec la température.

Dans la mesure où les propriétés électriques du Si dépendent directement des impuretés dopantes présentes dans le matériau, la partie III.1 commence par préciser la définition d'un dopant, ainsi que celle de la compensation du dopage (qui permet de décrire le ratio entre les deux types d'éléments dopants (donneurs et accepteurs)). Elle précise également comment les différentes impuretés (métalliques et dopants) se répartissent le long d'un lingot lors de l'étape de solidification dirigée (qui, pour rappel, est une étape essentielle du procédé de purification métallurgique). Nous verrons ensuite que le déplacement de charges électriques dans le Si (et donc l'apparition d'un courant électrique) peut s'effectuer selon deux mécanismes opérant en parallèle, dans des proportions qui varient au premier ordre avec la température: la conduction de bande et la conduction par saut ou « hopping ». Ces deux types de conduction électriques seront présentés succinctement dans la partie III.2. Les parties III.3 et III.4 traitent ensuite en détail de la physique des semi-conducteurs compensés pour chacun de ces deux régimes de conduction, et notamment de l'influence pour chaque régime de la compensation du dopage sur la variation des propriétés électriques du Si avec la température (densité et mobilité des porteurs libres, résistivité).

III.1 Propriétés compositionnelles

III.1.1 Définition du dopage

Un atome est dit *dopant*, et donc électriquement actif, si celui-ci respecte plusieurs conditions :

- Il ne possède pas le même nombre d'électrons de valence que le Si (qui en a 4)
- Il introduit un niveau d'énergie dans la bande interdite (BI) du Si, proche de l'une des bandes, (de conduction ou de valence).

On parle d'impureté de type *donneur* si l'impureté possède 5 électrons de valence, ou davantage. C'est le cas des atomes de phosphore (P) ou d'arsenic (As). Le matériau est alors de type n, et la conduction électrique sera gouvernée par le déplacement des électrons (Figure I-4-B). Et on parle d'impureté de type *accepteur* si l'impureté possède 3 électrons de valence, ou moins. C'est le cas des atomes de B, Al ou Ga. Le matériau est alors de type p, et la conduction électrique sera gouvernée par le déplacement des trous (Figure I-4-C). Maîtriser le dopage du Si permet donc de maîtriser la conductivité électrique du matériau (σ) dans la mesure où ce sont les impuretés dopantes qui amènent les porteurs de charge libres (électrons ou trous) responsables de la conduction électrique (tout au moins dans la gamme de température d'utilisation des dispositifs PV) (cf. partie III.3.1 de ce chapitre).

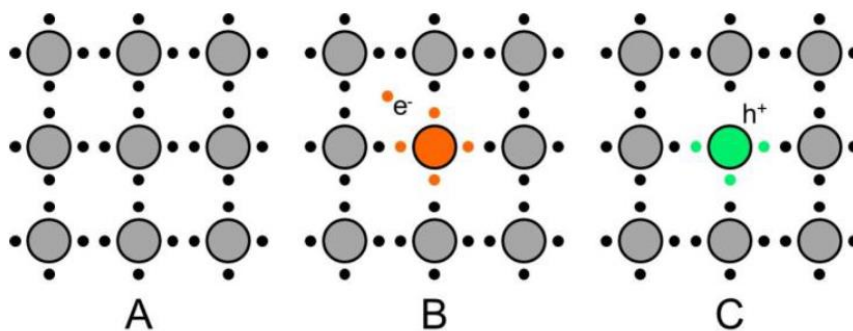


Figure I-4 : Représentation d'une maille cristalline de Silicium (A), dopé n (B), dopé p (C). (Schéma issu de [66])

Le niveau d'énergie introduit dans la bande interdite (BI) du Si est connu dans la littérature pour la majorité des impuretés dopantes (Figure I-5) à faible dopage ($<10^{17} \text{cm}^{-3}$). A plus forts dopages les interactions entre dopants ont pour conséquence de décaler ce niveau vers la bande de valence ou de conduction (respectivement pour le type p ou n) [67]. Le Si en début de procédé de purification possède des densités de dopants supérieures à $10^{18} \text{at.cm}^{-3}$. Il conviendra donc d'y être vigilant pour la suite de ce travail de thèse. Nous y reviendrons en détail plus tard.

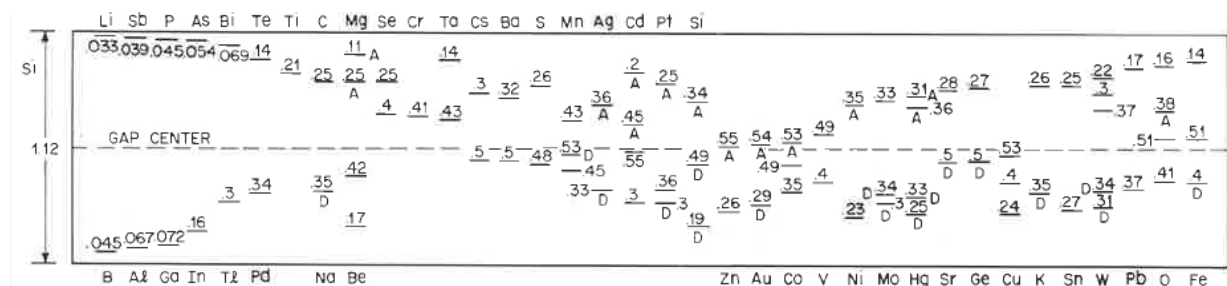


Figure I-5 : Niveaux d'énergie dans la bande interdite du silicium de différentes impuretés [68]

On notera que les niveaux d'énergie introduits par les impuretés métalliques ont tendance à être davantage éloignés de la bande de conduction (ou de valence) que ceux introduits par les autres impuretés dopantes. Cela implique qu'à température ambiante, ces éléments n'ont pas la capacité de libérer un porteur de charge vers la bande de valence (ou de conduction) : à concentration équivalente, leur contribution au dopage sera plus faible que celle des impuretés plus superficielles.

III.1.2 Définition du degré de compensation.

Dans le cas de l'UMG-Si, du Si recyclé (Re-Si) ou du poly-Si co-dopé lors de la cristallisation (Cf. partie II de ce chapitre), le matériau est susceptible de comporter à la fois des impuretés dopantes de type n (P, As,...) et de type p (B, Al, Ga,..) (Figure I-6) : l'un des deux types étant en concentration majoritaire par rapport à l'autre (minoritaire). On parle de matériaux *compensés*. Dans le cas du silicium et dans le cas où les dopants ne cèdent qu'un porteur, le type de conduction électrique sera donc assuré par le type d'impuretés dont la densité sera la plus élevée.

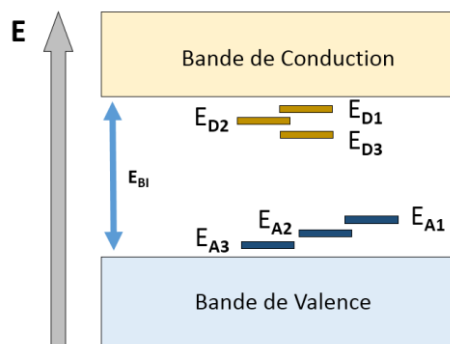


Figure I-6: Schéma du diagramme de bandes dans le cas d'un silicium compensé possédant 3 types de défauts donneurs et 3 types de défauts accepteurs.

On définit K, le degré de compensation du matériau, comme le ratio de la somme des concentrations des dopants minoritaires ($[N_{\min}]$) par la somme des concentrations des dopants majoritaires ($[N_{\text{maj}}]$), chacune de ces concentrations étant pondérée par le nombre de charges libres libérées par l'espèce dans la maille (noté respectivement a pour les espèces minoritaires et b pour les espèces majoritaires).

I-1

$$K = \frac{\sum a_i N_{\min i}}{\sum b_i N_{\text{maj} i}}$$

Les impuretés dopantes principalement présentes dans le silicium étant le bore et le phosphore, l'expression I-1 se simplifie, et devient, dans le cas où B est le dopant minoritaire :

I-2

$$K = \frac{1 \times [B]}{1 \times [P]}$$

A noter que d'autres expressions sont disponibles dans la littérature, telles que $K=[P]/([B]-[P])$ [6], ou $K=([B]+[P])/([B]-[P])$ [5]. L'expression I-1 a été utilisée pour des raisons de simplicité.

Pour la suite, et sauf mention contraire, on considèrera comme *non-compensé*, le Si dont le degré de compensation est inférieur à 0,01.

III.1.3 Distribution des dopants le long d'un lingot après solidification dirigée

De manière générale, les impuretés présentes dans le Si ont plus d'affinité pour la partie liquide du Si que pour la partie solide. Ce mécanisme, appelé ségrégation des impuretés, est exploité lors de l'étape de purification par solidification dirigée. Il opère également lors de l'étape de cristallisation d'un lingot. Comme nous allons le voir dans cette section, ce sont ces mécanismes de ségrégation qui gouvernent la distribution des dopants (et des métalliques) le long d'un lingot cristallisé.

Le rapport de concentration de l'impureté (dopante ou métallique) dans la phase liquide (C_l) par celle dans la phase solide (C_s) est appelé coefficient de ségrégation ($k_{eff}= C_s/C_l$) : il dépend de paramètres convecto-diffusifs qui gouvernent l'homogénéité du bain. Ces derniers étant rarement idéaux, le coefficient de ségrégation effectif (k_{eff}) est en pratique strictement supérieur à sa valeur à l'équilibre thermodynamique k_{eq} . La difficulté de mise en œuvre de la solidification dirigée réside donc dans le fait d'obtenir les conditions telles que k_{eff} se rapproche au plus de k_{eq} afin d'augmenter l'efficacité de la purification [39]. Le Tableau I-2 présente les valeurs de k_{eq} pour quelques impuretés dopantes et métalliques présentes dans le Si. Elles ne présentent pas toutes la même affinité pour la phase liquide, leur k_{eq} est donc différent. Plus celui-ci sera faible devant 1, plus la ségrégation sera efficace.

Tableau I-2 : Coefficients de ségrégation dans le Si pour différentes impuretés [69][70]

	P	B	Al	Ga	In	As	Fe	O
k_{eq}	0,35	0,8	2×10^{-3}	8×10^{-3}	4×10^{-4}	0,3	$6,4 \times 10^{-6}$	~ 1

Les éléments tels que N, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu et Zn possèdent des coefficients de ségrégation entre 10^{-4} et 10^{-6} . Cela indique que ces éléments sont également très facilement extraits de la charge de silicium par solidification directionnelle [71] : ceux-ci se retrouveront en effet majoritairement concentrés dans le dernier liquide, en haut de lingot. A des fins de purification, la partie supérieure peut donc être éliminée par découpe après solidification. L'oxygène possède un k_{eq} est proche de l'unité. Cela en fait un élément à part notamment pour les lingots cristallisés par la méthode Cz, pour lesquels la teneur en O est assez élevée.

Prenons l'exemple du B et du P pour illustrer la ségrégation des dopants. Dans la mesure où leur k_{eq} sont d'une part assez élevés, et d'autre part significativement différents, ils resteront présents en phase solide en concentrations élevées (Figure I-7, a) (à l'inverse des métaux (Figure I-7, b)), et leur variation de densité le long du lingot sera différente. A des fins de purification, d'autres techniques telles que celles décrites dans la partie II.2.2 de ce chapitre, sont donc souvent employées en amont de cette étape afin d'obtenir une charge d'UMG-Si dont les teneurs en B et P sont faibles.

Connaissant la concentration initiale de l'impureté dans le bain (C_0) et le k_{eff} correspondant, il est alors possible de connaître la concentration c_s pour chaque fraction solidifiée (f_s) du lingot grâce à la loi de Scheil-Gulliver (Equation I-3). f_s correspond au rapport entre la masse de Si solidifié et la masse restant de Si liquide lors de l'étape de solidification dirigée. Pour la solidification dirigée, dans le cas où l'interface solide/liquide est plane, il correspond au rapport de la hauteur de l'interface solide/liquide sur la hauteur totale du lingot.

I-3

$$c_s = k_{eq} c_0 (1 - f_s)^{k_{eq} - 1}$$

Dans certains cas, l'écart dans la variation de [B] et [P] le long du lingot, pourra mener à une inversion de type au sein même du lingot (Figure I-7, a).

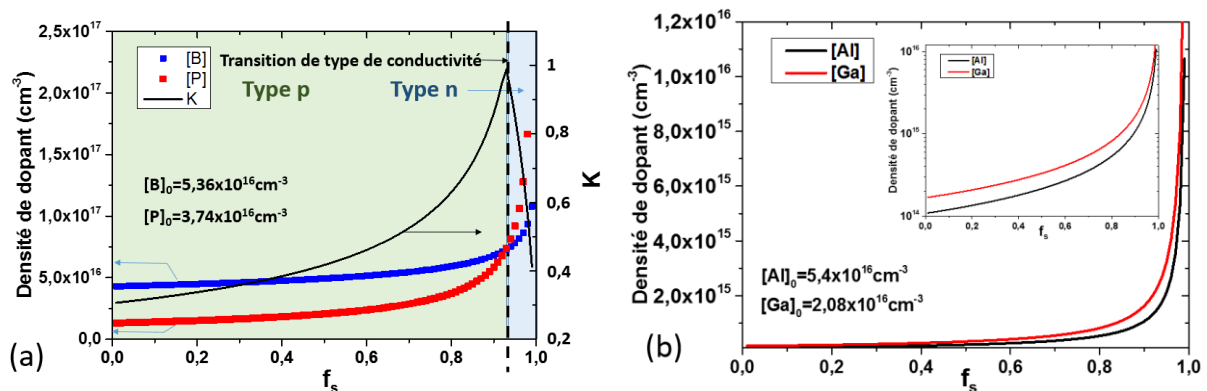


Figure I-7 : (a) Variation de concentration en bore et en phosphore le long d'un lingot cristallisé avec une charge de silicium présentant des teneurs initiales de $[B]_0 = 5,36 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $[P]_0 = 3,74 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, et variation de K associée, (b) variation de concentration en aluminium et gallium dans un lingot présentant des teneurs initiales $[Al]_0 = 5,40 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et $[Ga]_0 = 2,08 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. L'encart possède une échelle logarithmique pour les ordonnées.

Les cibles en densité de B et P (respectivement [B] et [P]) sont calculées pour atteindre des teneurs dans la charge après ségrégation, qui soient compatibles avec la cristallisation d'un lingot avec une résistivité donnée. Leur contrôle est d'autant plus important, qu'il permet de maîtriser la hauteur à laquelle s'effectue la potentielle transition de type de conductivité (Figure I-7, a), et donc d'optimiser la fraction de lingot disponible pour l'élaboration de cellules PV.

Dans la mesure où la hauteur du lingot à laquelle cette potentielle transition de type apparaît va diminuer le rendement matière lors de l'étape de cristallisation (car l'un des deux types de conductivité est généralement exclu), c'est un paramètre primordial à maîtriser pour les producteurs de lingots de Si.

Le Tableau I-3 illustre par un exemple, l'influence d'une incertitude de 20% sur les mesures de [B] et de [P] dans le Si charge (ici respectivement égales à 0,67 ppm wt et 1,62 ppm wt) sur les hauteurs de transition de type de conductivité (transition de type p à type n) obtenues sur un lingot de hauteur H , et en faisant l'hypothèse d'un front de solidification plan. Ces incertitudes correspondent par exemple à celles associées aux mesures effectuées par GDMS (cf. partie II.5 de ce chapitre).

Tableau I-3 : Hauteur de lingot à laquelle se produit la transition de type pour une composition de la charge initiale $[B]=0,67$ ppm wt et $[P]=1,62$ ppm wt. Influence d'une incertitude de mesure de 20% sur la hauteur de transition de type, pour un lingot de hauteur H .

	$0,8 \times [P]_{\text{mesuré}}$	$[P]_{\text{mesuré}}$	$1,2 \times [P]_{\text{mesuré}}$
$0,8 \times [B]_{\text{mesuré}}$	$0,89 \times H$	$0,82 \times H$	$0,73 \times H$
$[B]_{\text{mesuré}}$	$0,93 \times H$	$0,89 \times H$	$0,83 \times H$
$1,2 \times [B]_{\text{mesuré}}$	$0,95 \times H$	$0,92 \times H$	$0,89 \times H$

Ainsi, un producteur de lingot qui reçoit une charge à cristalliser faisant mention de $[B]=0,67$ ppm wt et $[P]=1,62$ ppm wt, peut, selon les teneurs en dopants effectivement présentes dans le matériau, obtenir une fraction de Si de type p comprise entre 73% et 95% de la hauteur totale du lingot cristallisé. Une telle incertitude sur le taux de mise au rebut d'un procédé de cristallisation est complexe à gérer pour un industriel. En plus de cette problématique liée au changement de type de conduction électrique, les incertitudes sur la détermination de $[B]$ et $[P]$ engendrent des inhomogénéités de composition de la charge : celles-ci peuvent provoquer une mise au rebut supplémentaire si la résistivité effective s'éloigne de la résistivité ciblée par le producteur.

En plus d'un besoin d'améliorer l'adaptabilité des techniques de caractérisation actuelles aux cadences industrielles, l'intérêt d'un contrôle précis des teneurs en dopants lors des différentes étapes de purification se fait donc sentir de manière d'autant plus forte pour l'étape de cristallisation du lingot.

La partie suivante présente comment les charges électriques introduites entre autre par les dopants dans le Si sont susceptibles de se déplacer pour créer un courant électrique à l'échelle du matériau.

III.2 Aperçu des différents types de conduction électrique dans le Si compensé

Dans le Si, le déplacement de charges électriques (et donc l'apparition d'un courant électrique) peut s'effectuer selon deux mécanismes opérant en parallèle, dans des proportions qui varient au premier ordre en fonction de la température.

La conduction électrique dite « de bande » permet la création d'un courant électrique par passage d'un porteur de charge, du niveau d'énergie introduit par le dopant dans la bande interdite du Si, à la bande de conduction (cas du Si de type n) ou de valence (cas du Si de type p). Ce transfert de charges est activé par l'énergie thermique du matériau (Figure I-8, a). Le porteur de charge passe donc d'un état lié (dans le sens où il est localisé au niveau de l'impureté dopante) à un état libre (dans le sens où il peut circuler librement dans la bande de conduction ou de valence selon le type du porteur), ce qui permet une conduction électrique macroscopique.

Dans le cas où la conduction de bande prédomine, il existe des modèles précis pour décrire la variation avec la température des propriétés électriques dans le matériau. La partie III.3.1 de ce chapitre présente notamment la théorie utilisée pour décrire la variation de la densité de porteurs libres avec la

température. Et la partie III.3.2 présente les modèles existants pour décrire la capacité des porteurs de charge libre à se déplacer dans le matériau (mobilité).

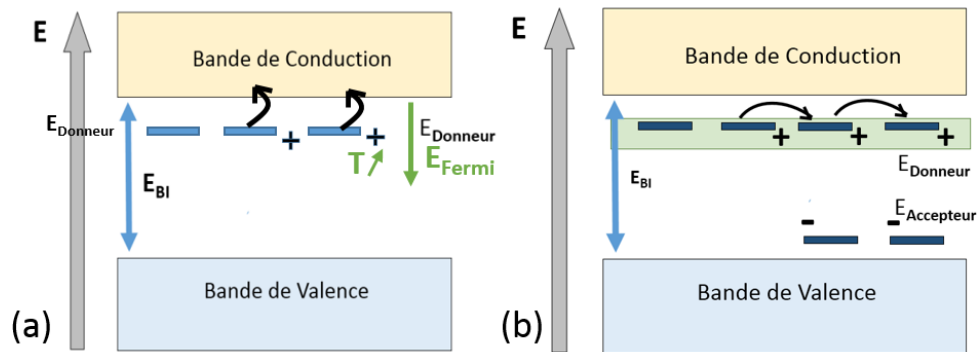


Figure I-8 : Schéma de principe illustrant la conduction de bande dans le Si de type n (a), et la conduction par hopping dans le Si compensé de type n (b).

Pour certaines gammes de dopage et de compensation (dont les limites ne sont pas clairement établies en date du début de ce travail), la littérature mentionne un autre mécanisme de conduction électrique qui peut devenir prépondérant dans ce matériau à basse température [72]. En effet, plus la température diminue, plus l'énergie thermique nécessaire à l'activation de la conduction de bande (c'est-à-dire pour permettre à l'atome dopant de libérer sa charge dans le matériau) diminue [73]. Dans le cas du silicium fortement dopé et/ou compensé, et quand l'énergie thermique n'est plus suffisante pour assurer une densité de charges suffisante dans la bande de conduction par l'ionisation des dopants, la conduction électrique peut être assurée par le saut de porteurs de charges entre atomes dopants majoritaires ionisés. On parle alors de conduction par hopping (Figure I-8, b). On notera que, pour que ce processus ait lieu, il est nécessaire que le matériau comporte des dopants majoritaires neutres (qui portent les porteurs excédentaires) et ionisés (qui réceptionnent le porteur de charge). Une conduction à l'échelle macroscopique est possible si les états permettant le saut de porteurs entre dopants percolent à travers le matériau. La théorie de la percolation est très bien décrite par Miller et Abrahams [74], dans laquelle ils représentent le réseau cristallin du semi-conducteur par un réseau aléatoire de résistances.

Il existe plusieurs mécanismes de hopping, qui opèrent selon l'énergie thermique disponible (kT) [72][75]. Le **hopping NNH** (pour Nearest Neighbour Hopping) opère lorsque l'énergie thermique est plus importante que la différence d'énergie entre les différents sites disponibles pour les sauts de porteurs, à l'exception des sites les plus proches dans l'espace (transition 1, Figure I-9). On notera que plusieurs niveaux en énergie sont disponibles du fait des interactions électroniques entre dopants. Nous y reviendrons en détail dans la partie III.3.1.3 de ce chapitre. Lorsque la température est davantage diminuée, le **hopping VRH** (pour Variable Range Hopping) commence à opérer. Cela arrive dès que l'énergie thermique disponible est plus faible que la dispersion en énergie de l'ensemble des sites sur lesquels les porteurs peuvent se déplacer. En d'autres termes, si pour une température donnée, la différence en énergie entre deux sites voisins est importante, il devient plus favorable pour le porteur de sauter sur un site plus éloigné en distance mais plus proche en énergie (transition 2, Figure I-9). Les températures nécessaires à l'apparition du hopping VRH (observé autour de quelques kelvins [76]) sont bien inférieures à celles disponibles dans les appareils de mesure utilisés pour cette étude. Ainsi, pour

la suite de ce travail et pour la gamme de dopage utilisée dans ce travail, lorsque le terme de « conduction par hopping » sera mentionné, il fera référence à la conduction par hopping NNH.

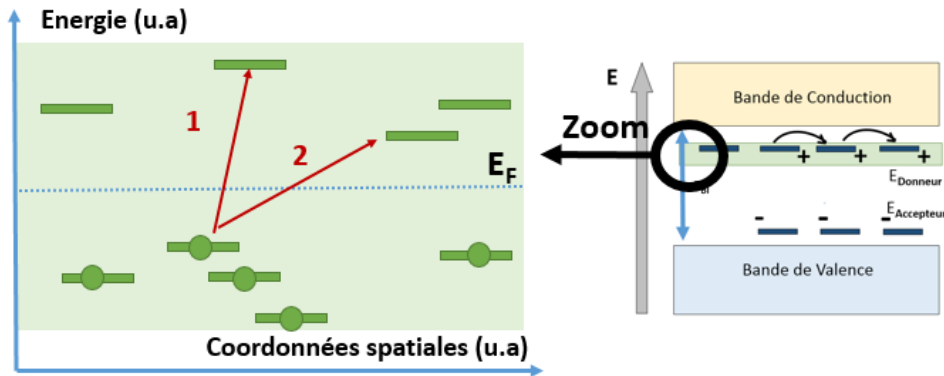


Figure I-9 : Types de transitions par saut de porteurs possibles entre états disponibles. (1) Hopping NNH, (2) Hopping VRH.

Dans le cas où la conduction par hopping prédomine, les moyens expérimentaux existants tels que l'effet Hall (cf. Chap.II) ne permettent pas à notre connaissance de mesurer directement les propriétés telles que la densité de porteurs de charge contribuant à la conduction électrique, ou bien la mobilité de ceux-ci [72]. Ce travail de thèse propose donc d'étudier ce mode de conduction par le biais de mesures de résistivité, dans la lignée des études préalablement menées sur ce sujet [72].

III.3 Propriétés électriques dans le régime de conduction de bande

Ce paragraphe explore en détail les propriétés électriques régissant la conductivité (σ) du Si, dans le cas où c'est la conduction de bande qui prédomine. La résistivité (ρ), et donc également σ , dépendent de la mobilité des porteurs de charges majoritaire (μ) et de la densité de porteurs de charges qui contribuent à la conduction électrique (s) selon l'équation I-4 (valable à l'équilibre, i.e. sans injection de porteurs de charge, et dès lors que ce sont les porteurs de charge majoritaires qui contribuent majoritairement à la conductivité électrique).

I-4

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\mu \times q \times s}$$

La partie III.3.1 commence par détailler la physique des semi-conducteurs compensés liée à la variation de la densité de porteurs libres avec T, et plus particulièrement l'influence de la compensation du dopage sur cette variation. La partie III.3.2 présente ensuite les nombreux mécanismes de diffusion des porteurs de charges (au sens du mot anglais « scattering », à ne pas confondre avec la diffusion atomique) qui gouvernent les valeurs de mobilité, ainsi que les modèles existants permettant de traduire les variations de μ avec ces différents facteurs de diffusion. La partie III.3.3 présente ensuite les variations de résistivité (résultant de la variation de n et μ) avec T, ainsi que les modèles empiriques utilisés historiquement pour décrire cette variation.

III.3.1 Densité de porteurs libres

III.3.1.1 Calcul de la densité d'espèces chargées (dopants ionisés, concentration en électrons et en trous)

La probabilité d'occupation par un électron d'un état électronique d'énergie E , notée $f(E)$, est décrite par la statistique de Fermi-Dirac [73] selon :

$$I-5 \quad f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

où E_F est le niveau de Fermi. C'est le paramètre matériau qui décrit la population de porteurs de charge (n la densité d'électrons, et p la densité de trous), ainsi que l'état de charge des dopants. Il n'existe qu'une unique valeur de E_F qui permet la neutralité électrique du matériau. Dans les semi-conducteurs, l'application du principe d'électro-neutralité stipule en effet que le nombre de charges positives présentes dans le matériau doit être égal au nombre de charges négatives, le matériau ne possédant pas de charge macroscopique. Dans le cas général, c'est-à-dire pour des dopants accepteurs et donneurs libérant respectivement a et b charges, cela conduit à établir la relation suivante entre les teneurs en dopants et les densités de porteurs libres (équation I-6)

$$I-6 \quad n + \sum_i a_i N_{A_i}^- = p + \sum_i b_i N_{D_i}^+$$

La densité de dopants ionisés (N_D^+ pour les impuretés de type donneur, et N_A^- pour celles de type accepteur), c'est-à-dire les dopants ayant libéré leurs charges dans le Si, est gouvernée par le taux d'occupation du niveau d'énergie introduit par le dopant dans la bande interdite du Si (E_D pour un donneur, et E_A pour un accepteur). A l'équilibre, ce taux d'occupation dépend de la position de E_F par rapport à E_D (ou E_A), et est décrit par la statistique de Fermi-Dirac (équation I-7 pour le cas type n, et équation I-8 pour le cas type p). Pour un donneur, la probabilité que le dopant soit ionisé est égale à la probabilité que l'état périphérique soit libre (cela correspond donc à $[1 - f(E_D)]$). Pour un accepteur, cela correspondra à un état périphérique occupé (et donc à $f(E_A)$).

$$I-7 \quad N_D^+ = N_D(1 - f(E_D)) = \frac{N_D}{1 + g_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)}$$

$$I-8 \quad N_A^- = N_A \times f(E_A) = \frac{N_A}{1 + g_A \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)}$$

avec g_D et g_A , les facteurs de dégénérescence des impuretés respectivement à caractère donneur et accepteur. Le facteur de dégénérescence est un paramètre qui reflète la structure de bande. C'est le

rapport entre le nombre de manières par lequel l'état électronique introduit dans la bande interdite du semi-conducteur par un défaut peut être occupé, et le nombre de manières par lequel l'état électronique peut être vide (d'une seule manière quel que soit le type de porteur : zéro porteur de charge sur le niveau d'énergie). La dégénérescence g_i d'un état énergétique E_i désigne donc le nombre de configurations physiques qui correspondent au niveau d'énergie E_i . g_i est souvent considéré comme indépendant du dopage et de la température, et est égal à :

- $g_D = 2$ pour le niveau fondamental des impuretés de type donneur classique (c'est le cas de P, As, ...), car il y a une bande de conduction et 2 états de spin possibles.
- $g_A = 4$ pour le niveau fondamental du bore dans une matrice de silicium, car chaque niveau accepteur peut accepter l'un des 2 états de spin, et qu'il y a 2 bandes de valence dégénérées dans le diagramme de bande du silicium.

Pour obtenir la densité d'électrons libres n à l'équilibre, il suffit de sommer les concentrations d'électrons dans chaque tranche d'énergie dE de la bande de conduction (Equation I-9).

I-9

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g(E)f(E)dE$$

où $g(E)$ désigne la densité d'états énergétique. $g(E)$ est obtenue à l'aide de considérations géométriques et résulte du principe d'exclusion de Pauli (pour le détail des calculs, se référer à [77]). La densité de trous p s'obtient de la même manière en sommant les concentrations de trous dans la bande de valence. Ainsi, n et p (équations I-10 et I-11) peuvent également être exprimés en fonction de E_F en utilisant la statistique de Boltzmann qui s'applique pour les semi-conducteurs non dégénérés (tels que ceux utilisés dans ce travail.). Il s'agit d'une approximation de la statistique de Fermi-Dirac valable dans l'approximation des hautes énergies, i.e. tel que $|E_c - E_F|$ ou $|E_F - E_v| \gg kT$.

I-10

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right)$$

I-11

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right)$$

avec N_c et N_v les densités d'états effectives (Equations I-12 et I-13).

I-12

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

I-13

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

où h est la constante de Planck. Les valeurs de 0,56 et 1,08 ont respectivement été utilisées pour les masses effectives m_e^*/m_0 et m_h^*/m_0 [68][78], où m_0 est la masse d'un électron en kg ($m_0=9,11 \times 10^{-31}$ kg).

III.3.1.2 Variation de la densité de porteurs de charge avec la température

Ce travail de thèse s'intéresse à la variation des propriétés électriques du Si avec la température, et à la manière dont celle-ci peut apporter des informations pertinentes sur les teneurs en dopants dans le matériau. Les 2 paragraphes suivants présentent les liens entre les teneurs en dopants et $s(T)$. L'objectif est notamment d'obtenir une expression analytique de $s(T)$, qui soit fonction de la composition du matériau. Nous verrons en effet qu'une méthode envisagée pour extraire des informations sur la composition du Si compensé consiste à ajuster l'équation analytique de $s(T)$ (i.e. $n(T)$ ou $p(T)$) à des données expérimentales de $s(T)$. Nous nous placerons dans le cas du Si de type n. Le raisonnement est similaire dans le cas du type p, en inversant la contribution des dopants majoritaires et minoritaires.

III.3.1.2.1 Cas du silicium non compensé

Les variations en T sont ici abordées depuis les très hautes températures vers les très basses températures. A très haute température (à titre d'exemple $T > 500$ K pour $N_A \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$), l'énergie thermique est suffisante pour transférer des électrons depuis la bande de valence jusqu'à la bande de conduction. On parle du régime intrinsèque, où les concentrations de porteurs se rapprochent de la concentration intrinsèque n_i . On aura donc :

I-14

$$n(T) \approx n_i$$

Lors de l'abaissement de la température, la concentration de trous peut être négligée devant N_D^+ . Dans le cas d'une impureté ionisée une fois, l'équation I-6 devient :

I-15

$$n = N_D^+$$

En la couplant aux équations I-10 et I-7, on obtient une équation du second degré en n , dont la résolution permet d'obtenir l'expression de $n(T)$ (Equation I-16), (ou Equation I-17 dans le cas du type p) [73].

I-16

$$n(T) = \frac{N_C}{2g} \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{kT}\right) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{N_C^2}{g^2} \exp\left(-\frac{2(E_C - E_D)}{kT}\right) + \frac{4N_D N_C}{g} \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{kT}\right)}$$

I-17

$$p(T) = \frac{N_V}{2g} \exp\left(-\frac{E_A - E_V}{kT}\right) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{N_V^2}{g^2} \exp\left(-\frac{2(E_A - E_V)}{kT}\right) + \frac{4N_A N_V}{g} \exp\left(-\frac{E_A - E_V}{kT}\right)}$$

III.3.1.2.2 Effet de la compensation sur n(T)

Dans le cas du Si compensé, la densité de charges libres dans le matériau doit être donnée par l'équation générale I-6. Dans le cas du Si compensé de type n, les trous issus des accepteurs occuperont de manière préférentielle les états de basse énergie offerts par les états donneurs quelle que soit la température (il en découle une caractéristique importante concernant l'étude des semi-conducteurs compensés à basse T, à savoir que $N_A^- = N_A \forall T$, Figure I-10, a). D'autre part, l'étude des variations de n et p avec la T via le calcul montre que p sera toujours négligeable devant les autres grandeurs dans le cas du Si de type n. L'équation I-6 peut donc être transformée en :

$$I-18 \quad n = \sum_i b_i N_{D_i}^+ - \sum_i a_i N_{A_i}$$

L'abaissement de la T (depuis le régime intrinsèque) réduit la densité de porteurs intrinsèques disponibles pour la conduction. On entre alors dans un régime dans lequel la conduction est gouvernée par les porteurs de charge issus des dopants ionisés. En sortie de régime intrinsèque ($E_F - E_D \ll kT$, i.e. $T < 500K$ pour $N_A \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$) tous les donneurs sont ionisés. Ce régime, qui est indépendant de la température, est appelé régime d'épuisement des dopants. Dans la mesure où les sources de Si compensé sont majoritairement dopés au B et au P, nous commencerons par nous placer dans le cas du silicium dopé avec un dopant minoritaire, et un dopant majoritaire. Dans ce régime, l'équation I-18 devient donc (dans le cas de dopants libérant une charge dans le matériau):

$$I-19 \quad n(T) = N_D - N_A$$

La diminution de la température va réduire l'énergie disponible pour faire passer les porteurs de charge libres dans la bande de conduction pour le Si de type n (ou de valence pour le Si de type p). Ainsi, cela va venir geler les porteurs de charge sur les dopants et entraîner une chute de la densité de porteurs. C'est le régime de gel des porteurs de charge libres. L'équation I-19 ne peut donc plus être utilisée, il faut lui substituer l'équation I-18 (appliquée au cas d'un dopant minoritaire et un dopant majoritaire).

En y intégrant l'équation I-7, et en éliminant E_F par l'utilisation de l'équation I-10, on obtient une équation du second degré en n dont la solution est la suivante pour la concentration en électrons majoritaires [73]:

$$I-20 \quad n(T) = -\left(\frac{N_A}{2} + \frac{N_C}{2g} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)\right) + \frac{1}{2} \left(\left(N_A + \frac{N_C}{g} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)\right)^2 + \frac{4N_C}{g} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) (N_D - N_A) \right)^{\frac{1}{2}}$$

Pour le cas du type p, on obtient l'équation I-21 pour la concentration en trous majoritaires:

$$I-21$$

$$p(T) = -\left(\frac{N_D}{2} + \frac{N_V}{2g} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\right) + \frac{1}{2} \left(\left(N_D + \frac{N_V}{g} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\right)^2 + \frac{4N_V}{g} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) (N_A - N_D) \right)^{\frac{1}{2}}$$

où $E_d = E_C - E_D$ et $E_a = E_A - E_V$.

On notera que les équations I-20 et I-21 dépendent de N_A et N_D . Mesurer $n(T)$ sur une gamme de température adaptée (régime de gel des porteurs) permet donc d'extraire des informations sur les densités de dopants dans le matériau. Cette technique électrique a été historiquement utilisée [79][80]. Nous y reviendrons dans la partie II. La Figure I-10-a illustre la variation de la densité de porteurs libres, et des densités de dopants minoritaires et majoritaires ionisés dans la gamme de T associée au régime de gel des porteurs. A noter que la densité de dopants minoritaires ionisés est constante et égale à N_A , comme précédemment mentionné.

La Figure I-10-b présente la variation du logarithme de n calculé avec l'équation I-20 en fonction de $1000/T$, pour une teneur en phosphore fixe ($[P]=10^{16}\text{cm}^{-3}$) et une teneur en dopants minoritaires (B) variable. Cela permet de constater la présence de plusieurs régimes, notamment lorsque K varie.

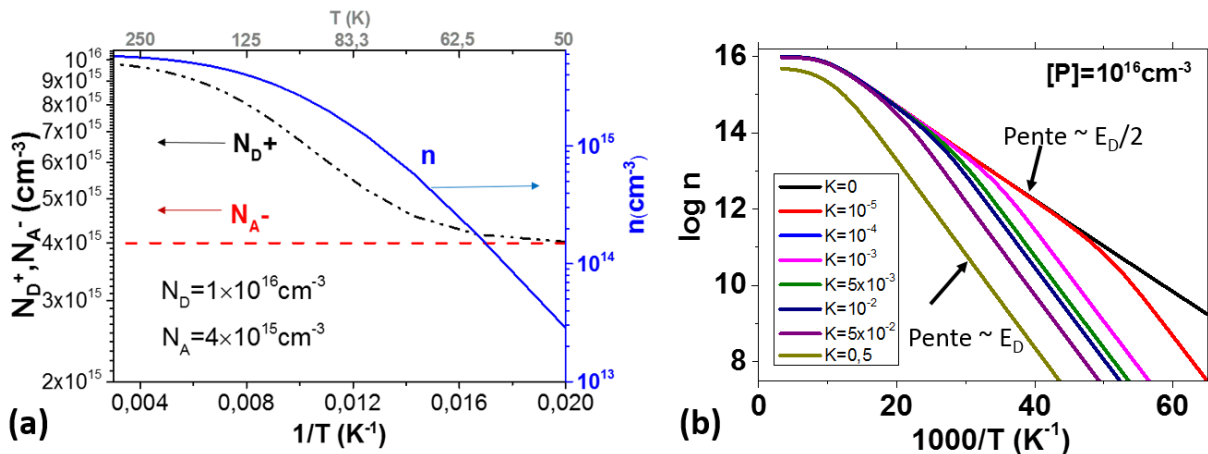


Figure I-10 : (a) Variation de n (bleu), N_A^- (noir) et N_D^+ (rouge) en fonction de l'inverse de la température, dans la gamme de T [50K-300K] pour du Si compensé avec $[P]=10^{16}\text{cm}^{-3}$ et $[B]=4 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$. (b) Calcul de $\log(n)$ en fonction de $1000/T$ à partir de l'équation I-20 pour du Si dopé P ($[P]=10^{16}\text{cm}^{-3}$) compensé au bore.

L'augmentation du degré de compensation fait d'une part disparaître la rupture de pente à basse température (explications ci-dessous), et d'autre part réduire la hauteur du plateau à forte température (Equation I-19). En reprenant l'équation I-20, et en se plaçant dans des conditions particulières de T , il est possible de comprendre l'origine de ces différents régimes à basse température :

La première phase rencontrée, lorsque la température est abaissée, est caractérisée par $N_D \gg \frac{N_C}{2g} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \gg N_A$. C'est le régime de gel gouverné par les donneurs. L'équation complète de $n(T)$ se simplifie alors selon l'équation I-22. La pente associée à ce régime correspond donc à $E_D/2$ (Figure I-10, b).

I-22

$$n(T) \approx \left(\frac{1}{2} N_C N_D\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right)$$

Cependant, ce régime n'est que peu observé si N_A et N_D sont du même ordre de grandeur. Il n'apparaît que pour les degrés de compensation K inférieurs à environ 0,1. La disparition progressive du régime gouverné par les donneurs au profit du second régime (présenté ci-dessous) avec l'augmentation de K est en effet visible sur la Figure I-10, b. Comme ce régime n'apparaît que dans une gamme restreinte de K , il apparaît ici un premier moyen pour collecter des informations sur le matériau : si une rupture de pente est observée sur la courbe $\log(n)=f(1000/T)$ à basse température, cela révèle une compensation du matériau inférieure à $K=0,1$.

Lorsque la température est davantage abaissée (caractérisée par $\frac{N_C}{g} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \ll N_A$), le gel des porteurs s'accélère, c'est le régime gouverné par la compensation. L'équation I-20 devient (via l'utilisation d'un développement limité de $(1+x)^{1/2}$) :

$$I-23 \quad n(T) \approx \frac{1}{2} N_C \frac{N_D - N_A}{N_A} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right)$$

Deux expressions analytiques permettant de décrire la variation des densités de porteurs libres avec la température dans le cas du Si non compensé et compensé (respectivement équations I-16 et I-20) ont ainsi été obtenues. Ces équations dépendent toutes les deux du niveau en énergie introduit par le dopant majoritaire dans la BI du Si. Afin de réduire le nombre d'inconnues utilisées dans ces équations, il est nécessaire de connaître précisément sa valeur ($|E_C - E_D|$ dans le cas d'un dopant donneur et $|E_A - E_V|$ dans le cas d'un dopant accepteur). Les deux paragraphes suivants présentent donc respectivement l'effet de la concentration en dopant (partie III.3.1.3) et de la structure de bande du Si (partie III.3.1.4) sur ce niveau d'énergie.

III.3.1.3 Influence du dopage sur le niveau d'énergie introduit par les dopants dans la bande interdite

La statistique de Fermi-Dirac décrite dans le chapitre précédent (Equation I-20) s'appuie sur l'utilisation du niveau d'énergie introduit par le dopant majoritaire dans la BI du silicium. A faible dopage ($N < 10^{17} \text{cm}^{-3}$ environ), les dopants n'interagissent pas entre eux et le niveau d'énergie est constant et connu (Figure I-5). L'augmentation de la densité de dopants augmente progressivement la probabilité d'apparition d'interactions électroniques, car la distance interdopants se réduit. La promiscuité des dopants engendre le recouvrement d'orbitales atomiques et l'apparition d'interactions électrostatiques locales. Ces interactions ont pour conséquence de réduire l'énergie nécessaire aux atomes dopants pour libérer leurs charges dans le matériau, et rendent - par les fluctuations statistiques des distances interdopants - accessible toute une gamme de niveaux d'énergie. Cela est caractérisé par l'apparition d'un « état de bande d'énergie » (Figure I-11).

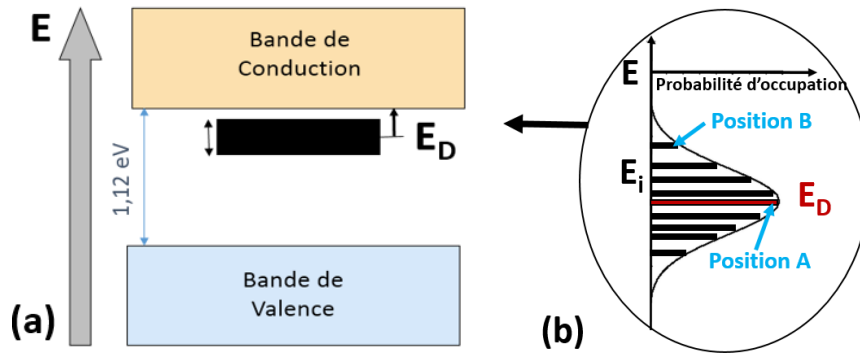


Figure I-11 : Schéma du diagramme de bande pour le silicium fortement dopé type n (a), et zoom sur la bande d'énergie formée à fort dopage (b).

En conséquence, cette bande se décale progressivement vers la bande de conduction pour les dopants donneurs (ou de valence pour les dopants accepteurs) avec l'augmentation du niveau de dopage. On notera que ce décalage de la bande d'énergie s'accompagne d'une légère modification de la distribution des niveaux d'énergie dans la bande [67].

En conclusion, à fort dopage, le niveau d'énergie introduit par une seule impureté dopante se décale de son niveau discret. Cependant, peu de références existent concernant cette variation de la position de E_D (ou E_A) à fort dopage [67][81]. Altermatt a paramétré une expression pour la variation de densités d'états g(E) avec le niveau d'énergie E à partir de mesures expérimentales de photoluminescence et de conductance. A partir de celle-ci, il a déterminé une équation empirique pour la variation du niveau d'énergie avec la valeur moyenne du dopage [67][81]. Un modèle empirique développé en interne avant ce travail de thèse (basé sur l'ajustement des équations I-20 et I-21 à des courbes expérimentales de p(T) et n(T) obtenues par effet Hall sur des matériaux dont les teneurs en dopants sont connues) sera utilisé dans ce manuscrit (Figure I-12). L'équation I-24 et le Tableau I-4 présentent la variation de E (correspondant au maximum de la distribution présentée Figure I-11-b) avec la densité de dopant (N), d'après les résultats de ce travail interne.

I-24

$$E = \frac{E_0}{1 + \left(\frac{N}{N_{ref}}\right)^c}$$

Tableau I-4: Paramètres utilisés pour le calcul du niveau d'énergie. Ces niveaux sont donnés par rapport à la bande la plus proche.

	Dopage B	Dopage P
N _{ref} (cm ⁻³)	Cas non compensé: 1,7×10 ¹⁸ Cas compensé: 7×10 ¹⁸	1,1×10 ¹⁸
C	1,4	1,6
E ₀ (meV)	45	45,5

La Figure I-12 compare les modèles empiriques d'Altermatt et celui développé en interne. Ce dernier indique une variation plus conséquente du niveau d'énergie introduit par le dopant lorsque le dopage moyen augmente. Cela est justifié par le fait que le modèle d'Altermatt paramètre le niveau d'énergie

correspondant à la position A de la Figure I-11-b, tandis que le modèle interne décrit la variation de la position B de la Figure I-11-b.

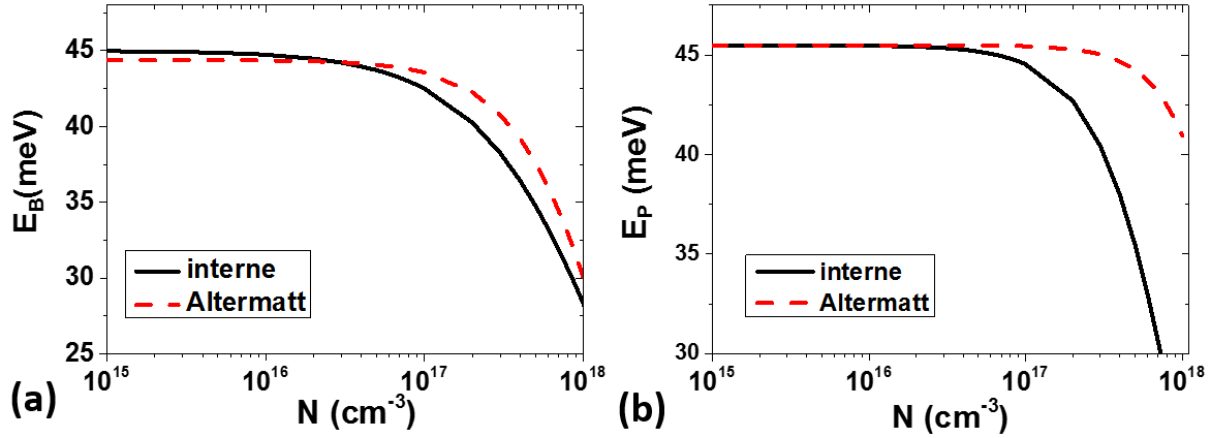


Figure I-12 : Variation du niveau d'énergie introduit par le bore (a), ou le phosphore (b), selon le modèle d'Altermatt (trait discontinu) ou le modèle développé en interne (trait continu), à 300K.

III.3.1.4 Influence de la structure de bande sur le niveau d'énergie introduit par le dopant dans la bande interdite

Les considérations ci-dessus reposent sur un modèle simplifié de la structure de bande du Si (modèle mono-vallée, i.e. les bandes de conduction et de valence ne possèdent qu'un unique extremum). En réalité, chaque bande (de valence et de conduction) possède plusieurs extrema (modèle multi vallées). Il a été montré que la considération d'un extremum unique est suffisante pour décrire les niveaux en énergie accessibles par les porteurs dans le cas du Si de type p [82][83]. Cependant, dans le cas du Si de type n, les interactions entre les minima de la bande de conduction et les orbitales atomiques ne peuvent plus être négligées. Cela a pour conséquence de multiplier les niveaux en énergie accessibles pour les électrons [82].

Pires [83] met en place un formalisme spécifique pour prendre en compte l'ensemble de ces niveaux en énergie, tout en conservant le formalisme développé dans la statistique de Fermi-Dirac (présenté ci-dessus). Pour cela, il définit un niveau en énergie effectif (E_D^* ou E_A^* , respectivement pour les niveaux donneurs ou accepteurs) qui prend en compte l'ensemble des niveaux en énergie E_i autorisés pour les porteurs de charge (E_{Di} ou E_{Ai} , selon que le dopant est donneur ou accepteur), ainsi que le facteur de dégénérescence g_i associé à chaque niveau E_i (Equations I-25 et I-26) :

I-25

$$E_A^* - E_V = kT \ln \left\{ \frac{1}{4} \sum_i g_i \exp \left(\frac{E_{Ai} - E_V}{kT} \right) \right\}$$

I-26

$$E_C - E_D^* = kT \ln \left\{ \frac{1}{2} \sum_i g_i \exp \left(\frac{E_C - E_{Di}}{kT} \right) \right\}$$

Les valeurs des niveaux E_i et de g_i sont référencées dans [83] et obtenues pour la plupart de manière expérimentale. La somme est effectuée sur l'ensemble des états fondamentaux et excités (« bound state »), c'est à dire sur l'ensemble des états qui sont capables d'accueillir un porteur de charge « lié » à un dopant donneur ou accepteur (« bound carrier »). Pour plus de détails sur le nombre de termes à considérer dans la somme, le lecteur est prié de se référer à [83]. La Figure I-13 présente les variations de E^* (respectivement dans le type n et p), pour différentes gammes de dopage.

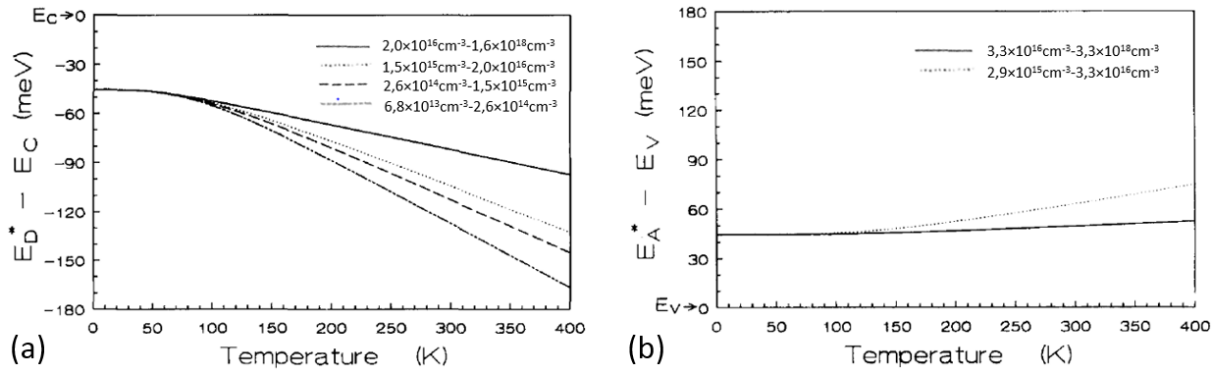


Figure I-13 : Variation avec la température du niveau d'énergie équivalent E^* par rapport à la bande de conduction (a) ou de valence (b) prenant en compte l'ensemble des niveaux en énergie résultant de la prise en compte de la structure de bande à plusieurs vallées [83].

Comme démontré par Ning [82] dans le cas du Si de type p, la prise en compte de l'ensemble des extrema de la bande de valence (et donc des multiples niveaux en énergie associés) n'a que peu d'influence sur le niveau en énergie résultant E_A^* . Cela contrairement au cas du Si de type n : la prise en compte des multiples niveaux en énergie induit en effet des variations conséquentes du niveau en énergie effectif E_D^* comparé au niveau d'énergie introduit dans le cas du modèle simplifié (i.e. $E_D=45\text{meV}$).

A notre connaissance, l'effet de la prise en compte de ces multiples niveaux en énergie sur le calcul de la variation avec T de la densité de porteurs libres n'a encore jamais été évalué. Cela fera l'objet de la partie I.1 du chapitre III, dans le but d'améliorer les techniques préexistantes basées sur l'effet Hall pour la détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé.

III.3.1.5 Ionisation incomplète à température ambiante

Il a été montré expérimentalement dans le Si non compensé, que dans la gamme de dopage [10^{17}cm^{-3} - 10^{19}cm^{-3}], les dopants ne sont pas tous ionisés à température ambiante [67] [84]. Il existe donc 2 gammes de dopage d'intérêt pour ce travail : le Si faiblement dopé (N inférieure à $<10^{17}\text{cm}^{-3}$) et le Si fortement dopé ($N > 10^{17}\text{cm}^{-3}$), le premier étant affecté de manière négligeable par l'ionisation incomplète à T ambiante, contrairement au second. La Figure I-14 présente le modèle empirique d'Altermatt qui rend compte de l'ionisation incomplète (ici pour P) dans le Si à T ambiante.

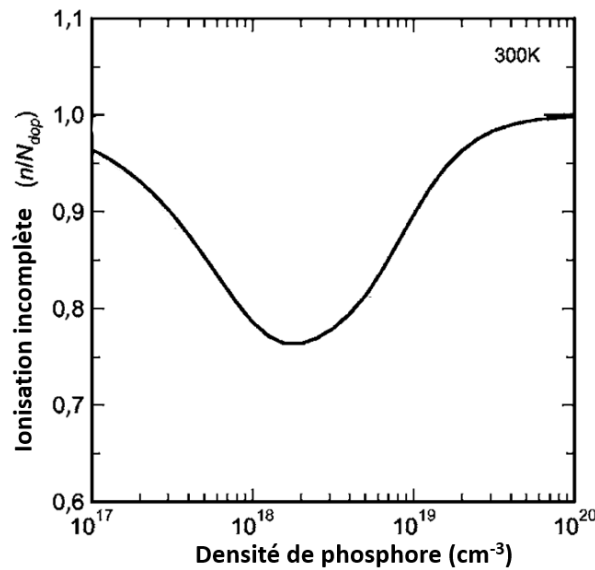


Figure I-14: Fraction d'atomes de phosphore non ionisés à T ambiante, modèle d'Altermatt [67].

Cette variation de l'ionisation des dopants à T ambiante avec la variation de N s'explique par la modification de la structure de bande provoquée par l'augmentation du dopage. En voici une explication simplifiée. Pour $N < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, le niveau d'énergie introduit par les dopants dans la BI du Si est connu et fixe [68], et l'énergie thermique est suffisante pour que l'ensemble des dopants soient ionisés à T ambiante (i.e. E_F est plus profond dans la BI que le niveau E_D introduit par le dopant (Figure I-15-a)). L'augmentation de la teneur en dopants provoque une remontée du niveau de Fermi dans la BI (Figure I-15-b), ce qui entraîne la désionisation d'une partie des dopants à T ambiante. Ensuite, comme nous l'avons vu dans la partie III.3.1.3 de ce chapitre, lorsque la densité de dopants est davantage augmentée les interactions entre dopants vont provoquer un décalage du niveau en énergie moyen introduit par les dopants vers le bas de la bande de conduction (Figure I-15-c). Cela entraîne un écart suffisant en énergie entre E_F et le niveau introduit par le dopant pour que les dopants s'ionisent de nouveau. Lorsque la teneur en dopants est telle que le niveau d'énergie moyen entre en contact avec la bande la plus proche (transition de Mott), les dopants sont alors tous ionisés.

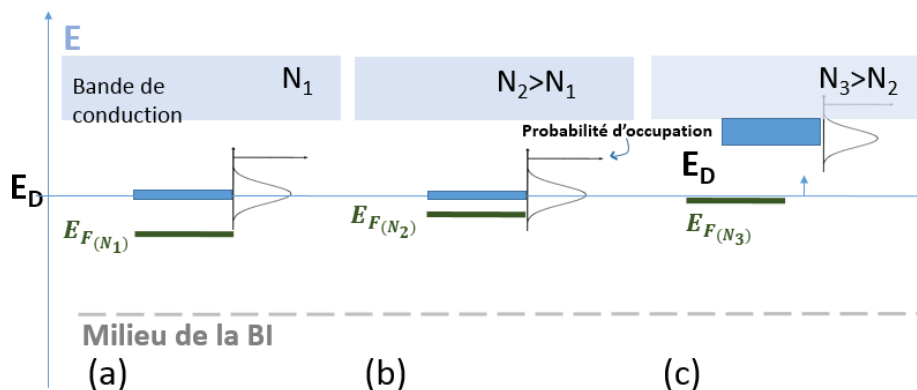


Figure I-15 : Variation de la structure de bande d'énergie avec l'augmentation du dopage pour (a) $N < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (b) N compris dans la gamme $[10^{17} \text{ cm}^{-3} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}]$ et (c) $N > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Les études théoriques et expérimentales menées par [7] ont permis de montrer que la compensation du Si, augmentait légèrement le taux d'ionisation incomplète, pour une même valeur de n à T fixée (i.e.

pour un même dopage net). Il convient donc d'être vigilant sur les valeurs de N_D^+ et N_A^- utilisées à T ambiante, car les valeurs N_A^- et N_D^+ peuvent être significativement différentes de N_A et N_D .

III.3.1.6 Transition de Mott : limite à l'application des méthodes de caractérisation électriques

Au-delà d'un certain seuil de concentration [67], les dopants (qui peuvent être regroupés sous la forme d'amas) vont progressivement interagir entre eux. Le semi-conducteur devient alors dégénéré, c'est-à-dire qu'il acquiert des propriétés de conduction électrique analogues à celles d'un matériau métallique. Cette limite en densité de dopants est définie par la transition de Mott. Elle est caractérisée par le fait que, passée cette limite de dopage, la conductivité à 0K n'est plus nulle. Ces densités critiques en dopants sont de l'ordre de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas du Si non compensé [81]. Il a été montré que la compensation du dopage induisait un décalage de ces densités critiques vers les forts dopages [85]. On entrevoit donc d'ores et déjà ici une limitation de la concentration en dopants dans les techniques de mesures électriques potentielles: la transition de Mott. En effet, passée cette concentration critique, la conduction électrique dans le matériau n'est plus celle d'un semi-conducteur, et la physique décrite ci-dessus n'est alors plus applicable [72]. Cependant, les matériaux SoG de cette étude possèdent tous des teneurs en dopants inférieures à 10^{18} cm^{-3} , ce qui nous affranchit de cette limite pour cette étude. On notera néanmoins que le MG-Si contient des teneurs en dopants potentiellement supérieures à 10^{18} cm^{-3} . Ainsi, en tout début de purification les méthodes de caractérisation électriques développées dans le cadre de cette thèse sont susceptibles de ne pas pouvoir être appliquées.

III.3.2 Mobilité des porteurs

Nous avons vu que la conduction électrique dans le Si est fonction de plusieurs grandeurs électriques selon l'équation $\rho = \sigma^{-1} = (sq\mu)^{-1}$. Le paragraphe précédent a présenté en détail les variations de densité de porteurs libres avec T. Ce paragraphe s'attèle maintenant à comprendre les mécanismes de diffusion qui gouvernent la valeur de mobilité utilisée pour calculer la résistivité du matériau. Il présente dans un premier temps la définition de la mobilité des porteurs, avant de présenter les mécanismes de diffusion qui régissent sa valeur, et les modèles qui ont été mis en place jusqu'ici pour décrire la mobilité des porteurs de charges majoritaires dans le Si. La dernière partie traite en particulier de l'influence de la compensation du dopage sur ces mécanismes de diffusion, ainsi que des modèles mis en place pour décrire μ dans le Si compensé.

III.3.2.1 Définition

La *mobilité* des porteurs de charge désigne la capacité des porteurs à se mouvoir dans la matrice d'un semi-conducteur sous l'action d'un champ électrique. Le transport des porteurs de charge est en effet altéré par les interactions que ceux-ci peuvent avoir avec les perturbations locales (impuretés, défauts cristallins, vibrations du réseau), autrement appelées « mécanismes de diffusion des porteurs ». Ces derniers vont dissiper une partie de l'énergie qui est fournie aux porteurs de charge (énergie thermique, accélération liée à un champ électrique). Historiquement, c'est Drude qui, le premier a proposé un

modèle pour le déplacement des charges [86]. Il fait l'hypothèse que les porteurs rebondissent sur les défauts du réseau, qu'ils ne se voient pas entre eux, et qu'un porteur de charge subira une collision avec un défaut, dans l'intervalle de temps $\{t, t+dt\}$, avec une probabilité égale à dt/τ , τ étant le temps moyen entre 2 collisions (ou temps de relaxation). La mobilité (μ) est définie par le coefficient de proportionnalité entre la vitesse du déplacement induit par le champ électrique (v_d vitesse de dérive) et le champ électrique E imposé (Equation I-27). La vitesse de dérive est à distinguer de la vitesse thermique v_{th} , qui est la vitesse des porteurs lorsque ceux-ci ne sont soumis à aucun champ électrique ($v_{th} \cong 1,8 \times 10^5 \text{m.s}^{-1}$ pour les trous et $v_{th} \cong 2,3 \times 10^5 \text{m.s}^{-1}$ pour les électrons dans le Si à T ambiante).

I-27

$$v_d = \mu \cdot E$$

où μ est donnée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et a pour expression, dans le modèle de Drude :

I-28

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}$$

où m^* est la masse effective de conductivité du porteur de charge dans la matrice, et q la charge élémentaire. Cependant, les interactions entre porteurs de charges et les perturbations locales évoquées plus haut, ne se résument souvent pas à une simple collision. L'expression ci-dessus est donc un modèle simplifié qui permet d'estimer la capacité d'un défaut à affecter la mobilité lorsque la littérature à ce sujet est incomplète. Par ailleurs, ce modèle ne prend pas en compte la statistique de répartition en énergie des porteurs.

III.3.2.2 Les mécanismes de diffusion des porteurs

Plusieurs mécanismes de diffusion peuvent opérer simultanément. L'impact d'un mécanisme de diffusion sur la mobilité globale à l'échelle du matériau peut s'additionner à celui des autres mécanismes selon la règle des inverses de Matthiessen (équation I-29) :

I-29

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i}$$

où μ_i représente la mobilité limitée par chacun des mécanismes de diffusion (interactions avec le réseau, impuretés ionisées, ...).

De manière générale, on peut noter que la mobilité des électrons est plus élevée que celle des trous (la mobilité des premiers étant supérieure d'un facteur 2 à 3 par rapport à celle des seconds à T ambiante). Cela est lié au fait que le mouvement d'un trou est indirect, et passe par le déplacement d'un grand nombre d'électrons. Ce paragraphe dresse un état des lieux des principaux mécanismes de diffusion qui entrent en jeu dans le Si compensé.

- **Interactions avec le réseau cristallin (diffusion par les phonons)**

Sous l'influence de la température, les atomes oscillent autour de leur position dans la maille. En mécanique quantique, ce phénomène est défini par une unité que l'on appelle phonon. En distordant le réseau, ces phonons entraînent une variation du potentiel électrique. Cela entraîne l'apparition de champs électriques locaux qui vont influencer le déplacement des porteurs de charge. L'augmentation de la température entraîne davantage de vibrations, qui vont réduire d'autant la mobilité. Klaassen décrit de manière empirique (sur la base de données expérimentales tirées de Li [87]) la diffusion des trous (cas type p) et des électrons (cas type n) par les phonons, respectivement selon les équations I-30 et I-31.

I-30

$$\mu_{p,Klaassen} = 470,5 \frac{cm^2}{Vs} \left(\frac{300 K}{T}\right)^{2,247}$$

I-31

$$\mu_{p,Klaassen} = 1414,0 \frac{cm^2}{Vs} \left(\frac{300 K}{T}\right)^{2,285}$$

Cependant plusieurs auteurs [88][89][90] montrent que ce modèle sous-estime les valeurs effectives de la mobilité limitée par les phonons (μ_p). Dans le cas du Si de type p, Veirman et al. a mesuré expérimentalement les valeurs de mobilité limitée par les phonons grâce à des échantillons extrêmement résistifs issus d'un lingot FZ, et proposé une expression empirique polynomiale valable dans la gamme de T [50K-350K] qui décrit la variation de μ_p [90]. En se basant sur ces données expérimentales, Schindler a adapté le modèle de Klaassen, en y ajoutant de manière empirique une fonction exponentielle de la température afin de prendre en compte la déviation observée entre les données expérimentales et le modèle de Klaassen (Equation I-32)[88].

I-32

$$\mu_{p,Schindler} = 470,5 \frac{cm^2}{Vs} \left(\frac{300 K}{T}\right)^{2,247} + \mu_{corr} \exp\left(-\left(\frac{T}{T_{corr}}\right)^{\theta_{h,corr}}\right)$$

avec μ_{corr} , T_{corr} et θ_{corr} qui sont des paramètres d'ajustement, respectivement égaux à $4800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 120K et 1,9 [88].

- **Interactions avec les impuretés ionisées**

La présence d'impuretés ionisées dans le matériau va induire la présence de champs électriques, qui vont venir modifier la trajectoire des porteurs de charge libres. Ainsi, les interactions coulombiennes entre les porteurs de charge et les impuretés ionisées modifient significativement la valeur de μ [91]. Plus la densité de dopants ionisés sera importante plus la mobilité sera réduite, cela étant d'autant plus vrai que la température sera faible. Une image très simpliste peut être utilisée pour le justifier : la réduction de la vitesse thermique des porteurs entraîne en effet une augmentation de l'intensité de leur interaction avec les dopants ionisés [92]. La compensation du dopage introduit dans le matériau des

dopants ionisés de charge opposée aux dopants majoritaires, et augmente le nombre de dopants majoritaires ionisés (cf. partie III.3.1.2.2 de ce chapitre). Cela va donc accroître le nombre de modifications de trajectoire des porteurs, et réduire fortement la mobilité de ceux-ci, pour une teneur en dopants identique. Nous y reviendrons en détail dans la partie III.3.2.3 de ce chapitre).

- **La diffusion par les défauts cristallins**

Les défauts cristallographiques étendus (joints de grains, dislocations,...) peuvent également venir impacter la mobilité des porteurs [93]. Dans le cas du mc-Si, Schindler a montré que les mobilités montrent des déviations par rapport au modèle de Klaassen de l'ordre de 5 à 10% [94]. Selon les études, cet écart peut aller jusqu'à 50% à 70% [95] selon la nature du défaut cristallin responsable des chutes de mobilité. Il n'existe pas de modèle (théorique ou empirique) spécifique sur l'impact de la cristallinité sur la diffusion des porteurs de charge, du fait de la forte dispersion de qualité des matériaux accessibles. Dans le cas des matériaux utilisés pour cette étude (Si Cz, cf. Chapitre II), la contribution des défauts cristallins est cependant très faible devant celle des deux autres facteurs de diffusion des porteurs.

Deux régimes principaux sont attendus en ce qui concerne la variation de la mobilité avec la température : un premier gouverné par les phonons, et un second gouverné par les impuretés ionisées. Ainsi, la décroissance de T (à partir de T=300K) commence par entraîner une augmentation de la mobilité, liée à la réduction de la diffusion des porteurs par les phonons (Figure I-16). Une réduction supplémentaire de T entraîne ensuite une réduction de mobilité du fait de la prédominance de la diffusion par les impuretés ionisées sur celle par les phonons.

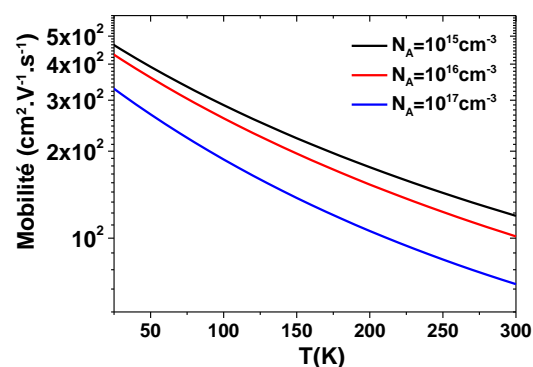


Figure I-16 : Exemple de variation théorique de mobilité selon le modèle de Klaassen ([96], décrit dans la partie ci-dessous) en fonction de la teneur en dopants majoritaires et dans la gamme où la mobilité est gouvernée par les phonons.

III.3.2.3 Modèles de mobilité pour les porteurs majoritaires

- **Cas non compensé**

De nombreux modèles de mobilité existent dans la littérature pour le silicium non compensé pour les types p et n [97][98][99][100][101][102][96][103][104][105]. Ces modèles prennent en compte la

diffusion par les phonons et les impuretés ionisées. Les modèles empiriques d'Arora [101] et de Klaassen [105][96] sont majoritairement utilisés pour les cellules photovoltaïques.

- **Cas compensé**

Parmi les modèles de μ évoqués ci-dessus pour le cas non compensé, le modèle semi-empirique de Klaassen [105] a été développé dans l'optique de décrire les mobilités dans tous les matériaux Si, qu'ils soient compensés ou non. Dans ce modèle, la mobilité limitée par les dopants minoritaires et majoritaires ionisés et par les porteurs de charge libres s'exprime selon l'équation I-33. Ce modèle est basé sur le modèle empirique de Caughey-Thomas [97] qui a été développé pour du Si non compensé (dans la mesure où les paramètres d'ajustement ont été obtenus à l'aide de données expérimentales dans du Si non-compensé).

I-33

$$\mu_{i,D+A+j} = \mu_{i,N} \frac{N_{i,sc}}{N_{i,sc,eff}} \left(\frac{N_{ref,1}}{N_{i,sc}} \right)^{\alpha_1} + \mu_{i,c} \left(\frac{n+p}{N_{i,sc,eff}} \right)$$

Les indices i et j représentent respectivement le type de porteur majoritaire et minoritaire, et α_1 est une constante égale à 0,719. $\mu_{i,N}$ et $\mu_{i,c}$ sont les termes indépendants de la température issus de [96], $N_{i,sc,eff}$ est donné, respectivement pour les trous et les électrons, par les équations I-34 et I-35, et $N_{i,sc}$ est donné, respectivement pour les trous et les électrons, par les équations I-36 et I-37.

I-34

$$N_{h,sc,eff} = N_A + G(P_h) b N_D + \frac{n}{F(P_n)}$$

I-35

$$N_{e,sc,eff} = N_D + G(P_e) N_A + \frac{p}{F(P_e)}$$

où $G(P_i)$ décrit le rapport entre les sections efficaces de diffusion (qui caractérisent la distance sur laquelle l'interaction porteur de charge majoritaire/dopant ionisé se fait ressentir) des interactions répulsives (électron/anion (type n) ou trou/cation (type p)) et attractives (électron/cation (type n) ou trou/anion (type p)). $F(P_i)$ représente le rapport de mobilités entre les porteurs de charge minoritaires et majoritaires [96].

I-36

$$N_{h,sc} = N_A + N_D + n$$

I-37

$$N_{e,sc} = N_A + N_D + p$$

Bien qu'il ait été défini à partir de données expérimentales dans du Si non-compensé, le modèle de Klaassen présente l'avantage de prendre en compte la différence entre les contributions (en termes de diffusion des porteurs) des donneurs et des accepteurs. D'autre part, il prend en compte - dans le terme de mobilité limitée par les dopants ionisés- une réduction de l'écrantage des charges ionisées par les

porteurs libres majoritaires spécifique au Si compensé (l'écrantage des charges est la réduction de la portée des interactions électrostatiques des dopants ionisés par les porteurs de charges majoritaires libres. Nous reviendrons en détail sur ce phénomène dans la partie IV de ce chapitre.). Ce modèle présente également l'avantage de prendre en compte un mécanisme de diffusion supplémentaire, bien que secondaire lorsque le Si est à faible niveau d'injection (ce qui est le cas dans ce travail de thèse) : la diffusion électron-trous. Il a été construit pour la gamme de température [80-350K]. L'ensemble des arguments précédemment cités laissent penser qu'il s'agit du modèle le mieux adapté au Si compensé, dans la mesure où il traduit un grand nombre de phénomènes physiques. Cependant, plusieurs travaux [7][106][107][108] montrent que ce modèle surestime significativement les valeurs de mobilité expérimentales des porteurs majoritaires et minoritaires sur Si de type p et n, quelle que soit la température : l'écart entre le modèle et les valeurs expérimentales étant d'autant plus important que le degré de compensation est élevé (Figure I-17).

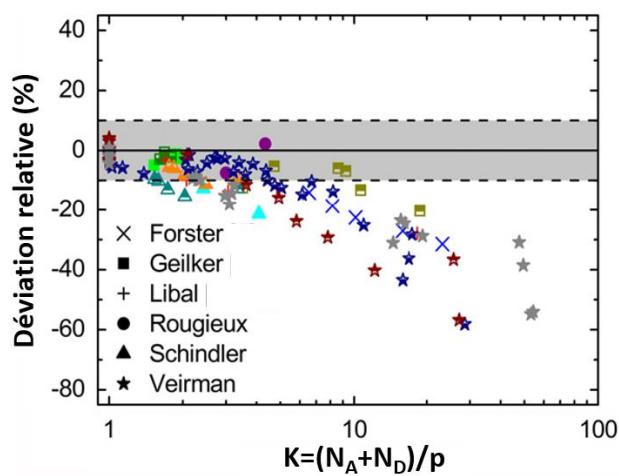


Figure I-17 : Déviation relative entre les données expérimentales de mobilités (Si compensé de type p) et les valeurs issues du modèle de Klaassen, en fonction du degré de compensation. Dans ces travaux, le degré de compensation est défini par $K=(N_A+N_D)/p$. [106]. Les données expérimentales sont issues, de haut en bas dans la légende, des travaux de [109], [110],[111],[112],[106] et [107]. Les données sont mesurées par effet Hall dans [109], [111], [106] et [107], et par combinaisons de mesures de ρ_0 et de résistivité dans [110] et [106].

Les raisons de l'écart entre les valeurs de μ expérimentales et celles issues du modèle de Klaassen ne font pas consensus. Une hypothèse avancée, mais rapidement écartée [94], a été celle de la non prise en compte des mécanismes de diffusion par les défauts cristallins. Schindler et al. [88] justifient cet écart par le fait que le désécrantage des dopants majoritaires ne serait pas suffisamment pris en compte dans le modèle de Klaassen. Forster et al. [113] avancent la présence à l'échelle locale de régions de type p et de type n qui créent des centres de diffusion, non pris en compte dans le modèle de Klaassen. Veirman et al. évoquent un désordre qui serait lié à des inhomogénéités locales de potentiel au sein du matériau, ce dernier restant du même type même à l'échelle locale.

Pour corriger la valeur de mobilité donnée par le modèle de Klaassen, Forster [7] ajoute un préfacteur correctif C à multiplier à l'expression proposée par Klaassen. Celui-ci s'exprime en fonction du degré de compensation selon l'équation I-38 (dans ces travaux, $K=(N_A+N_D)/n$, où n est la densité de porteurs libres de l'équation I-20).

I-38

$$C = \frac{1}{1 + \left[\frac{K-1}{K_{ref}}\right]^\gamma}$$

Schindler, quant à lui, introduit dans le modèle de Klaassen une dépendance empirique de la mobilité en température (équation I-39). On notera que dans ces travaux également, $K=(N_A+N_D)/n$, n étant issu de l'équation I-20. L'ajout de ce terme en température est issu d'un ajustement avec un ensemble de données expérimentales mesurées sur du Si compensé dopés B et/ou Ga et/ou P et/ou donneurs thermiques (DT, agglomérats d'oxygène à caractère double donneurs).

I-39

$$\mu_{i,D+A+j} = \mu_{i,N} \frac{N_{i,sc}}{N_{i,sc,eff}} \left(\left(\frac{N_{i,sc}}{N_{ref,1}} \right)^{\alpha_1} \left/ \left(\frac{T}{300K} \right)^{3\alpha_1-1.5} + \left(\frac{C_{l,RT}^{\beta_2(T)} - 1}{C_{l,ref}} \right)^{\beta_1} \right)^{-1} + \mu_{i,c} \left(\frac{n+p}{N_{i,sc,eff}} \right) \left(\frac{300K}{T} \right)^{0.5}$$

avec $C_{l,RT}$ étant le degré de compensation à température ambiante, et $\beta_2(T)$ est un terme qui dépend de la T et du degré de compensation à T ambiante [88]. La Figure I-18 présente la mobilité des porteurs de charges majoritaires libres dans le Si de type p, selon le modèle de Schindler. Nous avons choisi d'utiliser ce modèle du fait de l'utilisation d'un socle de données très diversifié pour sa construction. On notera qu'à faibles T, la diffusion par les phonons devient négligeable devant celle induite par les dopants ionisés, ce qui induit une décroissance de la mobilité avec toute réduction additionnelle de T.

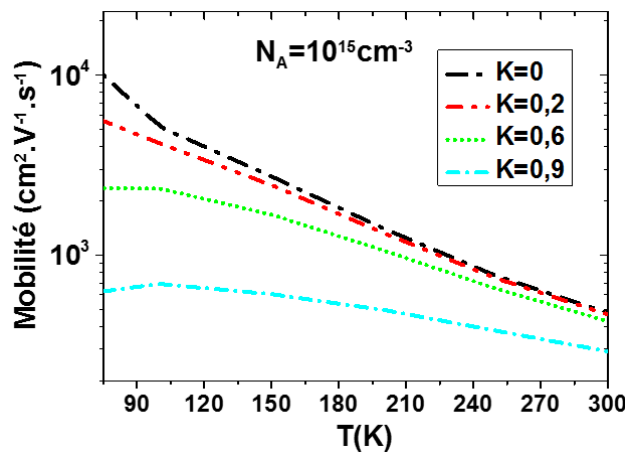


Figure I-18 : Mobilité des porteurs de charges majoritaires libres dans le Si de type p, selon le modèle de Schindler [88]

Pour la mise en place de ce modèle, Schindler écarte les données expérimentales issues du Si dont les dopants minoritaires sont des DT. Il le justifie par une différence avec les autres dopants minoritaires, en termes de répartition spatiale des dopants DT formés au cours du refroidissement (350°C-600°C), et d'impact sur la diffusion des porteurs d'une impureté doublement ionisée, par opposition aux dopants traditionnels simplement ionisés et dont la distribution spatiale est figée à très haute température (>900°C)[88]. La partie V de ce manuscrit tentera, via des travaux sur la répartition du potentiel électrique dans le matériau, d'apporter des éléments pour préciser, si elle existe, la différence d'impact au niveau de la diffusion des porteurs entre les DT et les autres dopants.

Ainsi, à ce jour, il n'y a pas de consensus autour du rôle respectif de ces différents mécanismes potentiels dans l'origine des chutes de mobilité observées dans le Si compensé (Figure I-17). L'identification du (des) mécanisme(s) à l'œuvre reste néanmoins cruciale pour compléter la compréhension des propriétés électriques que nous avons des semi-conducteurs désordonnés. Dans cette optique, le chapitre V s'attachera à déterminer par simulation de type Monte-Carlo si la présence d'inhomogénéités locales de potentiel peut rendre compte des chutes de mobilité observées.

III.3.3 Résistivité

Les paragraphes précédents (III.3.1 et III.3.2) ont présenté l'état des connaissances sur les variations de densité de porteurs libres et de mobilités avec la température, précisant notamment l'effet de la compensation du dopage sur ces variations. Ce paragraphe présente dans un premier temps les variations de résistivité qui découlent des variations de s et μ ($\rho = (sq\mu)^{-1}$). Dans un deuxième temps, il présente une approche empirique utilisée historiquement pour décrire $\rho(T)$.

III.3.3.1 Définition

Comme précédemment évoqué, la résistivité dépend de la mobilité des porteurs de charge majoritaires (μ) et de la densité de porteurs de charge qui contribuent à la conduction électrique (s) selon l'équation I-40 (valable à l'équilibre, i.e. sans injection de porteurs de charge).

$$I-40$$
$$\rho = \frac{1}{\mu \times q \times s}$$

Dans le cas du Si non significativement compensé ($K < 0,01$, c'est le cas de l'EG-Si dans lequel une seule impureté est ajoutée), le contrôle de la teneur en impureté introduite peut être réalisé par une unique mesure de résistivité (ρ), (le plus souvent effectuée à température ambiante) (Equation I-40). Cela est possible car l'équation I-40 ne dépend que d'une seule inconnue (la densité de dopants ajoutée de laquelle est directement fonction n (équation I-41)), et qu'il existe des modèles robustes, fonction de la densité de dopants ajoutée, pour décrire la mobilité des porteurs dans le Si non compensé [101].

On notera que s est la densité de porteurs qui contribuent à la conduction électrique macroscopique. A basse température, dans le cas où la conduction par hopping prédomine, il n'existe pas à notre connaissance de moyens expérimentaux permettant de mesurer cette quantité. Cela pourra donc constituer une limite pour l'utilisation de l'équation I-40 dans cette gamme de T . Nous y reviendrons dans la partie III.4 de ce chapitre.

Dans la mesure où la concentration en dopants permettant l'obtention de performances PV optimales reste relativement faible ($< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), on peut considérer que tous les dopants sont ionisés (voir paragraphe III.3.1.5 de ce chapitre) et donc, selon le type de dopage, que :

$$I-41$$

$$n = N_D^+ \approx N_D$$

$$I-42$$

$$p = N_A^- = N_A$$

Dans le cas du Si compensé, la densité de porteurs libres n'est plus donnée par I-15 mais par I-18. L'équation I-40 ne dépend alors plus d'une, mais de deux inconnues (N_A et N_D). Egalement, comme vu dans la partie III.3.2 de ce chapitre, la compensation du matériau affecte la mobilité des porteurs de charge majoritaires [5]. Afin de sur-contraindre cette équation à deux inconnues, il est proposé de multiplier le nombre de relations liant N_A et N_D , en effectuant des mesures de ρ à plusieurs T différentes. Nous nous intéresserons donc maintenant à la variation de ρ avec la température. La Figure I-19 présente la dépendance en T schématisée de la résistivité dans un semi-conducteur faiblement dopé.

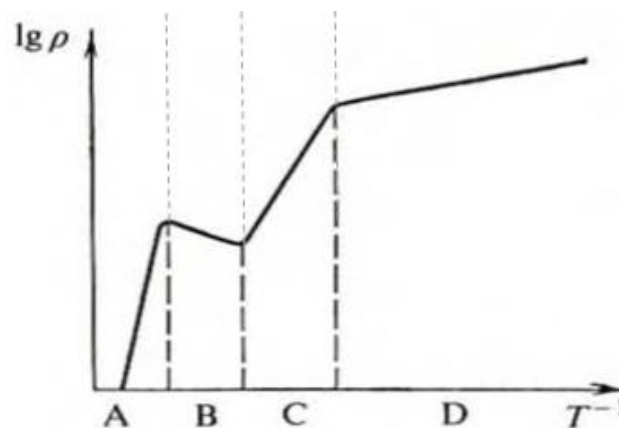


Figure I-19: Schéma de la dépendance en température de la résistivité d'un semi-conducteur faiblement dopé. (A) : conduction intrinsèque ; (B) : Saturation de la conduction d'impuretés ; (C) : Gel ; (D) : Conduction par hopping.[72].

A haute température, la conduction se fait majoritairement via des porteurs intrinsèques. Une chute de température a pour conséquence de réduire le nombre de porteurs de charge ayant une énergie suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction (cas type n) : la résistivité croît donc de manière monotone (Figure I-19, zone A), jusqu'à une température pour laquelle la conduction intrinsèque devient négligeable devant la conduction activée par les dopants ionisés (entre 500K et 1000K pour des dopages compris entre $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, et $0 < K < 0,9$). C'est le début du régime de saturation, dans lequel la densité de porteurs libres est indépendante de la température. La résistivité sera donc gouvernée par la mobilité des porteurs de charge. Comme la décroissance de la température entraîne une réduction de la diffusion des porteurs par les phonons, et donc une augmentation de la mobilité (cf. partie III.3.2.2 de ce chapitre), la résistivité va décroître dans cette gamme de T (Figure I-19, zone B). Réduire davantage la température permet d'entrer dans le régime de gel des porteurs de charge (autour de 300-400K). La diminution de la densité de porteurs de charge disponibles pour la conduction électrique va alors prédominer sur l'augmentation de μ liée à la décroissance de la T : la résistivité augmente donc de manière monotone avec la réduction de T (Figure I-19, zone C).

Cette augmentation de résistivité liée au gel progressif des porteurs de charges (ceux qui permettent la conduction de bande) sur leurs dopants respectifs, est progressivement contrebalancée par l'apparition

de la conduction par saut (hopping). Cela induit une réduction de l'augmentation de la résistivité avec la diminution de T (zone D, Figure I-19). Cette rupture de pente aura lieu en fonction d'un seuil en dopant, en compensation et en température. Nous y reviendrons en détail dans la partie III.4 de ce chapitre.

L'étude de $\rho(T)$ dans le régime intrinsèque n'apportera pas d'informations sur les teneurs en dopants dans la mesure où la conduction électrique liée à l'ionisation des dopants sera négligeable devant celle liée aux porteurs intrinsèques. Pour la suite, nous nous focaliserons donc sur les variations de ρ sur les zones B, C et D de la Figure I-19.

Dans les zones B et C de la Figure I-19, c'est la conduction de bande qui prédomine. La statistique de Fermi-Dirac décrit donc avec précision la variation de $n(T)$ (partie III.3.1 de ce chapitre). La gamme de T dans laquelle la variation de $\rho(T)$ peut en principe être correctement décrite, sera donc limitée par celle des modèles de μ dans le Si compensé dans la mesure où $\rho=(nq\mu)^{-1}$: à savoir 80K-350K.

III.3.3.2 Approche empirique historique

Dans la gamme des faibles T, quand la conduction par hopping prédomine, il n'existe pas de modèles de n et μ permettant de décrire avec précision la variation de $\rho(T)$. Ainsi, historiquement, une approche empirique a été menée pour décrire $\rho(T)$ dans la gamme de T associée aux zones B et C de la Figure I-19, $\cong[10-350K]$. Elle consiste à modéliser la variation de $\rho(T)$, par l'expression mathématique suivante [72] [114] :

I-43

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) + \rho_2^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right)$$

Chacun des trois termes de la somme est décrit par un pré-facteur ρ_i et une énergie d'activation ε_i ($i = 1, 2, \text{ ou } 3$), et correspond respectivement au régime de conduction de bande, de conduction par dopants neutres, et de conduction par hopping (Partie III.4). La conduction par dopants neutres ne se manifeste que dans certains cas : proche de la transition de Mott, et pour les faibles degrés de compensation ($K < 0,2$). Il est attribué à l'introduction d'un second niveau d'énergie superficiel par le dopant majoritaire, qui permettrait d'activer un autre mécanisme de conduction par saut de charge entre impuretés neutres [72]. Les matériaux utilisés dans cette étude possèdent des densités maximales de l'ordre de $5 \times 10^{17} \text{at.cm}^{-3}$: ce mécanisme sera donc systématiquement négligeable devant les deux autres. Il n'est pas représenté sur la Figure I-19, mais pour les cas où il serait prédominant, induirait une autre variation de pente entre la conduction de bande et celle par hopping. En ce qui concerne la variation de $\rho(T)$ décrite par l'indice 1 (qui correspond à la prédominance de la conduction de bande), les modèles théoriques décrits dans les parties III.3.1 et III.3.2 de ce chapitre permettent en principe de décrire de manière plus juste la variation de $\rho(T)$ dans la mesure où il s'agit d'une approche théorique. Nous vérifierons dans ce travail que l'approche théorique permet de rendre compte avec plus de précision les variations expérimentales de $\rho(T)$.

III.4 Propriétés électriques dans le régime de conduction par hopping

Dans la partie III.2 de ce chapitre nous avons vu que deux mécanismes de conduction électrique pouvaient opérer en parallèle : la conduction de bande et la conduction par hopping. La partie III.3 a permis d'étudier en détail la variation des paramètres électriques qui régissent la conduction électrique dans le régime où la conduction de bande prédomine. Cette partie détaille donc maintenant la variation de ces mêmes paramètres, dans le régime où la conduction par hopping prédomine. Dans un premier temps il rappelle les facteurs qui gouvernent les propriétés de la conduction par hopping. Il s'arrête ensuite sur les notions de densité de porteurs libres et de mobilité dans le cas de la conduction par hopping. Il termine par présenter les modèles empiriques existant dans la littérature pour décrire la variation de la conductivité avec T lorsque c'est le hopping qui prédomine.

III.4.1 Facteurs gouvernant les propriétés de la conduction par hopping

On peut souligner deux facteurs principaux gouvernant l'apparition de ce mode de conduction :

- Effet du *niveau de dopage*:

Lorsque la concentration en dopants augmente, la distance interdopants diminue, ainsi le recouvrement d'orbitales atomiques entre dopants est favorisé. Ce recouvrement d'orbitales favorise le saut de porteurs entre atomes dopants ionisés : rendant ce mécanisme de conduction prédominant pour une T donnée. Cela a très bien été décrit par la théorie de la percolation [74]. Ainsi, la conduction par hopping semble s'activer en fonction d'un seuil critique de dopage.

- Effet de la *compensation* :

Dans un semi-conducteur compensé, tous les atomes dopants minoritaires sont ionisés (Equation I-18). Afin de satisfaire l'équation d'électro-neutralité, une concentration plus conséquente en atomes dopants majoritaires est également ionisée (en comparaison avec le Si non-compensé). Ainsi, à une température donnée et pour une teneur en dopants majoritaires donnée, la compensation du dopage augmente directement le nombre de dopants majoritaires ionisés, ce qui multiplie le nombre de sites disponibles pour les sauts de porteurs. Une explication imagée que l'on peut également proposer pour comprendre l'effet de la compensation du dopage sur la conduction par hopping est la suivante : les interactions coulombiennes entre dopants majoritaires et minoritaires pourraient induire des déformations locales des orbitales atomiques des dopants majoritaires (Figure I-20). La présence de champs locaux forts affectant la géométrie des fonctions d'onde, associée à un nombre conséquent de positions libres permettrait au mécanisme de conduction par hopping d'opérer notablement dans le silicium compensé, tel qu'évoqué dans [72].

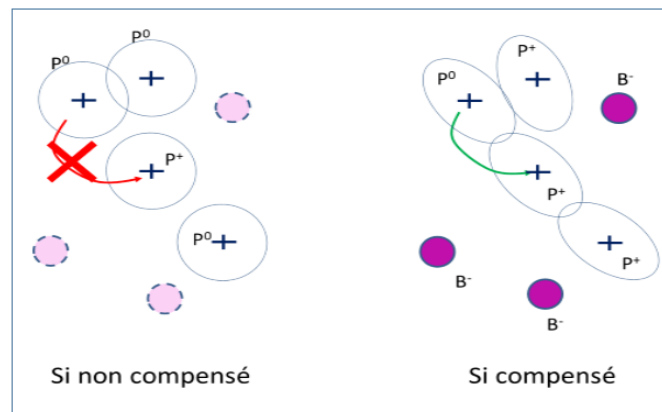


Figure I-20 : Schéma de principe explicatif de l'effet de la compensation sur le phénomène de hopping dans du silicium non compensé (gauche) et compensé (droite). Les cercles gris représentent les fonctions d'ondes associées aux dopants majoritaires : celles associées au Si compensé étant davantage déformées par les interactions coulombiennes avec les minoritaires ionisés

III.4.2 Densités de porteurs de charge et mobilité dans le régime de conduction par hopping

La conductivité par hopping rend ainsi possible un transport de charges dans le matériau malgré le nombre extrêmement faible de porteurs libres disponibles dans la bande de conduction. Ainsi, la monotone et rapide augmentation de la résistivité associée au gel des porteurs libres dans la zone C de la Figure I-19, est limitée par l'apparition de ce régime de conduction. L'augmentation de la résistivité est donc plus faible, et une rupture de pente est constatée expérimentalement sur les courbes de $\rho(1/T)$ dès lors que ce mécanisme prédomine (zone D, Figure I-19). Si l'apparition de cette rupture de pente est comprise, peu d'informations sont disponibles dans la littérature pour décrire la variation des paramètres électriques tels que la mobilité ou le nombre de porteurs qui sautent de dopants en dopants ionisés dans le régime de conduction par hopping. On remarquera que, dans la mesure où les porteurs disponibles pour la conduction par hopping ne sont pas « libres » au sens de la conduction de bande (ils ne transitent ni par la bande de conduction, ni par la bande de valence), il est impossible de parler de densité de porteurs libres associée à la conduction par hopping : par la suite, nous désignerons donc par s_{hop} la densité de porteurs qui sautent de dopants ionisés en dopants ionisés.

Il est établi dans [72] que la mobilité des porteurs dans ce régime de conduction est très faible devant celle dans le régime de conduction de bande ($\mu_{hopping}=6 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ dans du Germanium de type p dont la teneur en dopants majoritaires est égale à $2,7 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ et $K=0,4$, à 2,5K). Cela est associé au fait que le déplacement des porteurs est dû à un recouvrement entre les fonctions d'onde des dopants : comme celles-ci sont exponentiellement décroissantes avec la distance, leur recouvrement correspond au recouvrement des « queues » de ces fonctions d'onde. Combiné à la sinuosité des chemins de percolation, cela restreint donc fortement la mobilité de porteurs [72].

Egalement, si la variation de $s(T)$ est correctement décrite par la statistique de Fermi-Dirac dans le cas où la conduction de bande prédomine, il n'existe pas de modèle théorique permettant de décrire la variation avec la température de s_{hop} dans le régime de conduction par hopping.

III.4.3 Modèles décrivant la résistivité dans le mode de conduction par hopping

Pour décrire la variation de $\rho(T)$ dans le régime gouverné par la conduction par hopping, il n'est pas pour l'heure possible d'avoir la même approche que pour la conduction de bande (à savoir connaître $s_{\text{hop}}(T)$ et $\mu(T)$). Cependant, la bibliographie apporte des éléments de compréhension pour la mise en équation des paramètres ρ_3 et ε_3 de l'équation I-43 en fonction de grandeurs physiques et empiriques. Bien que la plupart des études menées, l'ont été sur du Germanium (Figure I-21), les notions physiques utilisées pour expliquer les variations observées de ρ_3 et ε_3 sont applicables à tout semi-conducteur.

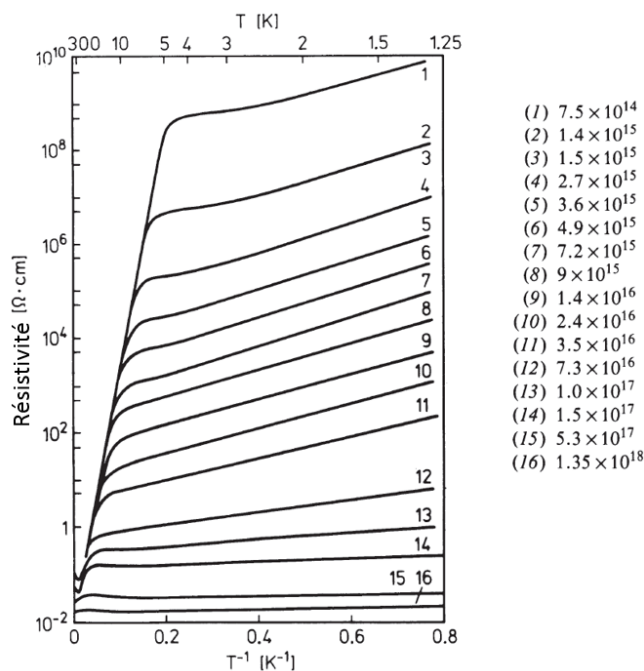


Figure I-21: Mesures expérimentales de ρ en fonction de la température effectuées sur des échantillons de Germanium dopé au gallium (type p) pour $K=0,4$ [115]. Les densités en dopants majoritaires sont indiquées dans la légende du graphe.

Ce paragraphe présente donc les différents modèles existants pour la description de ρ_3 et ε_3 . L'ensemble de ces modèles fait l'hypothèse d'une répartition spatiale aléatoire des dopants dans le matériau.

- **Facteur pré exponentiel pour la conduction par hopping (ρ_3)**

Miller et Abrahams ont établi une expression pour la valeur de ρ_3 (équation I-44), dans le cas du Si non compensé :

I-44

$$\rho_3 = \exp\left(1,09 \left(\frac{r_D}{a_B}\right)^{3/2}\right)$$

où a_B est le rayon de Bohr de l'espèce majoritaire.

Dans le cas du Si compensé, on s'attend à des modifications en comparaison de cette expression (Figure I-20), dans la mesure où la compensation du dopage n'est ici pas prise en compte. Une des limites de ce

modèle est qu'il considère que la conductivité du réseau de résistances est gouvernée par les espaces vides («voids», qui correspondent à une discontinuité dans une chaîne continue de résistances (Figure I-22) du réseau), alors que ceux-ci n'occupent qu'une infime place du réseau de résistances. Ce modèle présente cependant l'avantage de donner une limite haute pour la valeur de ρ_3 .

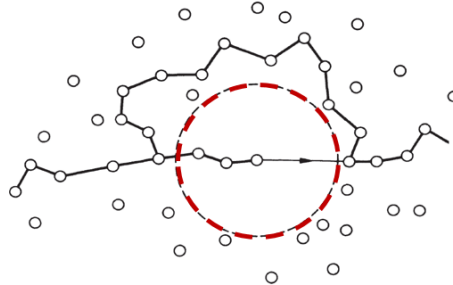


Figure I-22 : représentation d'un espace vide (cercle rouge) dans un réseau de résistances (représentées par les cercles noirs), selon le modèle de Miller et Abrahams [72]. Le chemin montré par la flèche noire est un chemin de forte résistance.

Une autre manière de calculer la conductivité électrique d'un réseau de résistances est proposée par Twose [116] (pour du Si non compensé également). Elle consiste à utiliser la théorie des milieux effectifs, dans laquelle les résistances linéaires du modèle de Miller et Abrahams [74] sont remplacées par des sphères incluses dans un milieu continu de résistivité ρ_3 (équation I-45).

I-45

$$\rho_3 = \exp\left(\frac{0,9}{N_D^{1/3} a_B}\right)$$

- **Energie d'activation de la conduction par hopping (ϵ_3)**

Un consensus a été trouvé dans la littérature : physiquement l'énergie d'activation de la conduction par hopping (ϵ_3) correspond à la différence entre le niveau d'énergie d'ionisation d'un dopant isolé (E_P isolé) et le niveau de Fermi [117]. En voici la description physique générale. Prenons le cas du silicium de type n dopé au phosphore et compensé au bore. A faible température, la situation la plus favorable énergétiquement parlant, est que l'ensemble des électrons (associés aux atomes de P non ionisés) soient positionnés sur les dopants les plus loins possible d'une impureté chargée négativement (atome de B ionisé), et donc que l'atome de P ionisé soit au plus proche de l'atome de B ionisé (Figure I-23-a) : à ce moment-là, du fait de la proche présence de B⁻, E_F va se décaler de $E_{P \text{ isolé}}$ d'une quantité d'énergie égale à l'interaction coulombienne entre les deux charges ($E_{\text{coulomb B-P}}$). Le saut du porteur (ici le trou) vers un dopant (P) proche n'est pas possible du fait de la forte interaction attractive de ce trou avec le dopant minoritaire ionisé. Ainsi pour que le transport de charge soit possible, il faut (Figure I-23-b) que celle-ci se déplace vers un dopant majoritaire situé loin du site de départ. Le niveau de Fermi revient alors à la valeur du niveau d'énergie associé au dopant isolé.

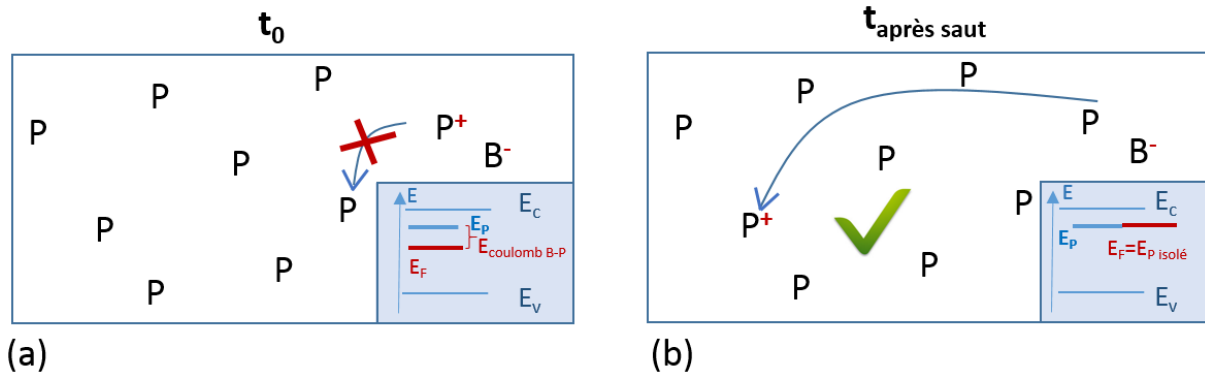


Figure I-23 : Schéma de principe de la conduction par hopping dans le Si de type n dopé avec B et P (a) situation avant saut de porteur, (b) situation après saut. Les encarts représentent la position du niveau de Fermi dans la bande interdite.

A très faible K , les dopants minoritaires peuvent être considérés comme immergés dans un ensemble infini de dopants majoritaires. L'énergie associée au dopant majoritaire ionisé sera donc de l'ordre de l'interaction coulombienne entre le dopant majoritaire et le dopant minoritaire (Figure I-23, a). Efros et al. [117] précisent cette valeur ($0,61 \times E_D$) en calculant E_F en prenant en compte l'ensemble des états fondamentaux possibles (accepteurs liés à 0, 1 ou 2 trous). Il obtient l'Equation I-46 (qui est à 1% près l'énergie d'interaction coulombienne entre les dopants) :

I-46

$$\varepsilon_3 = E_c - E_F = 0,61(E_c - E_D) = 0,99 \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_D}$$

où r_D est la distance interdopants moyenne pour une répartition aléatoire des dopants (Equation I-47), ε_0 est la permittivité du vide, et ε_r la permittivité relative du semi-conducteur.

I-47

$$r_D = \left(\frac{4\pi}{3} N_D\right)^{-1/3}$$

Lorsque K augmente, le dopage net est réduit, ce qui rend le nuage de porteurs libres moins dense, et favorise donc les interactions électrostatiques directes entre dopants ionisés. L'extension spatiale des interactions électriques entre des dopants ionisés sera donc augmentée (cf. partie IV.1 de ce chapitre). Négligées à très faible K , les interactions longues distances ne peuvent donc plus l'être au-delà d'un certain seuil de compensation (autour de $K=0,2$). En prenant en compte ces interactions longues distances dans le calcul du potentiel au sein du matériau, Shklovskii et Efros [72] établissent une nouvelle équation pour ε_3 (équation I-48).

I-48

$$\varepsilon_3 = 0,61(E_c - E_D)(1 - 0,29K^{1/4})$$

Si le semi-conducteur est fortement compensé, la quasi-totalité des dopants seront ionisés. La seule possibilité pour qu'un saut de porteur soit possible, est que les dopants non ionisés restants soient situés très proche (dans l'espace) d'un dopant ionisé. En calculant la probabilité qu'un deuxième dopant soit

situé dans la sphère de rayon $r+dr$ d'un premier dopant, Shklovskii et Efros [72] calculent la position du niveau de Fermi (et donc ε_3 , car le niveau de Fermi est calculé par rapport à la référence du niveau d'énergie d'une impureté isolée) :

I-49

$$\varepsilon_3 = E_D 2^{-1/3} (1 - K)^{-1/3}$$

Une autre approche (basée sur la théorie de la percolation) est adoptée par Miller et Abrahams pour calculer ε_3 [74]. Ils représentent le réseau cristallin du semi-conducteur par un réseau aléatoire de résistances. Ils calculent ensuite la résistance moyenne de ce réseau en fonction de la température, puis extraient ε_3 mathématiquement, en dérivant le logarithme de cette expression par rapport à l'inverse de l'énergie thermique (cela est donc équivalent à la pente de la zone D de la Figure I-19). Pour les faibles degrés de compensation ($K < 0,03$), la solution est la suivante :

I-50

$$\varepsilon_3 = E_D - 1,35E_A = 1,61 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} (N_D^{1/3} - 1,35N_A^{1/3})$$

Pour les plus forts degrés de compensation, des tables de résultats ont été déterminées [74] : elles établissent la variation de ε_3 avec K pour une densité de majoritaires donnée. L'augmentation de K commence par faire chuter ε_3 jusqu'à un minimum situé autour de $K=0,5$, puis ε_3 croît à nouveau fortement pour des K plus élevés. Mott et Twose proposent une explication pour justifier la variation du sens d'évolution de ε_3 avec K : celle-ci repose sur la modification du type de site qui va limiter la conduction par hopping selon que K est inférieur ou supérieur à 0,5 (dans le cas type n, il s'agit respectivement des trous positionnés sur les donneurs majoritaires ionisés, et des électrons positionnés sur les dopants majoritaires non-ionisés) [116].

Cette variation de ε_3 avec K est également constatée expérimentalement sur des échantillons de Germanium (Ge) compensé, comme cela est présenté par Mott et Twose dans [116].

L'ensemble des équations présentées ci-dessus pour le calcul de ρ_3 et ε_3 (certaines n'étant pas adaptées pour le Si compensé) présentent des dépendances en fonction des teneurs en dopants présentes dans le semi-conducteur. Elles ont été établies de manière théorique (à partir de considérations physiques), et confrontées à des mesures expérimentales effectuées sur des échantillons de Germanium [72]. A notre connaissance, la confrontation de ces équations théoriques à des mesures expérimentales sur silicium (compensé et non compensé) n'a jamais été effectuée. Cependant, ce chapitre a permis de mettre en avant plusieurs points :

- D'une part, il existe des dépendances entre les paramètres de conductivité électrique associés au hopping (ε_3 , ρ_3) et les paramètres matériau (densités de dopants, degré de compensation). Si elles sont vérifiées sur le Silicium, celles-ci pourraient se révéler très pertinentes pour établir des techniques d'extraction des teneurs en dopants dans le Si compensé. Cela sera vérifié dans le chapitre III.
- D'autre part, l'ensemble des théories développées sur la conduction par hopping font l'hypothèse forte que les dopants, et donc que les charges fixes, sont réparties de manière

aléatoire dans le matériau (selon une loi de Poisson). Il n'existe néanmoins à notre connaissance aucune vérification expérimentale ou théorique de cela, et ce pour aucun procédé de mise en forme de lingots de Si. Cela sera vérifié expérimentalement dans le chapitre V.

IV Influence de la compensation du dopage sur les propriétés électrostatiques du silicium à l'échelle atomique

La compensation du dopage induit, pour une teneur totale en dopants fixe, une réduction de la concentration en porteurs de charge libres, qui réduit l'écrantage des charges ionisées fixes. Cela entraîne des propriétés particulières du potentiel électrique à l'échelle atomique dans le Si compensé. Ces particularités sont détaillées dans ce chapitre.

IV.1 Ecrantage des charges dans les semi-conducteurs non compensés

Chaque point du volume d'un semi-conducteur dopé subit les contributions électrostatiques de l'ensemble des charges fixes et mobiles présentes dans le matériau. Une charge fixe engendre un potentiel V_{fixe} sur un point M de coordonnées (x,y,z) dans le volume du semi-conducteur :

I-51

$$V_{\text{fixe}}(x, y, z) = u \times \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

u étant égal à -1 ou 1 selon le signe de la charge (respectivement négative ou positive), et r étant la distance entre la charge et le point M. La contribution des charges mobiles n'est pas prise en compte de manière similaire à celle des charges fixes. En effet, même si la contribution de chaque porteur de charge pourrait être additionnée à la contribution précédente, le caractère mobile de ceux-ci empêche de définir une distance r fixe entre la charge et le point M, d'autant plus que la répartition spatiale des porteurs libres à un instant t donné n'obéit pas forcément à une loi statistique. Aussi, la contribution de l'ensemble des charges mobiles est considérée. En effet les porteurs de charge majoritaires (mobiles) vont être attirés par les dopants majoritaires ionisés (fixes), ce qui va atténuer le champ de Coulomb généré par les charges fixes, et donc réduire la portée de l'interaction entre la charge fixe et toute autre charge présente dans le matériau. On parle alors de l'écrantage des charges par les porteurs de charges libres. Ainsi, pour calculer la contribution globale de l'ensemble des charges en un point M, un terme prenant en compte cette atténuation est ajouté à l'équation I-51. L'équation I-52 présente l'expression du potentiel en un point M dans un semi-conducteur non-compensé [118] :

I-52

$$V(x, y, z) = u \times \sum_i \frac{a_i \times q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_i} \exp\left(-\frac{r_i}{r_s}\right)$$

où r_s correspond au rayon d'écrantage des dopants (Equation I-54, Figure I-24-a), a est le nombre de charges libérées par l'espèce dans la maille, et la somme est effectuée sur tous les dopants présents dans le Si non compensé. r_s caractérise donc la distance sur laquelle le potentiel de Coulomb des charges fixes sera ressenti, et donc la portée des interactions (Figure I-24, b). On notera que les interactions s'effectueront sur des distances d'autant plus grandes que le r_s sera élevé (Figure I-24,b). En d'autres termes, l'absence d'écrantage correspond à un r_s infini. L'expression de r_s est obtenue par résolution de l'équation de Poisson en faisant l'hypothèse que les fluctuations moyennes de potentiel dans le matériau soient faibles devant E_F/q [118][117].

Dans le cas général, on obtient l'équation I-53 :

I-53

$$r_s = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_r kT}{q^2(bN_{min} - aN_{maj})^2 + 4n_i^2}^{1/2}}$$

où b est le nombre de charges libres libérées par l'espèce minoritaire dans la maille, N_{maj} la densité de dopants majoritaires (de type accepteur ou donneur), N_{min} la densité de dopants minoritaires et n_i la densité de porteurs de charges intrinsèques.. Dans le cas du Si non-compensé dopé par un dopant libérant une charge dans le matériau (c'est le cas du bore et du phosphore), cette dernière se simplifie de la manière suivante (Equation I-54) :

I-54

$$r_s = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_r kT}{q^2(N_{maj}^2 + 4n_i^2)}^{1/2}}$$

Pour ces travaux de simulation, les modèles présentés dans Couderc [119] et Thurmond [120] seront utilisés pour le calcul de n_i et de E_g (équations I-55 et I-56). Nous avons fait l'hypothèse pour la suite que le modèle de Couderc était valable au-delà de son domaine de définition (400K). Il est donc possible que pour $T > 400K$, des déviations par rapport à la réalité apparaissent.

I-55

$$n_i(\text{cm}^{-3}) = 1,541 \times 10^{15} T^{1,712} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

I-56

$$E_g(\text{eV}) = 1,17 - \frac{4,73 \times 10^{-4} T^2}{T + 636}$$

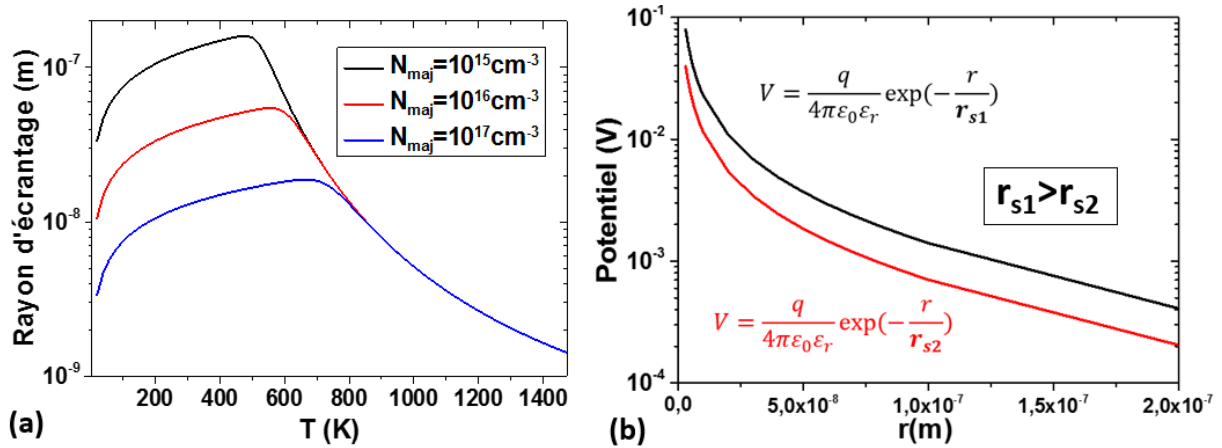


Figure I-24 : (a) Calcul du rayon d'écrantage selon l'équation I-54, et (b) Impact du rayon d'écrantage sur le potentiel électrostatique aux abords d'une charge fixe

Kwon propose une explication pour la dépendance de r_s avec la température et la densité de porteurs [118]: l'augmentation de T entrainera l'augmentation de l'énergie cinétique des porteurs, ce qui aura pour conséquence de dilater le nuage de porteurs de charge, et donc de réduire l'effet d'écrantage des charges fixes (et donc d'augmenter la portée des interactions, ce que l'on observe jusqu'à 500-700K selon les dopages). Cette réduction de l'effet d'écrantage sera en compétition avec l'augmentation de la densité de porteurs libres provoquée par l'augmentation de T. Celle-ci va en effet densifier le nuage électronique et renforcer l'effet d'écrantage des charges fixes (après 500-700K selon les dopages).

En faisant à nouveau (cf. partie III.4 de ce chapitre) l'hypothèse d'une répartition uniforme de la charge électrique dans le matériau, et en intégrant la densité de charges sur l'ensemble du volume, Kwon calcule de manière analytique le potentiel moyen au sein du matériau résultant de l'ensemble des charges du volume (équation I-57) [118].

I-57

$$V = \frac{qr_s^2 N_{maj}}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

En injectant l'équation I-54 dans I-57, Kwon [118] montre qu'à faible T (gamme de T dans laquelle n_i est négligeable devant N_{maj} : par exemple dans le cas où $N_A=10^{15} \text{cm}^{-3}$, cela correspond à $T < 500 \text{K}$), le potentiel résultant de l'ensemble des charges du volume est égal à l'énergie thermique divisée par la charge élémentaire (équation I-58) :

I-58

$$V = \frac{kT}{q}$$

A plus forte T, Kwon vérifie, par la confrontation de l'équation I-57 et de l'expression du niveau de Fermi calculée par rapport au milieu de la bande interdite [118], un résultat clef qui sera utilisé comme base pour la suite des travaux de simulation du Chapitre V : **dans la gamme de T dans laquelle le potentiel calculé (via l'équation I-52) est négligeable devant kT/q , le potentiel résultant des champs**

de Coulomb écrantés des impuretés ionisées coïncide avec le potentiel de Fermi dans le matériau ($V=E_F/q$, E_F étant positionné à partir du milieu de la bande interdite) [118]. Pour les plus faibles T, et comme vu ci-dessus (équation I-58), le potentiel sera limité par kT/q (Figure I-25).

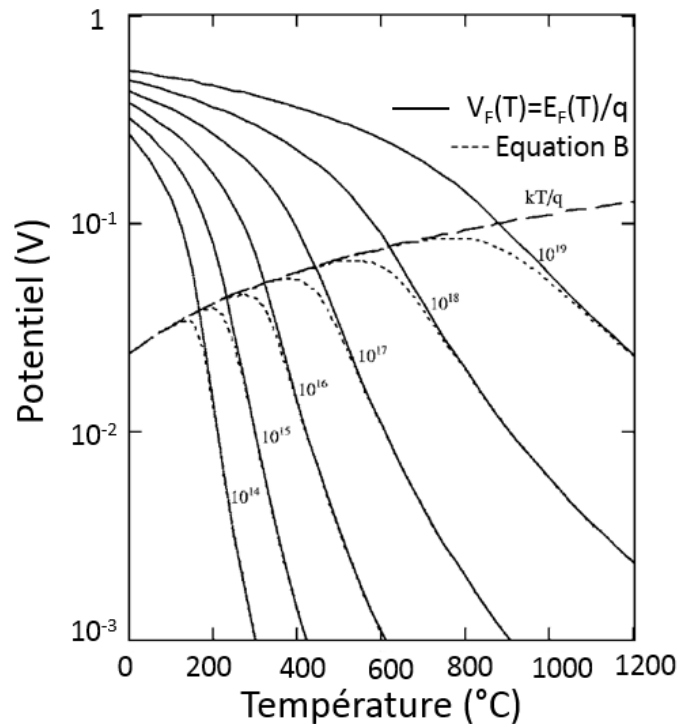


Figure I-25 : Comparaison de la variation du potentiel de Fermi (trait continu), de l'équation B (=équation I-57) (petits tirets) et de la valeur de kT/q (grands tirets) [118].

Le travail effectué par Kwon dans le Silicium non compensé permet de constater qu'il est possible par un traitement analytique de l'écrantage des charges à l'échelle du matériau, d'accéder d'une part au potentiel électrique moyen dans le matériau, et d'autre part, de manière indirecte, d'accéder à la donnée macroscopique qu'est la position du niveau de Fermi.

IV.2 Désécrantage des charges ionisées dans le silicium compensé.

Dans le cas du Si compensé, plusieurs éléments viennent modifier l'environnement électrostatique au sein du matériau : que ce soit au niveau des charges fixes (présence de dopants ionisés des deux types) ou mobiles (densité de porteurs libres fortement affectée par la compensation du dopage (équation I-18)). La Figure I-26 met en évidence l'impact de la compensation sur les contributions électrostatiques dans le matériau : d'une part, la réduction de la densité de porteurs libres majoritaires entraîne une réduction de l'écrantage des charges fixes majoritaires (et donc une augmentation de la portée des interactions, matérialisées par les cercles noirs), et d'autre part, la présence des dopants minoritaires ajoute une contribution au potentiel global du matériau.

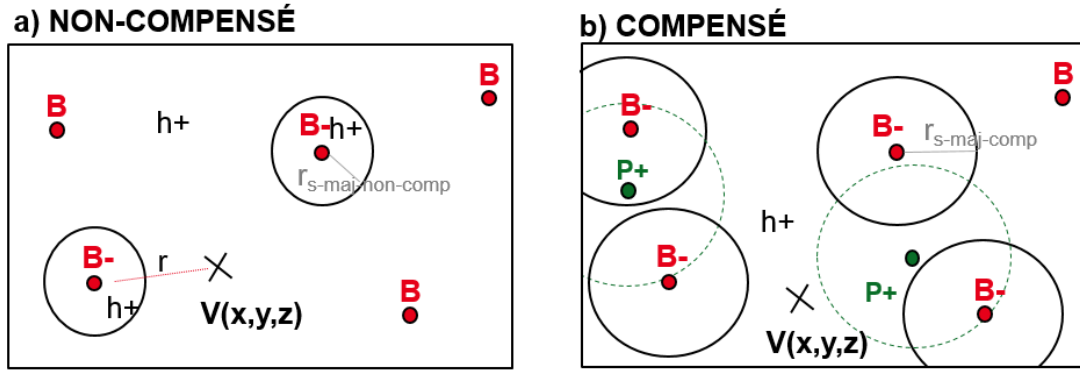


Figure I-26 : Comparaison des rayons d'écrantage dans le cas du Si de type p, dopé au bore, non compensé (a), et compensé par le phosphore (b) pour des teneurs en B similaires. $r_{s-maj-non-comp}$ et $r_{s-maj-comp}$ sont les rayons d'écrantage des dopants majoritaires dans les cas respectivement non-compensé et compensé. $r_{s-maj-comp} > r_{s-maj-non-comp}$. Le schéma n'est pas à l'échelle.

- **Contribution des dopants minoritaires ionisés au potentiel électrostatique global :**

L'application de l'équation I-51 pour la contribution des dopants minoritaires au potentiel électrostatique global entraînerait une divergence non-physique du potentiel au sein du matériau. La littérature nous apprend que la théorie de l'écrantage des charges présentées ci-dessus s'applique aussi bien à un gaz de porteurs de charge libres *majoritaires* que *minoritaires*. Ainsi, bien que cela puisse sembler contre-intuitif, les rayons d'écrantage associés à l'écrantage des charges minoritaires ($r_{s-min-comp}$) et majoritaires ($r_{s-maj-comp}$) sont égaux. Pour la suite nous utiliserons donc la notation r_{s-comp} . L'expression globale du potentiel au sein d'un semi-conducteur compensé s'exprime donc de la manière suivante (équation I-59) :

$$I-59 \quad V(x, y, z) = \sum_i \left(-\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{maj_i}} \exp\left(-\frac{r_{maj_i}}{r_{s-comp}}\right) \right) + \sum_i \left(-\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{min_i}} \exp\left(-\frac{r_{min_i}}{r_{s-comp}}\right) \right)$$

r_{maj} et r_{min} étant respectivement les distances entre le point de coordonnées (x,y,z) et les dopants majoritaires, ou les dopants minoritaires.

Il est possible de montrer que l'équation I-57 peut être transposée au cas du Si compensé en remplaçant N_{maj} par $(N_{maj}-N_{min})$ dans l'équation de Poisson (Equation I-60).

$$I-60 \quad V = \frac{qr_s^2 (aN_{maj} - bN_{min})}{\epsilon_0\epsilon_r}$$

Cela permet de tirer deux conclusions préalables quant au potentiel dans le Si compensé: 1. Le potentiel électrique dans le Si compensé peut être calculé à l'échelle locale grâce à l'équation I-59, 2. Le potentiel résultant de l'ensemble des charges du volume est aussi égal (par injection de l'équation I-53 dans I-60) à l'énergie thermique divisée par la charge élémentaire (équation I-58) pour les faibles températures (où n_i est négligeable devant $N_{maj}-N_{min}$).

Chapitre II : Caractérisation électrique des dopants (concentration, nature) sur la base d'un dispositif à effet Hall et matériaux étudiés

Ce chapitre commence par présenter les techniques expérimentales utilisées pour mesurer les propriétés électriques étudiées dans le Si compensé (résistivité, densité de porteurs de charge, mobilité). Il présente ensuite l'état de l'art relatif aux méthodes basées sur l'effet Hall pour déterminer les teneurs en dopants dans le Si compensé. Enfin, l'ensemble des matériaux utilisés pour les différentes études menées durant la thèse est présenté.

I Equipement à effet Hall : mesure de densité de porteurs libres par effet Hall et de résistivité par Van der Pauw

Une technique adaptée pour mesurer rapidement les densités de porteurs de charge d'un semi-conducteur est la technique d'effet Hall (EH). Cette dernière peut être facilement couplée à une mesure de résistivité par la méthode de Van Der Pauw [121]. L'acquisition de ces deux paramètres permet alors de calculer la mobilité des porteurs de charges majoritaires par l'équation I-4 ($\mu_n=(nq\rho)^{-1}$ ou $\mu_p=(pq\rho)^{-1}$). Ces deux techniques expérimentales sont très majoritairement utilisées pour ces travaux de thèse, d'une part pour leur facilité de mise en œuvre, et d'autre part pour leur potentiel à répondre aux objectifs de cette thèse (à savoir, développer des techniques *précises* et *compatibles avec les cadences industrielles* pour la détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé).

I.1 Principe physique de l'effet Hall et facteur de Hall

I.1.1 Principe physique de l'effet Hall

Le principe de la mesure par l'effet Hall [122] repose sur l'apparition d'une tension transversale dans un échantillon carré (épaisseur d , largeur l) dans lequel on injecte un courant électrique qui baigne dans un champ magnétique B perpendiculaire au courant injecté (Figure II-1). En effet, lorsqu'un porteur de charge est placé dans ce champ magnétique, il subit une force \vec{F} proportionnelle à sa vitesse et au champ \vec{B} appliqué (Force de Lorentz) (Equation II-1).

II-1

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

La trajectoire des porteurs est donc modifiée, et une accumulation de charges a lieu selon l'axe perpendiculaire à la direction d'injection du courant (soit dans l'axe Oy de la Figure II-1, sur un côté ou l'autre de l'échantillon selon que la charge est positive ou négative.)

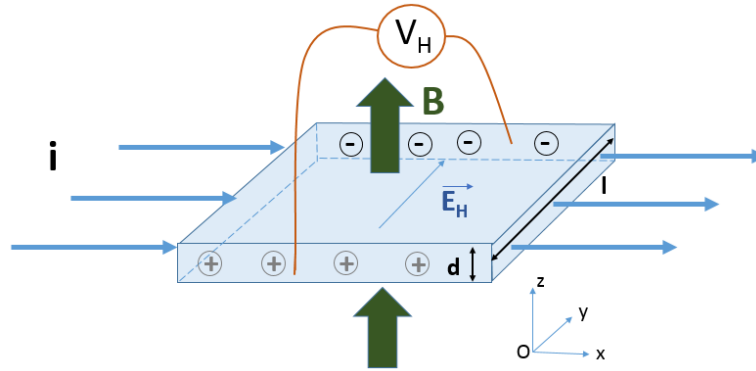


Figure II-1 : Schéma de principe de l'effet Hall

Cette séparation spatiale des charges engendre l'apparition d'un champ électrique \vec{E}_H au travers de l'échantillon (selon l'axe (Oy)), qui induit une force de sens opposé à la force de Lorentz. L'accumulation des charges liée à la force de Lorentz s'arrête donc quand les normes de ces deux forces sont égales, et donc que (équation II-2) :

II-2

$$q\vec{v} \wedge \vec{B} + q\vec{E}_H = \vec{0}$$

Il résulte de cette dernière la relation II-3 (dans la configuration géométrique considérée dans la Figure II-1) :

II-3

$$E_H = v \times B$$

La tension résultante V_H entre les deux côtés de l'échantillon est donc égale à

II-4

$$V_H = v \times B \times l$$

Par la suite, selon le type n ou p du semiconducteur, on notera s la densité de porteurs libres (s étant respectivement égal à n ou p selon que le Si est de type n ou de type p). Le courant I injecté peut s'exprimer comme étant la charge qui passe au travers une section ($d \times l$) pendant un intervalle de temps dt , on a donc, dans l'hypothèse de faible injection (i.e. $\Delta s \ll s$, où Δs est la densité de charges injectées dans le matériau par une source extérieure):

II-5

$$I = s \times q \times v \times d \times l$$

En injectant l'équation II-5 dans II-4, on obtient une expression pour V_H qui ne dépend que des paramètres expérimentaux et de la valeur de densité de porteurs libres mesurée par EH, que l'on nommera ici s_H (Equation II-6).

II-6

$$V_H = \frac{B \times I}{s_H \times q \times d}$$

La mesure de V_H permet ainsi d'accéder à une grandeur dépendant directement de s_H . Cependant, la théorie classique utilisée pour obtenir l'équation II-6 ne permet pas de rendre compte de la répartition en énergie des porteurs de charge. Ce sont des considérations sur les libres parcours moyens (reliés au temps moyen entre collisions, noté τ) de l'ensemble des porteurs de charge qui permettent de calculer la densité de porteurs libres (s) effectivement présents dans le Si [123]. Les valeurs de s et s_H sont reliées par l'équation II-7.

$$II-7$$

$$s = s_H \times \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$$

Le rapport de la moyenne des carrés du libre parcours moyen par le carré des libres parcours moyen est appelé facteur de Hall (r_H). On a donc :

$$II-8$$

$$s = s_H \times r_H$$

Comme la répartition des porteurs en énergie est dépendante de la température et de la densité de dopants, r_H le sera aussi (Cf. partie suivante I.1.2).

On notera que ce modèle n'est plus applicable dès lors que la conduction par hopping prédomine [124].

1.1.2 Facteur de Hall dans le silicium de type p et n : modèles existants, influence de la compensation du dopage et limites

Comme évoqué ci-dessus, la technique d'effet Hall permet d'accéder à la densité de porteurs libres au facteur de Hall (r_H) près. Ce facteur traduit la répartition en énergie des porteurs : il est dépendant du type de porteur, du mécanisme de diffusion majoritaire limitant la mobilité, de la température et du champ magnétique [125][126]. Il est courant de le considérer égal à l'unité. Cependant, cela est exact uniquement dans l'approximation des forts champs magnétiques, c'est-à-dire pour des conditions telles que $\mu \times B \gg 10^4 \text{Tcm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [77]. Pour les valeurs de champ B utilisées dans cette étude (de l'ordre de 1T), cela correspond à des mobilités très grandes devant $10^4 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, ce qui n'est pas le cas des matériaux étudiés (mobilités de quelques $10^2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). Ainsi, il est nécessaire de disposer de valeurs précises de facteurs de Hall valables en température. On notera que dans cette gamme d'utilisation ($\mu \times B \ll 10^4 \text{Tcm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) le facteur de Hall est indépendant de la valeur de B appliquée à l'échantillon [127].

Les modèles existants pour le Si de type p et n (respectivement [125],[128]) sont définis dans le cas non compensé ou à faible compensation ($K < 0,1$). Veirman et al. et Rougieux et al. ont montré expérimentalement que la compensation du dopage n'influçait pas significativement la valeur de r_H dans le Si de type p pour des degrés de compensation allant jusqu'à $K \cong 0,8$ et pour des teneurs en dopants jusqu'à $1,2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Il a été montré dans le Si non compensé que l'influence des mécanismes de diffusion sur le facteur de Hall était faible devant celle des autres facteurs (type de porteur (électron ou trous), T , champ magnétique) [79]. Comme la compensation du dopage joue essentiellement sur l'augmentation de la diffusion des porteurs (par augmentation du nombre d'espèces chargées dans le

matériau), ces résultats théoriques sont cohérents avec les résultats expérimentaux proposés par Veirman [107] et Rougieux [112].

Ainsi, pour la suite des travaux, les facteurs de Hall obtenus dans le cas du Si non-compensé seront utilisés pour corriger les valeurs expérimentales r_H et μ_H . Pour le Si non compensé de type p, Szmulowicz [125] propose un modèle théorique qui prend en compte les mécanismes de diffusion principaux (impuretés ionisées et neutres, phonons) dans la gamme de T [30K-400K]. Cette gamme de T étant suffisante pour notre étude, une paramétrisation polynomiale des valeurs de r_H présentées dans la Figure II-2 a été utilisée.

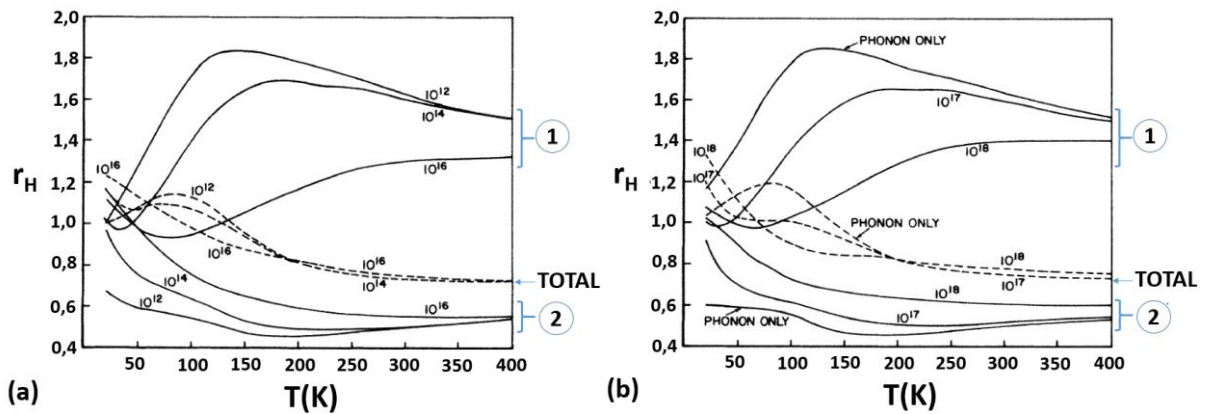


Figure II-2 : Facteurs de Hall calculés par Szmulowicz [125]. Les contributions 1 et 2 représentent les contributions des différents porteurs selon leur masse effective (1= trous légers, 2= trous lourds). Le facteur de Hall global est représenté en pointillés pour des valeurs de dopage comprises entre (a) 10^{12} cm^{-3} et 10^{16} cm^{-3} et (b) entre 10^{17} cm^{-3} et 10^{18} cm^{-3} .

En intégrant dans ses calculs chacun des mécanismes de diffusion principaux en proportions variables, Szmulowicz montre que r_H est borné entre 0,7 (T ambiante) et 1,4 (basse T, fort dopage).

Dans le cas du type n, Ohta [128] considère les mêmes types d'interactions que Szmulowicz, et prend en compte les mécanismes de diffusion principaux (tels que l'interaction avec les impuretés ionisées ou les phonons). Il calcule r_H à partir de modèles théoriques de mécanismes de diffusion inter-vallée dans la gamme [100K-400K]. Les résultats de ses calculs sont en bon accord avec les mesures expérimentales de r_H effectuées sur du Si de type n faiblement compensé (Figure II-3).

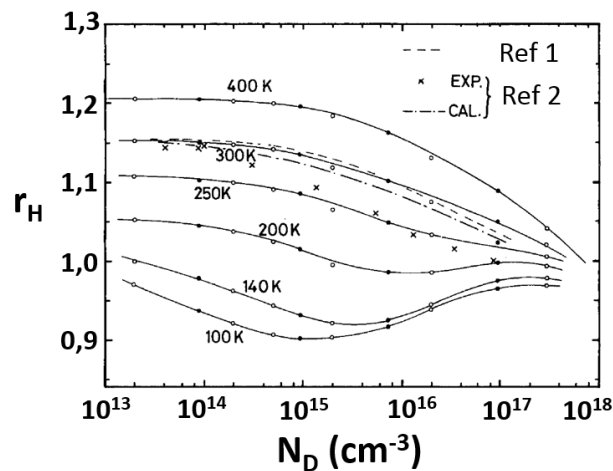


Figure II-3 : Facteurs de Hall calculés par Ohta sur du Si de type n faiblement compensé ($K < 0,1$) [128]. Ref 1=[129], Ref 2=[130]

Cependant, l'influence de la compensation du dopage sur le facteur de Hall dans le Si de type n reste encore à compléter [128]. Ces travaux de thèse contribueront à élargir la gamme expérimentale de T disponible pour les facteurs de Hall dans le Si de type n (Cf. Chap. III).

1.2 Principe de la mesure de résistivité par la méthode Van der Pauw

La mesure de Van der Pauw (VdP) est une mesure de résistivité qui peut être effectuée sur un grand nombre de géométries différentes [121], y compris celle utilisée pour les mesures d'effet Hall (Figure II-4) [121]. Ainsi, en règle générale, une mesure de résistivité est effectuée dans le même cycle de mesure que celui de l'EH. Cela présente l'avantage de pouvoir effectuer 2 mesures (EH + VdP) sur le même bâti. Cependant, le principe de mesure diffère fondamentalement de celui de l'EH : en effet, la technique de VdP ne nécessite aucun champ magnétique pour accéder à la valeur de résistivité.

Chaque mesure de VdP consiste en une série de 4 injections de courant et de 4 mesures de tension :

- un courant I est injecté entre les points A et B et la tension est lue entre C et D (mesure de $R_{AB,CD} = V_{CD}/I_{AB}$)
- puis le courant est injecté entre B et A et la tension est lue entre D et C ($R_{BA,DC} = V_{DC}/I_{BA}$)
- puis le courant est injecté entre les points C et D et la tension est lue entre A et B ($R_{CD,AB} = V_{AB}/I_{CD}$)
- puis le courant est injecté entre D et C et la tension est lue entre B et A ($R_{DC,BA} = V_{BA}/I_{DC}$).

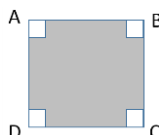


Figure II-4 : Schéma d'un échantillon de Si pour une mesure d'Effet Hall.

Ces premières mesures permettent d'établir une valeur de « résistance horizontale » ($R_{\text{horizontale}}$) (équation II-9).

II-9

$$R_{horizontale} = \frac{R_{AB,CD} + R_{BA,DC} + R_{CD,AB} + R_{DC,BA}}{4}$$

De la même manière, une « résistance verticale » ($R_{verticale}$) est mesurée en répétant les mesures ci-dessus, mais avec les couples de points A et D, et B et C (équation II-10).

II-10

$$R_{verticale} = \frac{R_{BC,DA} + R_{CB,AD} + R_{CB,AD} + R_{BC,AD}}{4}$$

La résistivité de l'échantillon peut ensuite être calculée selon l'équation II-11, en faisant l'hypothèse que les contacts électriques sont ponctuels et situés sur les rebords de l'échantillon [121].

II-11

$$\rho = f \times \frac{\pi d (R_{horizontale} + R_{verticale})}{2 \ln(2)}$$

où f est un facteur correctif lié au rapport $R = R_{horizontale}/R_{verticale}$ selon l'équation II-12. Afin de minimiser les incertitudes introduites par l'utilisation de ce facteur correctif, il est donc important de minimiser la différence entre $R_{horizontale}$ et $R_{verticale}$.

II-12

$$f = \frac{R - 1}{R + 1} \ln(2) \left(\operatorname{arcosh} \left(\frac{\exp(\ln(2)/f)}{2} \right) \right)^{-1}$$

Une fois les valeurs de s_H et ρ mesurées, il est donc possible d'établir la valeur de mobilité de Hall (μ_H) selon l'équation $\mu_H = 1/(q \times s_H \times \rho)$. En introduisant l'Equation II-8 dans cette dernière, on obtient :

II-13

$$\mu = \frac{\mu_H}{r_H}$$

1.3 Description des équipements disponibles

L'équipement prototype utilisé pendant ces travaux pour la mesure d'EH et de résistivité en température a été élaboré avant le début de ces travaux de thèse. Il est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire d'accueil pour cette thèse et le service des basses températures du CEA-Grenoble. Il permet d'effectuer des mesures de n (ou p), ρ et μ dans la gamme de T [15K-300K] sur les principes évoqués dans les parties I.1 et I.2 de ce chapitre. Le refroidissement des échantillons est réalisé indirectement par un tube à gaz pulsé (Figure II-5). Le fonctionnement d'un tel appareil repose sur la circulation en boucle fermée d'Hélium gazeux dont le refroidissement est obtenu via des cycles de compressions et de détentes (assurés par un compresseur). Ce tube est composé de deux étages matérialisés par des anneaux en cuivre refroidis respectivement à 80K et 10K par l'Hélium. Ces anneaux sont reliés par des tresses en cuivre à

un puits de mesure lui-même sous atmosphère d'Hélium. C'est donc par conduction thermique que le transfert de frigories du tube à gaz pulsé vers le puits de mesure (puis vers l'échantillon) est assuré. L'échantillon à mesurer est placé à l'extrémité d'une canne introduite jusqu'à la base du puits, qui est lui-même traversé par un champ magnétique constant (0,49T) à polarisation variable (assuré par deux jeux d'aimants permanents montés sur une glissière). L'ensemble tube à gaz pulsé et puits de mesure est confiné dans une enceinte maintenue sous vide secondaire. Les pertes thermiques liées au refroidissement par conduction limitent en pratique le refroidissement de l'échantillon à 15K. Ce système a été conçu pour répondre au cahier des charges sur la mesure des dopants évoqué précédemment. En effet il possède de nombreux avantages dont celui de pouvoir refroidir rapidement un échantillon à 15K (environ 1h15), et cela avec une consommation très faible d'Hélium (légère déperdition liée à l'introduction de la canne porte échantillon dans le puits). Il est également facile d'utilisation. Le système cryogénique est couplé à une électronique de mesure pointue. L'ensemble des données expérimentales mesurées (données de Hall, résistivité, T) sont récupérées sur ordinateur, via une interface Labview. L'électronique de mesure utilisée (Keithley 6485 Picoammeter) permet de mesurer d'une part des courants très faibles (jusqu'à 10^{-12} A), et d'autre part une large gamme de résistivité (du conducteur à l'ultra résistif : $\rho \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$).

Le champ magnétique mobile utilisé pour la mesure d'effet Hall provoque une légère augmentation de T dans la base en cuivre du porte échantillon. En effet, la variation de polarisation du champ magnétique induit des courants de Foucault dans la base en cuivre, qui se dissipent par effet Joule et induisent un échauffement de celle-ci. A très basse T ($T < 17\text{K}$), l'équipement ne parvient pas à contrôler cet échauffement. Les mesures d'EH s'effectueront donc au mieux entre 17K et 300K. Comme les mesures de ρ s'affranchissent du besoin d'avoir un champ \vec{B} , il est possible de gagner entre 0,5K et 1,5K pour les mesures expérimentales de ρ .

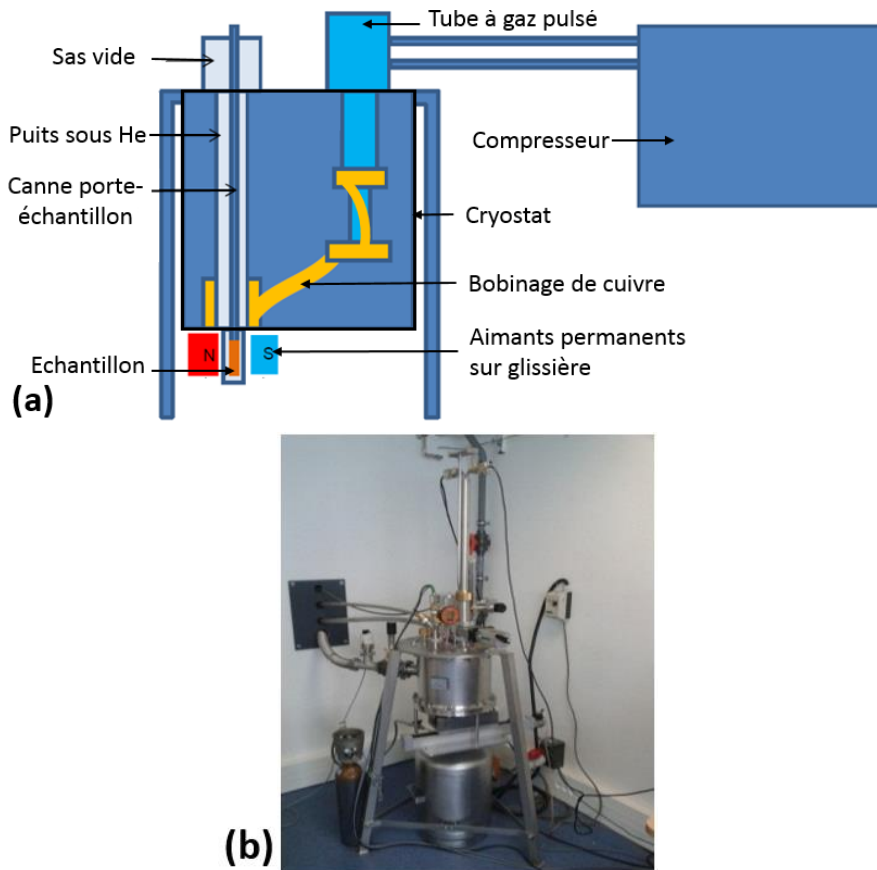


Figure II-5 : Schéma (a) et photo (b) de l'équipement prototype utilisé permettant d'effectuer des mesures d'effet Hall et de Van der Pauw dans la gamme [15K-300K]

De manière générale, plusieurs géométries peuvent être utilisées pour une mesure d'effet Hall à 4, 6 ou 8 contacts. Toutes requièrent un échantillon d'épaisseur uniforme, des contacts suffisamment petits et positionnés en bordure d'échantillon. Pour cette thèse, la forme carrée a été retenue car seulement 4 contacts sont nécessaires. Egalement, pour la mesure d'EH, cette géométrie ne nécessite qu'un minimum d'informations sur l'échantillon (épaisseur de l'échantillon). La pertinence de l'usage de la structure à 4 contacts dans le cas du Si est par ailleurs confirmée par les travaux de Veirman et al. [107]. Ces auteurs ont en effet effectué des mesures d'EH sur des échantillons modèles (monocristallin, non-compensé) à l'aide de la structure à 4 contacts : les valeurs de mobilité mesurées sont en excellent accord avec les modèles de mobilités présents de la littérature pour ce type de Si.

L'équipement prototype permet d'effectuer des mesures sur des carrés de 1 à 2 cm de côté (Figure II-4). En pratique dans ces travaux, l'injection de courant s'effectue par un coin de l'échantillon, et non par un bord, comme cela est représenté sur la Figure II-1.

L'inconvénient de cette géométrie (carré avec 4 contacts électriques) réside dans la sensibilité élevée de la mesure au positionnement (taille et emplacement) des contacts électriques nécessaires à l'injection du courant dans un échantillon de Si. Nous y reviendrons dans la partie I.4 de ce chapitre.

Pour effectuer ce contact, le choix s'est orienté vers un alliage eutectique d'indium et gallium (InGa). L'avantage de l'InGa est qu'il est liquide à T ambiante, et que son incorporation dans le Si peut se faire à T ambiante. Une goutte d'InGa est donc déposée manuellement sur chacun des coins de l'échantillon,

puis la pénétration de l'eutectique dans le Si est facilitée par une friction mécanique à l'aide d'une pointe diamant. Bien que facile à réaliser cette étape expérimentale additionnelle de dépôt de contacts peut potentiellement ajouter des incertitudes aux valeurs de densités de porteurs, de résistivité et de mobilités extraites.

Une mesure par EH sur l'équipement est constituée de 2 étapes (pour lesquelles les contacts électriques sont pris à l'aide de pointes en cuivre positionnées sur chacun des dépôts d'InGa) :

1. La validation du caractère ohmique des contacts électriques
2. La mesure d'EH

La première étape de contrôle de la qualité des contacts consiste à injecter entre deux contacts un courant I compris entre deux valeurs (I_1 et I_2) par pas de ΔI . Tout d'abord, le caractère ohmique des contacts est vérifié si les tensions mesurées entre les deux points I_1 et I_2 obéissent à une fonction linéaire du courant injecté. Ensuite, cette étape permet de s'assurer que les résistances entre les 4 contacts électriques sont similaires (en répétant l'injection de courant d'abord entre A et B, puis entre B et C, puis entre C et D, puis entre D et A, et en vérifiant que les pentes des fonctions $I=f(V)$ sont similaires).

Il est intéressant de réitérer cette étape à plusieurs températures pour s'assurer de la tenue de ceux-ci lorsque la température est abaissée.

Pour la deuxième étape, un courant est d'abord injecté entre les points A et C, et la tension est mesurée entre B et D ($V_{BD+/B+}$) (Figure II-6), puis la mesure est répétée en inversant le sens du courant ($V_{BD-/B+}$), puis ces deux mesures sont répétées en inversant le sens du champ magnétique ($V_{BD+/B-}$, $V_{BD-/B-}$). Puis l'ensemble de ces étapes sont répétées en injectant le courant entre les points B et D et en mesurant la tension entre A et C ($V_{AC+/B-}$, $V_{AC-/B-}$, $V_{AC+/B+}$, $V_{AC-/B+}$). Les mesures en inversant le sens du courant et du champ magnétique sont nécessaires afin de minimiser les contributions parasites à la tension de Hall : les principales étant le potentiel de désalignement (lié au caractère non parfait des contacts et à leur géométrie), et le potentiel thermoélectrique (qui résulte du contact entre des matériaux différents, à savoir le Si, le contact électrique et la pointe utilisée pour la prise de contact) [131].

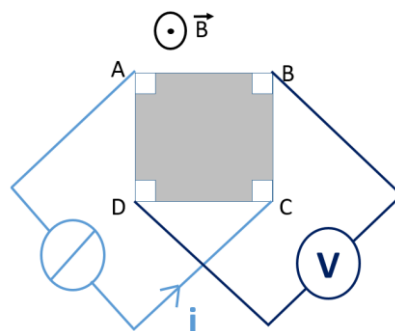


Figure II-6 : Schéma d'une étape de la mesure d'Effet Hall, sur un échantillon de géométrie identique à celle utilisée dans ces travaux de thèse.

La tension de Hall entre les points B et D est ensuite calculée selon l'équation II-14. Celle entre les points A et C ($V_{H,AC}$) est calculée de manière similaire en remplaçant B et D par A et C.

II-14

$$V_{H,BD} = \frac{V_{BD+/B+} - V_{BD-/B+} + V_{BD+/B-} - V_{BD-/B-}}{4}$$

Puis la tension de Hall de l'échantillon est obtenue en moyennant $V_{H,BD}$ et $V_{H,AC}$. Ce moyennage participe à la robustesse de l'EH et à son utilisation répandue pour la caractérisation des semi-conducteurs. L'ensemble des mesures présentées ci-dessus sera répété pour chaque température. Si la mesure n'est pas stable ou présente des incohérences, alors l'étape de vérification des contacts est réitérée.

Pour les forts degrés de compensation, on notera que les inhomogénéités spatiales macroscopiques de répartition de dopants peuvent venir affecter les mesures d'effet Hall [132].

1.4 Etude préliminaire : incertitudes associées aux mesures d'effet Hall et de Van der Pauw.

L'utilisation de ces techniques étant au centre des études menées dans le cadre de la thèse, il est apparu important dans un premier temps d'évaluer l'incertitude expérimentale associée aux mesures d'effet Hall et de résistivité par la méthode de Van der Pauw.

Ainsi, les erreurs inhérentes à la préparation des échantillons (particulièrement lors de l'étape de formation des contacts électriques nécessaires à l'injection du courant dans ceux-ci (Figure II-4), ont été évaluées sur du silicium monocristallin Cz de type p non compensé de résistivité standard (1,4 Ω .cm). La surface relative des contacts ($S_{\text{contacts}}/S_{\text{échantillon}}$, Figure II-7) et leur éloignement par rapport au bord de l'échantillon (rapport e/c , Figure II-7) peuvent induire des erreurs sur les mesures de densité de porteurs et de résistivité effectuées respectivement par effet Hall et Van der Pauw.

Ainsi, cette partie a pour objectif de mesurer l'écart de mesure engendré par une modification de la géométrie des contacts, que ce soit pour la résistivité, la densité ou la mobilité des porteurs majoritaires. L'écart est donné par rapport à des valeurs de référence, respectivement ρ_{ref} , ρ_{ref} et μ_{ref} , qui sont établies tel que suit :

- ρ_{ref} est mesurée par la méthode 4 points : le dispositif de mesure 4 points est un équipement suivi dont la robustesse est régulièrement validée pour une large gamme de résistivités. La mesure de référence est effectuée au centre d'un échantillon carré de côté suffisamment grand pour que les effets de bords soient négligeables (i.e. l'écart entre les points de mesures est négligeable devant la taille du côté du carré).
- μ_{ref} est donné par le modèle d'Arora [101] appliqué à du Si de type p dont la teneur en dopants est issue de la mesure de ρ_{ref} . Ce modèle semi-empirique décrit la mobilité des porteurs de charge à température ambiante dans le silicium monocristallin non compensé de type p ou n, et est largement employé par la communauté scientifique, comme par exemple dans le logiciel de simulation à une dimension PC1D [133].

- ρ_{ref} est calculé grâce à la statistique de Fermi-Dirac présenté dans le Chapitre I à partir de la valeur de $[B]$ issue de ρ_{ref} .

Les mesures expérimentales de résistivité et de densité de porteurs libres sont ensuite effectuées (respectivement par la méthode de Van der Pauw et par effet Hall) sur plusieurs échantillons similaires dont la géométrie des contacts varie ($1 < e/c < 30$ et $0 < S_{contact}/S_{échantillon} < 0,4$). Les valeurs de densité de porteurs libres sont obtenues à partir de ρ_H corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz (présenté dans la partie I.1.2 de ce chapitre [125]). Celles de mobilités sont obtenues à partir de mesures de μ_H (obtenues par la combinaison de ρ_H et ρ) corrigées à l'aide du modèle de facteur de Hall de Szmulowicz.

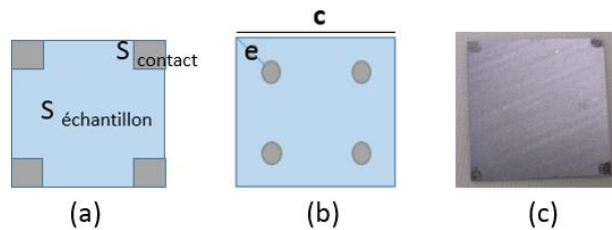


Figure II-7 : Schéma de la géométrie des contacts testés (a et b) et photo d'un échantillon métallisé (c)

Les Figure II-8, Figure II-9, et Figure II-10 présentent les valeurs de résistivités, de densités de porteurs et de mobilités des porteurs majoritaires obtenues, normalisés par leurs valeurs de référence, en fonction du rapport de la surface des contacts sur la surface de l'échantillon ($S_{contact}/S_{échantillon}$) (à gauche) et du rapport entre l'éloignement du contact par rapport au bord et la taille du côté de l'échantillon (e/c) (à droite), et ce, pour plusieurs tailles d'échantillon ($1\text{cm} < c < 3\text{cm}$). La surface des contacts est mesurée à l'aide d'un microscope optique. L'incertitude de mesure pour une géométrie de contact donnée est établie à 10%, du fait des incertitudes inhérentes aux appareils de mesure.

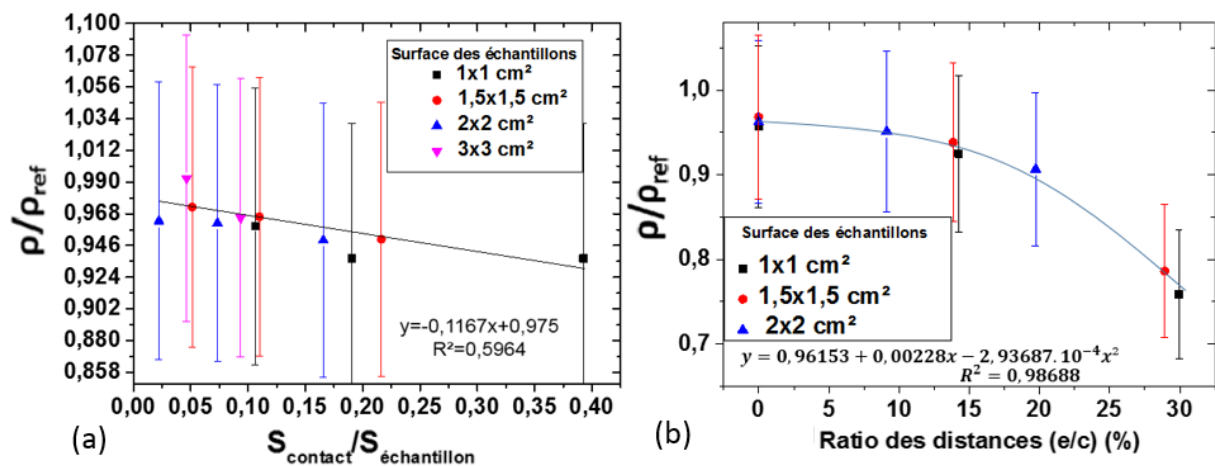


Figure II-8 : Variation normalisée de la résistivité en fonction (a) du rapport de la surface des contacts par la surface de l'échantillon et (b) du rapport entre l'éloignement du contact par rapport au bord et la taille du côté de l'échantillon (e/c) exprimé en pourcentage.

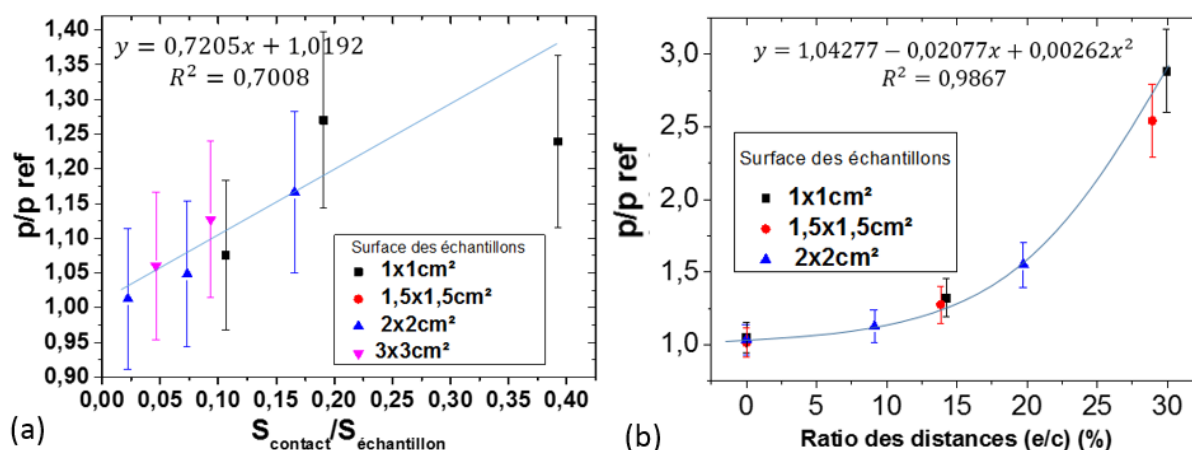


Figure II-9 : Variation normalisée de la densité de porteurs libres mesurée par effet Hall en fonction (a) du rapport de la surface des contacts par la surface de l'échantillon et (b) du rapport entre l'éloignement du contact par rapport au bord et la taille du côté de l'échantillon (e/c) exprimé en pourcentage.

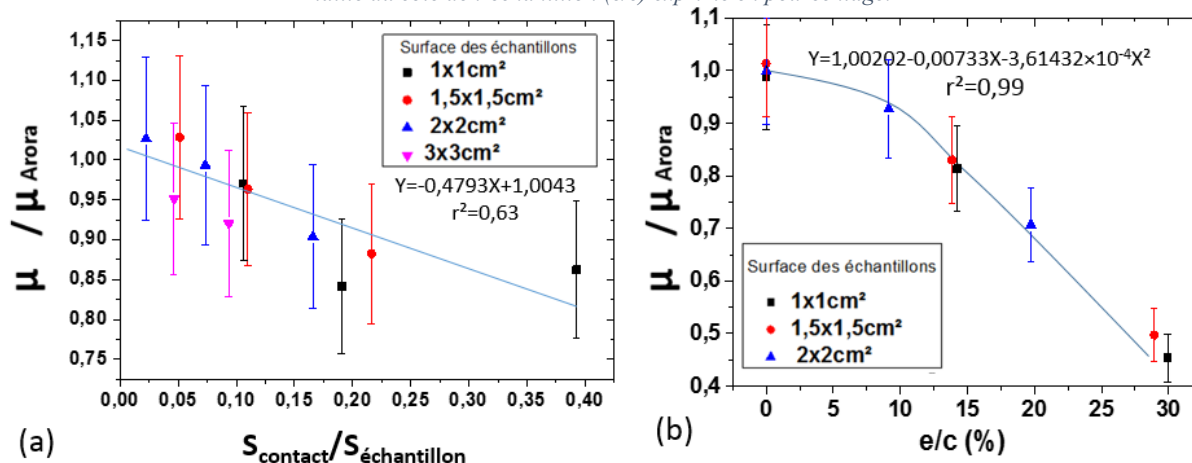


Figure II-10 : Variation normalisée de la mobilité des porteurs libres majoritaires en fonction (a) du rapport de la surface des contacts par la surface de l'échantillon et (b) du rapport entre l'éloignement du contact par rapport au bord et la taille du côté de l'échantillon (e/c) exprimé en pourcentage.

La résistivité est d'autant plus sous-estimée que les rapports $S_{contact}/S_{échantillon}$ et e/c sont élevés, contrairement à la densité de porteurs qui est surestimée avec l'augmentation de ces mêmes rapports. L'impact de la non-idéalité des contacts semble beaucoup plus important pour les mesures de densités de porteurs mesurées par effet Hall que pour les valeurs de résistivité mesurées par Van der Pauw (erreurs respectivement égales à 30% et 4% pour une surface de contact égale à 30% de l'échantillon, et erreurs de 200% et 22% pour un contact positionné au tiers de l'échantillon). Il en résulte que les mobilités sont d'autant plus sous-estimées que les ratios $S_{contact}/S_{échantillon}$ et e/c sont élevés.

Cette étude préliminaire a permis d'établir des expressions mathématiques de correction des valeurs mesurées par effet Hall et par la méthode de Van der Pauw, en fonction des caractéristiques géométriques des contacts. Ainsi, pour la suite, il en ressort que les contacts doivent être d'une part le plus proche du bord possible, et d'autre part le plus ponctuel possible. On notera que cette étude a été réalisée à T ambiante et pour une teneur en dopant majoritaire. Par la suite, l'hypothèse est faite que les variations de ρ , p et μ avec la géométrie des contacts sont similaires lorsque la température est abaissée, et sur une gamme de teneurs en dopants majoritaires étendue ($10^{14} \text{cm}^{-3} < N < 10^{20} \text{cm}^{-3}$). En pratique, pour limiter au maximum l'ajout d'incertitudes additionnelles, les mesures sont systématiquement faites sur

la plus grande taille d'échantillon compatible avec le prototype de mesure, c'est-à-dire des carrés de $2\text{cm}\times 2\text{cm}$, et les contacts sont rendus les plus ponctuels possible. Dans ce cas, l'hypothèse est donc faite que l'erreur induite par l'ajout des contacts électriques est nulle. De manière générale, dans le cas où la taille des échantillons ne permet pas d'avoir des contacts suffisamment petits, ce travail permet de corriger les valeurs mesurées à l'aide des ajustements effectués.

En résumé, l'équipement à effet Hall permet de mesurer la variation en T de la résistivité et de la densité de porteurs de charge d'une part, et de calculer celle de la mobilité des porteurs à partir des deux données précédentes d'autre part. La technique d'effet Hall introduit cependant un facteur expérimental additionnel (le facteur de Hall), dont la connaissance reste à compléter notamment pour les faibles températures. Un des objectifs de ces travaux de thèse est d'extraire, à partir de ces mesures expérimentales de ρ , n (ou p) et μ , des informations fiables relatives à la composition du Si compensé (densité de dopants, degré de compensation). La partie suivante présente donc l'état de l'art relatif aux méthodes basées sur l'effet Hall pour la détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé.

II Etat de l'art relatif aux méthodes basées sur l'effet Hall pour la détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé

Nous pouvons trouver dans la littérature plusieurs travaux portant sur l'extraction d'informations (niveau en énergie, densité) sur les dopants dans le Si compensé à partir de mesures par effet Hall. Dans le chapitre I du manuscrit, nous avons établi une équation analytique pour $n(T)$ dans le régime où la conduction de bande prédomine. Cette partie présente maintenant l'état de l'art et les limites des méthodes, basées sur l'exploitation de cette équation, qui permettent d'accéder aux densités ou niveaux en énergie des dopants présents dans le Si compensé.

Nous verrons dans un premier temps que l'ajustement des équations théoriques de $n(T)$ (ou $p(T)$) aux données expérimentales mesurées par effet Hall, permet en théorie d'accéder aux densités de dopants minoritaires et majoritaires dans le Si compensé (Partie II.1 de ce chapitre). Nous verrons ensuite, qu'un changement de régime au cours du gel des porteurs de charge peut nous renseigner, dans le cas des faibles teneurs en dopants minoritaires, sur le degré de compensation de l'échantillon (Partie II.2). Enfin, nous présenterons les bases de la spectroscopie d'effet Hall, qui permet en théorie d'identifier et de quantifier les densités de dopants d'un même type dans le Si compensé (Partie II.3).

II.1 Détermination des teneurs en dopants par ajustement des équations théoriques décrivant la variation en température de la densité de porteurs de charges libres majoritaires, aux données expérimentales mesurées par effet Hall (Méthode 1).

Nous avons vu dans le chapitre I qu'il était possible d'utiliser la statistique de Fermi-Dirac pour décrire la variation de la densité de porteurs libres majoritaires en fonction de la température dans un Si dopé avec plusieurs impuretés. En effet, il n'existe qu'une seule position du niveau de Fermi qui permet de respecter la condition de neutralité électrique du matériau, et donc de respecter l'équation I-6. Théoriquement, il n'y a donc qu'un seul ensemble de valeurs $\{N_{A1}, \dots, N_{Ai}; N_{D1}, \dots, N_{Dj}\}$ qui permet d'ajuster les valeurs théoriques de $n(T)$ à un ensemble de valeurs expérimentales. Cela est vrai à condition que :

- les autres variables (énergie d'ionisation associée aux dopants majoritaires (E_A, E_D), et dégénérescence g du niveau d'énergie introduit par ces derniers) soient connues.
- un grand nombre de valeurs expérimentales soient disponibles, et que celles-ci soient fiables (connaissance exacte du facteur de Hall par exemple, pas d'incertitudes expérimentales).

En pratique, cette méthode trouve ses limites dans l'ensemble des conditions sous-jacentes à satisfaire : les données expérimentales présentent des incertitudes, le nombre de points expérimentaux n'est pas infini, et les niveaux d'énergie introduits par les dopants majoritaires ne sont pas connus avec précision (notamment à fort dopage). L'ensemble de ces incertitudes fragilise donc fortement l'application de cette méthode dès lors que le nombre de variables à déterminer ($\{N_{A1}, \dots, N_{Ai}; N_{D1}, \dots, N_{Dj}\}$) est important. Dans la littérature, cette méthode a fait ses preuves en se limitant au cas du Si dopé avec *deux* dopants, un majoritaire et un minoritaire [129][134][5][80]. Pour la suite nous nous focaliserons donc au cas du Si compensé qui possède un dopant majoritaire et un dopant minoritaire.

Cependant, dans la mesure où le SoG-Si est susceptible de contenir plus de deux dopants, une étude de sensibilité à l'ajout d'un second dopant majoritaire en faible quantité sera menée dans le Chapitre III.1. Cela aura pour objectif d'évaluer l'effet d'une tierce impureté sur la précision de cette technique électrique lorsqu'appliquée au cas du Si compensé sous l'hypothèse de travail qu'il ne contient que deux dopants (un majoritaire et un minoritaire).

De manière générale, la gamme de T sur laquelle peut être appliquée cette méthode est celle qui correspond au domaine de validité des équations I-20 et I-21, à savoir celle décrivant le régime d'ionisation des dopants (régime de saturation + régime de gel des porteurs : zone B et C de la Figure I-19). A noter que plus le nombre de points expérimentaux acquis dans cette plage de T sera important, plus la méthode d'ajustement est susceptible d'être précise.

- **Application aux forts dopages ($N > 10^{17} \text{cm}^{-3}$) :**

Nous avons pu constater (cf. Partie III.3.1.3 du Chapitre I) qu'à fort dopage N_D , les états énergétiques permis passent d'un état discret E_D à une distribution de niveaux d'énergie sous forme de gaussienne se déplaçant vers la bande de conduction ou de valence avec l'augmentation de la teneur en dopants majoritaires. L'application de la méthode décrite ci-dessus devient alors plus délicate car la valeur du niveau d'énergie introduit par le dopant majoritaire devient une inconnue additionnelle dans le processus d'ajustement. Afin de pallier le manque d'information sur la valeur d'énergie introduite par le dopant majoritaire dans un échantillon fortement dopé, une méthode est utilisée afin de déterminer cette

dernière par un traitement particulier des données expérimentales de $s(T)$ [73]. En effet, l'expression de $n(T)$ ou $p(T)$ peut être simplifiée à basse température (indépendamment du dopage de l'échantillon) (équation I-23), et ainsi permettre l'accès à E_d (ou E_a , pour le cas du Si de type p) qui n'est autre (dans la gamme de T correspondant au régime de gel du dopant concerné) que la pente de la courbe $\ln(s \times T^{3/2}) = f(1000/T)$ (Exemple Figure II-11).

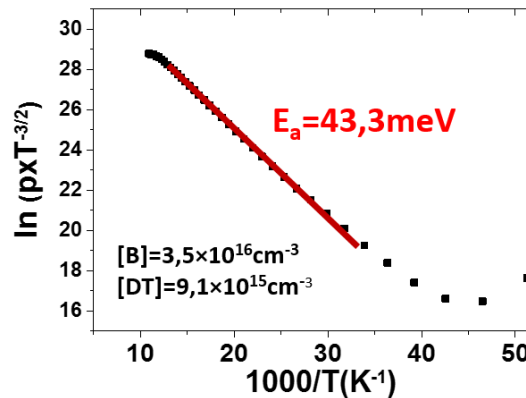


Figure II-11: Exemple, sur un échantillon issu de ce travail, d'extraction de E_a par mesure de $p(T)$ à basse température pour du Si compensé, dopé avec du bore et compensé par des donneurs thermiques (qui sont des agglomérats d'oxygène à caractère double donneur - cf. partie III.1.1 de ce chapitre).

Bien qu'attrayante, plusieurs sources d'erreurs peuvent venir perturber cette méthode de détermination de E_d . Tout d'abord, plus la densité de dopants est forte, plus l'apparition progressive de la conduction par hopping lors du refroidissement de l'échantillon est favorisée. Ce phénomène impacte directement la mesure de s par effet Hall, avec pour conséquence l'apparition progressive d'une inflexion sur la courbe $s(T)$ à basse température (Figure II-11). Cette inflexion, qui est un artefact ne représentant pas la variation réelle de densité de porteurs libres avec la température - peut perturber la mesure d' E_d (ou E_a), comme la gamme de T dans laquelle s'effectue cette dernière se restreint avec l'augmentation du dopage majoritaire (voire, dans certains cas de très fort dopage, s'effacer). D'autre part, la pente est extraite à partir de données expérimentales de $s(T)$ corrigées par le facteur de Hall. Dans ces mêmes gammes de T, les expressions définissant r_H sont incertaines (Partie I.1.2 de ce chapitre). Cela peut donc induire une variation de pente et modifier la valeur du niveau d'énergie du dopant extrait.

Dans la gamme de forts dopages, la variation avec la densité de dopants du niveau d'énergie introduit par le dopant est importante (Figure I-12) : une moindre erreur sur la détermination de la pente (et donc du niveau d'énergie) peut entraîner une erreur conséquente sur la détermination de N_A et N_D . A titre d'exemple, une erreur de 10% sur la valeur de E_D entraîne une variation d'un ordre de grandeur de la valeur de concentration en dopants majoritaires correspondante pour une densité en dopants majoritaires de 10^{17} cm^{-3} , et en considérant le modèle d'Altermatt pour la variation de E avec le niveau de dopage.

- **Application à faibles dopages ($N < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) :**

A faible dopage, lorsque la valeur de E_A (ou E_D) peut être considérée comme discrète et constante, cette procédure a également déjà été utilisée par le passé [79][80] et a donné des résultats satisfaisants dans le Si de type p compensé. La Figure II-12-a présente notamment l'ajustement des données théoriques, pour lesquelles le facteur de dégénérescence g est égal à 4, sur les valeurs expérimentales de variation de densité de porteurs libres avec T dans le cas du Si de type p. Cependant, des essais préliminaires au

laboratoire, de transposition de cette technique au silicium de type n (avec $g=2$) ne se sont pas avérés concluants : la qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et théoriques de variation de la densité de porteurs avec la température est en effet insuffisante pour extraire des concentrations de dopants fiables (Figure II-12, b).

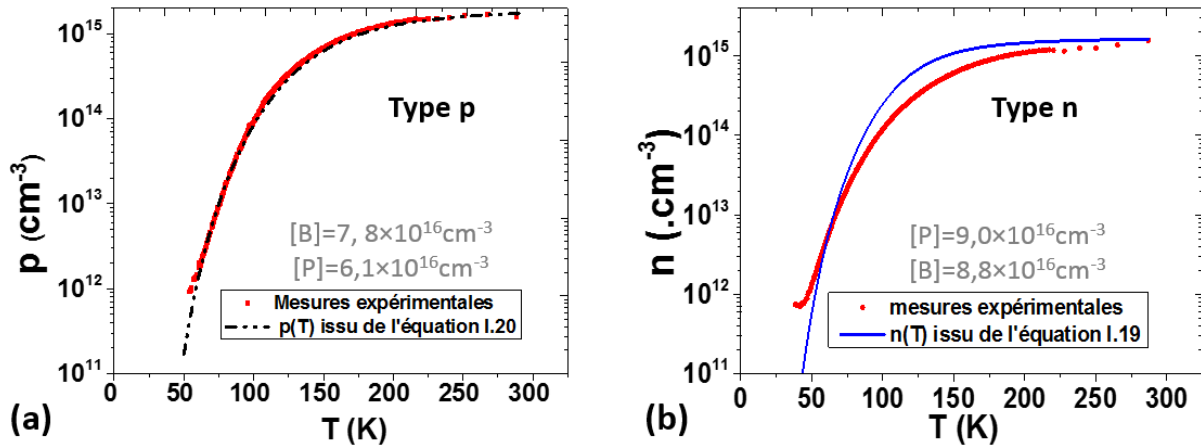


Figure II-12 : Données expérimentales de (a) $p(T)$ dans du Si compensé de type p dopé au B et au P, corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz, avec $[B]=7,8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, et $[P]=6,1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, et comparées à l'équation I.20, et (b) $n(T)$ dans du Si compensé de type n dopé au P et au B, corrigées par le facteur de Hall de Ohta, avec $[B]=8,8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, et $[P]=9,0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, comparées à l'équation I.19. Les valeurs de E_A et E_D utilisées dans les équations sont les valeurs à faible dopage [81] $E_B=44,39 \text{meV}$, $E_P=45,5 \text{meV}$.

Cette différence de comportement entre le Si de type p et le Si de type n, n'est à ce jour pas encore comprise. Nous proposerons dans le chapitre III des solutions d'amélioration pour répondre à cette problématique et permettre la transposition fiable de cette technique historique au silicium de type n.

II.2 Détection des faibles degrés de compensation par changement de régime au cours du gel des porteurs de charge à basse température.

Nous avons vu (Partie III.3.1.2.2. du Chapitre I) que différents régimes peuvent être constatés pour la variation de $n(T)$ à basse température : le régime gouverné par les donneurs (Equation I-22) et le régime gouverné par la compensation (Equation I-23). La température de rupture de pente provoquée par le passage du premier régime au second est fonction du degré de compensation, et n'est visible que pour les faibles degrés de compensation ($K < 0,1$).

La Figure II-13 présente les résultats d'une étude de sensibilité théorique pour la détection de cette rupture de pente. Les températures de transition (T_i) entre les régimes gouvernés par les donneurs et par la compensation sont relevées pour K compris entre 0 et 0,1 pour plusieurs teneurs en dopants majoritaires (un exemple avec $N_A=10^{16} \text{cm}^{-3}$ est présenté (Figure II-13,a), puis tracées en fonction du degré de compensation pour plusieurs N_A (Figure II-13,b).

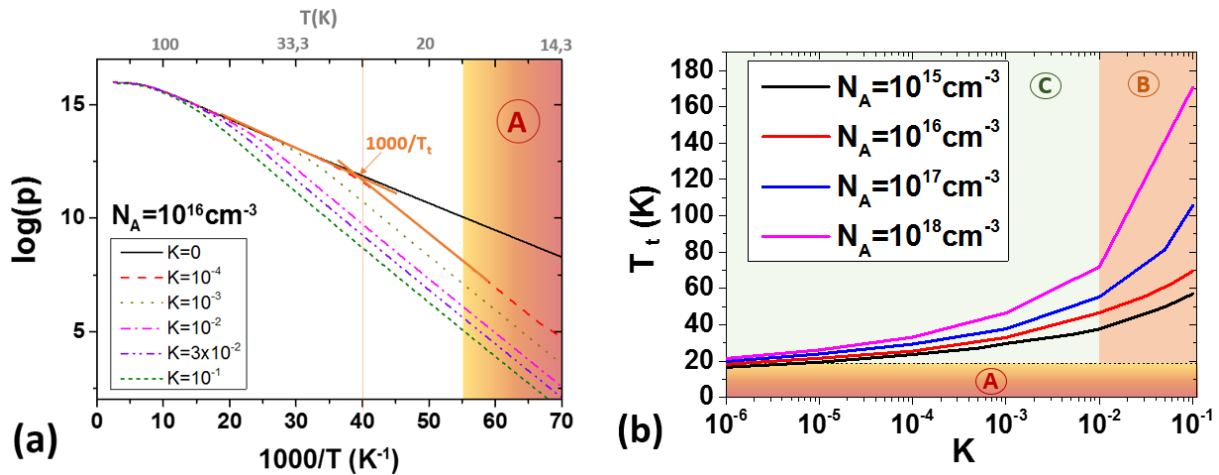


Figure II-13 : Variation théorique de $\log(p)=f(1000/T)$ en fonction du degré de compensation pour $N_A=10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (a), et température de transition entre les deux régimes de conduction (gouvernés par les donneurs ou la compensation) en fonction du degré de compensation de l'échantillon et pour plusieurs teneurs en dopants majoritaires (b). Les zones A représentent les zones non accessibles d'un point de vue expérimental avec les équipements de ce travail, et la zone B représente la zone où l'incertitude de mesure est la plus élevée. Par voie de conséquence, la zone C décrit les limites d'application de cette méthode pour les équipements de cette étude.

Une limite apparaît pour cette technique : pour un même degré de compensation, T_t se décale vers les faibles températures pour les teneurs en majoritaires les plus faibles, ce qui va donc limiter la gamme de K mesurable pour ces gammes de dopages, au regard de la limitation en T de l'équipement prototype à disposition ($\approx 17\text{K}$). En résumé, au vu de la gamme de T accessible et des teneurs en dopants généralement utilisées pour les matériaux compensés du PV (respectivement [17K-300K], [10^{15} cm^{-3} - 10^{18} cm^{-3}]), il est théoriquement possible de mesurer des degrés de compensation compris entre $K=0,1$ et $K=10^{-5}$ voire $K=10^{-6}$ à l'aide de cette méthode.

Cette méthode peut notamment être utilisée pour détecter les faibles contaminations (dopants, métalliques), que ce soient celles induites par les équipements utilisés lors des procédés d'élaboration des cellules PV (en introduisant dans un four des matériaux très purs non compensés), ou celles induites par le creuset utilisé pour la cristallisation d'une charge d'EG-Si dopé avec une impureté. Cette méthode pourra également être appliquée à la détection de très faibles degrés de compensation dans le Re-Si ou l'UMG-Si faiblement compensé.

On notera cependant que cette méthode ne permet pas de déterminer indépendamment la densité en dopants majoritaires et celle en dopants minoritaires (plusieurs couples $\{N_A, N_D\}$ pouvant donner la même valeur de T de transition entre les deux régimes de conduction de bande) : une technique complémentaire doit alors être utilisée pour déterminer au moins l'une des deux densités.

II.3 Spectroscopie d'Effet Hall : principe de la technique

Les deux méthodes présentées ci-dessus (parties II.1 et II.2) font l'hypothèse que la nature des dopants est connue (généralement B et P). Une méthode présentée dans la littérature, et développée par Hoffman [135] peut théoriquement permettre d'identifier les dopants majoritaires présents (par le niveau

d'énergie qu'ils introduisent dans la bande interdite (B.I.) et d'accéder simultanément à la densité des dopants : il s'agit de la spectroscopie d'effet Hall [135][136].

Cette méthode est également basée sur la mesure de la densité de porteurs libres en fonction de T, mais s'appuie sur un traitement différent des données expérimentales de $s(T)$.

Hoffmann montre, à partir de la statistique de Fermi-Dirac, que la variation de la densité de porteurs libres en fonction du déplacement de E_F autour du niveau E_D d'un dopant donné dans la BI (Equations II-15 et II-16)[135] peut s'écrire :

II-15

$$-kT \frac{\Delta n_0}{\Delta E_F} \approx -kT \frac{dn_0}{dE_F} = N_D \frac{\partial f(E_D - E_F)}{\partial \frac{E_F}{kT}} \left(1 + \frac{E_D - E_F}{kT} \frac{dkT}{dE_F}\right)$$

avec :

II-16

$$\frac{\partial f(E_D - E_F)}{\partial \frac{E_F}{kT}} = \frac{g_D \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)}{\left(1 + g_D \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)\right)^2} = \frac{1}{4} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\ln g_D}{2} + \frac{E_D - E_F}{2kT}\right)}$$

A partir de ces équations, il est possible d'établir que l'énergie correspondant au maximum de variation de $\Delta n_0/\Delta E_F$ est directement fonction de E_D (Equation II-17), et que l'ordonnée associée est directement fonction de N_D (Equation II-18). Ainsi, tracer la variation de densité de porteurs libres en fonction du déplacement du niveau de Fermi dans la BI, peut théoriquement permettre d'accéder au niveau d'énergie intermédiaire introduit par le dopant dans la BI (Figure II-14).

II-17

$$E_{pic} = E_{D_i} + kT \ln(g_i)$$

II-18

$$H_i = \frac{N_{D_i}}{4}$$

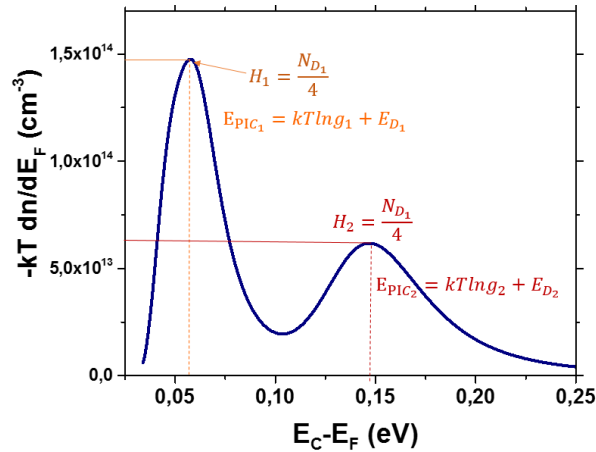


Figure II-14 : Exemple de variation de densité de porteurs libres en fonction de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite, pour du Si dopé avec du phosphore ($E_{D1}=45,5\text{meV}$) et avec un autre dopant de type donneur qui introduit un niveau d'énergie $E_{D2}=139\text{meV}$. E_{pic-i} et H_i correspondent respectivement à l'énergie où la variation de n_0 est maximale, et à l'ordonnée correspondante.

Pour illustrer physiquement le principe de cette technique, plaçons nous dans le cas du Si comportant un dopant de type n.

Une augmentation ΔT de la T provoque un déplacement du niveau de Fermi (de la bande de conduction vers le milieu de la BI) de ΔE_F . La position de E_F est le paramètre qui traduit l'état de charge des dopants : si le niveau d'énergie d'un dopant (E_D) est contenu dans l'intervalle ΔE_F balayé lors de la variation ΔT de température, alors il va libérer ses électrons vers la BC, et la densité de porteurs au sein de la BC augmente alors de Δn_0 (Figure II-15). Plus E_F se rapproche d'un niveau en énergie E_D lors de la hausse de T, plus la probabilité que celui-ci soit occupé par un porteur de charge est élevée, et donc plus l'augmentation de la densité de porteurs libres sera importante. En d'autres termes, la sensibilité de la fonction de Fermi-Dirac est maximale dès lors que $E_F=E_D$ (la variation de densité de porteurs libres sera donc maximale dès que E_F est confondu avec le niveau E_D). En effet, lorsque la T est davantage augmentée, E_F s'éloigne du niveau d'énergie E_D : la densité additionnelle de porteurs de charges libérés par l'augmentation ΔT (Δn_{03}) sera donc inférieure à celle libérée lorsqu' E_F est superposé au niveau E_D (Δn_{02}) (Figure II-15). On notera que, pour que cette méthode d'identification du niveau d'énergie soit applicable, il est nécessaire que la densité de porteurs intrinsèques introduits dans le matériau par l'augmentation ΔT soit négligeable devant celle introduite par l'ionisation des dopants (i.e. $T < 500\text{K}$ pour $N_A=10^{15}\text{cm}^{-3}$).

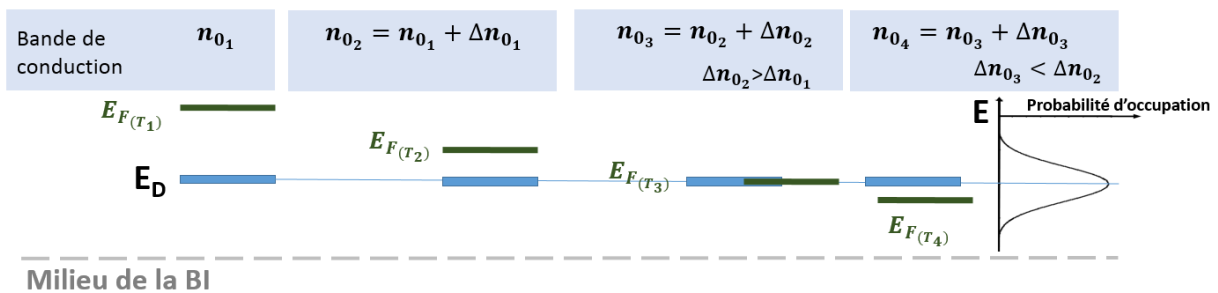


Figure II-15: Effet de la variation de la position du niveau de Fermi avec la température sur la densité de porteurs libres n_0 . $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$.

En avance de l'étude qui sera présentée dans le Chapitre IV, on peut d'ores et déjà souligner une limitation importante de cette méthode. En effet, la variation du niveau de Fermi induite par la variation de T balaye uniquement la moitié de la bande interdite (du côté du dopant majoritaire). Ainsi, il n'est pas possible avec cette méthode de détecter les concentrations et les niveaux d'énergie introduits par des dopants minoritaires.

En résumé, cette méthode présente l'avantage de pouvoir d'une part accéder à la *concentration* en dopants majoritaires présents dans le Si (par la hauteur du pic), et d'autre part à l'*identification* de ces dopants (par leur niveau d'énergie) (Figure II-14). Dans la mesure où cette méthode a le potentiel d'être rapide et facile à mettre en œuvre à partir d'une mesure d'effet Hall, une évaluation de la pertinence de cette méthode pour l'application au Si PV sera présentée dans le chapitre IV.

Pour conclure, trois méthodes ont été identifiées pour accéder à des informations relatives aux dopants dans le Si compensé (densité, niveau en énergie ou degré de compensation), à partir de la mesure de la variation de densité de porteurs libres en température. On notera qu'aucune méthode identifiée ne fait appel à des mesures de résistivité en température. Le Tableau II-1 résume les avantages et les limites de chacune de ces trois méthodes.

Tableau II-1 : Récapitulatif des avantages et des limites des méthodes de mesures existantes basées sur l'effet Hall pour la détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé.

	Avantages	Limites
Ajustement des valeurs théoriques de $n(T)$ aux données expérimentales mesurées par effet Hall (partie II.1)	<ul style="list-style-type: none"> Détection multi-dopants possible (en théorie) 	<ul style="list-style-type: none"> En pratique ne s'applique qu'à la détection de 2 dopants (un minoritaire et un majoritaire) Incompréhensions dans le cas du Si de type n <ul style="list-style-type: none"> Ne permet pas d'identifier les dopants
Détection des faibles K par changement de régime au cours du gel des porteurs de charge à basse température (partie II.2)	<ul style="list-style-type: none"> Détection de très faibles K Application possible à la détection d'éléments à l'état de traces (contaminations) 	<ul style="list-style-type: none"> Limité à $K < 0,1$ Ne permet pas d'identifier les dopants
Spectroscopie d'effet Hall (partie II.3)	<ul style="list-style-type: none"> Permet d'identifier le dopant (par son niveau en énergie) Détection multi-dopants possible 	<ul style="list-style-type: none"> Détection des impuretés d'un seul type (p ou n) Méthode « théorique », encore non étudiée au laboratoire

La partie suivante introduit l'ensemble des matériaux utilisés dans ces travaux de thèse, afin d'optimiser ces méthodes de caractérisation ou d'en construire de nouvelles.

III Matériaux caractérisés

Cette dernière partie présente dans un premier temps, l'ensemble des matériaux d'étude utilisés pour ces travaux, dans lesquels l'ensemble des concentrations en dopants sont maîtrisées (Partie III.1). Dans un second temps, elle présente les matériaux applicatifs, pour lesquels les méthodes de caractérisation développées durant cette thèse seront appliquées (Partie III.2). Nous verrons notamment comment l'ensemble de ces matériaux ont été sélectionnés afin de répondre aux problématiques scientifiques évoquées précédemment.

III.1 Matériaux d'étude

Dans un premier temps, ce travail utilise des matériaux d'étude, qui ne présentent pas de joints de grains et dont la concentration en dislocations est négligeable. Il s'agit de lingots Cz dans lesquels sont volontairement introduits :

- du B, volontairement compensé par activation contrôlée de complexes d'oxygène à caractère double donneur, i.e. les donneurs thermiques (DT) (Partie III.1.1),
- ou du B et du P (Partie III.1.2),
- ou uniquement de l'Al (Partie III.1.3).

III.1.1 *Silicium Czochralski dopé au bore volontairement compensé par activation contrôlée des donneurs thermiques*

Afin d'isoler l'effet du dopage majoritaire de celui de la compensation du dopage sur les propriétés électriques mentionnées dans le Chapitre I, il est avantageux de disposer de Si dont la teneur en dopants majoritaires est constante, et la teneur en dopants minoritaires variable. Cependant, au vu des phénomènes de ségrégation qui ont lieu lors de la cristallisation du lingot (Partie II.2.2 du chapitre I), il est expérimentalement complexe d'obtenir de telles conditions. Pour contourner cette difficulté et contrôler le degré de compensation dans un Si avec une concentration en dopants majoritaires fixe, ce travail a fait usage d'une technique d'ingénierie de dopage basée sur la génération de DT. Les DT sont des complexes composés d'atomes d'oxygène en position interstitielle (O_i), qui ont un caractère double donneur. De plus, afin de s'affranchir d'un effet additionnel non quantifiable des défauts étendus sur les propriétés électrique du matériau, cette étude sera réalisée sur du Si Cz, dont les propriétés cristallographiques sont très homogènes et qui ne présente que des concentrations négligeables en dislocations et en joints de grains.

III.1.1.1 Contexte, et éléments de base de la méthode

L'oxygène est majoritairement introduit dans le Si Cz (teneurs comprises entre 6 et 25 ppm atomique) via la dissolution du creuset de silice dans le bain lors de l'étape de cristallisation Czochralski.

Les DT sont de petits agglomérats d'oxygène typiquement d'une dizaine d'atomes [137] qui peuvent être générés dans du silicium contenant de l'oxygène interstitiel (O_i) en concentrations importantes (cas du Si Cz) à des températures entre 350°C et 600°C. Ceux-ci peuvent être annihilés à des températures supérieures à 600°C [138]. Dans les gammes de résistivité utilisées dans l'industrie PV, les DT possèdent un caractère double donneur (i.e. l'ionisation d'un DT permet le passage de 2 électrons dans la bande de conduction)[5]. Générer des DT dans le matériau revient donc à ajouter des dopants de type n à celui-ci, et donc à modifier la résistivité du Si (l'abaisser dans le cas type n, ou l'augmenter dans le cas type p par compensation du dopage). Dans le Si de type p et en présence de DT, la résistivité s'exprime donc selon l'équation II-19.

II-19

$$\rho_2 = \frac{1}{(N_A - 2([DT]_{ini} + [DT]_{450})) \times q \times \mu_h}$$

où $[DT]_{ini}$ est la densité de DT formés lors du refroidissement du lingot, $[DT]_{450}$ la densité de DT formés lors du recuit à 450°C et μ_h correspond à la mobilité des porteurs de charge majoritaires, qui est fonction de la teneur totale en dopants, et dont l'expression dépendra du degré d'ionisation des impuretés dopantes. Par exemple, les espèces qui sont ionisées 2 fois diffusent 4 fois plus les porteurs de charges, que celles qui n'en libèrent qu'une [92]. C'est donc le cas pour les DT.

La connaissance de la cinétique de formation des DT à une température donnée permet donc de générer de manière contrôlée des dopants donneurs, et ainsi de maîtriser le degré de compensation du Si. Wada [139] et Wijaranakula [140] ont notamment proposé des modèles semi-empiriques pour décrire la cinétique de formation des DT à 450°C. Cette température correspond à un compromis entre cinétique et amplitude de formation. L'équation II-20 présente l'expression proposée par Wijaranakula. Le laboratoire a développé une expertise générale sur les DT [141] : il a notamment proposé un modèle interne amélioré pour la cinétique de formation des DT. En pratique, c'est ce modèle qui sera utilisé. Il ne peut être présenté en détail dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité, mais l'écart attendu entre ce modèle et celui proposé par Wijaranakula est faible (<20%). Dans la gamme de $[O_i]$ associée au Cz-Si, la génération de DT dépend fortement de la teneur en O_i (Equation II-20) [142].

II-20

$$[DT]_{450}(t, [O_i]) = 4,51 \times 10^{-52} \times ([O_i](1 + \frac{2}{3}D_0 \times t \times [O_i]^{2/3})^{-3/2})^{3,45} \times t^{1,02}$$

où $[DT]_{450}$ est la concentration en DT formés lors du recuit à 450°C et t le temps passé à 450°C, et D_0 le coefficient de diffusion de l'oxygène interstitiel dans le Si ($D_0=0,13 \times \exp(-2,53/(kT(\text{eV})))\text{m}^2/\text{s}$).

Comme les DT sont doubles donneurs, le degré de compensation dans le Si de type p dopé au Bore (Equation II-21) s'écrit, dans le formalisme adopté pour ce travail:

II-21

$$K = \frac{2 \times [DT]}{[B]}$$

La teneur en dopants majoritaires optimale pour avoir accès à une large gamme de K par génération de DT est imposée par la densité de saturation des DT. En effet, il a été montré que la concentration en DT sature autour de $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ voire 10^{16}cm^{-3} , quel que soit le temps de recuit à 450°C [140]. Ainsi, afin de pouvoir balayer des degrés de compensation compris entre 0 et 1, il sera donc a priori nécessaire de travailler sur du Si dont la concentration maximale en B est de l'ordre de $1-2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. L'étude sera cependant élargie à des matériaux dont la teneur en B est plus élevée, bien que la compensation totale (K=1) de ceux-ci ne soit pas accessible.

III.1.1.2 Ajustement du degré de compensation par activation des donneurs thermiques : détermination de la teneur en oxygène, et des temps de recuit requis à 450°C

Bien que fréquemment mesurée par FTIR (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy) [143], la concentration en O_i ($[O_i]$) a été déterminée à l'aide de la méthode appelée Oxymap [141][142] sur des échantillons sacrificiels voisins des plaques à ajuster en degré de compensation. La méthode Oxymap repose sur une série de deux recuits de l'échantillon avec une mesure de résistivité avant et après chaque recuit (appelées de manière chronologique ρ_1 , ρ_2 et ρ_3). Le premier recuit est effectué à 450°C afin de générer une modification mesurable de ρ liée à la génération de DT, et le second à 700°C afin d'annihiler l'ensemble des DT. Les expressions de ρ_1 , ρ_2 et ρ_3 sont alors fonctions de [B], de la teneur de DT formée lors du refroidissement du lingot ($[DT]_{ini}$) et de celle formée lors du recuit à 450°C ($[DT]_{450}$). La résolution du système de 3 équations à 3 inconnues permet alors d'accéder aux valeurs de [B], $[DT]_{ini}$ et $[DT]_{450}$. Le détail de cette méthode est présenté dans [141]. $[O_i]$ est ensuite déterminé à partir de $[DT]_{450}$ en utilisant le modèle empirique développé en interne pour la cinétique de formation des DT.

• Protocole de compensation contrôlée des échantillons, et récapitulatif des recuits effectués:

Cinq lots de plusieurs plaquettes « jumelles » issues de lingots Cz de 4 pouces ont été constitués. Avant toute procédure de compensation du dopage, chaque plaque brute de découpe subit une gravure chimique sur $15 \mu\text{m}$ d'épaisseur (par côté) afin d'éliminer la zone écrouie riche en impuretés créée lors de l'étape de découpe. Pour chaque lot, la première étape consiste à vérifier [B] et déterminer $[O_i]$, et $[DT]_{ini}$. Cela a été effectué par mesures de résistivité sur *une* plaquette par lot en suivant la méthode Oxymap présentée ci-dessus. L'hypothèse est effectuée que les plaques restantes de chaque lot possèdent les mêmes propriétés électriques. Les plaques utilisées pour extraire B, O_i , et $[DT]_{ini}$ ont donc subi un recuit à 700°C afin de détruire les DT initialement présents : elles ne seront donc plus utilisées par la suite.

Les teneurs en B mesurées sont comprises entre $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ selon le lot (cf. Tableau II-2). Pour les concentrations en bore proches de 10^{16}cm^{-3} (lots 0.7-n et 0.9-n), une compensation totale par les DT est atteignable. Pour les autres lots, la gamme de K théoriquement accessible diminuera avec l'augmentation de la teneur en B (pour $[B]=2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $K_{max}=0,2$).

La deuxième étape consiste à générer de manière contrôlée des DT dans les plaquettes restantes de chaque lot. Ces dernières ont pour cela subi des recuits de génération de DT dans un four propre à 450°C dont la propreté est régulièrement contrôlée (afin de réduire au minimum les risques de contamination).

Pour chaque lot, la connaissance de la $[O_i]$ via Oxymap, combinée à celle de la cinétique de formation des DT, permet d'estimer les temps de recuit nécessaires pour accéder à un degré de compensation souhaité. Pour chaque plaque, une fois que le temps théorique de recuit pour obtenir un degré de compensation donné est atteint, ce dernier est vérifié expérimentalement par une mesure de résistivité (Equation II-19). En cas de décalage entre la résistivité attendue et la résistivité mesurée (observé pour les temps de recuit supérieurs à 200 heures environ), le temps de recuit est alors possiblement allongé. L'ensemble de ce protocole a nécessité des recuits entre quelques heures et 60 jours. Une fois le K ciblé atteint, l'échantillon est alors sorti définitivement du four pour les mesures de propriétés électriques en température : notamment par Effet Hall et par la technique de Van der Pauw. On notera donc que la plaquette utilisée pour atteindre un degré de compensation K1 ne peut être réutilisée pour atteindre K2 ($>K1$). En effet, la formation des contacts électriques d'InGa (Partie I.3 de ce chapitre) contamine l'échantillon qui ne peut alors plus être réintroduit dans le four propre de génération de DT. On notera également, qu'au sein d'un même lot, les plaques présentent des cinétiques de formation des DT similaires. Cela vient appuyer l'hypothèse effectuée initialement, selon laquelle les plaques de chaque lot possèdent des propriétés électriques voisines.

Le Tableau II-2 et la Figure II-16 récapitulent l'ensemble des recuits effectués (et donc l'ensemble des degrés de compensation disponibles pour chaque teneur en bore). Les lots sont nommés selon leur résistivité avant compensation (exemple : lot 0,2-n, signifie que la résistivité des plaques de ce lot est autour de 0,2 $\Omega.cm$), et le « n » identifie chacune des plaques d'un même lot. Pour chaque série, l'échantillon 0,x-2 de degré de compensation le plus proche de 0 a subi un recuit de destruction des DT (ou recuit TDA pour Thermal Donors Annihilation) afin de s'assurer de l'annihilation de $[DT]_{ini}$. Pour les échantillons restants (0,x-1 et 0,x-3 à 0,x-9) la valeur de $[DT]_{ini}$ mesurée par la méthode d'Oxymap (sur une plaque sacrificielle du même lot) est systématiquement négligeable devant $[DT]_{450}$. La variation de degré de compensation engendrée par $[DT]_{ini}$ est négligeable devant celle engendrée par l'incertitude sur la définition de [B] : par exemple pour l'échantillon 0,4-1, le degré de compensation en prenant en compte $[DT]_{ini}$ est de $K=0,2606$ alors que celui sans prendre en compte $[DT]_{ini}$ est de $K=0,2600$. $[DT]_{ini}$ n'est donc pas pris en compte pour le calcul de K dans le tableau ci-dessous.

Chapitre II : Caractérisation électrique des dopants (concentration, nature) sur la base d'un dispositif à effet Hall et matériaux étudiés

Tableau II-2 : Récapitulatif des échantillons disponibles à la fin des étapes de compensation contrôlée des échantillons dopés au Bore.

lot	[B] (cm ⁻³)	[O _i] (cm ⁻³)	K	[DT] ₄₅₀ (cm ⁻³)	N° plaque
0,2-n	8,68×10 ¹⁶	7,66×10 ¹⁷	10 ⁻⁴	4,34×10 ¹²	0,2-2
			0,018	7,81×10 ¹⁴	0,2-4
			0,039	1,69×10 ¹⁵	0,2-1
			0,24	1,04×10 ¹⁶	0,2-6
			0,32	1,39×10 ¹⁶	0,2-10
0,3-n	7,36×10 ¹⁶	9,50 ×10 ¹⁷	1,63×10 ⁻⁴	6,00×10 ¹²	0,3-2
			0,34	1,25×10 ¹⁶	0,3-1
0,4-n	3,50×10 ¹⁶	7,10×10 ¹⁷	5,7×10 ⁻⁴	9,98×10 ¹²	0,4-2
			0,26	4,55×10 ¹⁵	0,4-1
			0,44	7,70×10 ¹⁵	0,4-7
			0,52	9,10×10 ¹⁵	0,4-8
0,6-n	2,55×10 ¹⁶	8,75×10 ¹⁷	<10 ⁻⁴	<1,28×10 ¹²	0,6-2
			0,21	2,68×10 ¹⁵	0,6-3
			0,34	4,34×10 ¹⁵	0,6-6
			0,45	5,74×10 ¹⁵	0,6-7
			0,58	7,40×10 ¹⁵	0,6-4
			0,69	8,80×10 ¹⁵	0,6-1
0,7-n	2,10×10 ¹⁶	6,44×10 ¹⁷	<10 ⁻⁴	<1,05×10 ¹²	0,7-2
			0,11	1,16×10 ¹⁵	0,7-7
			0,19	2,00×10 ¹⁵	0,7-4
			0,29	3,05×10 ¹⁵	0,7-1
			0,49	5,15×10 ¹⁵	0,7-8
			0,64	6,72×10 ¹⁵	0,7-9
0,9-n	1,42×10 ¹⁶	7,98×10 ¹⁷	<10 ⁻⁴	<1,21×10 ¹²	0,9-2
			0,25	1,78×10 ¹⁵	0,9-8
			0,36	2,56×10 ¹⁵	0,9-6
			0,47	3,34×10 ¹⁵	0,9-7
			0,60	4,26×10 ¹⁵	0,9-4
			0,72	5,11×10 ¹⁵	0,9-1

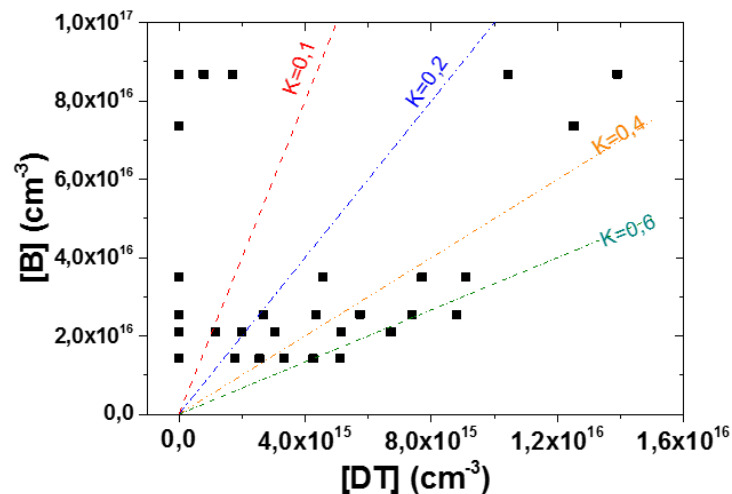


Figure II-16 : Récapitulatif des échantillons dopés au bore et compensés par des DT utilisés dans cette étude.

- **Limites de la compensation par DT, et choix des échantillons de mesure :**

Ce protocole de compensation du Si par génération contrôlée de DT permet donc d'accéder à une large gamme de matériaux ($10^{16}\text{cm}^{-3} < [B] < 10^{17}\text{cm}^{-3}$ et $0 < K < 0,72$). Cependant, ce type de dopant minoritaire n'est pas représentatif des dopants utilisés de manière standard pour le domaine du photovoltaïque : les dopants restants majoritairement après les étapes de purification étant en effet le bore et le phosphore (cf. Chapitre I). Pour la suite, il conviendra donc de garder en tête les différences de propriétés entre le phosphore et les donneurs thermiques (impact sur la diffusion des porteurs de charge, répartition des dopants). En ce qui concerne la répartition spatiale des dopants, il existe des inhomogénéités de concentration au sein de la plaquette de Si. Ainsi, les mesures des propriétés électriques seront systématiquement effectuées sur un échantillon prélevé sur la zone *centrale* de chaque plaquette, là où les propriétés électriques sont les plus homogènes spatialement [132][144].

III.1.2 Lingot co-dopé au bore et au phosphore (Cz-1)

L'étude de ce lingot a pour objectif d'étendre la gamme en dopants majoritaires disponible pour l'étude des propriétés électriques dans le Si compensé. Il s'agit d'un lingot d'étude Cz (pas de défauts structuraux) de diamètre 4 pouces cristallisé à partir d'une charge de 10kg d'EG-Si (pas de contaminants) dans lequel a été ajoutée une quantité maîtrisée de B et P ($[B]_c = 3,5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ (2,65 ppm wt) et $[P]_c = 4,1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ (9,05 ppm wt)). La Figure II-17 résume les propriétés compositionnelles de ce lingot. Des mesures GDMS ont été effectuées sur certaines plaquettes : les teneurs en B et P extraites sont en excellent accord avec les lois théoriques de Scheil (équation I-3) tracées à partir de $[B]_c$, $[P]_c$, et des coefficients de ségrégation à l'équilibre ($k_B = 0,8$ et $k_P = 0,35$) (Figure II-17).

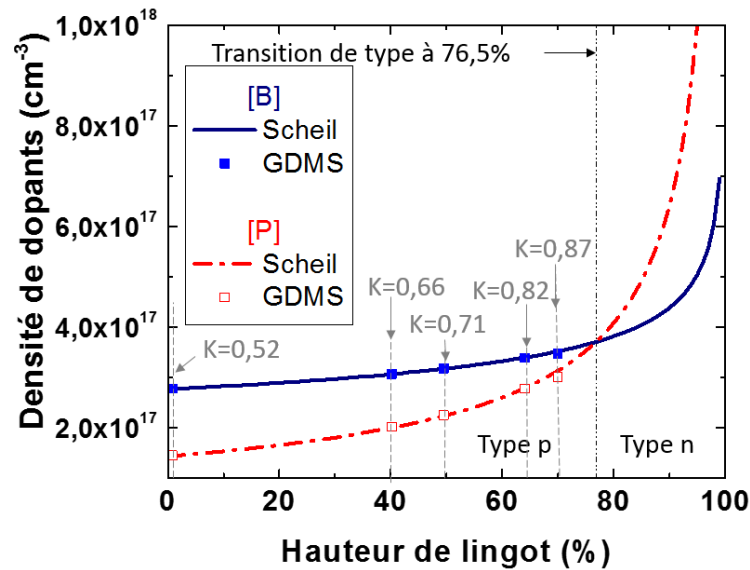


Figure II-17: Variation des teneurs en B et P dans le lingot monocristallin Cz1, issues de la loi de Scheil appliquée à $[B]_c$ et $[P]_c$, et issues des mesures de GDMS.

Ce lingot possède une transition de type de conductivité à 76,5% de sa hauteur, et possède des degrés de compensation compris entre 0,52 et 1 pour la partie type p, et entre 1 et 0,24 pour la partie type n.

III.1.3 Lingot Cz dopé à l'aluminium

L'aluminium est un élément métallique fréquemment présent dans l'UMG-Si et le Re-Si. Dans la mesure où il possède des propriétés dopantes, la présence d'Al dans un matériau affecte également les propriétés électriques de celui-ci. Des échantillons fortement dopés à l'aluminium ont donc été étudiés. Ils sont issus d'un lingot monocristallin de 2 pouces, cristallisé par la méthode Czochralski à partir d'une charge d'EG-Si dans laquelle est volontairement introduite une quantité maîtrisée d'Aluminium. Ces échantillons permettront également d'évaluer l'impact du type de dopant majoritaire sur les propriétés électriques du Si par comparaison avec les échantillons Cz non compensés (Partie III.1.1.2 de ce chapitre) qui présentent des dopages similaires. Le Tableau II-3 récapitule les compositions des échantillons disponibles.

Tableau II-3 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons dopés à l'aluminium

Nom échantillon	[Al] (cm^{-3})	Hauteur relative (%)
P2	$1,15 \times 10^{17}$	1
P76	$1,30 \times 10^{17}$	43
P155	$1,90 \times 10^{17}$	88

III.2 Matériaux applicatifs SoG-Si

Des échantillons issus de procédés de purification industriels ont été caractérisés durant cette thèse. Cela afin d'une part d'élargir la gamme de concentrations en dopants majoritaires disponible, et d'autre part, de vérifier la validité des méthodes de caractérisation électrique développées dans ce travail sur des matériaux qui présentent des défauts étendus (joints de grains, dislocations).

III.2.1 Lingots issus de ségrégation

Ces lingots sont issus de charges purifiées par voie métallurgique, qui ont subi une étape de purification par torche plasma, puis de déphosphoration sous vide, puis d'une (série A) ou deux (lingot B) solidifications dirigées. Ces lingots, dont les dopants principaux sont B et P, ont ensuite été cristallisés sous forme multi-cristalline : ils comportent ainsi des défauts étendus tels que joints de grain ou dislocations.

- **Série A :**

Dans le cadre de ce travail de thèse, des échantillons prélevés en bas de plusieurs lingots purifiés et cristallisés avec les méthodes de purification et de mise en forme telles que décrites précédemment, ont été utilisés (lingots cristallisés en 2010).

Le tableau ci-dessous récapitule les propriétés compositionnelles de ces échantillons.

Tableau II-4 : Récapitulatifs des échantillons disponibles, issus des lingots de la série A.

Nom lingot	[B] (cm ⁻³)	[P] (cm ⁻³)	K
A1	4,42×10 ¹⁷	1,87×10 ¹⁷	0,42
A2	2,41×10 ¹⁷	7,96×10 ¹⁶	0,33
A3	1,88×10 ¹⁷	1,26×10 ¹⁷	0,67
A4	2,95×10 ¹⁷	1,17×10 ¹⁷	0,40
A5	1,74×10 ¹⁷	1,22×10 ¹⁷	0,70

- **Lingot B :**

J'ai également eu accès à un lingot UMG qui a été cristallisé (en 2012 dans le cadre du projet Photosil/Isopem [41]) spécifiquement à des fins d'analyses des teneurs en dopants. La cible en densités de dopants après les étapes de purification est de l'ordre du ppm wt pour le B et le P (autour de 10¹⁷cm⁻³ pour B et P).

Ainsi, une tranche verticale de 1cm de largeur a d'abord été découpée à l'aide d'une scie à fil. Afin de réduire les incertitudes liées au positionnement des échantillons utilisés pour chaque technique de caractérisation, ceux-ci ont été découpés sur la partie centrale de la tranche (Figure II-18). Plusieurs échantillons ont été préparés le long du lingot pour différentes techniques d'analyses. La Figure II-18

présente le plan de découpe des échantillons, effectué sur la partie centrale de la tranche verticale en fonction des différentes techniques de caractérisation projetées.

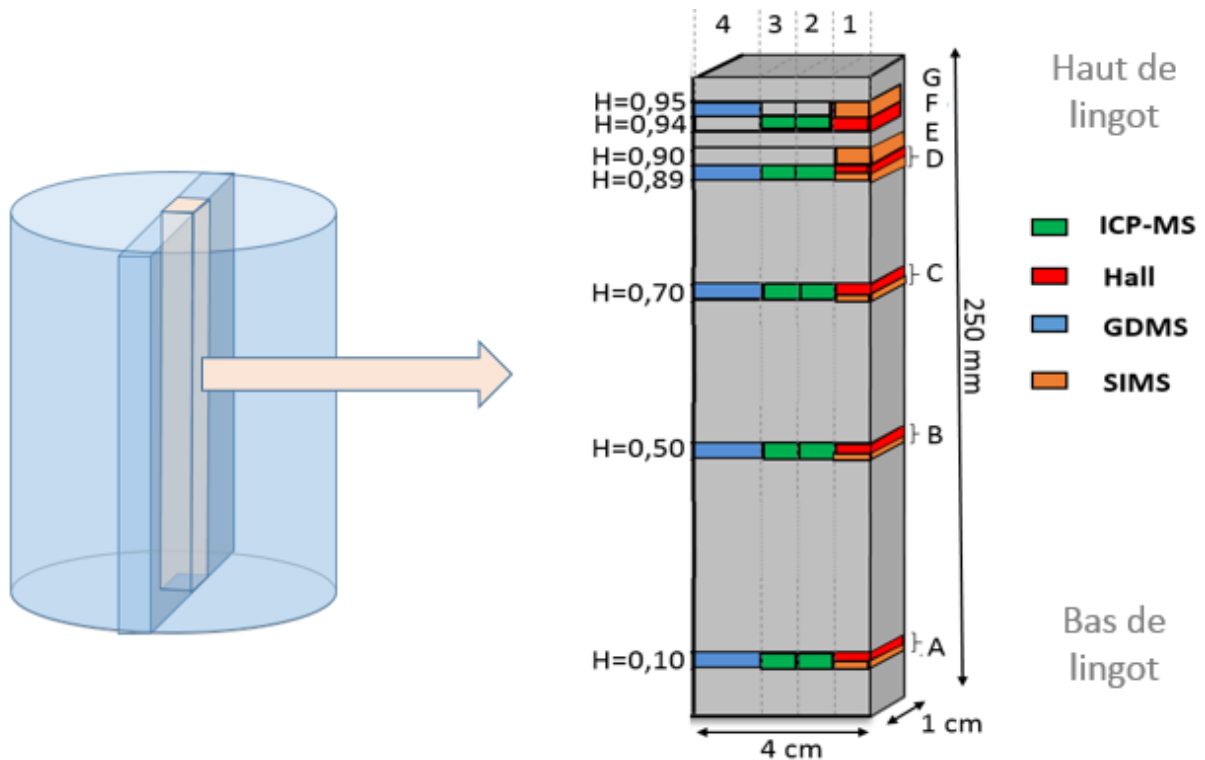


Figure II-18 : Schéma de la découpe du lingot B, et positionnement des échantillons à analyser avec les différentes techniques de caractérisation associées.

Les mesures de GDMS ont été réalisées avant ce travail de thèse : les résultats sont présentés sur les Figure II-19, et Figure II-20.

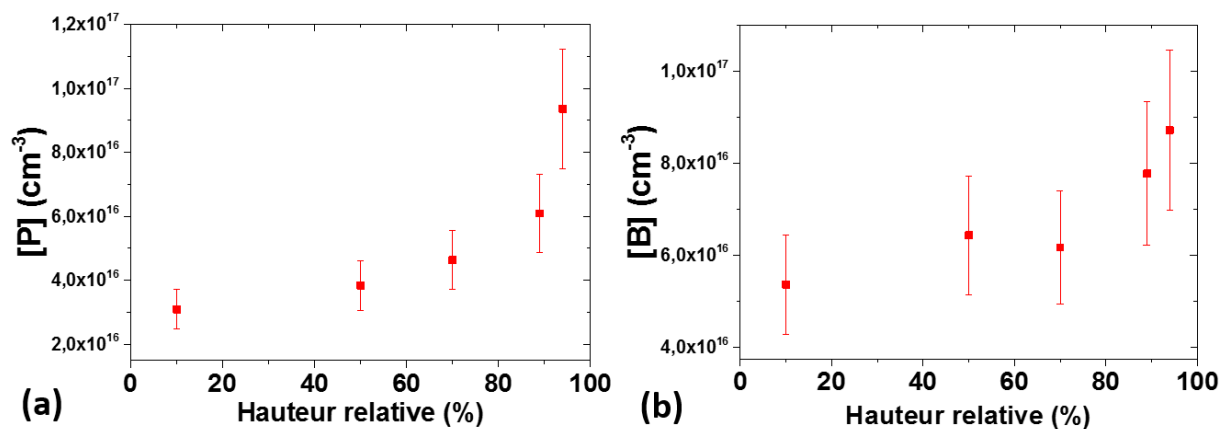


Figure II-19 : Teneurs en P et B mesurées par GDMS à plusieurs hauteurs relatives du lingot B

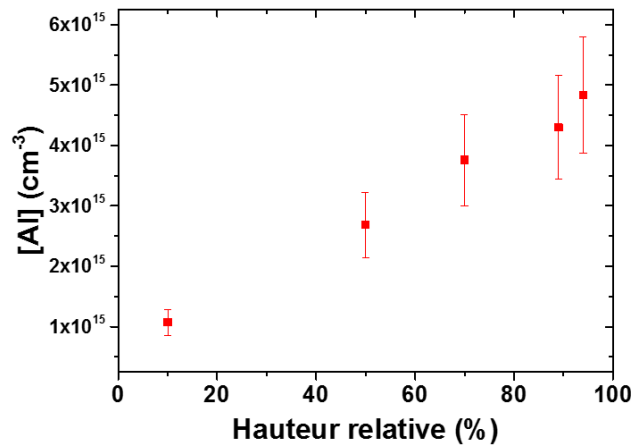


Figure II-20 : Teneurs en Al mesurées par GDMS pour plusieurs hauteurs relatives du lingot B

Ce lingot a été utilisé dans le cadre de ce travail pour deux raisons. Il permet d'une part de confronter les méthodes de caractérisation électrique des teneurs en dopants développées dans le cadre de cette thèse aux méthodes fréquemment utilisées pour la caractérisation des dopants dans le Si compensé. D'autre part, ce lingot étant obtenu par purification métallurgique, il possède des quantités résiduelles de dopants en plus de B et P (notamment l'Al, Figure II-20). Ce lingot permettra donc d'évaluer l'effet d'une tierce impureté sur la précision de ces techniques électriques, et d'explorer des pistes pour mesurer les concentrations de dopants dans du Si contenant plus de deux dopants.

III.2.2 Lingot issu d'un procédé de recyclage (Re1)

Des échantillons provenant d'un lingot issu de procédés de recyclage ont également été caractérisés. L'accès à ce matériau nouveau a été possible dans le cadre d'études menées par mon laboratoire d'accueil sur le développement d'une filière de recyclage de cellules et modules PV (Cabriss [50][57]).

Le lingot étudié est un lingot monolique de type p de 55kg obtenu à partir d'une charge constituée à 100% de morceaux de cellules solaires recyclées. Les débris de cellules solaires ont préalablement été purifiés par voie chimique : un premier traitement est appliqué pour retirer l'argent et l'aluminium issu des contacts électriques, et un second permet de retirer la couche antireflet [145]. Dans ce lingot, la résistivité varie entre 0,6 Ω .cm (bas de lingot, $f_s=0\%$) et 0,4 Ω .cm (haut de lingot, $f_s=100\%$). Les teneurs en B et P ont été mesurées par GDMS à plusieurs hauteurs relatives du lingot (Figure II-21). Les teneurs en Al mesurées sont en dessous des limites de détection de la GDMS pour l'Al ($< 5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$).

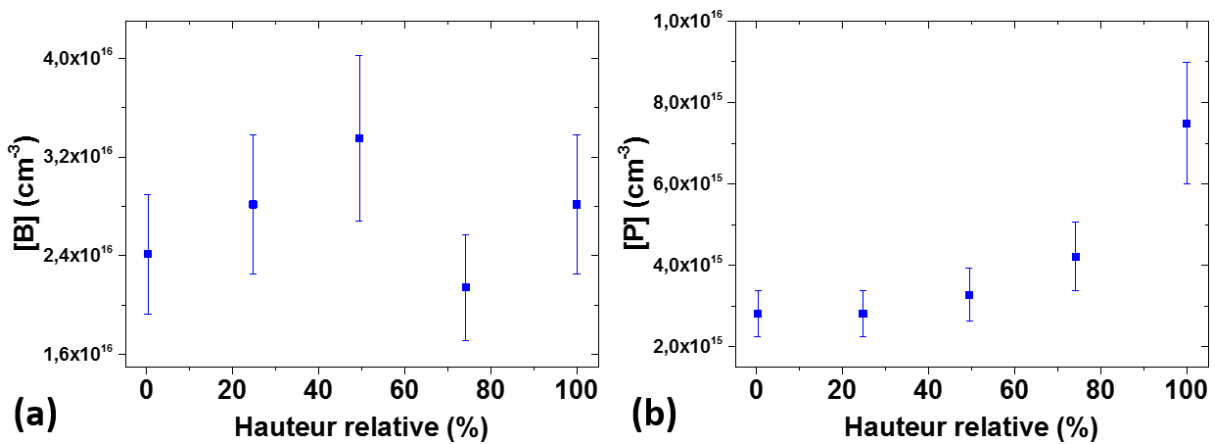


Figure II-21 : Teneurs en B et P mesurées par GDMS sur le lingot issu d'un procédé de recyclage.

La Figure II-22 résume la composition en B et P des matériaux applicatifs présentés dans cette partie.

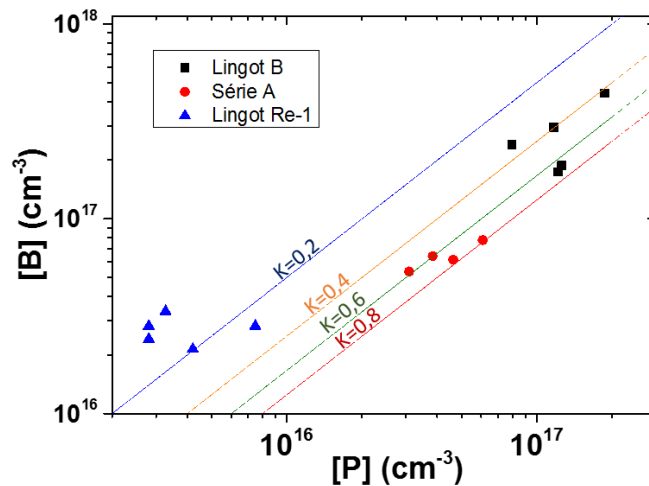


Figure II-22 : Récapitulatif de la composition des échantillons dits « applicatifs » présentés dans ce paragraphe.

Pour conclure ce deuxième chapitre, nous avons vu que les méthodes existantes de caractérisation électrique des dopants dans le Si compensé reposent sur des mesures de variation de densité de porteurs libres avec la température. Ces méthodes possèdent cependant des limites qui ne leur permettent pas d'être utilisées telles que, pour déterminer les teneurs en dopants dans le Si compensé. Il subsiste en effet des incompréhensions, notamment dans le cas du Si de type n, en ce qui concerne la description théorique de la variation de densité de porteurs libres avec T. Cela peut donc, dans le cas du Si de type n, affecter les trois méthodes décrites dans la partie II de ce chapitre. Bien que potentiellement plus rapides que les analyses physico-chimiques traditionnelles, ces méthodes requièrent en outre la mise en forme d'échantillons carrés (carrés de 2 cm de côté), et une préparation simplifiée de contacts électriques (dépôt d'InGa dans ce travail).

Afin d'améliorer ces méthodes de caractérisation, et d'en développer de nouvelles à partir de mesures de résistivité en température, des matériaux modèles ont tout d'abord été utilisés (matériaux dont les teneurs en dopants sont connues et qui ne possèdent que des concentrations négligeables en dislocations et en joints de grains). Un protocole de compensation contrôlé du Si, basé sur la génération de donneurs thermiques, a notamment été mis en œuvre afin de disposer de Si dont la teneur en dopants majoritaires est constante et la teneur en dopants minoritaires variable.

Le chapitre suivant propose donc, à partir de mesures expérimentales effectuées sur les matériaux d'étude présentés dans ce chapitre, d'une part de lever les incompréhensions précédemment énoncées pour l'extraction des densités de dopants dans le Si de type n, et d'autre part d'explorer la variation de la résistivité avec la température pour extraire des informations relatives à la composition du Si compensé (teneurs en dopants, degré de compensation).

Chapitre III : Résultats expérimentaux issus des matériaux d'étude

Ce chapitre a pour objectif de développer des méthodes de caractérisation du Si compensé et de sa teneur en dopants à partir de la mesure de ses propriétés électriques (densité de porteurs libres, résistivité). Il commence par lever les incompréhensions identifiées dans le chapitre précédent pour le Si de type n, relatives à l'ajustement des valeurs théoriques de $n(T)$ aux données expérimentales (Partie I de ce chapitre). Il s'attèle ensuite à explorer les méthodes de caractérisation des dopants basées sur des mesures de résistivité en température (Partie II de ce chapitre). Pour cela, nous commençons par confronter les modèles existants de résistivité en température avec les données expérimentales mesurées sur du Si compensé (par dopants minoritaires DT, puis par phosphore). Nous effectuons ensuite une étude globale des paramètres de conduction électrique (température de transition entre les modes de conduction prédominants, énergie d'activation associée à chacun de ces modes), dans l'objectif de construire des méthodes empiriques alternatives pour la caractérisation du Si compensé. Enfin, la dernière partie (Partie III de ce chapitre) utilise les relations empiriques précédemment identifiées entre les paramètres de conduction électrique et la composition du Si (degré de compensation, densité de dopants) pour proposer des méthodes de caractérisation des teneurs en dopants minoritaires et majoritaires dans le Si compensé.

I Amélioration de la méthode 1 dans le Si de type n, par la prise en compte de la multiplicité des niveaux en énergie introduits par les dopants dans la bande interdite.

Nous avons présenté dans la partie II.1 du chapitre II la possibilité d'utiliser la dépendance théorique (donnée par la statistique de Fermi-Dirac) de la variation de la densité de porteurs libres avec T , afin d'extraire les teneurs en bore et en phosphore d'un échantillon de Si compensé : cela par ajustement des données issues de cette théorie aux données expérimentales de densité de porteurs de charge. Cette procédure a déjà été utilisée dans la littérature et au laboratoire, et a donné des résultats satisfaisants dans le Si de type p compensé. Cependant, la transposition de cette technique au silicium de type n ne s'est pas avérée concluante : la qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et théoriques de variation de la densité de porteurs avec la température est en effet insuffisante pour extraire des concentrations de dopants fiables (Figure II-12-b). La statistique de Fermi-Dirac utilisée jusqu'ici pour décrire la variation de la densité de porteurs libres avec la température considère uniquement le niveau d'énergie dont la probabilité d'occupation est maximale (E_d) (Figure I-11-b), et donc un unique niveau de dégénérescence associé ($g_D=2$ dans le cas type n). Cependant, nous avons vu que cela repose sur une simplification de la structure de bande du Si (cf. partie III.3.1.4 du chapitre I). Si cette simplification est justifiée pour le cas du Si de type p, elle semble l'être beaucoup moins dans le cas du Si de type n [82].

Dans ce contexte, cette section propose donc d'améliorer la méthode de détermination des teneurs en dopants évoquée en début de paragraphe (méthode 1) dans le Si de type n. Pour cela, l'ensemble des

niveaux en énergie autorisés pour les porteurs de charge (résultant de l'utilisation du modèle multi-vallées pour la structure de bande du Si) sont considérés. Dans un premier temps, ces multiples niveaux en énergie sont pris en compte pour calculer la variation de la densité de porteurs libres avec T (Partie I.1). Ensuite, cela est utilisé pour extraire le facteur de Hall pour le Si de type n sur la gamme inédite de T [30K-300K], ce qui viendra compléter les données de l'état de l'art fourni par Ohta [128] (Partie I.2). L'ensemble des améliorations proposées est ensuite appliqué pour la caractérisation d'un échantillon dopé B et P (Partie I.3).

I.1 Prise en compte du modèle multi-vallées de la structure de bande pour le calcul de la densité de porteurs libres

Le niveau d'énergie E^* prenant en compte les différents niveaux E_i et g_i a donc été introduit dans la statistique de Fermi-Dirac via les équations I-25 ou I-26 selon le type de conduction (p ou n). Les variations de p et n avec T ont été calculées sur la Figure III-1, et comparées aux résultats des calculs négligeant la multiplicité des niveaux en énergie (et donc ne considérant que E_{dop}).

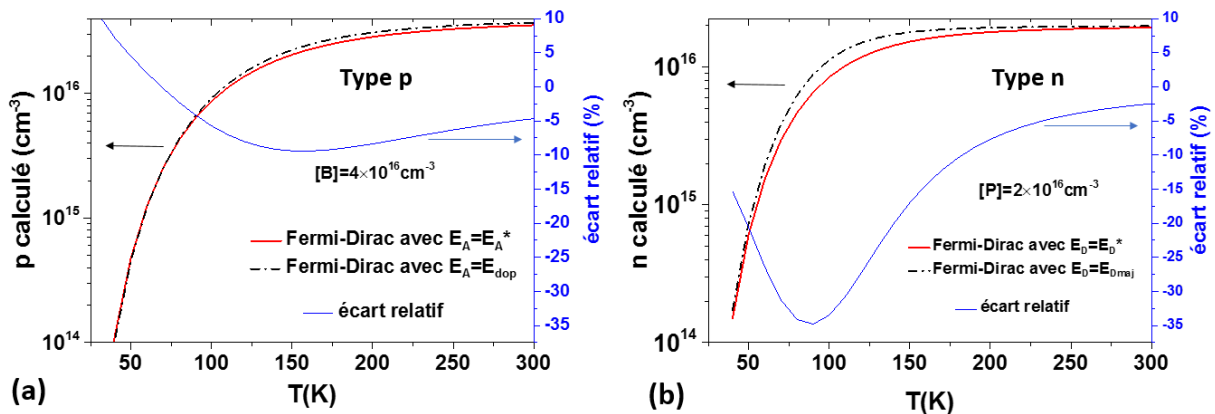


Figure III-1: Calcul de $p(T)$ pour du Si de type p avec $[B]=4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (a) et $n(T)$ pour du Si de type n avec $[P]=2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (b) à partir de la statistique de Fermi-Dirac en prenant en compte pour le niveau d'énergie introduit par le dopant, soit le niveau d'énergie E_{dop} associé à l'état qui a le plus de probabilité d'être occupé (courbe discontinue, avec $E_c - E_D = 45 \text{meV}$, ou $E_A - E_V = 45 \text{meV}$), soit le niveau d'énergie effectif E^* résultant de la prise en compte de la multiplicité des niveaux en énergie (courbe continue), et écart relatif entre les valeurs de $p(T)$ calculées en utilisant E_{dop} et E^* .

Ces travaux montrent pour la première fois à notre connaissance, l'effet de la prise en compte de la multiplicité des niveaux en énergie introduits par les dopants, sur le calcul de la variation de la densité de porteurs libres avec la température. Les faibles écarts relatifs observés dans le cas du type p (en comparaison de ceux observés dans le cas du type n) sont cohérents avec les faibles variations de E^* constatées dans la littérature dans le cas du type p dans la gamme de concentration de dopants décrite dans l'étude ($2,9 \times 10^{15} \text{cm}^{-3} < [B] < 3,3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$) [83]. L'écart dans le silicium de type n, est cependant significatif : il explique les difficultés d'ajustement observées dans le cas du silicium de type n (partie II.1 du chapitre II).

I.2 Extension de la gamme de T à [50K-300K] pour les facteurs de Hall dans le Si de type n non compensé

Une des étapes clés à la mesure de $p(T)$ ou $n(T)$ par Effet Hall est la connaissance du facteur de Hall ($r_H(T)$) (Equation I-7). Dans le cas du Si de type n, nous avons vu que la littérature était peu abondante [128] et que la gamme de T à laquelle s'appliquaient les modèles existants devait être élargie (Cf. partie I.1.2 du chapitre II). Afin d'une part de compléter la littérature à ce sujet, et d'autre part de s'assurer de la prise en compte des multiples niveaux en énergie introduits par les dopants dans la BI (partie I.1 de ce chapitre), de nouvelles expressions décrivant la variation de r_H avec T ont été établies dans la gamme [30K-300K] dans le Si de type n *non compensé*.

Pour cela, la variation de n avec T a été mesurée par EH sur des échantillons Cz de type n (non compensés), dont les concentrations en P ont été préalablement établies à l'aide de mesures de résistivité suite à un recuit TDA afin d'éliminer les éventuels DT formés lors du refroidissement du lingot ($1,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} < [P] < 5,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$). L'utilisation d'échantillons monocristallins (Cz) permet en outre de s'affranchir d'éventuels effets de défauts cristallographiques tels que les joints de grains ou les dislocations.

Les valeurs expérimentales de $n_H(T)$ par effet Hall ont ensuite été divisées par les valeurs théoriques de $n(T)$ calculées en incluant dans la statistique de Fermi-Dirac les multiples niveaux en énergie introduits par P (tels que présentés dans la partie I.1 de ce chapitre). Dans ce travail, le modèle de variation de E_d avec la densité de dopants utilisé est celui développé en interne (cf. partie III.3.1.3 du chapitre I). Les autres niveaux E_i pris en compte dans la définition de E^* , dont la probabilité d'occupation est moindre, ont été considérés comme constants quelle que soit la densité de dopants, dans la mesure où il n'existe pas de données dans la littérature à ce sujet.

La Figure III-2 présente les r_H obtenus dans ce travail, comparés à ceux obtenus par Ohta [128].

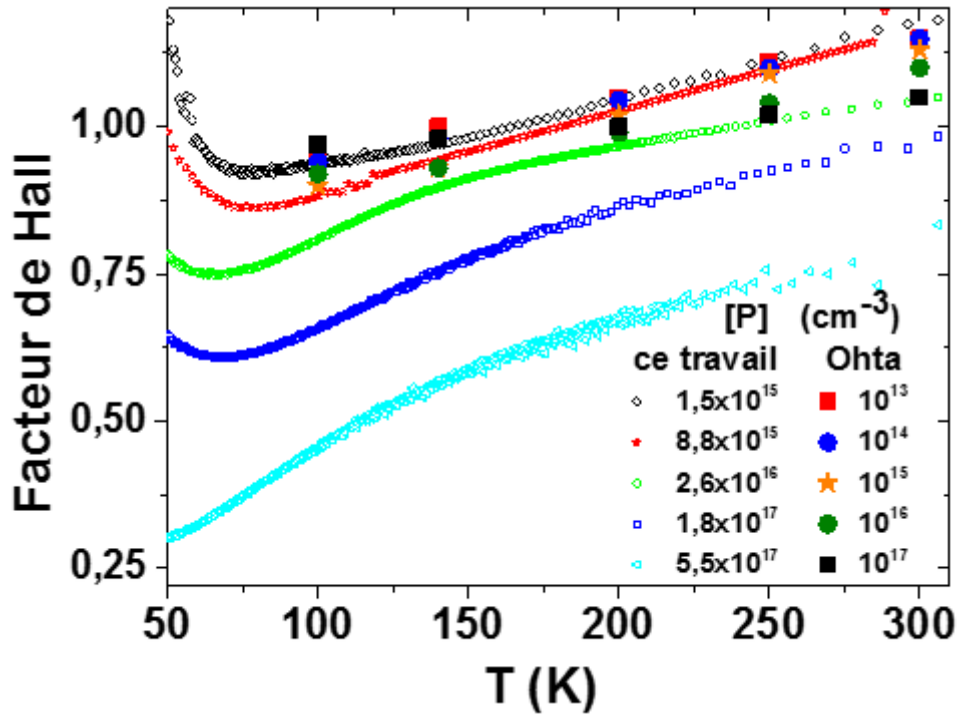


Figure III-2: Facteurs de Hall déterminés dans cette étude comparés avec ceux de Ohta [128].

Les incertitudes pour l'établissement des r_H de ce travail sont estimées autour de 15% (combinaison des erreurs issues de la mesure de $n_H(T)$ et de N_D mesurée par résistivité et utilisée dans l'expression de $n(T)$). Elles ne sont pas représentées sur la Figure III-2 pour des raisons de clarté. Un bon accord entre les r_H de ce travail et ceux de Ohta est obtenu pour des densités en dopants majoritaires allant jusqu'à $2,6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et des températures jusqu'à 150K. De plus, la valeur obtenue pour les faibles concentrations ($r_H=1,17$ pour $N_D=1,5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$) est proche de celle attendue quand les porteurs sont seulement diffusés par les phonons à T ambiante [129], ce qui supporte la validité des résultats. r_H décroît ensuite avec l'augmentation de la densité de porteurs, du fait de la diffusion par les dopants ionisés. En comparaison avec les résultats issus de la littérature, une forte dépendance de r_H vis-à-vis de [P] est ensuite observée dès lors que $[P] > 2,6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Nous pensons que cela résulte d'une part des incertitudes liées à l'établissement des r_H , et d'autre part de la variation du niveau d'énergie introduit par les dopants pour les fortes concentrations (qui n'est pas établie de manière certaine dans la littérature).

D'autre part, dans le modèle multi-vallées utilisé dans ce travail, l'effet de la densité de dopants sur le calcul de E^* est pris en compte par le nombre de niveaux intermédiaires utilisés pour le calculer (moins le Si est dopé, plus un nombre important de niveaux intermédiaires est utilisé pour le calcul de E^* [83]). Cependant, à fort niveau de dopage, le décalage (lié à l'augmentation des interactions électroniques entre dopants) des niveaux en énergie vers la bande de conduction (ou de valence), n'est pris en compte que pour le niveau E_d dont la probabilité d'occupation est maximale, et non pour les niveaux en énergie intermédiaires E_i , du fait de l'absence de données à ce sujet dans la littérature. La différence observée entre les r_H d'Ohta et ceux de ce travail peut donc également être liée à cela. En effet, à fort dopage, le décalage du niveau en énergie E_d vers la bande de conduction entraîne, d'un point de vue mathématique, une augmentation de n à une température donnée. Comme $r_H(T) = n(T)/n_H(T)$, et que ce décalage de E_d

est effectif dans la mesure expérimentale (pris en compte dans $n_H(T)$), si cette variation n'est pas suffisamment bien prise en compte dans $n(T)$, cela peut justifier en partie que nos valeurs de r_H soient plus faibles que celles de la littérature pour les forts dopages.

L'absence de données sur la variation des niveaux en énergie intermédiaires avec le niveau de dopage du Si constitue donc une limitation pour les facteurs de Hall calculés dans ce travail, en ce qui concerne leur utilisation pour les dopages élevés.

1.3 Validation expérimentale de la méthode 1 améliorée

On notera que l'ensemble des améliorations proposées (définition de nouveaux facteurs de Hall, intégration des niveaux en énergie multiples dans la statistique de Fermi-Dirac) a été établi dans le cas du Si *non compensé*.

Afin d'une part de vérifier la pertinence des facteurs de Hall nouvellement établis, et d'autre part d'éprouver la robustesse de ces résultats au cas du Si compensé, la méthode est appliquée à un échantillon de Si fortement compensé ($K > 0,9$). Celui-ci est issu de la partie de type n du lingot B à une hauteur relative de 95% (Cf. Chapitre II).

Les facteurs de Hall calculés dans la gamme de T étendue (paragraphe précédent) ont donc été appliqués aux données expérimentales de $n_H(T)$ mesurées sur cet échantillon dans la gamme [30K-300K] afin d'obtenir les valeurs de $n(T)$. La densité de porteurs libres théorique a ensuite été calculée via la statistique de Fermi-Dirac en ajustant les teneurs en B et P de façon à ce que les valeurs de $n(T)$ calculées soient au plus proche des valeurs expérimentales ($[B]=8,8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et $[P]=9,0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$). Cela a été fait dans un premier cas en incluant dans la statistique de Fermi-Dirac un seul niveau d'énergie (E_d) pour le dopant majoritaire, et dans un second cas, en incluant l'ensemble des niveaux en énergie pris en compte dans E^* (Figure III-3-a). La Figure III-3-b compare les densités en B et P extraites par l'ajustement sur les valeurs expérimentales des valeurs théoriques de $n(T)$ calculées en utilisant E^* , d'une part en utilisant le facteur de Hall calculé dans ce travail pour corriger les données expérimentales et d'autre part en utilisant le facteur de Hall de Ohta [128].

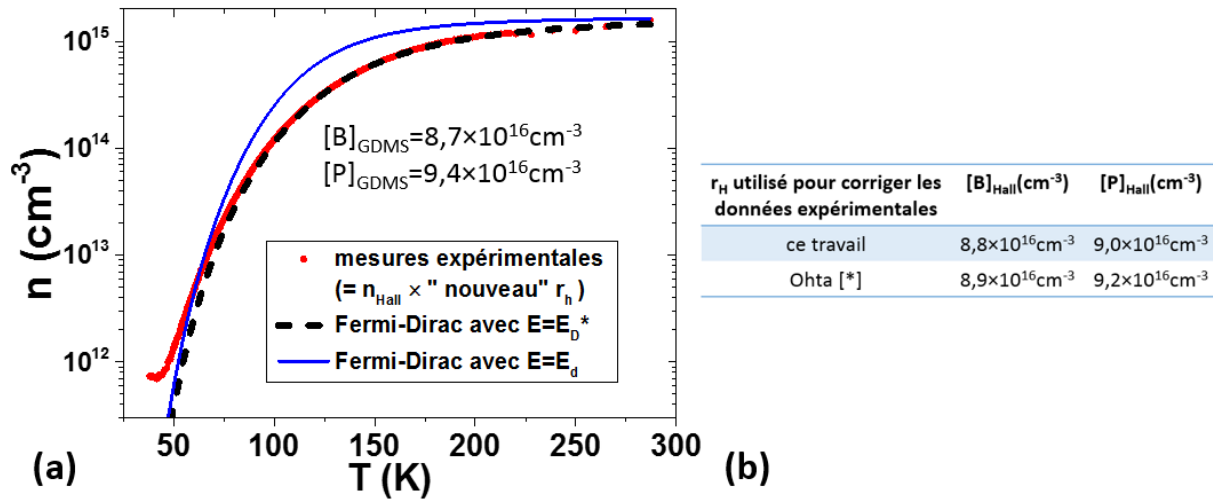


Figure III-3 : (a) Ajustement de l'équation de $n(T)$ théorique issue de la statistique de Fermi-Dirac aux données expérimentales de $n(T)$ mesurées par effet Hall et corrigées par les facteurs de Hall définis dans cette étude, sur un échantillon de type n issu du lingot B à une hauteur relative de 95%. (b) densités en dopants extraites de l'ajustement en appliquant d'une part les facteurs de Hall calculés dans ce travail et d'autre part les facteurs de Hall de Ohta. La référence [*] correspond à [128].

Sur la Figure III-3-a, un écart de moins de 1% est observé sur une large gamme de T ([100K-300K]), entre les valeurs expérimentales de $n(T)$ et les valeurs théoriques issues du modèle à plusieurs niveaux d'énergie.

La très bonne qualité de l'ajustement entre ces données souligne la nécessité de considérer l'ensemble des niveaux en énergie introduits par les dopants dans la bande interdite du Si. De plus, dans la mesure où ce modèle a été construit à partir de Si non compensé, l'excellent accord entre ces données constitue un argument en faveur de l'indépendance du facteur de Hall vis-à-vis du degré de compensation dans le cas du Si de type n (de la même manière que ce qui a été montré pour le Si de type p [107]). Les différences entre les données expérimentales et théoriques de $n(T)$ observées à faible température ($T < 50\text{K}$) proviennent du mécanisme de conduction par hopping qui entre en jeu, mais qui n'est pas reproduit par la statistique de Fermi-Dirac.

On notera que l'écart entre les teneurs en B et P déterminées par la méthode 1 améliorée et par GDMS ($[B] = 8,7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et $[P] = 9,4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) est inférieur à 5%. Aussi, le facteur de Hall utilisé (issu de ce travail ou du travail d'Ohta) ne semble pas avoir d'influence significative sur les teneurs en B et P extraites (Figure III-3-b).

Pour conclure, les travaux menés pour améliorer la technique de caractérisation par ajustement de l'équation théorique de $n(T)$ aux données expérimentales ont permis d'une part de lever l'incompréhension relative à l'application de cette méthode au cas du Si de type n, et d'autre part d'améliorer la précision des teneurs en B et P extraites (de l'ordre de 5%).

II Confrontation des modèles existants de résistivité en température aux données expérimentales (conduction de bande et par hopping), et définition de modèles empiriques «alternatifs ».

L'ajustement de l'expression théorique de $n(T)$ permet d'extraire les teneurs en dopants majoritaires et minoritaires dans le Si compensé. Cette méthode requiert toutefois la mise en forme d'échantillons (carrés de $2 \times 2 \text{ cm}^2$) et une préparation simplifiée de contacts électriques. Afin de contourner ces potentielles limitations, cette section étudie la possibilité d'utiliser de manière similaire la variation de la résistivité avec la température pour extraire des informations relatives à la composition en dopants du matériau : c'est-à-dire d'ajuster une expression (théorique ou empirique) dépendant des densités de dopants minoritaires et majoritaires aux données expérimentales de variation de résistivité avec la température. La mesure de la résistivité présente en effet l'avantage d'être réalisable sans contacts et sans mise en forme préalable de l'échantillon (courants de Foucault). De plus la mesure de résistivité s'affranchit de l'utilisation des facteurs de Hall. L'objectif de cette section est d'évaluer dans un premier temps la précision des modèles de résistivité en température existants dans la littérature pour décrire les variations expérimentales de $\rho(T)$ dans le Si compensé.

Aussi, nous avons vu que la variation de $\rho(T) = (n(T) \times q \times \mu(T))^{-1}$ fait apparaître deux modes de conduction principaux : celui où la conduction de bande prédomine et celui où la conduction par hopping prédomine (Figure I-19). La combinaison des modèles semi-empiriques de mobilité (Partie III.3.2.3 du Chapitre I) et des modèles théoriques de variation de $n(T)$ (Partie III.3.1 du Chapitre I) permet de décrire la variation de la résistivité via l'équation $\rho = (nq\mu)^{-1}$ dans la gamme où la conduction de bande prédomine. Pour la gamme de T où la conduction par hopping prédomine, il n'existe pas de modèles de n et μ permettant de décrire avec précision la variation de $\rho(T)$: ce chapitre va donc, dans un premier temps faire appel aux modèles empiriques historiques de résistivité décrits dans la partie III.3.3.2 du Chapitre I. Ainsi, l'expression la plus aboutie pour décrire la variation de $\rho(T)$ sur l'ensemble de la gamme de T est la suivante (Equation III-1):

III-1

$$\rho^{-1}(T) = n(T) \times q \times \mu(T) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right)$$

Pour des raisons de clarté, la confrontation de l'équation III-1 aux données expérimentales est faite en deux temps : en premier lieu, les modèles semi-empiriques de mobilité sont combinés aux modèles théoriques de densité de porteurs libres, pour traduire le régime de prédominance de la conduction de bande. Dans un deuxième temps, un focus est effectué sur la gamme de T où la conduction par hopping prédomine : les modèles empiriques définis pour le germanium pour ρ_3 et ε_3 seront alors confrontés aux données expérimentales dans le cas du Si compensé.

On notera que les modèles de mobilité existants pour le Si compensé sont bâtis pour le Si dopé par des dopants libérant une seule charge dans le matériau, ce qui n'est pas le cas des donneurs thermiques. Il est donc nécessaire dans un premier temps d'adapter les modèles présents dans la littérature au cas des donneurs thermiques.

II.1 Adaptation des modèles de mobilité des porteurs de charge de la littérature pour les dopants doublements ionisés (donneurs thermiques)

Afin de pouvoir ajuster l'équation III-1 aux données expérimentales issues des lingots Cz dopés au Bore et compensés à l'aide de DT, il est nécessaire d'adapter les modèles de mobilité des porteurs de charges majoritaires présents dans la littérature. Les DT (doublement ionisés) diffusent en effet 4 fois plus les porteurs de charge que les dopants simplement ionisés [92]. Cela n'est pas pris en compte dans le modèle de mobilité de Schindler [88] : celui-ci a donc été modifié de la manière suivante. Dans les équations n°14, 15, 18.a, 18.b, 21.a et 21.b issues du modèle de Klaassen [96], N_D a été remplacé par $4 \times N_D$. Il en est de même dans l'équation n°12 issue de l'extension de ce modèle effectué par Schindler [88]. La définition de la densité de charges libres est ensuite adaptée selon l'équation I-13 du Chapitre I (i.e. $b=2$) pour prendre en compte la double ionisation des DT ($p=[B]-2 \times [DT]$).

Afin de tester les modifications effectuées sur le modèle de Schindler, les mobilités des porteurs majoritaires sont d'abord calculées à T ambiante pour du Si non compensé dopé à l'aide de DT. Elles sont ensuite comparées à celles calculées par Claybourn dans [146]. Pour des teneurs en DT comprises entre 10^{14}cm^{-3} et 10^{16}cm^{-3} , l'écart entre les valeurs de mobilités calculées par le modèle de Schindler modifié et celles issues de Claybourn est systématiquement inférieur à 20% (par exemple pour $[DT]=10^{14} \text{cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Schindler modifié}}=1348 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ et $\mu_{\text{Claybourn}}=1480 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ et pour $[DT]=10^{16} \text{cm}^{-3}$, $\mu_{\text{Schindler modifié}}=621 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ et $\mu_{\text{Claybourn}}=780 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

La cohérence entre les valeurs calculées par le modèle de Schindler modifié et par Claybourn supporte la validité des modifications effectuées sur le modèle de Schindler pour l'application aux DT.

II.2 Confrontation des courbes expérimentales de résistivité en température aux modèles issus de la littérature dans la gamme de T [15K-300K]

Pour des raisons de clarté évidentes, nous concentrons notre analyse sur un ensemble représentatif de données expérimentales.

II.2.1 Ajustement des modèles de résistivité en température de la littérature aux courbes expérimentales dans le régime de conduction de bande

II.2.1.1 Etude sur Si dopé B et DT

Dans un premier temps focalisons-nous sur la gamme de T dans laquelle la conduction de bande prédomine. Les mesures expérimentales de résistivité des échantillons de Si issus de la série 0,6-n ($[B]=2,55 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, et $K=2[DT]/[B]$ compris entre 0 et 0,69) sont utilisées comme références. La variation théorique de résistivité avec T attendue dans cette gamme de T est ensuite obtenue en introduisant les modèles existants de mobilité et de densité de porteurs libres majoritaires dans l'équation

$\rho=(nq\mu)^{-1}$: pour cela, les modèles de Schindler appliqués aux donneurs thermiques, et la statistique de Fermi-Dirac décrite dans le Chapitre I sont respectivement utilisés.

La Figure III-4 présente les valeurs expérimentales de résistivité dans la gamme [77K-300K] mesurées par la méthode de Van der Pauw sur le prototype à effet Hall présenté dans le chapitre II, et la comparaison avec les modèles discutés ci-dessus.

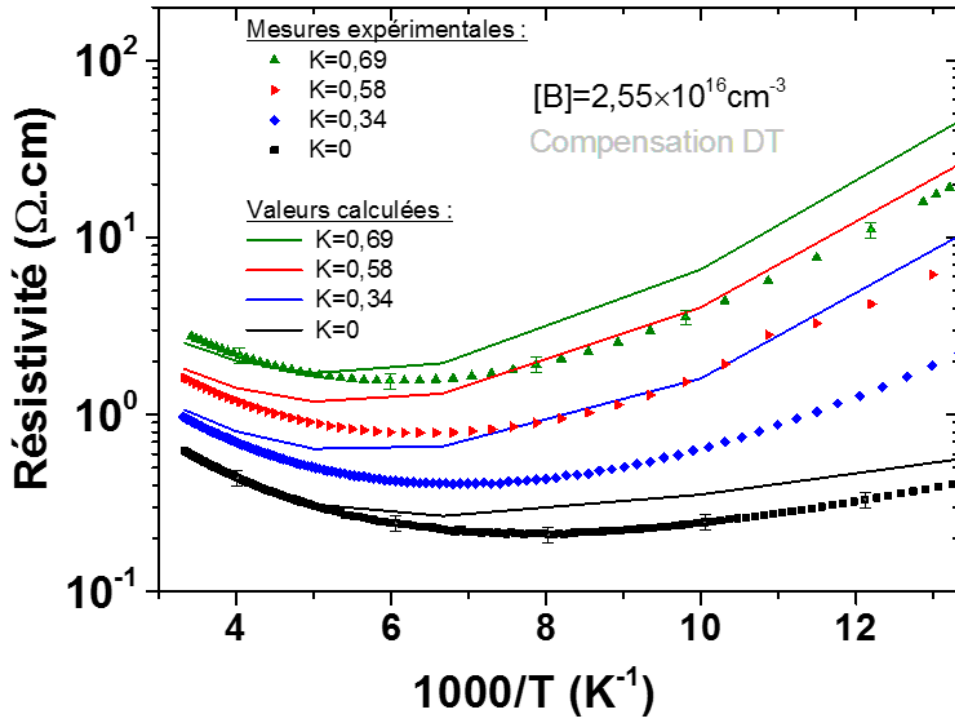


Figure III-4: Comparaison des mesures expérimentales de résistivité en température (mesurées par la méthode de Van der Pauw) et des valeurs calculées à partir du modèle de mobilité de Schindler modifié et des valeurs de densité de porteurs libres calculées à l'aide de la statistique de Fermi-Dirac, pour les échantillons de la série 0,6-n, où $[B]=2,55 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et K varie entre 0 et 0,69. Pour des raisons de clarté, les incertitudes expérimentales ne sont présentées que pour les valeurs extrêmes de K et sont établies à 10% (incertitude de la technique de Van der Pauw).

Les données expérimentales et les valeurs théoriques coïncident à T ambiante (aux incertitudes de mesures près). Cependant, l'abaissement de T entraîne une surestimation significative des valeurs expérimentales de résistivité. Pour $K=0$, la faible qualité de l'accord entre les données expérimentales et les valeurs théoriques est en accord avec ce que montre Klaassen dans l'établissement de son modèle [105]. La qualité de l'ajustement des données expérimentales et théoriques semble ainsi être insuffisante pour pouvoir construire une méthode d'extraction fiable des teneurs en dopants dans le Si compensé basée sur l'ajustement d'une expression de la variation de la résistivité avec T , qui est fonction de N_A et N_D , aux mesures expérimentales.

Afin de préciser l'origine du décalage observé entre les données expérimentales de résistivité et les valeurs théoriques, un travail d'ajustement similaire est effectué sur la variation avec T de la densité de porteurs libres d'une part, et de mobilités d'autre part, et ce, pour la même série d'échantillons. Les données expérimentales sont respectivement comparées aux valeurs calculées avec la statistique de Fermi-Dirac (pour le calcul de p) et avec le modèle de Schindler adapté aux DT (pour le calcul de μ) (Figure III-5 et Figure III-6).

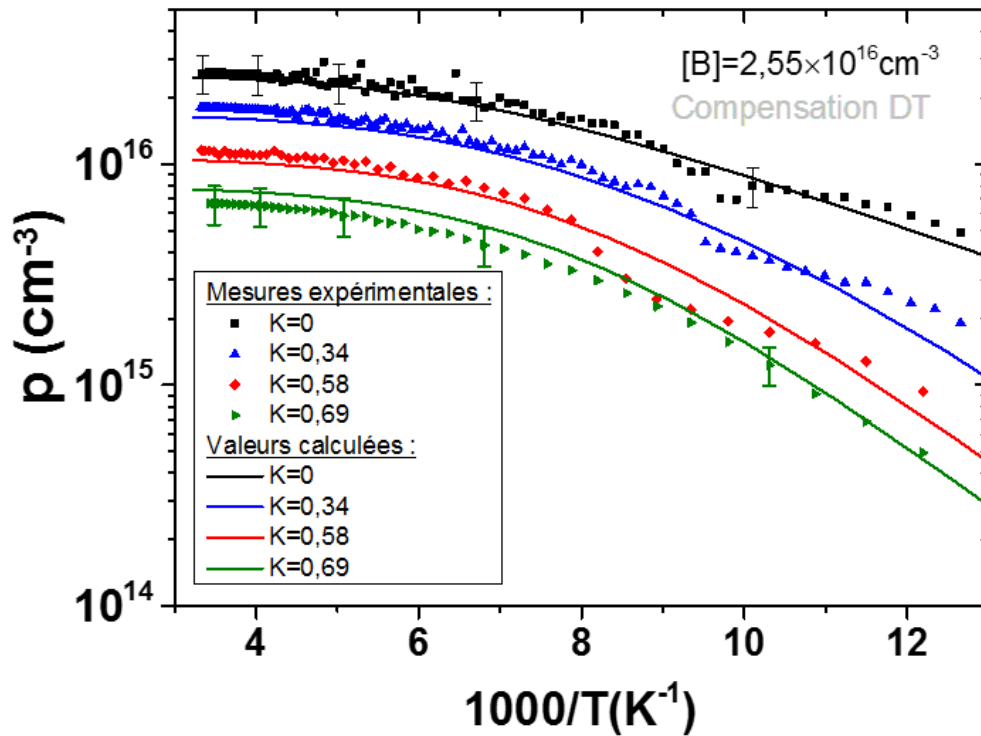


Figure III-5: Valeurs expérimentales de densités de porteurs libres mesurées par effet Hall et corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz, comparées aux valeurs théoriques calculées à partir de la statistique de Fermi-Dirac, pour les échantillons de la série 0,6-n, où $[B]=2,55 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et K varie entre 0 et 0,69. Les incertitudes présentées sont établies à 20% (combinaison de l'erreur sur le facteur de Hall et de l'incertitude intrinsèque à la mesure d'effet Hall). Pour des raisons de clarté, elles ne sont représentées que pour les valeurs extrêmes de K .

Les valeurs calculées par la statistique de Fermi-Dirac sont en bon accord avec les données expérimentales (aux incertitudes de mesure près), et ce sur une large gamme de T dans laquelle la conduction de bande prédomine ($[40\text{K}-300\text{K}]$). On note un décrochage autour de $1000/T=9\text{K}^{-1}$ (que l'on retrouve par voie de conséquence sur les valeurs de mobilités en T) : cela est un artefact de mesure attribué à une instabilité du contrôle de T observé dans cette gamme de T . Ainsi, comme espéré au vu de la robustesse des équations théoriques issues de la statistique de Fermi-Dirac, le décalage observé Figure III-4 entre les valeurs expérimentales et les données théoriques de résistivité n'est pas dû à un biais du modèle de densité de porteurs libres utilisé.

La Figure III-6 compare les données expérimentales de la variation de la mobilité avec T corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz avec les valeurs théoriques issues du modèle de Schindler modifié pour tenir compte du caractère double donneur des DT.

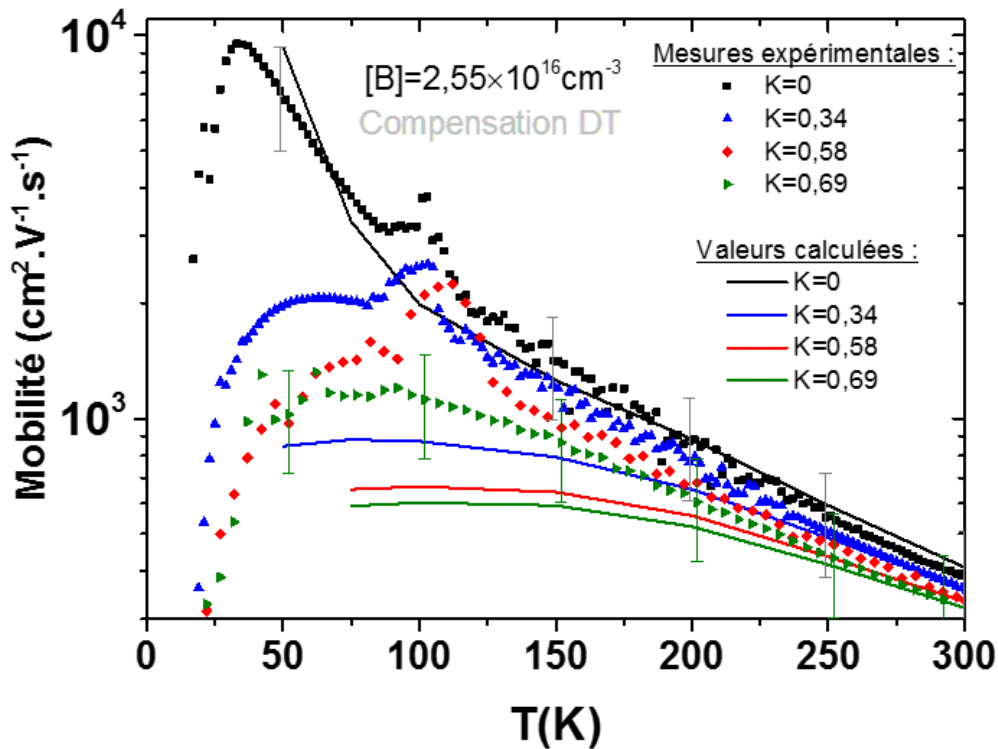


Figure III-6: Valeurs expérimentales de mobilités mesurées par effet Hall et corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz, comparées aux valeurs théoriques calculées à partir du modèle de Schindler modifié, pour les échantillons de la série 0,6-n, où $[B]=2,55 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et K varie entre 0 et 0,69. Pour des raisons de clarté, les incertitudes ne sont représentées que pour les valeurs extrêmes de K et sont données à 30% (combinaison des incertitudes de la mesure de résistivité de Van der Pauw et de densité de porteurs par effet Hall).

A T ambiante, l'accord entre les données expérimentales et les valeurs théoriques est satisfaisant quel que soit le degré de compensation du matériau (écart compris entre 0,5% et 24%). L'accord est également satisfaisant sur une grande partie de la gamme de T dans le cas $K=0$, pour lequel le modèle de Schindler correspond à celui de Klaassen. Cependant, l'écart entre les données expérimentales et les valeurs théoriques s'accroît d'autant plus, d'une part que T diminue, et d'autre part que le degré de compensation se rapproche de 1 (sous-estimation des valeurs calculées par le modèle de Schindler).

Plusieurs incertitudes peuvent venir expliquer tout ou partie de ces écarts à fort degré de compensation : il est notamment possible que le modèle de mobilité empirique développé par Schindler présente des faiblesses pour les forts degrés de compensation. Ces faiblesses pourraient de plus être accentuées par l'adaptation pour les DT qui a été faite dans ce travail de thèse (Partie II.1 de ce chapitre).

L'incapacité de décrire avec précision la variation expérimentale de résistivité avec la température dans la gamme de T où la conduction de bande prédomine (constatée Figure III-4), semble donc provenir de l'incapacité à décrire avec précision la variation de mobilité avec la température sur ces échantillons. Cependant les ajustements ont été faits à partir du modèle de Schindler modifié pour prendre en compte le caractère double donneur des DT. Il est donc nécessaire de valider ces conclusions sur des échantillons compensés par un dopant simplement ionisé. La section suivante étend donc les travaux ci-dessus à du Si co-dopé B et P.

II.2.1.2 Extension à du Si dopé B et P

Cette section présente les données expérimentales de densité de porteurs libres et de mobilité mesurées sur des échantillons de Si issus du lingot Cz-1, dont les teneurs en dopants sont rappelées dans le Tableau III-1. Cela a pour objectif de vérifier la qualité de l'ajustement des valeurs théoriques de résistivité en température (calculées à partir de celles de $n(T)$ et $\mu(T)$) sur les données expérimentales dans le cas du Si dopé B et P. Pour cela, les échantillons suivants seront caractérisés (Tableau III-1)

Tableau III-1: Concentrations en dopants mesurées par GDMS et degré de compensation des échantillons du lingot Cz-1.

	[B] (cm ⁻³)	[P] (cm ⁻³)	K
Plaquette 1	2,78×10 ¹⁷	1,45×10 ¹⁷	0,52
Plaquette 2	3,07×10 ¹⁷	2,02×10 ¹⁷	0,66
Plaquette 3	3,18×10 ¹⁷	2,25×10 ¹⁷	0,71
Plaquette 4	3,36×10 ¹⁷	2,69×10 ¹⁷	0,80
Plaquette 5	3,39×10 ¹⁷	2,78×10 ¹⁷	0,82

La Figure III-7 compare les mesures expérimentales de densités de porteurs libres mesurées par effet Hall et corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz [125], avec les valeurs théoriques calculées avec la statistique de Fermi-Dirac, en utilisant $E_B=32$ meV (valeur issue du modèle développé en interne pour la variation avec la densité de dopants du niveau en énergie introduit par les dopants). Ces échantillons étant fortement dopés, les interactions entre dopants induisent en effet un décalage de E_A vers la bande de valence (cf. partie III.3.1.3 du chapitre I).

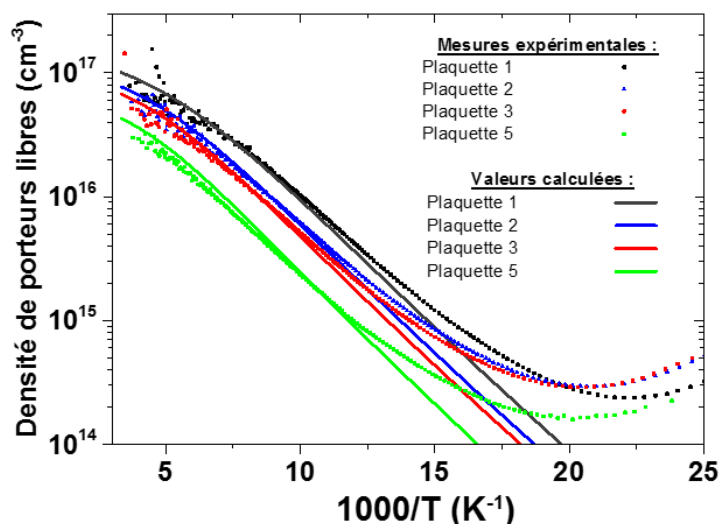


Figure III-7: Comparaison des mesures expérimentales de densité de porteurs libres corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz [125] avec les valeurs théoriques calculées par la statistique de Fermi-Dirac (avec $E_B=32$ meV). Par soucis de clarté, les incertitudes expérimentales ne sont pas représentées sur la figure, mais sont estimées à 10%.

Un très bon accord entre les données expérimentales et théoriques est constaté sur une large gamme de T ($3K^{-1}<1000/T<10K^{-1}$). Pour les faibles T ($1000/T>10K^{-1}$), le mécanisme de conduction par hopping prédomine, et les valeurs de densités de porteurs libres mesurées ne sont alors plus physiques.

La Figure III-8 compare les mesures expérimentales de mobilité de porteurs de charge libres mesurées par effet Hall et corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz, avec les valeurs théoriques calculées avec le modèle de Schindler [88].

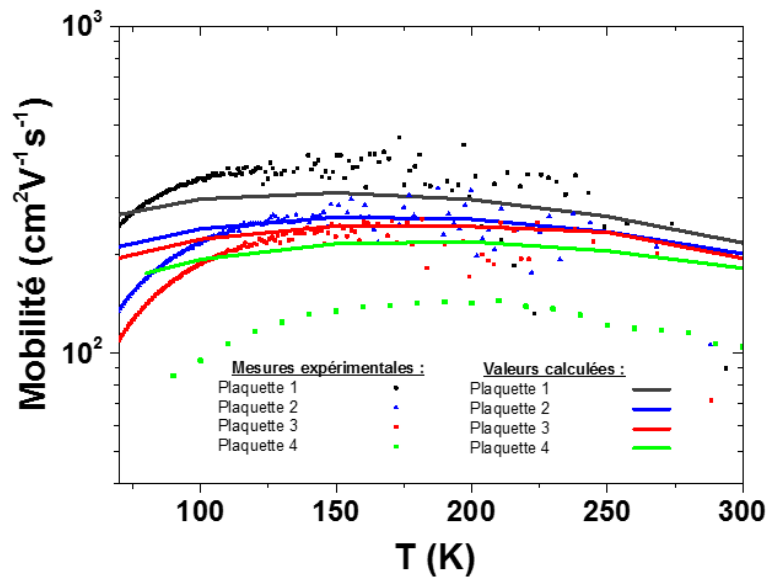


Figure III-8: Comparaison des mesures expérimentales de mobilité des porteurs de charges corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz [125] avec les valeurs théoriques calculées avec le modèle de mobilité de Schindler [88]. Par soucis de clarté, les incertitudes expérimentales ne sont pas représentées sur la figure, mais sont estimées à 10%.

Un bon accord entre les données expérimentales et les valeurs théoriques de mobilité est constaté pour les degrés de compensation inférieurs ou égaux à 0,71, et sur une large gamme de T ([100K-300K]). Le modèle de mobilité de Schindler trouve ses limites pour les degrés de compensation élevés ($K \geq 0,80$). Pour les T inférieures à 100K, le mécanisme de conduction par hopping prédomine : les valeurs de mobilité mesurées ne sont alors plus physiques, et l'écart entre les données expérimentales et les valeurs théoriques de mobilité est accentué. Ainsi, ce travail nous montre que le modèle de mobilité de Schindler est adapté aux échantillons de Si dopés B et P, dans la limite de la prédominance de la conduction de bande et pour les degrés de compensation inférieurs à 0,8.

Ainsi, au regard des résultats présentés dans la partie précédente, le modèle de mobilité des porteurs de charge dans le Si compensé proposé par Schindler [88] semble trouver ses limites pour le cas du Si dopé par des dopants ne libérant qu'une seule charge dans le matériau.

La Figure III-9 compare les valeurs théoriques de résistivité calculées à partir de celles de densités de porteurs libres et de mobilité via l'équation $\rho = (nq\mu)^{-1}$, aux données expérimentales sur les échantillons 1 à 4.

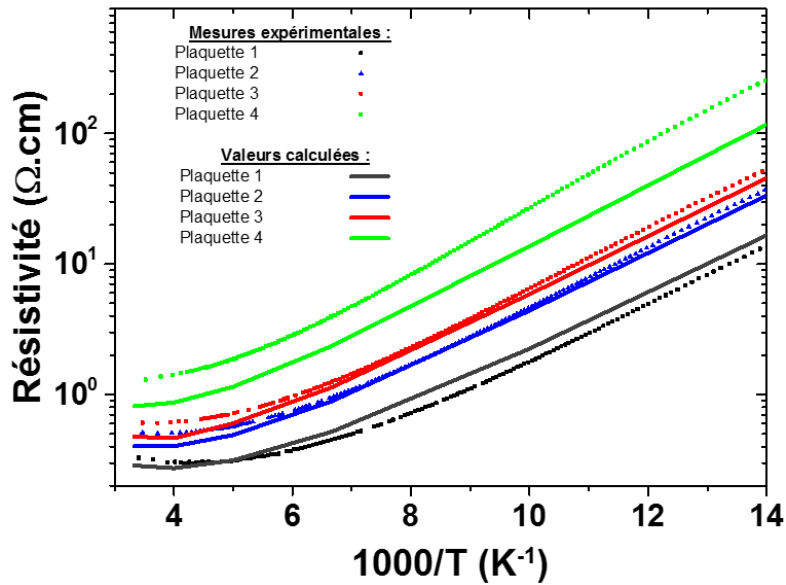


Figure III-9: Comparaison des mesures expérimentales de résistivité mesurées par la méthode de Van der Pauw aux valeurs calculées à partir du modèle de mobilité des porteurs de charges de Schindler et de la densité de porteurs libres calculées par la statistique de Fermi-Dirac avec $E_B=32\text{meV}$.

Un bon ajustement, aux incertitudes de mesure près, est constaté entre les valeurs théoriques de résistivité et les données expérimentales pour une large gamme de T et pour des degrés de compensation inférieurs ou égaux à 0,71. Pour les forts degrés de compensation, l'écart constant entre les données expérimentales et les valeurs théoriques provient de l'écart constaté sur les valeurs de mobilité.

Pour conclure cette section, il semble que **le modèle de mobilité des porteurs de charge proposé par Schindler [88] pour le Si compensé trouve ses limites pour le cas du Si dopé par des dopants ne libérant qu'une seule charge dans le matériau**. Cette limite est à l'origine de l'écart constaté Figure III-4, entre les valeurs théoriques de résistivité et les données expérimentales dans le cas du Si compensé par des DT, dans la zone où la conduction de bande prédomine.

La section suivante propose de tester, dans la gamme de T où la conduction par hopping prédomine, les modèles de la littérature existants, pour l'ajustement des données expérimentales de résistivité.

II.2.2 Confrontation des modèles de la littérature aux données expérimentales de résistivité en température dans le régime de conduction par hopping.

Ce paragraphe s'intéresse maintenant au test des modèles de la littérature utilisés pour décrire la variation de ρ avec T, notamment dans la gamme de T où la conduction par hopping prédomine. Pour cela, les données expérimentales de $\rho(1000/T)$ de la série d'échantillons 0,6-n (dopage B et DT) sont tout d'abord comparées aux modèles de la littérature, et la gamme de T d'étude est étendue aux faibles T [17K-300K]. Ensuite, afin d'évaluer l'effet du dopant minoritaire sur l'ajustement entre ces modèles empiriques de résistivité et les valeurs expérimentales, ce travail est réitéré sur des échantillons issus du lingot Cz-1 (dopage B et P).

Afin d'identifier la température de transition entre les deux modes de conduction, les valeurs théoriques de ρ utilisées dans la gamme où la conduction de bande prédomine (présentées dans le chapitre ci-dessus) sont conservées dans le travail ci-dessous. On notera toutefois que pour les faibles T ($T < 30\text{K}$) et dans la gamme où la conduction de bande prédomine, la feuille de calcul utilisée pour calculer $\rho(T)$ (basée sur le calcul itératif de l'unique valeur de E_F susceptible de conserver la neutralité électrique du matériau) ne converge pas correctement. Les valeurs représentées pour $T < 30\text{K}$ correspondent donc à une extrapolation des valeurs simulées pour $T > 30\text{K}$ (les valeurs extrapolées sont représentées en traits pointillés sur les Figure III-10 et Figure III-11).

Pour les basses T , l'équation I-43 restreinte à la conduction par hopping (i.e. : $\rho = \rho_3 \exp(\epsilon_3/kT)$) est représentée. Le modèle de Pippard et Twose est utilisé pour le calcul de ρ_3 (équation I-45) dans la mesure où celui de Miller et Abrahams n'indique qu'une limite haute pour cette valeur. ϵ_3 est quant à lui calculé à l'aide du modèle proposé par Shklovskii et Efros (équation I-49).

II.2.2.1 Application à du Si dopé B et DT

La Figure III-10 présente les données expérimentales de résistivité en T pour des échantillons de la série 0,6-n et les compare aux valeurs théoriques issues des modèles précédemment énoncés.

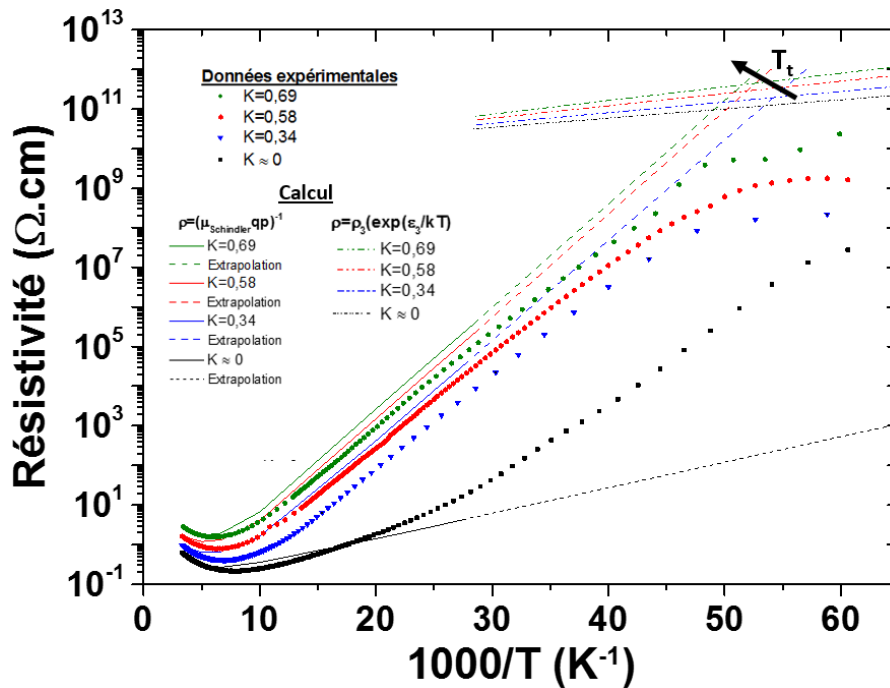


Figure III-10: Comparaison des valeurs de résistivités théoriques (calculées par $\rho = (\mu_{Schindler} qp)^{-1}$ dans le cas où la conduction de bande prédomine et par $\rho = \rho_3 \exp(\epsilon_3/kT)$ dans le cas où la conduction par hopping prédomine) avec les données expérimentales de $\rho(1000/T)$ de la série 0,6-n (dopé B et DT). Pour des raisons de clarté, les incertitudes expérimentales ne sont pas représentées sur la figure : elles sont établies à 10% (associées à la mesure de Van der Pauw). La flèche noire matérialise le sens de variation de la température de transition (T_t) entre la gamme de T où la conduction de bande prédomine et la gamme de T où la conduction par hopping prédomine.

Dans le cas $K=0$, on notera que la prédominance de la conduction par hopping est attendue pour des T extrêmement faibles ($1000/T > 270\text{K}^{-1}$). L'écart entre la résistivité calculée et les valeurs expérimentales est d'autant plus élevé que la température est faible. Pour les échantillons compensés ($K > 0$), 2 à 3 ordres de grandeur séparent les données de résistivité expérimentales des valeurs théoriques.

II.2.2.2 Extension à du Si dopé B et P

Afin de s'assurer que l'écart entre les données expérimentales et les modèles de la littérature ne soit pas dépendant du type de dopant minoritaire de l'échantillon, la démarche précédente est réitérée Figure III-11 pour les échantillons 1, 3 et 5 du lingot Cz-1 (de degrés de compensation respectivement égaux à 0,52, 0,71 et 0,82).

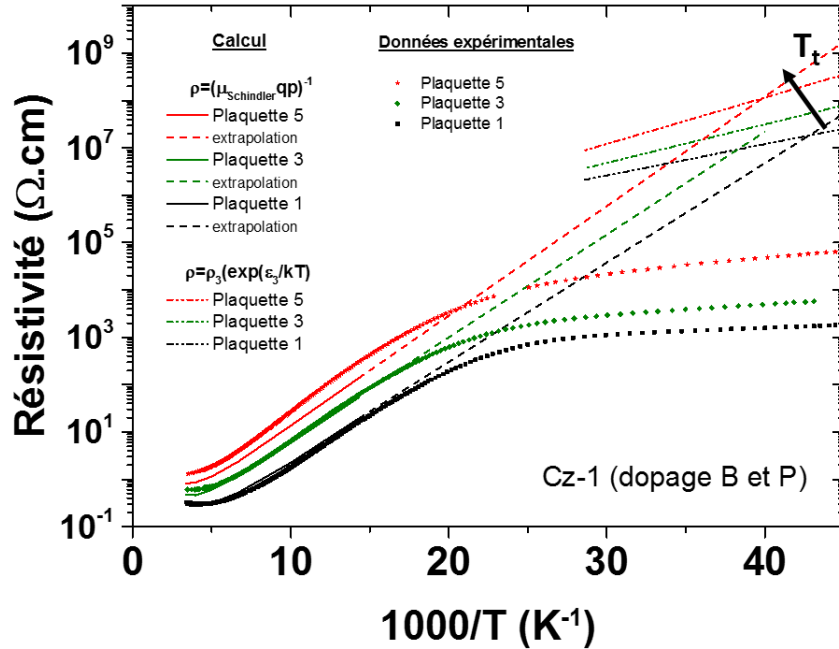


Figure III-11: Comparaison des valeurs de résistivités théoriques (calculées par $\rho = (\mu_{Schindler} q p)^{-1}$ dans le cas où la conduction de bande prédomine et par $\rho = \rho_3 \exp(\epsilon_3/kT)$ dans le cas où la conduction par hopping prédomine) avec les données expérimentales de $\rho(1000/T)$ des échantillons 1, 3 et 5 du lingot Cz-1 (dopé B et P). Pour des raisons de clarté, les incertitudes expérimentales ne sont pas représentées sur la figure : elles sont établies à 10% (associées à la mesure de Van der Pauw). La flèche noire matérialise le sens de variation de la température de transition (T_t) entre la gamme de T où la conduction de bande prédomine et la gamme de T où la conduction par hopping prédomine.

Dans le cas où le Si est dopé par B et P : si l'écart entre les données expérimentales et les valeurs théoriques de résistivité est amélioré dans la gamme de T où la conduction de bande prédomine, il subsiste un écart très important (4 ordres de grandeur) entre ces données, dans la gamme de T où la conduction par hopping prédomine.

Dans les deux cas (dopant minoritaire DT ou P), la résistivité calculée est systématiquement surestimée de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celle mesurée expérimentalement.

Les modèles empiriques disponibles pour décrire la variation de résistivité avec T dans la zone de T où la conduction par hopping prédomine ne sont donc pas valables dans le Si compensé, et ce quel que soit le dopant minoritaire.

On notera que, contrairement à ϵ_3 (qui prend en compte l'effet de la densité de dopants minoritaires), l'expression de ρ_3 utilisée ne dépend pas de la densité de dopants minoritaires : l'ensemble des courbes $\rho = \rho_3 \exp(\epsilon_3/kT)$ tracées Figure III-10 et Figure III-11 se rejoignent donc toutes au même point à $1000/T = 0 \text{ K}^{-1}$.

Plusieurs arguments pourraient justifier l'écart significatif entre les valeurs de résistivité calculées dans la zone où le hopping prédomine et les données expérimentales :

- D'une part le coefficient numérique utilisé pour le calcul de ρ_3 est fiable uniquement pour un milieu qui présente de très faibles inhomogénéités de répartition spatiale des charges [72], ce qui peut ne pas être le cas dans les matériaux fortement compensés. Cependant, la prise en compte de cet argument entraînerait une augmentation de l'écart observé : il éloignerait davantage les modèles théoriques des valeurs expérimentales. En effet, Shklovskii propose une seconde valeur pour ρ_3 qui s'affranchit de l'hypothèse forte de répartition des dopants, mais celle-ci est supérieure d'un facteur 2 à celle proposée dans le modèle de Pippard et Twose [72].
- D'autre part, l'effet de la compensation du dopage n'est pas pris en compte dans l'expression de ρ_3 . Dans la littérature, il n'existe cependant pas de consensus sur le sens de variation de ρ_3 engendré par l'augmentation de K. Mott et Twose constatent expérimentalement que ρ_3 croît de manière monotone avec l'augmentation de K [116], bien qu'ils ne proposent aucune expression empirique pour $\rho_3(K)$. Mais pour les K compris entre 0 et 0,2 Dobrego et Ermolayev [147] constatent, dans le cas du Germanium, une chute de ρ_3 avec l'augmentation de K. Ces travaux appuient les résultats des seconds auteurs, dans le sens où les valeurs de ρ_3 expérimentales sont bien inférieures aux valeurs proposées par les modèles empiriques existants.

Bien que les modèles utilisés pour décrire la variation de ρ avec T reproduisent le sens de variation de la température de transition entre les deux modes de conduction (Figure III-10 et Figure III-11 : décalage de T_t vers les hautes températures avec l'augmentation de K), ceux-ci semblent insuffisants pour décrire avec précision les variations expérimentales de ρ dans le cas du Si compensé, notamment à basse température.

En utilisant les modèles théoriques ou empiriques présents dans la littérature à ce jour, ajuster un modèle de $\rho(T)$ dépendant de variables d'ajustement (densités de dopants majoritaires et minoritaires), à des données expérimentales de $\rho(T)$, n'apparaît donc pas comme un moyen adéquat pour extraire des informations compositionnelles sur le Si compensé. Cela est dû à des défaillances, notamment à basse température, d'une part des modèles de mobilité des porteurs de charge (dans le cas où le Si est fortement compensé ou dopé par un dopant libérant plusieurs charges dans le Si), et d'autre part des modèles utilisés pour décrire la conduction par hopping (ρ_3 et ε_3) dans le Si compensé.

La section suivante s'intéresse donc à une approche différente, plus empirique, à savoir : peut-on extraire une expression empirique universelle pour la variation des paramètres de conduction (ρ_1 , ε_1 , ρ_3 et ε_3), qui dépende des teneurs en dopants majoritaires et/ou minoritaires ?

II.3 Définitions de modèles empiriques alternatifs : analyse globale des paramètres de conduction de nos matériaux d'étude

Ce chapitre établit, à partir de l'ensemble des mesures expérimentales de variation de $\rho(T)$ effectuées dans ce travail de thèse, des relations empiriques universelles entre les paramètres de conduction électrique (ρ_1 , ε_1 , ρ_3 et ε_3) et les propriétés compositionnelles du matériau (N_{maj} , N_{min} et/ou K). Pour rappel, la Figure III-12 montre la représentation graphique des paramètres de conduction ρ_1 , ε_1 , ρ_3 et ε_3

utilisés par la suite, et illustre les techniques d'extraction de ces paramètres à partir des données expérimentales.

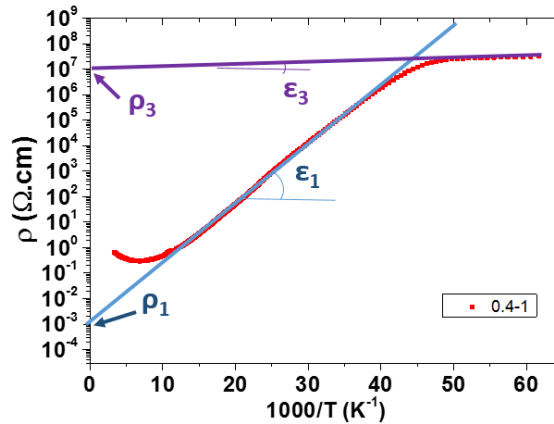


Figure III-12 : Schéma présentant la définition des paramètres de conduction électrique (ρ_1 , ε_1 , ρ_3 et ε_3). Exemple sur l'échantillon 0,4-1. ρ_i correspond à l'intersection de la droite correspondant à la variation de résistivité dans le régime i avec l'axe des ordonnées, et ε_i correspond à la pente de chacune de ces droites. $i=1$ correspond à la prédominance de la conduction de bande et $i=3$ correspond à la prédominance de la conduction par hopping.

L'extraction des paramètres de conduction pré-cités se fait de manière automatique à l'aide d'un programme sous le logiciel Labview (préalablement développé en interne au laboratoire) sur l'ensemble des échantillons présentés dans le chapitre II.

Après l'analyse du socle de données expérimentales de ρ_1 , ε_1 , ρ_3 et ε_3 , deux relations empiriques notables ont été mises en avant : l'une concernant la variation du pré-facteur exponentiel associé à la variation de résistivité dans le régime de conduction de bande (ρ_1) (Partie II.3.1) et l'autre décrivant ce pré-facteur exponentiel dans le régime où la conduction par hopping prédomine (ρ_3) (Partie II.3.2).

II.3.1 Variation empirique de ρ_1 avec K

Cette section étudie de façon empirique la variation de ρ_1 avec les paramètres du matériau.

Reprenons l'expression théorique de variation de la densité de porteurs libres avec T (Partie III.3.1. du chapitre 1). Dans le régime de gel des porteurs de charge, et pour $K > 0,1$, l'expression de $n(T)$ s'exprime en fonction de N_A et N_D (Equation I-23 adaptée au type p). En injectant l'équation I-23 dans l'équation $\rho(T) = (n(T)q\mu(T))^{-1}$, il est possible de montrer que ρ_1 s'exprime sous la forme suivante (équation III-2) dans ce régime :

$$III-2 \quad \rho_1 = \frac{4}{q\mu(T)N_v} \left(\frac{K}{1-K} \right)$$

La Figure III-13 présente donc la variation de ρ_1 expérimentale avec $K/(1-K)$ pour les échantillons dopés B et DT présentés dans la partie III.1.1 du chapitre II, ainsi que pour les échantillons issus du lingot Cz-1.

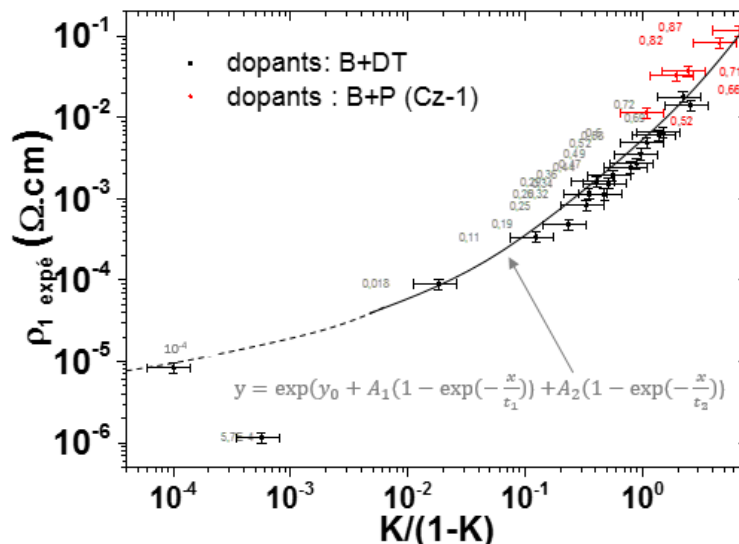


Figure III-13: Variation du facteur ρ_1 en fonction de $K/(1-K)$ pour les échantillons dopés B et compensés par les DT (noir) et pour les échantillons issus du lingot Cz-1 (rouge). Les incertitudes horizontales sont établies à 40% et les incertitudes verticales à 15%. Le chiffre à côté de chaque point représente le degré de compensation de l'échantillon. La corrélation entre ρ_1 et K peut être ajustée par une équation de la forme de celle indiquée sur la figure.

Les valeurs de ρ_1 tracées pour les matériaux multicristallins présentés dans le chapitre II (échantillons des lingots de la série A, et lingot B) présentent une dispersion plus élevée que celle observée dans la Figure III-13. Elles n'y sont donc pas représentées. Toutefois, cela suggère que la cristallinité du Si a un effet du premier ordre sur la valeur de ρ_1 .

Une forte corrélation apparaît entre ρ_1 et K sur la Figure III-13. Un décalage est cependant constaté entre les données issues des échantillons dopés B et DT et celles issues du lingot Cz-1 : ces dernières sont en effet légèrement supérieures aux premières. Cela s'explique par l'effet de la mobilité sur la valeur de ρ_1 (équation III-2). En effet, comme le lingot Cz-1 possède des teneurs en dopants plus élevées que celles des échantillons dopés B et DT, la mobilité des porteurs de charges sera davantage limitée (par un nombre plus élevé de dopants ionisés) dans le lingot Cz-1. La valeur de mobilité sera donc plus faible, et la valeur de ρ_1 plus élevée. Des solutions empiriques sont en cours d'élaboration pour corriger ce décalage en fonction de la mobilité des porteurs, et ainsi obtenir une corrélation moins dispersée.

La dispersion des points apparaît par ailleurs plus importante pour les faibles degrés de compensation. Cela s'explique par le fait que l'équation I-23 utilisée pour obtenir l'équation III-2 n'est pas valable pour les faibles degrés de compensation. En effet, pour les faibles K , la conduction de bande à basse T présente un régime spécifique dans lequel le gel des porteurs est limité par les dopants majoritaires, et dans lequel l'équation III-2 n'est alors plus valable. Cela conduit à la dispersion observée pour les faibles degrés de compensation sur la Figure III-13.

Ainsi, pour déterminer une expression empirique de variation de ρ_1 avec K , les échantillons dont le degré de compensation est trop faible, ne sont pas pris en compte. Dans ces travaux, pour trancher sur le régime qui gouverne la variation de $n(T)$, et donc sur les points à intégrer ou non à une équation empirique d'ajustement de ces données, les courbes expérimentales de $\rho(T)$ sont examinées : si une rupture de pente (d'une pente faible à une pente forte) apparaît dans la gamme de T [20K-100K], alors la valeur de ρ_1 extraite à l'aide du logiciel Labview n'est pas prise en compte (exemple Figure III-14 pour l'échantillon 0,4-2).

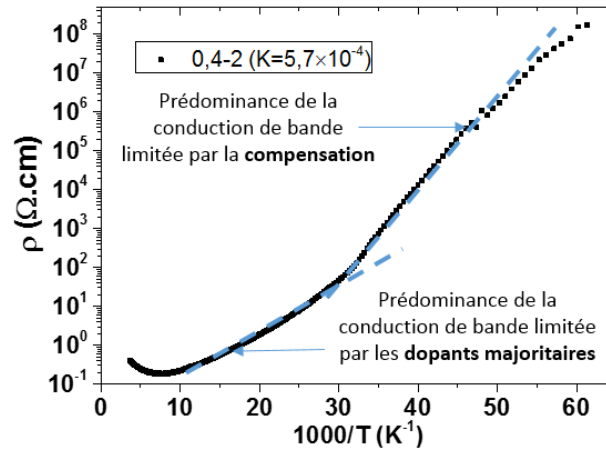


Figure III-14: exemple de courbe expérimentale de $\rho(1000/T)$ présentant un rupture de pente significative dans la gamme de T [20K-100K]. Cette courbe correspond à l'échantillon 0,4-2.

L'exploitation de la dépendance entre ρ_1 et K pour la construction d'une méthode complète de détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé est proposée dans la section III.2 de ce chapitre.

II.3.2 Variation empirique de ρ_3 avec la densité de dopants majoritaires.

Dans le cas du Si compensé, les expressions semi-empiriques de variation de la résistivité avec la température proposées par la littérature ne permettent pas de décrire correctement la variation de ρ avec T dans la gamme où le hopping prédomine (cf. partie II.2.2 de ce Chapitre). Ce chapitre s'attache à évaluer la possibilité d'établir une expression empirique liant les paramètres électriques de conduction par hopping (ρ_3 , ϵ_3) et la teneur en dopants majoritaires. Pour cela, les valeurs expérimentales de ρ_3 sont relevées (à partir de mesures expérimentales de $\rho(T)$) sur un vaste panel d'échantillons de Si de dopages et de structures cristallines différents, puis tracées en fonction de la densité de dopants majoritaires à la puissance moins un tiers (Figure III-15). La possibilité d'une telle relation est suggérée dans les modèles de la littérature : les travaux de Miller et Abrahams [74], et de Mott et Twose [116] identifient notamment dans le cas du Germanium compensé une relation particulière pour $\rho_3=f(N^{-1/3})$.

Pour certains échantillons de ce travail (par exemple les échantillons 0,4-2 ; 0,6-2 ; 0,9-2 ; 0,7-7), la gamme de T utilisée ne permet pas de révéler le mode de prédominance de la conduction par hopping. Ils ne sont donc pas représentés sur la Figure III-15. Pour certains autres (par exemple ceux des séries 0,7-n et 0,9-n), une inflexion caractéristique de la prédominance de la conduction par hopping apparaît sur les courbes expérimentales de $\rho(T)$, mais seulement quelques points expérimentaux sont mesurés dans cette gamme. Cela induit une erreur de mesure importante sur ρ_3 . Ainsi, sur la figure ci-dessous, les barres d'erreur sont maximisées afin de prendre en compte l'erreur importante induite par ces échantillons.

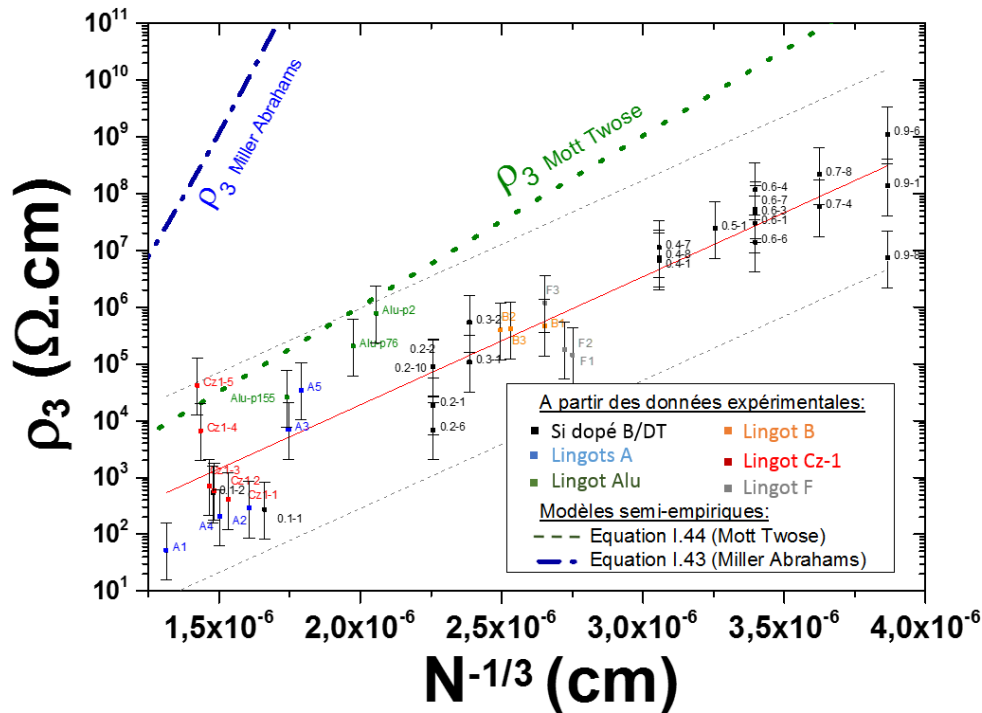


Figure III-15: Variation expérimentale de ρ_3 en fonction de la densité de dopants majoritaires à la puissance $-1/3$

Une relation linéaire (bien que dispersée ($r^2=0,87$)) semble apparaître entre le logarithme de ρ_3 et la densité de dopants majoritaires à la puissance moins un tiers. Ces données expérimentales sont comparées aux modèles théoriques proposés par Miller et Abrahams et par Mott et Twose (équations I-44 et I-45, respectivement, en bleu et vert sur la Figure III-15), mais des écarts significatifs sont constatés. Bien que le modèle de Miller et Abrahams soit construit pour donner une limite haute à la valeur de ρ_3 , plusieurs ordres de grandeur séparent nos données expérimentales de ces données. Les données expérimentales semblent correspondre au modèle proposé par Mott et Twose pour les forts dopages ($N \geq 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), mais des écarts importants subsistent cependant pour les plus faibles densités de dopants.

On notera que la variété des caractéristiques compositionnelles et structurales des échantillons mesurés contribue certainement à la dispersion observée des données ($r^2=0,87$). Cependant, aucune tendance ne semble apparaître en fonction du type de dopant majoritaire ou minoritaire ou de la cristallinité de l'échantillon.

Utiliser cette relation linéaire comme socle pour construire une méthode de caractérisation des dopants dans le Si compensé engendre des incertitudes très élevées pour les valeurs de densité de dopants majoritaires. Par exemple pour $\rho_3=3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, cela conduit à $4,10 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} < N_{\text{maj}} < 4,16 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Cette relation ne sera donc pas exploitée davantage dans la suite de ce travail.

II.3.3 Etude de l'influence du dopage et du degré de compensation sur l'apparition du domaine de prédominance de la conduction par hopping et lien avec la température de transition

A basse température, le mode de conduction par hopping devient prédominant en fonction d'un seuil qui dépend de la température, de la densité de dopants majoritaires et de la compensation du dopage (Cf. Chapitre I) : cela a été démontré notamment dans le cas du Germanium compensé. Ce chapitre propose d'explorer expérimentalement cette dépendance dans le cas du *Silicium* compensé. Plus précisément, nous nous focaliserons ici sur la température de transition (T_t) entre les domaines de prédominance de la conduction de bande et de la conduction par hopping. Ce chapitre commence par étudier la dépendance de T_t à la densité de dopants majoritaires d'une part, et au degré de compensation d'autre part, dans le cas du Si (respectivement parties II.3.3.1 et II.3.3.2 de ce chapitre). La partie II.3.3.3 s'attache à évaluer la possibilité d'établir une équation empirique « universelle » pour la variation de T_t avec la *densité de dopants majoritaires*, afin de construire une méthode de détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé. Nous verrons en effet que la variation de T_t avec K est du second ordre.

Les échantillons utilisés pour cette étude ont préalablement subi une étape de recuit de destruction des DT (TDA) dans un four ultra propre afin d'éviter toute contamination. Ainsi, il a été nécessaire de leur faire subir une étape de gravure chimique afin d'éviter toute contamination du four par les plaquettes (la gravure chimique permet en effet de se débarrasser de la couche écroulée riche en impuretés créée lors de l'étape de découpe). Les résistivités en température ([16K-300K]) ont ensuite été mesurées par la méthode de Van der Pauw sur des échantillons carrés de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ dont les contacts ont été effectués avec de l'InGa.

II.3.3.1 Influence de la densité de dopants majoritaires sur la température de transition entre les domaines de prédominance de la conduction de bande et par hopping.

La Figure III-16 présente les courbes de résistivité d'échantillons issus du lingot Cz dopé à l'Al (présenté partie III.1.3 du chapitre II) dans la gamme $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ces échantillons ont préalablement subi un recuit d'élimination des DT formés lors du refroidissement du lingot, qui pourrait modifier le comportement électrique du matériau. L'extraction des températures de transitions (T_t) est effectuée en intersectant les tangentes à basse et haute température de la courbe de $\rho(1000/T)$ (Figure III-16) (traitement automatisé sous le logiciel Labview).

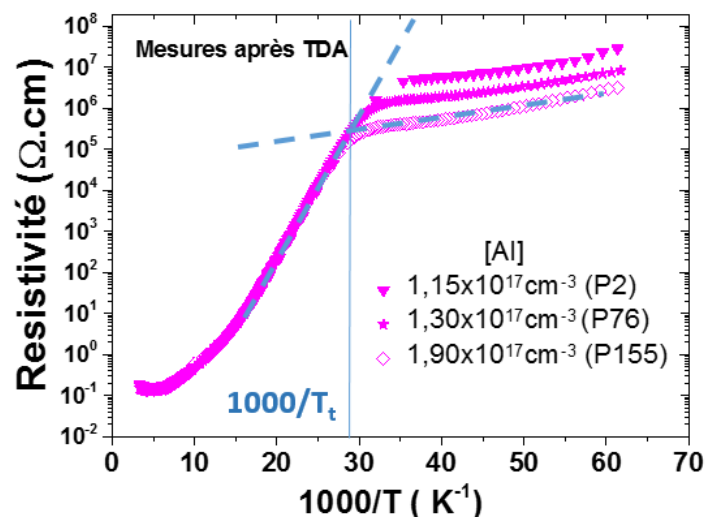


Figure III-16: Comparaison des courbes de résistivité en fonction de $1000/T$ pour des échantillons de Si dopés à l'Al, dans la gamme $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ - $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. La température de transition (T_t) est matérialisée pour l'échantillon P155.

Les courbes de $\rho(1000/T)$ de la Figure III-16 présentent une rupture de pente significative : l'augmentation de la résistivité liée au gel des porteurs de charge sur les dopants lorsque la T est abaissée, est ralentie à basse température par l'apparition de la conduction par hopping (Cf. Partie III.4.1 du chapitre I). On constate que l'augmentation de N_{dop} provoque un décalage de T_t vers les fortes T , et ce, même pour une faible augmentation de N_{dop} (T_t égales à 30,7K et à 35,0K respectivement pour des densités d'Al égales à $1,15 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et $1,90 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$).

Cette augmentation est quantitativement en accord avec le modèle basé sur la théorie de la percolation proposé par Miller et Abrahams : la proximité des dopants (associée aux plus fortes densités) va en effet favoriser le saut de porteurs entre dopants. On notera cependant que pour une même teneur en dopants majoritaires, le *type* de dopant est susceptible de modifier significativement T_t , du fait de la différence d'énergie d'ionisation associée à chacun d'eux ; en effet, plus le niveau introduit par le dopant sera profond dans la bande interdite, plus le nombre de dopants désionisé sera important pour un même décalage ΔT vers les faibles T . Cela aura pour conséquence un décalage de T_t vers les fortes températures.

II.3.3.2 Influence de la compensation du dopage sur la température de transition entre les domaines de prédominance de la conduction de bande et par hopping

Afin d'isoler la contribution de la compensation du dopage sur la variation de T_t , nous avons comparé les courbes de $\rho(1000/T)$ des échantillons de référence (dopés B) issus des lingots Cz d'étude à celle de leurs échantillons jumeaux ayant subi le protocole de compensation par génération de DT présenté dans la partie III.1.1 du Chapitre II. La Figure III-17 présente les courbes expérimentales obtenues pour 2 échantillons non compensés (signes creux, 0,3-2 et 0,4-2) et sur 2 échantillons jumeaux compensés (signes pleins, 0,3-1 et 0,4-1).

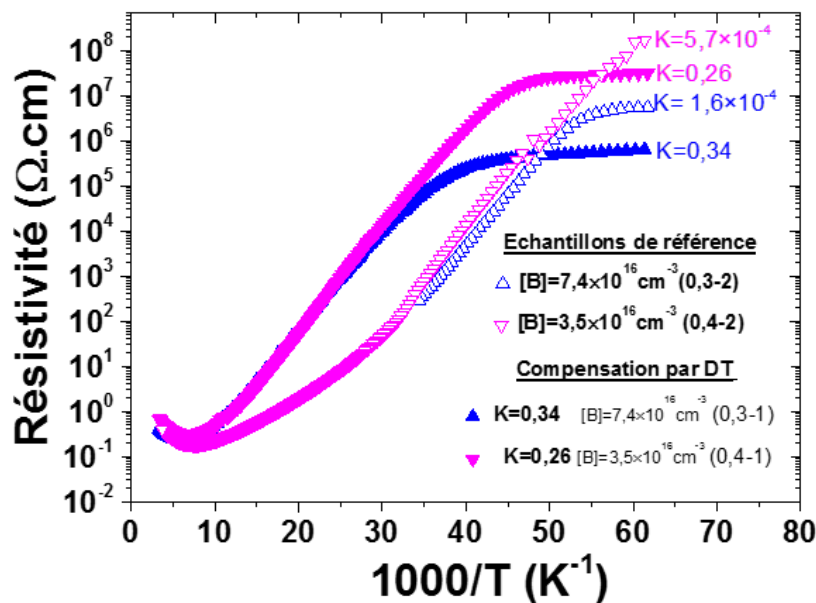


Figure III-17 : Mesures de ρ en fonction de $1000/T$ sur des échantillons dopés au B : non compensés (signes vides), et compensés par des donneurs thermiques (signes pleins)

Les échantillons 0,3-2 et 0,4-2 présentent une compensation résiduelle (rupture de pente autour de $1000/T=32K^{-1}$) qui peut résulter soit d'un recuit incomplet de destruction des DT, soit d'impuretés résiduelles dopantes à caractère donneur provenant de l'étape de purification ou de cristallisation. Cependant, la compensation résiduelle mesurée (obtenue par la méthode décrite dans la partie II.2 du chapitre II) reste extrêmement faible. Pour la suite, on se référera donc à ces échantillons en tant qu'échantillons « non compensés ». La Figure III-17 met en évidence deux points intéressants. D'une part, si l'on se concentre sur les échantillons dits « non-compensés », la variation de ρ de l'échantillon 0,3-2 présente une rupture de pente caractéristique de la prédominance de la conduction par hopping, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon 0,4-2. Ainsi, dans cette gamme de T, la conduction par hopping ne semble pas observable si la teneur en dopants majoritaires est inférieure à environ 4 à $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. D'autre part, il apparaît que la compensation du dopage décale significativement T_i vers les fortes T dans le cas d'un dopage B (par exemple de 20K pour l'échantillon 0,3-2 où K est proche de zéro, à 29K pour le 0,3-1 où $K=0,34$).

La Figure III-18 présente les courbes expérimentales de $\rho=f(1000/T)$ de l'ensemble de la série d'échantillons 0,4-n (les échantillons 0,4-1 et 0,4-2 présentés ci-dessus y sont donc ici à nouveau représentés). L'objectif est de préciser l'effet de la compensation du dopage sur le déplacement de T_i .

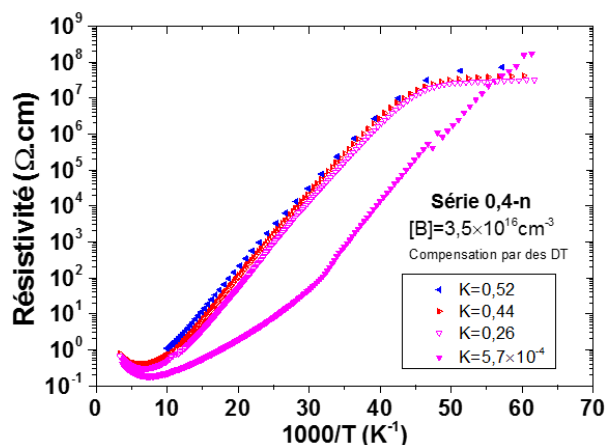


Figure III-18: Mesures de ρ en fonction de $1000/T$ sur des échantillons dopés au B de la série 0,4-n pour des degrés de compensation égaux à $5,7 \times 10^{-4}$, 0,26, 0,44 et 0,52 (correspondant respectivement aux échantillons 0,4-2, 0,4-1, 0,4-7 et 0,4-8).

Comme évoqué ci-dessus, le passage d'un degré de compensation très faible ($K=5,7 \times 10^{-4}$) à un degré de compensation plus élevé ($K=0,26$) engendre un fort décalage de T_t vers les fortes T. Cependant l'augmentation additionnelle du degré de compensation (de $K=0,26$ à $K=0,44$ puis $K=0,52$) n'engendre qu'un très léger décalage de T_t vers les fortes T (passage de $T_t=22,8K$ pour $K=0,26$ à $T_t=23,3K$ pour $K=0,52$, soit une augmentation de T_t de moins de 3% pour un doublement de la concentration en dopants minoritaires). Cela laisse présager l'existence d'un seuil en degré de compensation en ce qui concerne la variation de T_t avec K. La compréhension de ce seuil en degré de compensation (observé sur l'ensemble des données expérimentales des séries 0,2-n à 0,9-n, cf. annexe A) reste toutefois à approfondir. Ainsi, pour les degrés de compensation standards obtenus dans l'UMG-Si, l'effet de la compensation du dopage apparaît comme étant du second ordre par rapport à l'effet de la densité en dopants majoritaires.

En conclusion de cette étude préliminaire : pour une même densité en dopants majoritaires, la position de T_t sera significativement différente selon que la compensation du dopage est inférieure ou supérieure à une valeur de K seuil, dont la compréhension reste à approfondir. L'effet de la compensation du dopage sur T_t est en accord avec la littérature : nous avons en effet vu dans le chapitre I, que la compensation du dopage entraîne deux effets qui permettent au mécanisme de conduction par hopping d'opérer notablement (présence de champs locaux forts dans le matériau qui affectent la géométrie des fonctions d'onde, et augmentation du nombre de positions libres). Cependant, pour les valeurs de K standards utilisées dans l'UMG-Si, le degré de compensation du Si n'a qu'un effet du second ordre sur la valeur de T_t , comparé à l'effet de la densité de dopants majoritaires. Pour la suite, l'étude se focalise donc sur la variation de T_t avec la densité de dopants majoritaires.

II.3.3.3 Etablissement d'une loi empirique décrivant la variation de la température de transition et la densité de dopants majoritaires.

Les deux paragraphes précédents ont permis de confirmer au cas du Si, les conclusions tirées dans la bibliographie à propos du Ge : dans les deux cas, la densité de dopants majoritaires ainsi que la compensation du dopage affectent fortement le type de conduction prédominant, et donc notamment la

température de transition entre la conduction de bande et la conduction par hopping. Dans un premier temps, nous avons cherché à savoir si la variation de T_t pouvait être paramétrée en fonction de la composition du matériau (densité de dopants majoritaires, degré de compensation), et tracé la densité de dopants majoritaires de plusieurs échantillons de composition variable en fonction de T_t (Figure III-19). Les erreurs sur l'extraction de T_t sont évaluées à 1K (erreur horizontale). L'erreur verticale est définie selon la technique de détermination de la densité de dopants majoritaires (SIMS, ICPMS, GDMS), entre 10% et 30%.

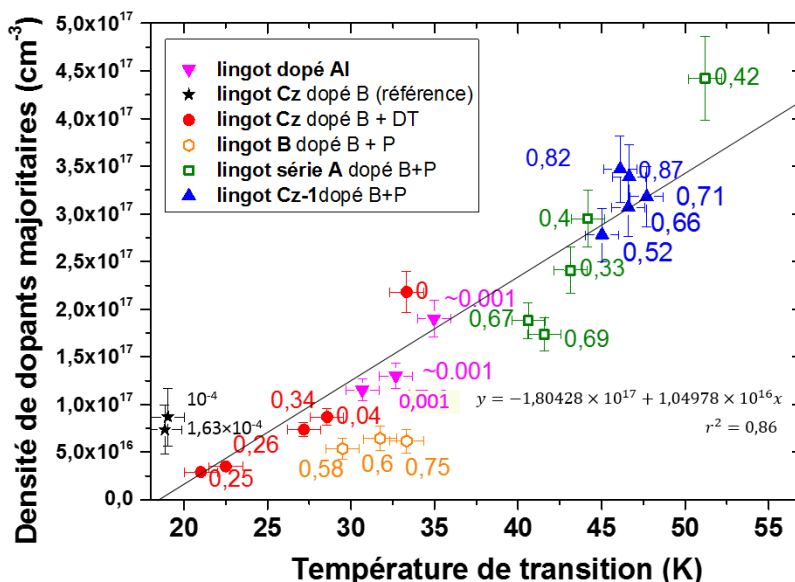


Figure III-19 : Densité de dopants majoritaires tracée en fonction de T_t . Les nombres représentés à côté de chaque point sont les degrés de compensation K. Les signes pleins représentent les lingots monocristallins tandis que les signes ouverts représentent les lingots multi-cristallins.

Une relation linéaire, bien que dispersée ($r^2=0,86$), apparaît entre la densité de dopants majoritaires et T_t . Cette dispersion est cohérente au regard des résultats constatés dans la partie II.3.3.2 de ce chapitre, sur l'influence de la compensation du dopage sur T_t . Cependant une influence possible de la nature ainsi que de la répartition spatiale des dopants peut renforcer cette dispersion. La compensation du dopage à l'aide de DT induit des différences à l'échelle du matériau, qui pourraient notamment questionner quant à la transposition des résultats obtenus sur des matériaux compensés par DT, à ceux compensés par P. L'environnement électrostatique dans le Si est en effet fortement dépendant des types de dopants présents. La différence de potentiel induite par la présence des DT pourrait notamment être susceptible d'affecter la capacité des porteurs de charge à sauter entre dopants, et donc également d'affecter l'énergie thermique nécessaire pour activer ces sauts (et donc T_t). Cette dernière peut également être affectée par la répartition spatiale des dopants. Les DT sont en effet des structures complexes dont la répartition spatiale peut être différente de celle des dopants usuels, notamment car ils se forment à basse T alors que les dopants usuels sont figés dès les hautes T. Ces mêmes dopants peuvent être répartis différemment selon le procédé de solidification utilisé pour le lingot, ce qui pourra modifier les itinéraires de percolation nécessaires pour l'apparition d'une conduction par hopping macroscopique. L'effet de la répartition des dopants sur le potentiel électrique dans le matériau sera étudié en détail dans le chapitre V.

On notera que même si les échantillons issus des lingots B et Cz-1 possèdent le même type de dopants et des structures cristallines différentes (respectivement multi et monocristallines), leur différence en densité de dopants majoritaires ne permet pas de conclure quant à l'influence potentielle de la cristallinité sur la conduction par hopping.

Pour conclure, cette section a permis de mettre en évidence deux relations empiriques entre les paramètres de conduction et la composition du Si compensé qui pourraient servir de socle pour construire une méthode de détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé : la première relation lie ρ_1 avec le degré de compensation du Si, et la seconde lie T_t avec la densité de dopants majoritaires. Bien que chacune de ces deux relations possède des limites que l'on ne peut négliger (non applicable pour $K < 0,1$ pour la première, relation linéaire dispersée pour la seconde), ces deux relations présentent un fort potentiel pour obtenir une méthode de caractérisation des teneurs en dopants dans le Si compensé, qui soit compatible avec un procédé industriel (i.e : méthode moins coûteuse et plus rapide que les méthodes physico-chimiques usuelles utilisées à l'heure actuelle). Ainsi, nous avons décidé de nous appuyer davantage sur ces relations, et de construire deux méthodes complètes de détermination des teneurs en dopants minoritaires et majoritaires dans le Si compensé.

III Utilisation des acquis pour la définition de méthodes de caractérisation des teneurs en dopants basées sur des mesures de résistivité en température

Ce chapitre propose d'établir des méthodes alternatives de caractérisation des teneurs en dopants dans le Si compensé (à partir des 2 lois empiriques déterminées dans les parties précédentes) permettant de lier la variation en T de la résistivité et les propriétés de dopage (K , N_{maj}) du matériau.

III.1 Utilisation de la mesure de la température de transition pour la détermination des densités de dopants accepteurs et donneurs (Méthode 2)

Cette section propose une méthode complète de détermination des teneurs en dopants minoritaires et majoritaires à partir de la relation linéaire entre T_t et N_{maj} extraite de la Figure III-19.

La Figure III-20 présente le principe de cette méthode. En combinant la valeur de densité de dopants majoritaires extraite par la mesure de T_t via l'équation présentée Figure III-19, aux récents modèles de mobilité dans le Si compensé (qui dépendent de N_{maj} , et de la densité de dopants minoritaires N_{min} , [106][88]), il est possible d'accéder à N_{min} , via une mesure de ρ à T ambiante. Cette méthode pourrait donc permettre de déterminer facilement, et potentiellement sans avoir besoin de contacts électriques, les teneurs en dopants majoritaires et minoritaires à l'aide d'une mesure de ρ en température.

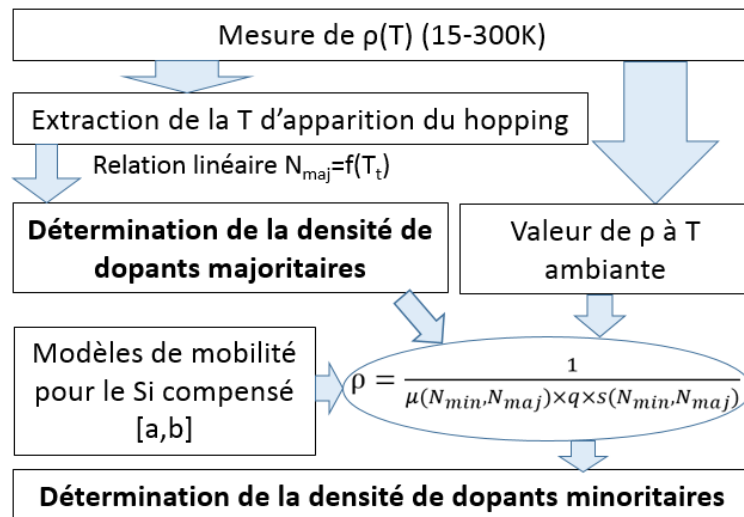


Figure III-20: Principe de la méthode de détermination des teneurs en dopants minoritaires et majoritaires basée sur l'utilisation de la relation entre N_{maj} et T_t présentée Figure III-19. Ref [a]=[106], ref [b]=[88]. s représente la densité de porteurs libres majoritaires (densité de trous dans le Si de type p et densité d'électrons dans le Si de type n).

On notera que la valeur de N_{min} extraite correspond à la somme des densités en dopants minoritaires (i.e : $N_{min} = \sum N_{min_i}$, où la somme est faite sur l'ensemble des dopants minoritaires).

III.2 Utilisation de la mesure de ρ_1 pour la détermination des densités de dopants accepteurs et donneurs (Méthode 3)

Le principe de cette méthode repose sur la relation entre ρ_1 et K mise en avant dans la partie II.3.1 de ce chapitre. Le principe est décrit ci-dessous, et peut possiblement ne nécessiter que deux mesures de résistivité (mesurées à deux T comprises dans le régime de gel des porteurs,). Il consiste à mesurer ρ_1 sur une courbe expérimentale de $\rho(T)$ (Figure III-21), puis d'en extraire une valeur de K à partir de l'équation présentée dans la Figure III-13.

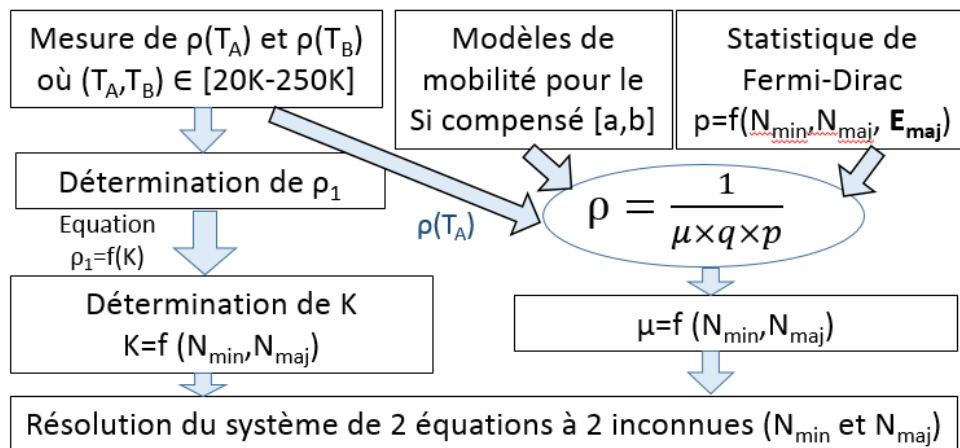


Figure III-21: Schéma de la variation de la résistivité avec la température dans le régime de gel des porteurs et par hopping (a), et principe de la méthode de détermination de N_{maj} et N_{min} à partir de la mesure de ρ_1 . Ref a=[88], Ref b=[106].

Une relation supplémentaire est alors nécessaire pour distinguer N_{maj} et N_{min} (dans la mesure où $K=N_{min}/N_{maj}$). Celle-ci est obtenue en injectant dans l'équation $\rho=(sq\mu)^{-1}$, une valeur expérimentale de ρ (par exemple celle à T_A , mais il est également possible d'utiliser une 3^{ème} valeur de résistivité expérimentale, par exemple pour $T_3=T_{ambiante}$), les récents modèles de mobilité fonction de N_{maj} et N_{min} , ainsi que la valeur de s calculée pour T_A (ou T_3) à partir de la statistique de Fermi-Dirac. On obtient alors une seconde équation dépendant de N_{min} et N_{maj} (équation III-3) :

III-3

$$\rho_{exp} = \frac{1}{q[\mu_{calculé} = f(N_{min}, N_{maj})][s_{calculé} = f(N_{min}, N_{maj}, E_{maj})]}$$

On notera que le calcul de s fait appel à la position du niveau d'énergie E_{maj} introduit par le dopant majoritaire dans la bande interdite. Cependant, comme évoqué dans la partie III.3.1.3 du chapitre I, la valeur de E_{maj} est incertaine pour les forts dopages. Afin de ne pas limiter l'application de cette méthode aux faibles dopages ($N_{maj}<10^{17}cm^{-3}$), une méthode itérative, dont le principe est décrit ci-dessous, est proposée pour valider la valeur de E_{maj} utilisée dans l'équation III-3.

- Méthode de contrôle de la valeur de E_{maj} utilisée :

Afin de vérifier la valeur de E_{maj} utilisée pour le calcul de n , il est possible de faire appel à une deuxième valeur expérimentale de ρ (par exemple celle à T_B). En reprenant la valeur de E_{maj} utilisée pour le calcul de n , et en la combinant aux valeurs de N_{min} et N_{maj} extraites, il est possible de recalculer à partir de l'équation III-3 la valeur de résistivité à T_B . Si la valeur calculée coïncide avec la valeur expérimentale de ρ_B , alors la valeur de E_{maj} utilisée est correcte. Si celle-ci ne coïncide pas avec ρ_B , alors il est nécessaire de modifier la valeur de E_{maj} et de réitérer le calcul de ρ à T_B . Cette étape peut ensuite être répétée jusqu'à ce que la valeur de ρ calculée soit égale à ρ_B . Le principe de l'algorithme est résumé Figure III-22.

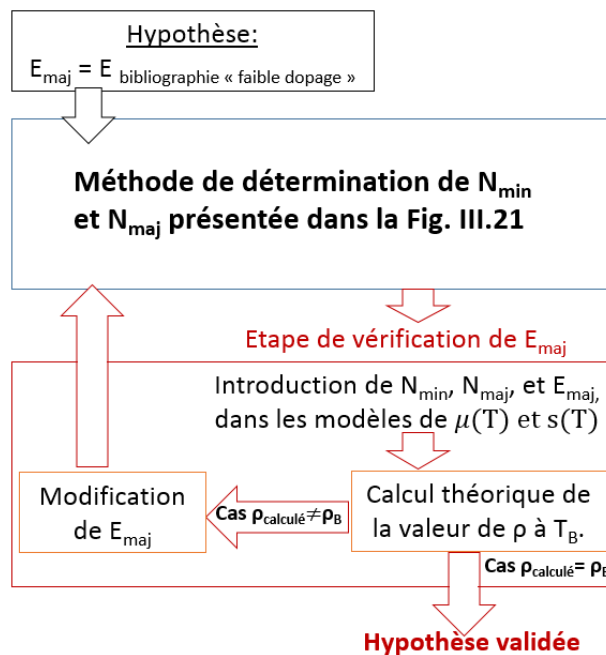


Figure III-22: Principe de l'algorithme utilisé pour vérifier la valeur de E_{maj} utilisée. $s(T)$ représente $p(T)$ dans le cas du Si de type p et $n(T)$ dans le cas du Si de type n.

III.3 Combinaison des deux relations empiriques liant ρ_1 avec K et T_t avec N_{maj} (Méthode 4)

Les densités en dopants minoritaires et majoritaires dans le Si compensé peuvent également être obtenues par la combinaison des deux relations empiriques établies dans la section II.3 de ce chapitre : la première reliant ρ_1 avec K (présentée Figure III-13), et la seconde reliant T_t avec N_{maj} (présentée Figure III-19). Ainsi, une mesure de résistivité en T dans la gamme [20K-300K] peut permettre par l'extraction de ρ_1 d'une part de T_t d'autre part, d'accéder respectivement aux valeurs de K et de N_{maj} , et donc, via l'équation définissant K (équation I-1), de remonter à la valeur de N_{min} .

L'utilisation de cette méthode entraîne cependant des incertitudes de mesure non négligeables. L'évaluation de celles-ci ainsi que l'application de cette méthode à la détermination de teneurs en dopants dans le Si compensé seront mises en œuvre dans le chapitre IV.

IV Conclusion

Pour conclure, ce chapitre a permis d'améliorer la technique de caractérisation par ajustement de l'équation théorique de $n(T)$ aux données expérimentales : l'incompréhension relative à l'application de cette méthode au cas type n a en effet été levée, et la précision des teneurs en B et P extraites a été améliorée (de l'ordre de 5%).

Ensuite, afin de construire des méthodes de caractérisation des dopants qui s'affranchissent de la mise en forme des échantillons et de la préparation de contacts électriques (requis pour la mesure de $n(T)$), ce chapitre a exploré la possibilité d'utiliser des mesures de résistivité en T pour accéder à des données compositionnelles dans le Si compensé. Pour cela, les modèles de la littérature décrivant la variation de la résistivité en T ont été confrontés aux données expérimentales, pour le régime de prédominance de la conduction de bande d'une part, et pour le régime de prédominance de la conduction par hopping d'autre part. Comme ces modèles se sont avérés insuffisants pour décrire avec précision la variation de résistivité sur l'ensemble de la gamme de T [20K-300K], ce chapitre s'est ensuite orienté vers la construction de méthodes empiriques pour pouvoir accéder à la composition des teneurs en dopants dans le Si compensé par des mesures de résistivité en T. Pour cela, l'ensemble des paramètres de conduction a été relevé (T_t , ρ_1 , ε_1 , ρ_3 , ε_3) pour une large gamme de Si de compositions variées (dopage, degrés de compensation, structure cristallographique). Deux relations notables entre ces paramètres et des informations relatives à la composition du Si ont été relevées ($\rho_1=f(K)$ et $T_t=f(N_{maj})$) : elles ont ensuite permis de construire 3 méthodes de détermination des teneurs en dopants minoritaires et majoritaires dans le Si compensé, dont les caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2: Récapitulatif des méthodes de caractérisation établies dans ce chapitre.

Nom	Grandeur mesurée et méthode de mesure	Descriptif
1	$s(T)$ (Hall)	Ajustement des valeurs théoriques de $s(T)$ sur les données expérimentales corrigées par le facteur de Hall
2	$\rho(T)$ (VdP)	Utilisation de la relation $N_{maj}=f(T_t)$, combinaison avec une valeur de résistivité à T ambiante et avec le modèle de mobilité de Schindler
3	$\rho(T)$ (VdP)	Utilisation de la relation $\rho_1=f(K)$, combinaison avec une valeur de résistivité expérimentale et avec le modèle de mobilité de Schindler
4	$\rho(T)$ (VdP)	Combinaison des relations $N_{maj}=f(T_t)$ et $\rho_1=f(K)$

L'application de ces méthodes à des échantillons de composition inconnue, et leur confrontation aux méthodes usuelles de caractérisation des dopants fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV : Application et limites des techniques de caractérisation des teneurs en dopants développées

Ce chapitre a pour objectif de tester les méthodes de caractérisation des dopants développées dans le chapitre précédent, sur des échantillons de Si compensé de composition inconnue, puis de confronter les teneurs extraites avec celles obtenues par les techniques physico-chimiques de caractérisation (GDMS, ICPMS, SIMS).

Ce chapitre s'attèle d'abord à caractériser des échantillons de Si positionnés le long d'un lingot issu de la purification de MG-Si (lingot B), puis ceux issus d'un lingot provenant du recyclage de cellules solaires en fin de vie (respectivement parties I et II). Dans les deux cas, les teneurs en B et P extraites par les méthodes développées dans le chapitre III sont confrontées à celles issues d'une ou plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques. La comparaison des résultats issus de la méthode 1 (basée sur la mesure de $s(T)$) avec les autres méthodes physico-chimiques inclut une étude de l'influence de la teneur d'un troisième dopant (ici l'Al) sur les teneurs en B et P extraites par la méthode 1.

La troisième partie de ce chapitre explore les limites théoriques de détection et quantification des dopants par spectroscopie d'effet Hall, et teste son application pour la caractérisation d'échantillons de composition connue. Elle détaille enfin une méthode pour déterminer les éventuels éléments contaminants dans un four de recuit.

I Caractérisation d'un lingot en fin de procédé de purification métallurgique

I.1 Caractérisation des teneurs en bore et phosphore par la technique 1, et comparaison avec les résultats obtenus par spectrométrie de masse (GDMS, SIMS et ICPMS)

I.1.1 Protocole expérimental et données brutes obtenues par effet Hall

Cette partie a pour objectif de confronter les résultats obtenus par la technique de caractérisation électrique (méthodes 1 à 4) aux techniques usuelles de caractérisation des dopants (ICPMS, GDMS, SIMS). Pour cela, des échantillons jumeaux ont été découpés à plusieurs hauteurs du lingot B selon le schéma de découpe présenté Figure II-18. L'objectif est de tester la technique de caractérisation sur une gamme aussi large que possible de degrés de compensation et de teneurs en dopants. La majorité des échantillons est donc sélectionnée pour des hauteurs relatives supérieures ou égales à 50% (du fait des mécanismes de ségrégation, c'est la partie du lingot où les variations de teneurs en dopants seront les plus importantes). La Figure IV-1-a présente les courbes expérimentales de $s(T)$ corrigées par le facteur de Hall adéquat (Szmulowicz [125] dans le cas type p, et ce travail [148] dans le cas type n). Ces courbes sont ensuite ajustées par l'expression théorique de $s(T)$ issue de Fermi-Dirac : comme B et P sont les

deux dopants majoritairement présents, l'hypothèse est faite que $N_A=[B]$ et $N_D=[P]$. Dans le cas type n, l'équation théorique prend en compte le niveau d'énergie E^* qui intègre la multiplicité des niveaux en énergie introduits par P dans la bande interdite du Si. Un exemple d'ajustement est présenté Figure IV-1 pour le cas type p et pour le cas type n. La Figure IV-1-b présente la variation expérimentale de résistivité avec $1000/T$ pour ces mêmes échantillons.

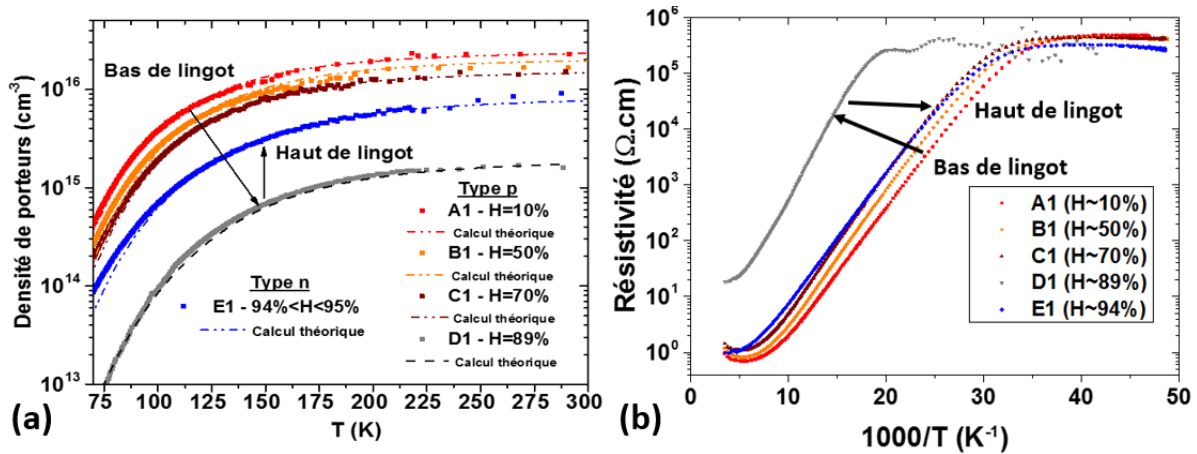


Figure IV-1: (a) Courbes expérimentales de $s(T)$ corrigées par le facteur de Hall adéquat (Szmulowicz pour le type p [125] et ce travail [148] pour le type n, et exemple d'ajustement par la statistique de Fermi-Dirac pour un échantillon de type p (D1) et n (E1). Les incertitudes expérimentales sont établies à 10% mais ne sont pas représentées ici pour des raisons de clarté, (b) et courbes expérimentales de résistivité en fonction de $1000/T$.

On notera qu'un léger décrochage entre les valeurs théoriques et expérimentales apparaît pour les faibles températures ($T < 100\text{K}$). Cela est dû à la valeur de niveau en énergie utilisée dans les calculs. L'ajustement est en effet effectué pour une valeur fixe de E_B calculée avec le modèle interne de variation de E avec le dopage (ici $E_B = 44,6\text{meV}$). Une variation de E_B de moins de 4% ($E_B = 43\text{meV}$) corrige cet écart à basse T (mais n'est pas représenté ici). La section I.1.2 commence par comparer les résultats issus de la méthode 1 (basée sur des mesures de $s(T)$) avec les méthodes physico-chimiques usuelles. Elle confronte ensuite les méthodes basées sur des mesures de $\rho(T)$ (méthodes 2 à 4) avec les précédentes.

1.1.2 Comparaison des teneurs en B et P extraites par la méthode 1 et par les méthodes physico-chimiques usuelles (GDMS, ICPMS, SIMS)

La Figure IV-2 compare les teneurs en B et P mesurées d'une part à l'aide de la technique 1 optimisée, et d'autre part par les techniques usuelles de caractérisation (GDMS, ICPMS, SIMS).

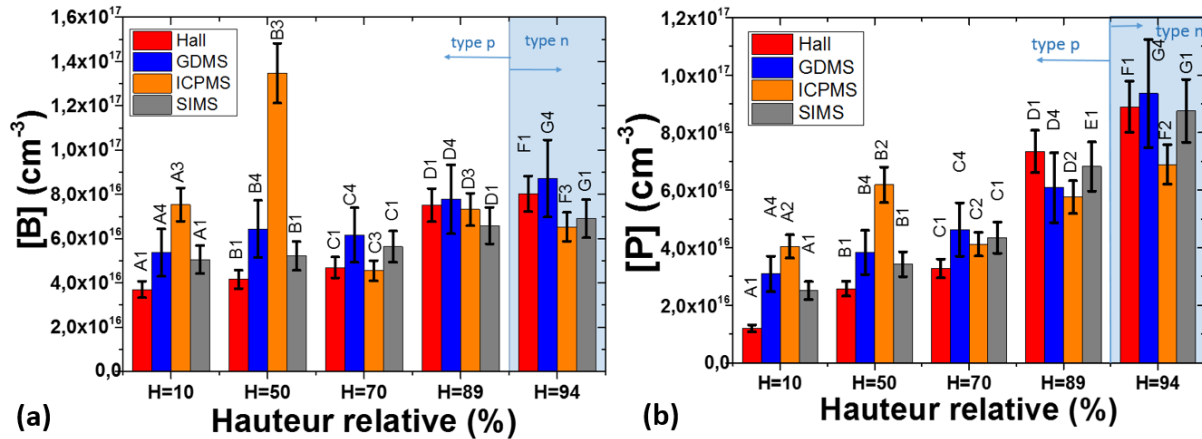


Figure IV-2: Comparaison des teneurs en bore (a) et phosphore (b) mesurées par la méthode 1 (rouge) et par les méthodes physico-chimiques usuelles (GDMS (bleu), ICPMS (orange) et par SIMS (gris) sur un lingot en cours de purification par voie métallurgique (lingot B).

Ces résultats appellent plusieurs commentaires.

D'une manière générale, les valeurs de [B] et [P] mesurées sont comparables : les différences résiduelles observées sont pour la plupart de l'ordre de grandeur de l'incertitude associée à chaque technique (10% à 20%, cf. Tableau I-1). Egalement, on constate une augmentation des teneurs en dopants le long du lingot, ce qui est en accord qualitatif avec les lois de ségrégation relatives aux impuretés dont le coefficient de ségrégation est inférieur à l'unité. On peut noter que le profil de concentration en B montre moins de variations que celui en P : cela est là encore, en accord avec l'écart relatif entre les coefficients de ségrégation de B ($k_B=0,8$, à l'équilibre) et de P ($k_P=0,35$, à l'équilibre). On peut noter cependant que les mesures ICPMS, notamment celles effectuées pour H=10% et H=50%, s'écartent notablement de ce qui est attendu des lois de ségrégation (variations non monotones de [B] et [P]), même en considérant les extrema des barres d'incertitudes.) L'origine de ce comportement n'a pas été identifiée.

On notera que la plupart des mesures par SIMS et par EH ont été effectuées sur les mêmes échantillons. Les différences observées entre ces techniques sont donc bien dues à la mesure en elle-même (et non à une différence due à de potentiels effets liés à la ségrégation radiale résultant d'un front de solidification non-plan). Dans la plupart des cas, les teneurs en dopants mesurées par EH sont inférieures à celles mesurées par SIMS ou GDMS. Parmi les raisons pouvant justifier cet écart se trouve le fait que l'EH ne mesure que les dopants électriquement actifs alors que les deux autres techniques prennent en compte l'ensemble des dopants. Cela peut suggérer qu'une partie des dopants n'est pas actif (et donc que l'histoire thermique du lingot a favorisé la formation d'agrégats ou de précipités inactifs de dopants). Une autre différence notable entre les résultats obtenus par EH, GDMS et SIMS, est que la première est une mesure de volume alors que les suivantes sont des mesures de surface. Cependant, du fait de la faible épaisseur des échantillons (moins de 1mm), la différence en concentration de dopants (résultant du procédé de ségrégation) entre les deux faces de l'échantillon est trop faible (entre 0,1% et 2% pour

[B] selon sa position dans le lingot) pour pouvoir expliquer l'écart observé expérimentalement entre ces techniques.

Les échantillons situés aux hauteurs relatives 89% et 94% sont particulièrement compensés puisque proches de la transition de type de conductivité. Pour ceux-là, contrairement aux autres hauteurs relatives, les densités de dopants obtenues par EH ne sont pas inférieures à celles mesurées à l'aide des autres techniques. Or, tel que discuté dans la partie III.2.1 du chapitre II, ce lingot présente des teneurs résiduelles non négligeables en Al, particulièrement dans la dernière partie cristallisée (ségrégation). Ces teneurs, qui atteignent dans cette partie un pourcentage conséquent de la teneur totale en dopants ($\approx 5\%$) n'ont dans un premier temps pas été prises en considération dans la méthode 1 (hypothèse : $N_A=[B]$ et $N_D=[P]$). Dès lors, il est légitime d'avancer que ces teneurs influencent la précision des teneurs en B et P évaluées dans cette dernière fraction de lingot par la méthode. Il est donc nécessaire d'évaluer l'influence de la présence des teneurs résiduelles en Al sur les teneurs en B et P extraites par la méthode 1 (partie I.2 de ce chapitre).

Pour comparer la prévision de ces différentes techniques de mesures des densités de dopants, nous proposons de comparer les valeurs expérimentales de résistivité à T ambiante (méthode Van Der Pauw) à celles calculées à partir des teneurs en B et P obtenues par chacune de ces techniques (via $\rho=(q\mu)^{-1}$ en utilisant le modèle de mobilité de Schindler et en calculant s par la statistique de Fermi-Dirac, avec le modèle développé en interne pour la variation de E avec le dopage). Les résultats sont présentés sur la Figure IV-3 : ils montrent les écarts relatifs entre les résistivités expérimentales et les résistivités calculées (i.e. $100 \times |\rho_{\text{expérimentale}} - \rho_{\text{calculée}}| / \rho_{\text{expérimentale}}$), ils sont donnés en pourcentage.

Les mesures de résistivité expérimentales utilisées comme référence sont celles mesurées sur les échantillons les plus centraux du lingot (colonne 1, cf. Figure II-18), c'est à dire sur les échantillons utilisés pour la méthode 1 et la méthode SIMS.

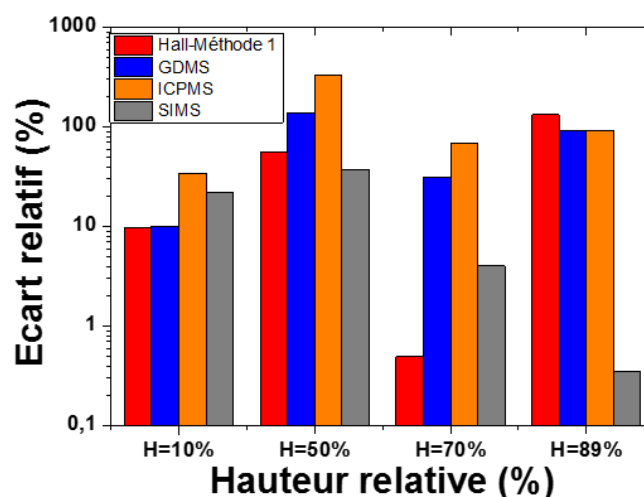


Figure IV-3: Ecarts relatifs donnés en pourcentage entre les résistivités expérimentales mesurées par la technique de Van der Pauw et les résistivités calculées à partir des valeurs de [B] et [P] mesurées par la technique 1, par GDMS, par ICPMS et par SIMS (i.e. $100 \times |\rho_{\text{expérimentale}} - \rho_{\text{calculée}}| / \rho_{\text{expérimentale}}$) dans la partie type p du lingot B. Les résistivités sont calculées à partir du modèle de mobilité de Schindler [88] et de la statistique de Fermi-Dirac.

Les écarts relatifs entre les valeurs de résistivité expérimentales et celles calculées à partir des valeurs de [B] et [P] mesurées par ICPMS et par GDMS sont les plus élevés. Bien que la valeur de résistivité de

référence utilisée soit celle mesurée sur les échantillons de la colonne 1 (cf. Figure II-18), les variations latérales de résistivité engendrées par des effets de ségrégation latérale sont négligeables (<1%). Cela a été vérifié en effectuant une cartographie de résistivité de la tranche de Si dans laquelle l'ensemble des échantillons ont été découpés (cartographie non présentée ici). Ces résultats indiquent donc que la méthode 1 permet d'extraire des teneurs en dopants fiables, voire pour ce test, plus précises que les autres méthodes physico-chimiques ici étudiées. Pour ce travail, et au regard de la dispersion constatée sur les points issus des mesures par ICPMS, ils ont également tendance à discréditer les mesures effectuées par ICPMS. Cela est cohérent avec l'écart constaté précédemment entre les teneurs en dopants extraites par ICPMS et ce qui est attendu par les lois de ségrégation.

Ainsi, l'extraction des teneurs en dopants par la méthode 1 optimisée est prometteuse pour la caractérisation des dopants dans le Si compensé, aussi bien en termes de précision des résultats, qu'en ce qui concerne sa rapidité de mise en œuvre. Afin d'encore améliorer le temps de mesure, les méthodes 2, 3 et 4 basées sur des mesures expérimentales de résistivité ont été construites dans le chapitre précédent. La section suivante s'attèle donc à estimer la précision des teneurs en dopants extraites par ces trois méthodes, en les comparant aux données extraites par la méthode 1 et par SIMS (qui sont les deux méthodes les plus fiables au regard de la Figure IV-3).

1.1.3 Comparaison des teneurs en B et P extraites par les méthodes 1, 2, 3 et 4 et par SIMS

La Figure IV-4 présente les teneurs en B et P extraites par les méthodes 1 et par SIMS avec celles extraites par les méthodes 2 à 4. Dans le cas du type n (hauteur relative =94%), la méthode 2 a été appliquée en faisant l'hypothèse que la relation linéaire établie entre T_t et N_{maj} (Figure III-19) était également valable dans le cas du Si de type n. La méthode 3 a été appliquée en se basant sur une équation $\rho_1=f(K/(1-K))$ établie à partir de mesures de ρ_1 effectuées sur 3 échantillons de Si dopés au P. Cette équation n'est pas présentée dans le manuscrit dans la mesure où elle n'a été établie qu'à partir de peu de points expérimentaux. Les incertitudes de mesure sont établies à 70%, 30% et 90% respectivement pour les méthodes 2, 3 et 4 : elles sont calculées à partir de la dispersion des points expérimentaux observée Figure III-13 et Figure III-19.

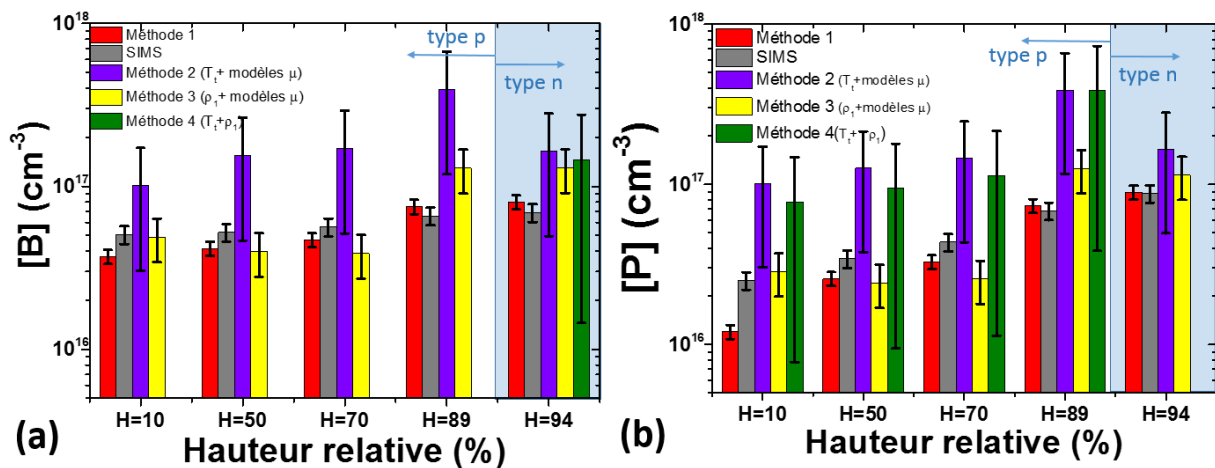


Figure IV-4: Comparaison des teneurs en B (a) et P (b) mesurées par les méthodes 1, 2, 3 et 4 et par SIMS. Les incertitudes sont établies à 70%, 30% et 90% respectivement pour les méthodes 2, 3 et 4 (calculées à partir de la dispersion des points expérimentaux observée figures III-13 et III-19). Les teneurs en dopants majoritaires issues de la méthode 4 sont les mêmes que celles issues de la méthode 2. Elles ne sont donc pas représentées ici pour les dopants minoritaires (B dans la partie type p, et P dans la partie type n).

En comparaison des méthodes 1 et du SIMS, les méthodes 2 à 4 surestiment les teneurs en dopants extraites, que ce soit dans le type p ou le type n. Si les méthodes 2 à 4 développées durant cette thèse ont le potentiel d'améliorer notablement le temps de mesure associé à la détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé, il subsiste de larges barres d'erreur associées aux valeurs extraites. Cependant, au regard de l'avantage que ces méthodes peuvent apporter (en termes de coûts notamment), l'utilisation de ces méthodes peut, selon les applications, être un bon compromis entre une méthode juste mais coûteuse et une méthode qui donne un ordre de grandeur de la teneur en dopants et qui est très peu coûteuse.

1.2 Evaluation de l'influence de la présence de teneurs résiduelles en aluminium sur les teneurs en bore et phosphore extraites par la méthode 1

Comme évoqué précédemment, le lingot caractérisé dans la section précédente présente des teneurs résiduelles non négligeables en Al. Cette partie propose, par le calcul, d'évaluer l'effet théorique de quantités résiduelles d'un troisième dopant (ici l'aluminium) sur la technique de détermination des teneurs en dopants par effet Hall lorsqu'il est fait l'hypothèse que seul un dopant de chaque type est présent (méthode 1).

- Détermination expérimentale de la densité d'Al :

Dans un premier temps, les concentrations en Aluminium ont été mesurées par SIMS et ICPMS puis comparées aux mesures GDMS préalablement effectuées (Figure IV-5).

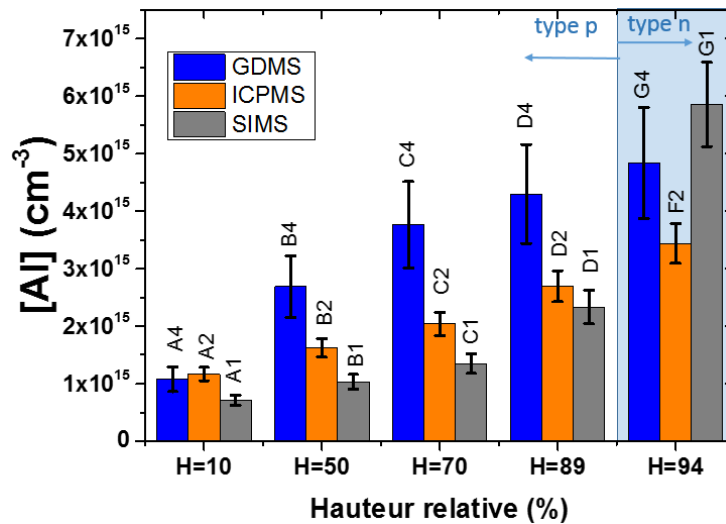


Figure IV-5: Comparaison des teneurs en aluminium mesurées par GDMS (bleu), ICPMS (orange) et SIMS (gris) sur un lingot en cours de purification par voie métallurgique (lingot B)

En comparaison avec les teneurs en B et P présentées Figure IV-2, des écarts plus conséquents sont constatés entre les différentes techniques. Cela s'explique par le fait que l'Al est présent en plus faibles quantités, et que les densités présentes se rapprochent des limites de détection de chaque technique. Toutefois, les écarts relatifs entre les techniques restent les mêmes pour chaque hauteur relative : ils sont donc probablement dus à des différences au niveau de la calibration de chacun des équipements de mesure, et non à un bruit de mesure.

Afin de quantifier l'effet de l'aluminium sur les teneurs en B et P extraites par la méthode 1 construite pour deux dopants, nous avons choisi d'étudier en détail 3 positions d'intérêt sur le lingot B : la position H=10% pour sa faible teneur en Al, la position H=89% car elle possède une plus forte teneur en Al et reste de type p, puis la position H=94% qui contient également une teneur élevée en Al mais possède une conductivité de type n.

- Présentation et résultats des simulations effectuées :

Jusqu'ici, l'équation théorique utilisée pour $p(T)$ a été calculée en ne prenant en compte qu'un seul dopant accepteur (i.e. $N_A(T)=[B^-](T)$) : elle a donc fait uniquement appel au niveau en énergie introduit par le bore. Une expression théorique de la variation de la densité de porteurs libres avec T en incluant une contribution supplémentaire d'un troisième dopant – ici, l'Al – est obtenue en combinant la statistique de Boltzmann avec les équations (généralisées à plusieurs dopants) I-7 et I-18 présentées dans le chapitre I. Pour le cas du type n, les adaptations proposées dans la partie I.1 du chapitre III (utilisation des facteurs de Hall calculés dans ce travail de thèse, et prise en compte du niveau d'énergie effectif E^* dans l'équation de $n(T)$), ont été intégrées au calcul de $n(T)$.

Ainsi, les variations de $s(T)$ ont été calculées théoriquement pour les 3 hauteurs relatives considérées : d'une part en ne prenant en compte que B et P dans les équations théoriques, et d'autre part en intégrant une contribution additionnelle, celle de l'Al. Les densités de dopants en B et P utilisées pour les simulations sont celles extraites par spectrométrie de masse (SIMS et GDMS). Les résultats de calcul sont présentés Figure IV-6.

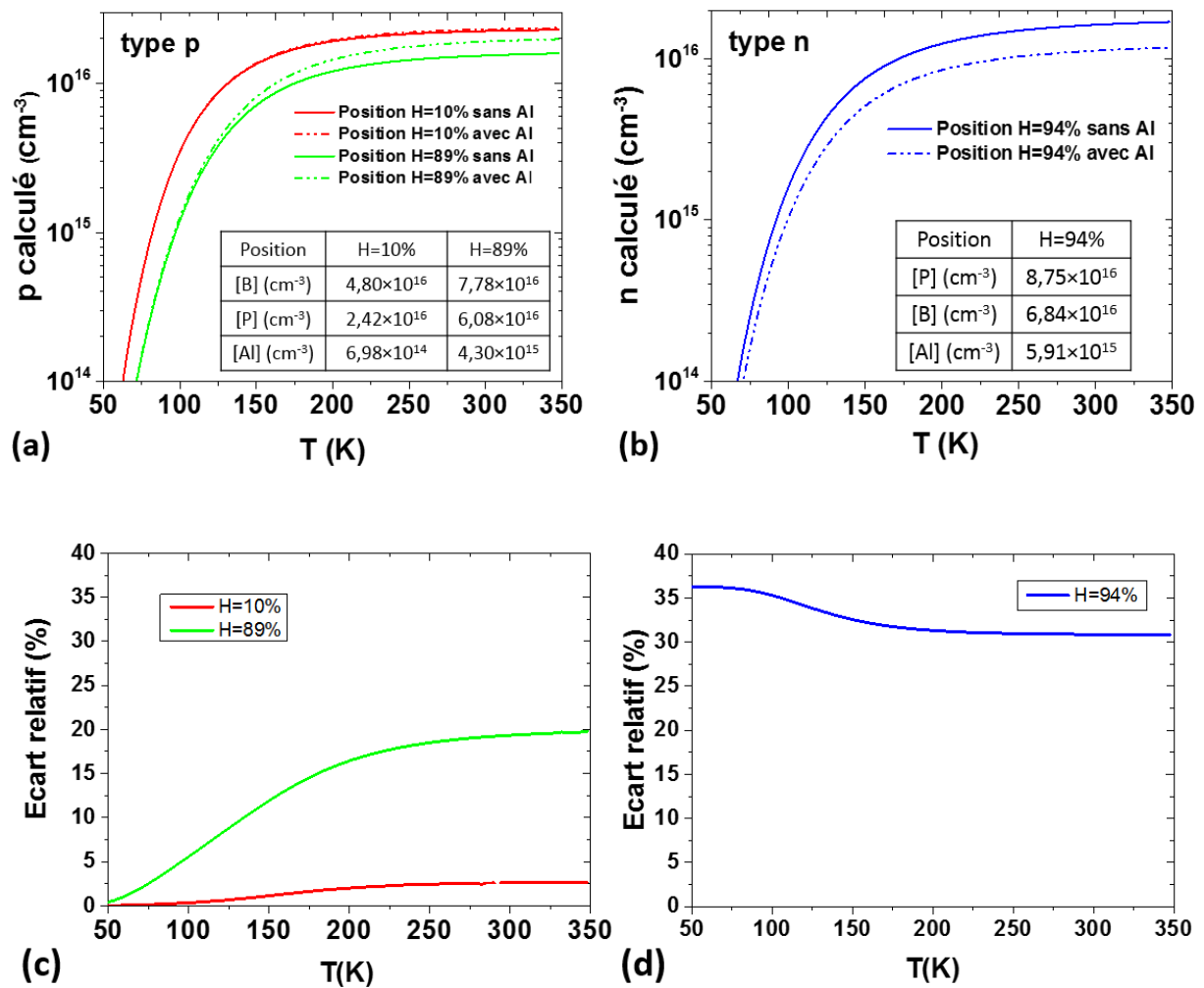


Figure IV-6: Densité de trous (a) et d'électrons (b) calculées en fonction de la température pour les hauteurs relatives $H=10\%$, $H=89\%$ et $H=94\%$, avec et sans la contribution de l'aluminium. Les figures (c) et (d) présentent l'écart relatif entre les courbes simulées avec et sans Al respectivement pour $H=10\%$ et $H=89\%$, et pour $H=94\%$.

La simulation de $p(T)$ pour $H=10\%$ nous montre que des traces d'Al ($<7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) n'affectent pas significativement la variation de p avec T . A l'inverse, la différence induite par la présence plus élevée d'Al ($4,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) sur la variation de $p(T)$ pour $H=89\%$ est notable (Figure IV-6-c). Cette différence peut être expliquée par la différence des niveaux en énergie introduits par B et Al. En effet, comme l'Al introduit un niveau d'énergie plus profond dans la bande interdite, les atomes d'Al sont désionisés plus rapidement que les atomes de B lors de l'abaissement de T (i.e. de droite à gauche sur la Figure IV-6). Une vitesse de gel des porteurs de charge plus importante (et donc une pente plus forte) est donc observée pour la position $H=89\%$ en présence d'Al. Les calculs relatifs à la position $H=94\%$, dans la zone de type n, sont également affectés par la présence d'Al. Cependant, contrairement aux deux autres positions, la totalité des atomes de B et Al est ionisée quelle que soit T (B et Al étant les dopants minoritaires) : la vitesse de gel des porteurs n'est donc pas affectée par la présence ou l'absence d'Al, car c'est le P qui se désionise.

A partir de ces résultats, il est possible d'évaluer l'erreur induite par la présence de l'Al sur les teneurs [B] et [P] extraites sans intégrer la contribution de ce troisième dopant (méthode 1). Pour ce faire, les courbes calculées de $s(T)$ qui intègrent la contribution de l'Al sont ajustées avec l'expression théorique

de $s(T)$ qui n'inclut pas l'Al. En d'autres termes, il s'agit d'appliquer la méthode 1 (deux dopants) aux courbes théoriques de $s(T)$ calculées pour 3 dopants (B, P et Al). Les teneurs en B et P issues de l'application de la méthode 1 sur ces courbes sont présentées dans le Tableau IV-1, pour les 3 positions d'intérêt présentées ci-dessus.

Tableau IV-1: Comparaison entre les valeurs de [B] et [P] attendues avec les valeurs de [B] et [P] extraites en ajustant les courbes calculées de $s(T)$ (avec Al) avec l'expression théorique de $s(T)$ qui ne prend pas en compte la contribution de l'Al. Les teneurs mesurées expérimentalement en Al sont respectivement de $6,98 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, $4,30 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ et $5,91 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ pour $H=10\%$, 89% et 94% . Les valeurs « entrées » correspondent aux valeurs déterminées expérimentalement dans les Figure IV-2 et Figure IV-5 et qui ont permis de simuler les courbes a et b de la Figure IV-6.

Position	[B] "entrée" (cm^{-3})	[B] extrait (cm^{-3})	Ecart (%)	[P] "entrée" (cm^{-3})	[P] extrait (cm^{-3})	Ecart(%)
H=10%	$4,80 \times 10^{16}$	$4,92 \times 10^{16}$	2,45	$2,42 \times 10^{16}$	$2,48 \times 10^{16}$	2,45
H=89%	$7,78 \times 10^{16}$	$9,65 \times 10^{16}$	19,44	$6,08 \times 10^{16}$	$7,53 \times 10^{16}$	19,25
H=94%	$6,84 \times 10^{16}$	$7,11 \times 10^{16}$	3,77	$8,75 \times 10^{16}$	$8,75 \times 10^{16}$	0

Dans le cas du Si comportant un troisième dopant, l'application de la méthode 1 (en utilisant l'équation théorique de $s(T)$ pour 2 dopants) entraîne une surestimation des valeurs de dopants extraites.

Pour $H=10\%$, l'écart entre les teneurs en B et P extraites des courbes avec ou sans Al est très faible (2,45%), comme cela est attendu au regard des courbes calculées Figure IV-6-a. Ce comportement est cependant difficile à confirmer sur nos données expérimentales (Figure IV-2), dans la mesure où d'autres sources d'erreurs (intrinsèques à chaque technique de caractérisation) sont susceptibles de le masquer.

Pour $H=89\%$, la plus forte densité en Al mène à une surestimation significative des densités en B et P. Cela provient d'une plus forte conséquence de l'utilisation injustifiée du modèle de $s(T)$ à deux dopants, en lien avec la teneur en Al ici plus élevée. Cette surestimation est en bon accord avec nos données expérimentales. En effet, si l'on regarde en détail les densités de dopants extraites par la méthode 1 (Figure IV-2), on constate que celles-ci sont légèrement supérieures aux teneurs extraites par les autres techniques de caractérisation (et notamment pour [P]). De plus, une forte augmentation de [P] est constatée entre les hauteurs $H=70\%$ et $H=89\%$. Il est possible de montrer que cette augmentation n'est pas en accord avec la variation attendue de [P] par la loi de Scheil calculée à partir des coefficients de ségrégation effectifs (par volonté de synthèse, ce travail n'est cependant pas présenté ici). Ce comportement est également observé pour la variation de [B] entre ces mêmes positions. On notera que l'écart calculé entre les valeurs de [P] extraites avec ou sans Al pour $H=89\%$ (autour de 20%) est en accord avec l'écart constaté entre les valeurs de [P] expérimentales extraites par la méthode 1 et celles mesurées par ICPMS ou GDMS (Figure IV-2).

Pour $H=94\%$, la présence non prise en compte de l'Al dans l'échantillon de type n mène à une surestimation de [B] par la méthode 1. Cela est en bon accord avec le fait que l'ensemble des dopants minoritaires sont ionisés : l'ajustement par un modèle de $n(T)$ à deux dopants donne donc lieu à la mesure de $[Al]+[B]$, et non uniquement de [B]. Cependant, on peut noter que $[B]_{\text{simulé}} + [Al]_{\text{simulé}}$ diffère (de moins de 5%) de la valeur de [B] extraite ($6,84 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} + 5,91 \times 10^{15} \text{cm}^{-3} \approx 7,1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$). Ce faible

écart n'est pas entièrement compris à ce jour, mais nous pensons qu'il est en lien avec l'algorithme d'ajustement utilisé pour extraire les teneurs en B et P.

Cette section a permis de tester l'ensemble des techniques de caractérisation développées (méthodes 1 à 4) sur un lingot de Si issu de la purification de MG-Si (par deux étapes de ségrégation). La section suivante teste les limites de ces mêmes techniques sur un lingot provenant du recyclage de cellule PV, dont les degrés de compensation sont en moyenne moins élevés que ceux du lingot précédent (cf. Figure II-22). Ainsi, les techniques de caractérisation auront été testées pour les deux sources principales de Si compensé (à savoir la purification du MG-Si par voie métallurgique, et le recyclage de cellules PV en fin de vie), et pour une gamme étendue de degrés de compensation.

II Caractérisation des teneurs en dopants dans un lingot issu d'un procédé de recyclage

Cette partie confronte les teneurs en B et P extraites par les méthodes électriques de caractérisation développées dans le chapitre III avec celles extraites par GDMS sur des échantillons issus du lingot Re1. Cinq échantillons équirépartis sur la hauteur du lingot sont caractérisés. La Figure IV-7 présente d'une part les courbes expérimentales de concentration en trous en fonction de $1000/T$ (mesurées par effet Hall et corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz [125]), et d'autre part les courbes de résistivité en fonction de $1000/T$ utilisées pour les méthodes 2 à 4. La Figure IV-7 présente également les ajustements théoriques par la statistique de Fermi-Dirac utilisés pour extraire les teneurs en B et P pour la méthode 1.

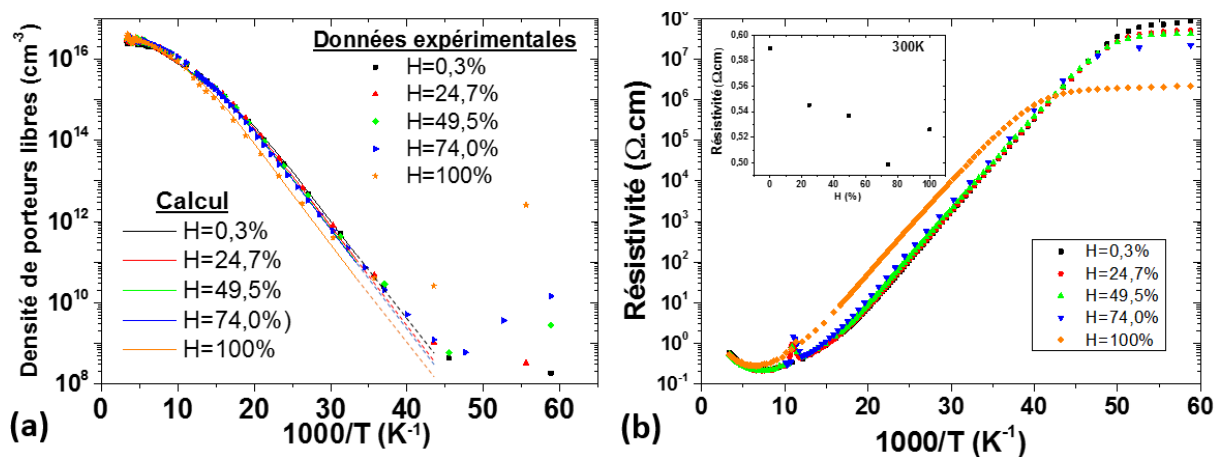


Figure IV-7: Données expérimentales mesurées sur les plaques du lingot Re-1 (a) variations expérimentales de p avec $1000/T$ (données expérimentales corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz [125]), et ajustements théoriques par $p(T)$ calculés par la statistique de Fermi-Dirac (utilisé pour extraire [B] et [P] par la méthode 1). Les tirets correspondent à une extrapolation du calcul de $p(T)$ à basse T et (b) variations expérimentales de résistivité en fonction de $1000/T$ (utilisé pour extraire [B] et [P] par les méthodes 2 à 4). L'encart présente les résistivités à T ambiante pour les différentes hauteurs relatives du lingot.

On note que les mesures de résistivité en température indiquent la prédominance de la conduction par hopping à basse température (Figure IV-7-b). Dans ce régime, nous avons vu que le dispositif à effet Hall ne permet pas de mesurer les valeurs réelles de $p(T)$ (cf. Chapitres I et II). D'un point de vue expérimental, cela entraîne une remontée des valeurs de p mesurées à basse T , comme cela est constaté sur la Figure IV-7-a.

La Figure IV-8 présente les teneurs en B et P extraites par les méthodes 1 à 4, ainsi que celles extraites par GDMS. Comme la méthode 4 est construite par combinaison des méthodes 2 et 3, les teneurs en dopants majoritaires extraites sont les mêmes que celles de la méthode 2 : elles ne sont donc pas représentées sur la Figure IV-8-a.

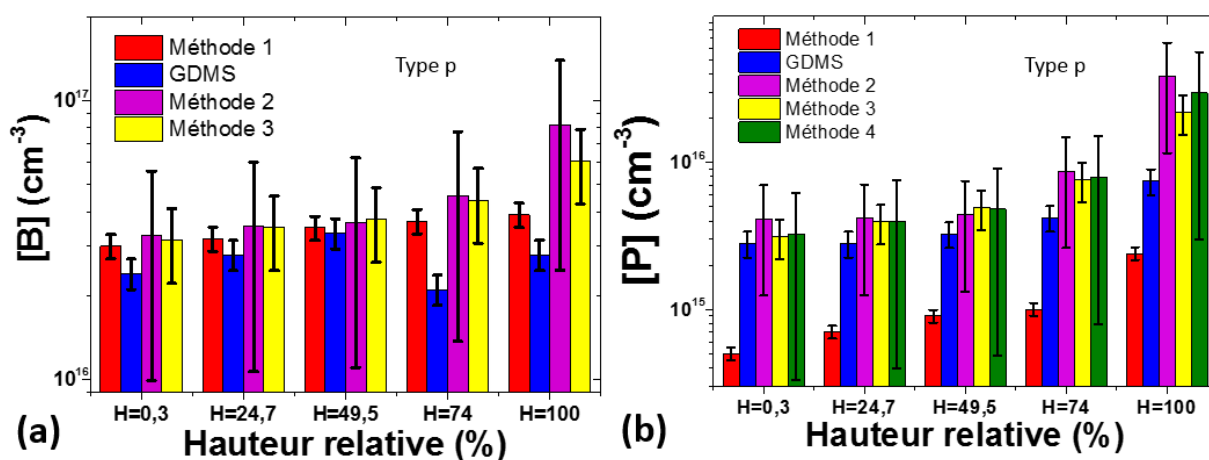


Figure IV-8: Comparaison des teneurs en B (a) et P(b) extraites par les méthodes 1, 2, 3, 4 et par GDMS sur 5 plaquettes issues du lingot Re1. Les incertitudes sont respectivement établies à 10%, 70%, 30% et 90% pour les méthodes 1 à 4.

Pour l'ensemble des techniques (sauf pour les teneurs en B extraites par GDMS), on constate une augmentation des teneurs en dopants le long du lingot, ce qui est en accord qualitatif avec les lois de ségrégation relatives aux impuretés dont le coefficient de ségrégation est inférieur à l'unité. Le profil de concentration en B montre moins de variations que celui en P, ce qui est également en accord avec l'écart relatif entre les coefficients de ségrégation de B ($k_B=0,8$, à l'équilibre) et de P ($k_P=0,35$, à l'équilibre). Un très bon accord est par ailleurs constaté entre l'ensemble des concentrations extraites par voie électrique (méthodes 1 à 4).

Toutefois, la méthode 1 extrait des valeurs de $[P]$ inférieures d'un ordre de grandeur aux autres techniques électriques (qui elles sont en accord avec les teneurs extraites par GDMS). Cela est dû à la présence du régime de prédominance de la conduction par hopping. En effet, l'apparition progressive de ce régime lors du refroidissement de l'échantillon impacte directement la mesure de p par effet Hall : cela entraîne l'apparition graduelle d'une inflexion sur la courbe $p(T)$ à basse température (vers les valeurs de p élevées, comme cela a déjà été évoqué dans la partie II.1 du chapitre II). A noter que cette inflexion est visible sur la Figure IV-7, en particulier pour $H=100\%$ (courbe orange). Ainsi, à basse T , les valeurs de p mesurées sont surestimées par rapport aux valeurs effectives. A basse T , tout se passe donc comme si le matériau était moins compensé que ce qu'il n'est réellement : la méthode 1 extrait donc une valeur de densité de dopants majoritaires plus faible que la teneur réelle.

Afin d'illustrer cela, la Figure IV-9 présente les variations de $p(T)$ calculées dans le cas où la concentration en P correspond à celle extraite par la méthode 1 ($p_{\text{méthode1}}$, en rouge), et celle extraite par GDMS (p_{GDMS} , en bleu). A basse T, $p_{\text{méthode1}}$ est bien supérieure à p_{GDMS} , ce qui est en bon accord avec la surestimation expérimentale de $p(T)$ du fait du passage progressif vers le régime de conduction par hopping.

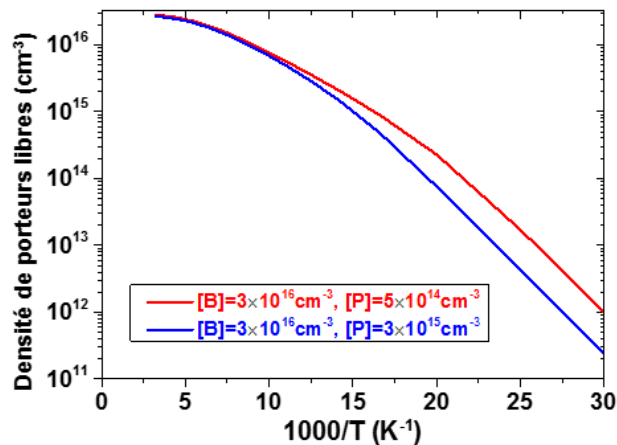


Figure IV-9: Calcul des densités de trous libres effectué par la statistique de Fermi-Dirac pour $[B]=3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ et $[P]=5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ (rouge) et $[P]=3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ (bleu), correspondant respectivement aux densités de phosphore extraites par la méthode 1 et par GDMS.

Cette limitation de la méthode 1 n'a pas été observée dans le cas de la caractérisation du lingot B. Cela est dû à la dilution plus élevée du dopant minoritaire dans le cas du lingot Re1 (degré de compensation plus faible). En effet, plus le degré de compensation est faible, plus l'effet d'une modification de pente expérimentale (due à l'apparition de la conduction par hopping) entrainera un écart important sur les valeurs de dopants extraites. Nous avons en effet vu (Figure I-10) que les variations de $s(T)$ induites par une faible variation de K, sont d'autant plus élevées que le degré de compensation est faible. Afin de réduire l'écart engendré par l'inflexion de pente (liée à la conduction par hopping), il serait possible de réduire la gamme de T pour laquelle la méthode 1 est appliquée. Cela entrainerait cependant des incertitudes expérimentales additionnelles du fait du nombre réduit de points disponibles pour ajuster l'équation théorique. D'autre part, cela limiterait la possibilité d'observer le régime limité par la compensation qui induit une rupture de pente à basse température, et qui permet d'extraire des valeurs de teneurs en dopants précises par la méthode 1.

Les résultats obtenus par les méthodes 2, 3 et 4 (basées sur des mesures de résistivité en T) sont prometteurs car ils sont en excellent accord avec les teneurs extraites par GDMS. De plus, on peut noter que les paramètres expérimentaux de conduction électrique de ces échantillons (ρ_1 , T_1) n'ont pas été utilisés pour construire les relations empiriques $\rho_1=f(K)$ et $T_1=f(N_{\text{maj}})$ utilisées comme base pour construire les méthodes 2 à 4 (respectivement présentées figures III-13 et III-19). La cohérence des teneurs extraites par ces méthodes (au regard de celles extraites par GDMS) renforce donc l'universalité de ces relations empiriques, et confirme que les méthodes 2 à 4 peuvent extraire des teneurs en dopants pertinentes dans du Si dont les teneurs en B et P sont inconnues. Ces méthodes restent toutefois associées à des incertitudes élevées, qui peuvent mener à un accord entre les teneurs en dopants extraites par les méthodes électriques et physico-chimiques plus « dispersé » (cf. caractérisation du lingot B).

III Caractérisation des teneurs en dopants par spectroscopie d'effet Hall. Résultats et limites

Nous avons vu dans le Chapitre II que la spectroscopie d'effet Hall avait le potentiel d'une part d'accéder à la *concentration* en dopants majoritaires (N_d) présents dans le Si (par la hauteur du pic), et d'autre part à l'*identification* de ces dopants (par leur niveau d'énergie E_d). L'application de cette technique de caractérisation à du Si photovoltaïque n'est cependant pas encore effective au laboratoire. L'objectif de cette partie est donc multiple. La partie III.1 de ce chapitre tente de définir les limites intrinsèques d'application de cette méthode (liées à la physique des semi-conducteurs), et a pour but :

- D'évaluer l'effet des paramètres physiques et expérimentaux (facteur de dégénérescence (g), facteur de Hall (r_H)) utilisés pour décrire la variation de $n(T)$, sur l'extraction de N_d et E_d ,
- D'évaluer l'effet de la compensation du dopage sur ces mêmes données (N_d et E_d).

La partie III.2 confronte ce qui est attendu de la théorie, à des cas expérimentaux sur des échantillons de composition connue : dans un premier temps sur du Si simplement dopé (P), et ensuite sur du Si doublement dopé (P+DT). Enfin un protocole expérimental est proposé pour utiliser la spectroscopie d'EH à la caractérisation de contaminations dans le Si.

L'ensemble de ces travaux a été effectué dans le cadre du stage ingénieur d'Audrey Morisset [149], que j'ai eu l'opportunité de co-encadrer avec Elénore Letty, doctorante au sein du laboratoire des cellules à hétérojonction de silicium.

III.1 Etude des limites intrinsèques à la technique de spectroscopie d'EH

III.1.1 Etude de sensibilité (en niveau d'énergie et en densité) pour la détection de plusieurs dopants

Dans un but de simplifier ces analyses préliminaires, les études de sensibilité effectuées ci-après font l'hypothèse que le dopage du Si n'est pas compensé. Afin d'isoler l'effet respectif de g et r_H , g est dans un premier temps considéré comme égal à 1. L'effet de g sur les valeurs de N_d et E_d extraites sera considéré dans la partie suivante.

III.1.1.1 Résolution en niveaux d'énergie

La spectroscopie d'EH peut théoriquement s'appliquer au cas de Si comportant plusieurs dopants, par la détection, sur la courbe de spectroscopie d'EH, des pics associés aux niveaux d'énergie introduits dans la BI par chacun des dopants (Figure II-14). Cependant, si deux niveaux en énergie sont trop proches, les deux pics associés à chacun des dopants tendent à se superposer, et l'identification des niveaux en énergie introduits par chacun d'entre eux est alors compromise (Figure IV-10).

Dans un premier, il est opportun d'évaluer la capacité théorique de la spectroscopie d'EH à distinguer deux niveaux en énergie proches, appelée résolution en énergie. Pour cela, les courbes de spectroscopie [i.e : $-kT \times \frac{dn}{dE_F} = f(E_C - E_F)$] sont simulées à partir de la statistique de Fermi-Dirac, en commençant par un cas d'étude sur du Si avec deux dopants fictifs à caractère donneur, et présents en densités égales ($N_D = 10^{15} \text{cm}^{-3}$) (appelés respectivement dopant donneur 1 d'énergie E_{D1} et dopant donneur 2, d'énergie E_{D2}).

- **Méthode de l'étude de résolution en énergie :**

Les courbes de spectroscopie sont tracées pour une valeur de E_{D1} fixée et plusieurs valeurs de $E_C - E_{D2}$ (pour $N_{D1} = N_{D2}$). L'objectif est d'identifier le niveau en énergie $E_C - E_{D2}$ le plus proche possible de $E_C - E_{D1}$ pour que les pics associés à chacune des impuretés soient résolus. Les deux pics sont considérés comme résolus dès lors que chacun d'entre eux possède un point dont les deux plus proches voisins lui sont inférieurs. Le principe de cette méthode itérative est présenté Figure IV-10. L'écart en énergie minimum ($\Delta E = E_{D2} - E_{D1}$) entre les deux dopants afin que les deux pics soient résolus est ensuite relevé. ΔE_{limite} correspond au plus petit écart entre E_{D1} et E_{D2} pour lequel cette condition est respectée.

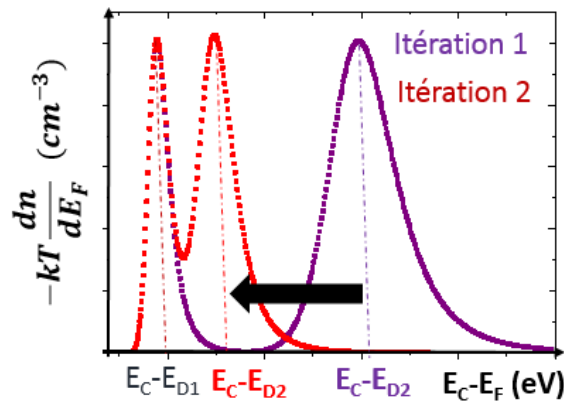


Figure IV-10: Principe des simulations effectuées pour l'étude de sensibilité en niveau en énergie

On notera que les calculs sont effectués avec un pas de T de 1K : cela correspond au degré de précision compatible avec le dispositif expérimental, et qui permet un temps de mesure raisonnable.

- **Résultats de l'étude de résolution en énergie :**

L'identification de ΔE_{limite} est effectuée pour plusieurs valeurs de $E_C - E_{D1}$ allant de 0,01 eV à 0,3eV, et pour le cas où les deux dopants présentent des concentrations identiques ($N_{D1} = N_{D2} = 10^{15} \text{cm}^{-3}$). L'étude est ensuite réitérée dans le cas où le deuxième dopant est en concentration une décade inférieure à celle du premier ($N_{D2} = 10^{14} \text{cm}^{-3}$). Les résultats sont présentés Figure IV-11.

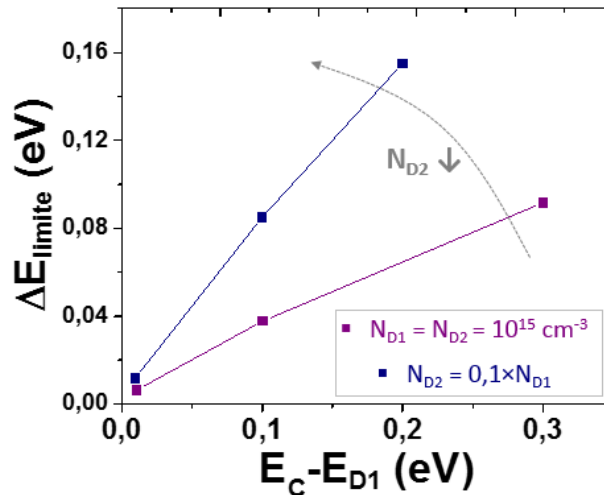


Figure IV-11: Evolution de l'écart limite en énergie entre deux dopants pour que ceux-ci soient détectables par spectroscopie d'EH, en fonction de la profondeur du premier défaut dans la bande interdite pour $N_{D1} = N_{D2}$, $N_{D2} = 0,1 \times N_{D1}$.

La Figure IV-11 nous enseigne que la résolution en énergie est d'autant meilleure que le niveau en énergie associé à l'un des dopants est proche de la bande de conduction dans le type n. Réduire la densité de l'un des dopants réduit par ailleurs cette résolution. Par exemple, dans le cas d'un échantillon de Si dopé au Phosphore ($E_C - E_P = 0,045 \text{ eV}$) avec $[P] = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, une seconde impureté en densité égale sera détectable grâce à la spectroscopie d'EH si l'écart entre les deux niveaux est au minimum de 20meV. Si la seconde impureté est dix fois plus diluée ($N_{D2} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), l'écart entre les deux niveaux en énergie doit être de 40meV, soit une résolution diminuée d'un facteur 2.

Au regard de la symétrie entre les équations décrivant $n(T)$ et $p(T)$, il est attendu que les résultats énoncés ci-dessous dans le cas du type n soient transposables au cas du Si de type p.

III.1.1.2 Sensibilité en densité de dopants

Une étude a ensuite été menée en ce qui concerne le seuil de détection de la densité du second dopant introduit. La méthode utilisée pour cette étude est similaire à celle présentée pour l'étude de résolution en énergie : les courbes de spectroscopie sont tracées pour plusieurs valeurs de densité du dopant donneur 2, et la densité minimale du donneur 2 pour laquelle les deux pics sont détectables est relevée ($N_{D2limite}$). La Figure IV-12-a illustre le principe de la méthode d'identification de la densité de dopants minimale: seules deux courbes y sont représentées pour l'exemple. L'identification de $N_{D2limite}$ est effectuée pour plusieurs valeurs de densités en dopants donneurs 1 ($N_{D1} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $N_{D1} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $N_{D1} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) et pour plusieurs niveaux en énergie associés à chacun des dopants ($E_C - E_{D1} = 45 \text{ meV}$ et $E_C - E_{D1} = 100 \text{ meV}$) (Figure IV-12-b).

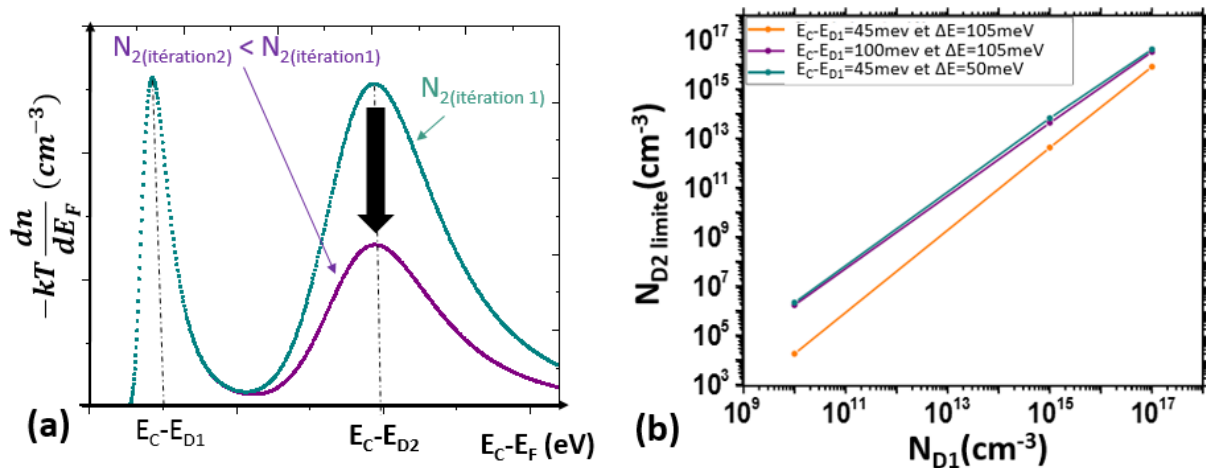


Figure IV-12: (a) Principe des simulations effectuées pour l'étude de sensibilité en densité de dopants et (b) évolution de la densité minimale du deuxième dopant pour que les pics liés à chaque dopant soient identifiables. Les lignes tracées sont des guides pour les yeux.

Dans le cas du Si dopé au Phosphore ($E_{D1} = 45 \text{ meV}$) à hauteur de 10^{15} cm^{-3} , la spectroscopie d'EH permet théoriquement de déceler des teneurs d'un second dopant donneur comprises entre $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et 10^{14} cm^{-3} , selon que le niveau d'énergie introduit par le deuxième donneur dans la BI est respectivement éloigné ou proche de E_{D1} (respectivement $\Delta E = 105 \text{ meV}$ et $\Delta E = 50 \text{ meV}$) (Figure IV-12-b). Dans le cas du Si dopé P ($E_C - E_{D1} = 45 \text{ meV}$), ces traces sont d'autant plus facilement détectables que l'écart en énergie entre les deux dopants est important.

Ainsi, cette étude montre que la spectroscopie d'effet Hall possède un fort potentiel pour détecter des éléments à l'état de trace. Toutefois, ces limites théoriques seront certainement dépassées par les limites liées au bruit de mesure expérimental.

Ce travail préalable d'étude en sensibilité repose sur plusieurs hypothèses : il a été considéré d'une part que le facteur de dégénérescence de tous les dopants est égal à 1, et d'autre part que le dopage n'est pas compensé. Les deux paragraphes suivants s'attèlent à étudier l'effet de la variation de g et de la compensation du dopage sur les valeurs des grandeurs mesurées par cette méthode (densité, niveau en énergie). Cependant, nous pensons que les conclusions tirées dans cette section quant à la sensibilité en énergie ou en seuil de concentration limite, restent pertinentes, si g dévie de l'unité ou en présence d'un dopage compensé.

III.1.2 Effet du facteur de dégénérescence sur les valeurs extraites (densité, niveau en énergie)

Hoffmann montre que l'énergie associée au maximum du pic d'ionisation présente une dépendance vis-à-vis du facteur de dégénérescence g associé au dopant (Equation II-17). De manière similaire, nous sommes repartis de l'équation générale décrivant la dérivée de la densité de porteurs libres en fonction de E_F/kT (II-15), afin de préciser l'équation II-18 qui donne la densité de dopants en fonction de la

hauteur du pic. En effet, dès lors qu'un pic apparaît sur la courbe, cela signifie que E_F est superposé au niveau intermédiaire E_D (i.e. $E_c - E_F = E_c - E_D$). Ainsi, on obtient l'équation suivante (où dn_0/dE_F est la dérivée mathématique, et $\Delta n_0/\Delta E_F$ est la dérivée « pas-à-pas ») :

IV-1

$$-kT \frac{\Delta n_0}{\Delta E_F} \approx -kT \frac{dn_0}{dE_F} = N_D \frac{g}{(1+g)^2}$$

Sur la courbe de spectroscopie d'EH, l'ordonnée associée à la valeur d'abscisse $E_c - E_F = E_c - E_D$ (que l'on nommera H_{PIC}) est donc fonction à la fois de la densité de dopants et du facteur de dégénérescence. Le facteur correctif à appliquer à la hauteur du pic pour obtenir la densité de dopants correspondante est donc donnée par l'équation IV-2.

IV-2

$$N_D = \frac{(1+g)^2}{g} H_{PIC}$$

Dans le cas $g=1$, on retrouve bien l'équation II-18 proposée par Hoffman, à savoir, $H_{PIC} = N_D/4$.

Afin d'évaluer l'effet de g sur les calculs, la Figure IV-13 présente les courbes de spectroscopie d'EH simulées dans le cas du Si dopé par un niveau d'énergie situé à 45meV de la bande de conduction avec une densité de dopage de $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, et pour différentes valeurs de g .

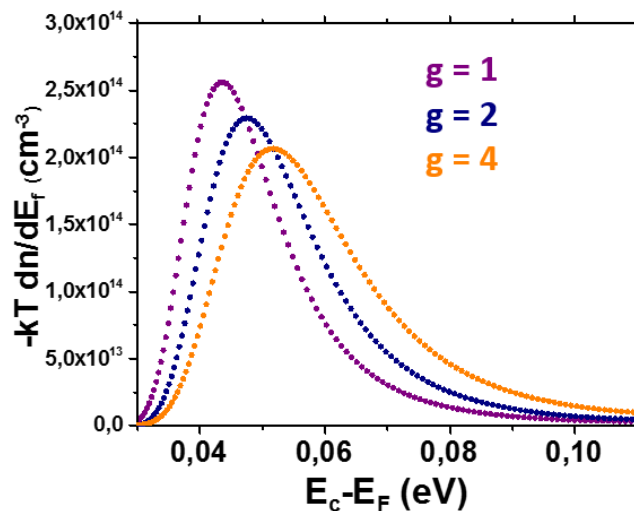


Figure IV-13: Courbes de spectroscopie d'EH pour $[P]=10^{15} \text{cm}^{-3}$, $E_D=45 \text{meV}$ et pour plusieurs valeurs de g .

Un effet important est constaté, autant sur la hauteur du pic (comme attendu par l'équation IV-2), que sur la position du pic : l'augmentation de g entraîne une réduction de la hauteur du pic et un décalage vers les forts niveaux en énergie de sa position.

Le Tableau IV-2 présente les coordonnées (niveau en énergie du pic (E_{PIC}), et hauteur du pic (H_{PIC})) des maxima issus de la Figure IV-13. Ces valeurs sont ensuite corrigées respectivement par les équations II-17 et IV-1 qui donnent le niveau en énergie et la densité associés au dopant en fonction des coordonnées du pic. On obtient alors respectivement les valeurs de E_{D_CORR} , et N_{D_CORR} . On notera que dans le cas $g=1$, la hauteur du pic correspond à $N_D/4$, ce qui est en accord avec l'équation IV-1.

Tableau IV-2 : Extraction des coordonnées des pics de la Figure IV-13 (E_{PIC} et H_{PIC}). E_{PIC} et H_{PIC} sont ensuite corrigés respectivement par les équations II-17 et IV-1 pour obtenir E_{D_CORR} et une estimation de la densité de l'impureté N_{D_CORR} . Les valeurs réelles de E_D et N_D utilisées pour simuler les courbes de la Figure IV-13 sont $E_C - E_D = 45 \text{ meV}$ et $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

g	E_{PIC} (meV)	H_{PIC} (cm^{-3})	E_{D_CORR} (meV)	N_{D_CORR} (cm^{-3})
1	43,9	$2,56 \times 10^{14}$	43,9	$1,02 \times 10^{15}$
2	47,4	$2,30 \times 10^{14}$	43,7	$1,04 \times 10^{15}$
4	51,8	$2,06 \times 10^{14}$	43,8	$1,62 \times 10^{15}$

Les corrections apportées par les équations II-17 et IV-1 (qui nécessitent de connaître la valeur de g) permettent d'extraire des valeurs correctes de E_{D_CORR} et de N_{D_CORR} . Cependant, on ne retrouve pas les valeurs réelles de E_D et N_D utilisées en entrée, à la précision numérique près (comme cela est attendu du fait que le traitement est purement mathématique). Cela peut provenir du fait que les calculs ont été effectués par pas de 1K (afin de reproduire au mieux la méthode expérimentale). La méthode de détection du maximum de la courbe (basée sur la détection du point dont les deux plus proches voisins sont inférieurs) n'extrait en effet pas le maximum mathématique de la courbe mais, le point simulé dont l'ordonnée est maximale. Ce léger écart de coordonnée est ensuite amplifié par les facteurs correctifs appliqués pour extraire E_{CORR} et N_{CORR} , ce qui justifie l'écart constaté entre ces valeurs et les valeurs E_D et N_D réelles. Dans le cas réel, cet écart sera certainement amplifié du fait du bruit associé à la mesure expérimentale, ou des erreurs liées à la technique expérimentale.

La connaissance précise de g apparaît donc comme un paramètre primordial pour extraire des valeurs précises de densité de dopants et de niveau en énergie par spectroscopie d'effet Hall. L'hypothèse $g=2$ effectuée pour le Si de type n (et $g=4$ pour le Si de type p), bien que valable pour la plupart des dopants, peut donc entraîner des erreurs conséquentes non quantifiables sur les valeurs de E_{CORR} et N_{CORR} extraites par spectroscopie d'EH (car la valeur effective de g n'est pas en général connue a priori).

L'erreur effectuée sur g , bien que très souvent négligeable, peut provenir du fait que les cas $g=2$ et $g=4$ correspondent à des approximations valables dans le cas où seulement un niveau en énergie E_{dop} est introduit par le dopant dans la BI (cf. Chapitre I). Nous avons vu qu'en réalité, un dopant introduit davantage de niveaux en énergie (dont la probabilité d'occupation est moindre que celle de E_{dop}) dans la BI du Si, chacun de ces niveaux étant associé à une valeur de g . Pour améliorer la précision de la valeur de g utilisée dans les calculs de spectroscopie d'EH, il serait intéressant de pouvoir définir une valeur de facteur de dégénérescence effective g^* , qui prendrait en compte l'ensemble de ces niveaux en énergie introduits dans la BI. Cependant, cela n'a pas été abordé à notre connaissance dans la littérature.

III.1.3 Effet de la compensation du dopage sur les valeurs extraites (densité, niveau en énergie)

La spectroscopie d'EH ne permet pas d'identifier les teneurs en dopants minoritaires. Cependant la compensation du dopage influence $s(T)$, et affecte donc les données (niveau en énergie et densité des

dopants) extraites par cette technique. La compensation du dopage provoque, pour une température donnée, un déplacement du niveau de Fermi vers le milieu de la bande interdite (Figure IV-14).

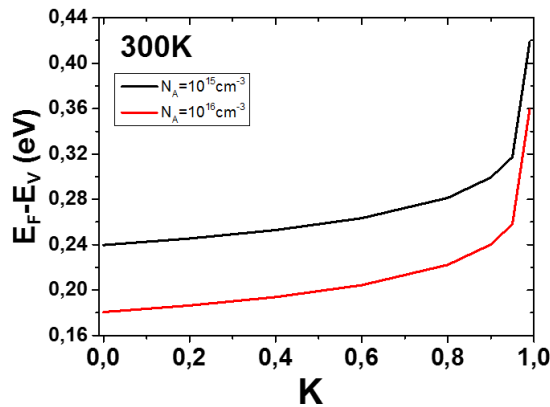


Figure IV-14: Variation de $E_F - E_V$ en fonction du degré de compensation pour $N_A = 10^{15} \text{cm}^{-3}$ et $N_A = 10^{16} \text{cm}^{-3}$

Or l'augmentation de la température conduit également à un rapprochement du niveau de Fermi vers le milieu de bande interdite. Augmenter K réduit donc la gamme de niveaux en énergie qui peuvent être sondés sous l'effet de la variation de la température. Pour illustrer cet effet, la Figure IV-15 présente les courbes de spectroscopie d'EH pour un échantillon dopé au B avec $[B] = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ pour des valeurs de K croissantes. On notera que le niveau en énergie du dopant minoritaire n'influence pas l'effet de K sur les courbes de spectroscopie, dans la mesure où les dopants minoritaires sont tous ionisés à basse température.

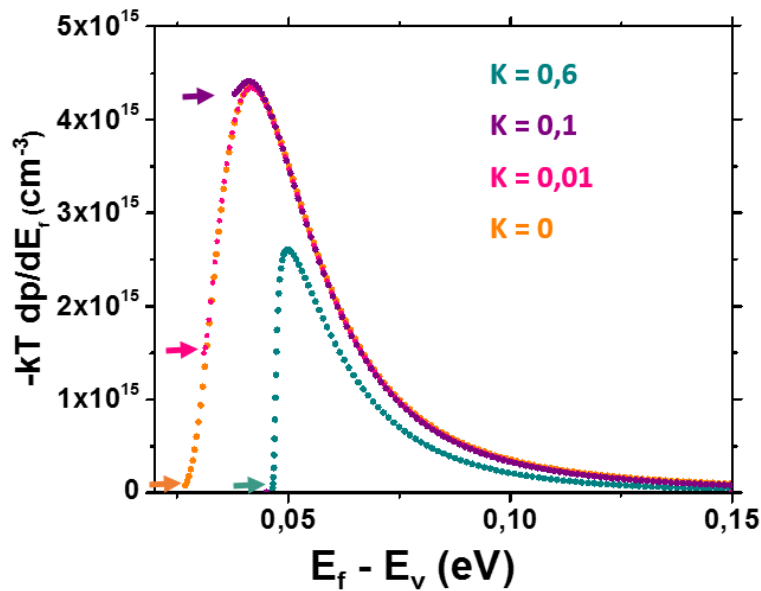


Figure IV-15: Variation de $-kT dp/dE_f$ avec la position du niveau de Fermi pour différentes valeurs de K , dans le cas d'un Si dopé au B avec $[B] = 1,65 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, et $g = 1$. Les flèches marquent la position initiale du niveau de Fermi pour $T = 40\text{K}$.

La compensation du dopage jusqu'à $K = 0,1$ ne modifie pas la position du maximum de variation de $n(T)$ ainsi que la hauteur du pic associé. Cela est dû au fait que la position du niveau de Fermi à 0K , reste plus basse que le niveau en énergie introduit par le dopant dans la BI (E_A) : augmenter T permet donc au niveau de Fermi de passer par la valeur du niveau d'énergie introduit par le dopant dans la BI. Le maximum du pic associé à la spectroscopie correspond donc bien à la valeur de E_A . Cela n'est plus vrai

pour les valeurs de K plus élevées, pour lesquelles E_F à $0K$ est au-dessus de E_A : le décalage vers le milieu de la bande interdite de E_F induit par l'augmentation de T ne permet donc plus à E_F de balayer E_A . La hauteur correspondant au maximum du pic est de plus, fortement affectée pour les forts K .

Comme attendu au regard de la symétrie des équations de $p(T)$ et de $n(T)$, ce résultat est également valable dans le Si de type n. Hoffmann montre en effet par le calcul, que cette valeur de degré de compensation pour laquelle l'augmentation de T ne permet plus de balayer le niveau en énergie d'un dopant, est comprise, pour le Si de type n entre 0,1 et 0,9 [135].

Hoffman propose une méthode pour identifier les cas où la compensation du dopage est trop élevée pour utiliser cette méthode. Cela passe par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic associé au dopant majoritaire, qui est - dans le cas des forts K - très inférieure à $3,5kT_{max}$ (T_{max} étant la température associée au maximum de la courbe de spectroscopie) [135]. On notera que cela est directement lié à la dissymétrie du pic dès lors que la compensation est trop importante. De plus, on notera que l'étude de la largeur à mi-hauteur du pic est susceptible de nous renseigner sur le nombre de dopants qui contribuent à la formation d'un pic donné (un ou plusieurs dopants). Dans le cas où plusieurs dopants contribuent à un pic, il est en effet attendu que la largeur à mi-hauteur de ce pic soit affectée. Ce travail n'est cependant pas effectué ici. Pour la suite, il serait intéressant d'approfondir l'étude relative à la mesure de la largeur du pic à mi-hauteur.

En résumé, cette première partie a permis de définir les conditions d'utilisation de la spectroscopie d'EH pour la caractérisation de Si comportant 1 ou 2 impuretés du même type :

- Si deux dopants sont présents en quantités égales, la capacité de résolution de deux niveaux en énergie est d'autant meilleure que le niveau en énergie associé à l'un des dopants est proche de la bande de valence (ou de conduction) dans le type p (resp. type n). Réduire la densité de l'un des dopants réduit cette résolution. (Figure IV-11).
- Il est théoriquement possible de détecter des traces de dopants (ou contaminants) à des teneurs très faibles (entre $10^{12}cm^{-3}$ et $10^{14}cm^{-3}$) pour les teneurs en dopants usuelles rencontrées dans l'industrie PV (la limite de détection du deuxième dopant étant d'autant plus faible que la teneur du premier est faible).
- La compensation du dopage peut compromettre l'utilisation de la spectroscopie d'effet Hall. Au-delà d'un certain seuil en compensation, cette technique extrait en effet des valeurs de niveau en énergie et de densité de dopants qui sont biaisées. Il est donc nécessaire en cas de compensation significative du matériau, de contrôler la pertinence des valeurs extraites en utilisant la méthode proposée par Hoffmann (contrôle de la largeur à mi-hauteur des pics de spectroscopie EH).

Par ailleurs, on notera qu'il est intéressant de disposer d'un équipement de mesure de $s(T)$ qui permet d'atteindre des T très basses, car c'est la valeur de T minimale accessible qui gouverne la possibilité de voir ou non le pic associé aux dopants présents dans le Si, lors du traitement de spectroscopie d'EH. De manière générale, les résultats obtenus par spectroscopie d'EH restent délicats à analyser dans la mesure

où les valeurs de densité de dopants et de niveau en énergie extraites peuvent être largement erronées du fait des limites précédemment évoquées.

III.2 Mise en œuvre expérimentale de la spectroscopie d'effet Hall sur des échantillons connus

Les sections précédentes ont permis de mettre en avant les limites théoriques associées à l'utilisation de la spectroscopie d'EH pour l'identification et la quantification des dopants. Afin de confronter les limites théoriques au cas réel, la spectroscopie d'EH est ici appliquée à la caractérisation d'échantillons de composition connue. L'étude est effectuée sur du Si de type n. Dans un premier temps, du Si dopé avec un dopant (P) est étudié, et dans un deuxième temps l'étude est faite sur du Si co-dopé avec deux dopants donneurs (P et DT). La troisième partie propose un protocole pour caractériser les contaminations résiduelles dans le Si, et notamment celles issues des fours utilisés pour l'élaboration de cellules PV.

III.2.1 Cas d'application à un dopant: Si « non compensé » dopé au phosphore.

La densité en P est mesurée par la méthode 1 améliorée présentée dans la partie I du chapitre III. Elle permet d'obtenir $[P]_{\text{Hall}}=1,25 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, et révèle une faible compensation résiduelle de l'échantillon ($K=0,04$). Dans la mesure où la compensation résiduelle n'est pas prise en compte pour la détermination de $[P]_{4\text{pointes}}$, la valeur de $[P]_{\text{Hall}}$ est utilisée comme référence pour la suite. $[P]_{4\text{pointes}}$ reste cependant dans la marge d'erreur associée à la mesure de $[P]_{\text{Hall}}$ (10%). On notera que le faible degré de compensation détecté ne va pas affecter le niveau en énergie et la teneur en phosphore extraits (partie III.1.3 de ce chapitre).

La Figure IV-16-a présente la courbe expérimentale de spectroscopie d'effet Hall obtenue, ainsi que les valeurs théoriques calculées en prenant en compte d'une part un unique niveau en énergie E_D (jaune), et d'autre part en prenant en compte E_D^* (structure de bande multi-vallées, voir paragraphe III.3.1.4 du chapitre I) (rouge). L'ajustement entre les valeurs calculées en prenant en compte les multiples niveaux en énergie introduits par P (E_P^*) et les données expérimentales est de très bonne qualité. Cela est en accord avec les résultats présentés dans la partie I.3 du chapitre III. La Figure IV-16-b présente les coordonnées (niveau en énergie du pic (E_{PIC}), et hauteur du pic (H_{PIC})) des maxima issus de la Figure IV-16-a, pour la courbe expérimentale d'une part, et pour les valeurs calculées en prenant en compte E^* d'autre part. Ces valeurs sont ensuite corrigées respectivement par les équations II-17 et IV-1 pour accéder aux valeurs de niveau en énergie introduit par le dopant ($E_{D,\text{CORR}}$), et de densité de dopant ($N_{D,\text{CORR}}$). L'écart A correspond à l'écart entre les données extraites des courbes expérimentales et les données attendues (i.e. la valeur de $[P]$ déterminée préalablement [$1,25 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$] et la valeur de E_P référencée dans la littérature pour les faibles dopages [$E_P=45 \text{meV}$]). L'écart B correspond à l'écart entre les données extraites des courbes expérimentales et les données extraites à partir des courbes calculées, qui traduit la capacité de la technique d'EH à reproduire les courbes expérimentales.

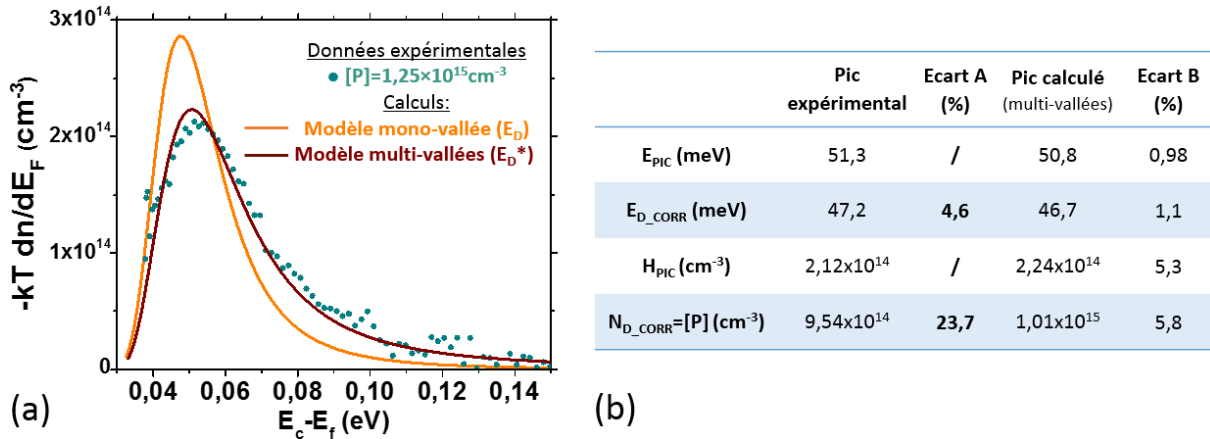


Figure IV-16 : (a) Courbes expérimentales (vert) et calculées (en prenant en compte le modèle mono-vallée (jaune) puis multi-vallées (rouge)) de spectroscopie d'EH dans le cas du Si dopé P avec $[P] = 1,25 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, et (b) coordonnées (niveau en énergie, hauteur du pic) issues du maximum de la courbe expérimentale d'une part et de la courbe calculée à partir du modèle multi-vallées d'autre part. Ecart A= écart entre les données extraites des courbes expérimentales et les données attendues, et écart B= écart entre les données issues des courbes expérimentales et données extraites à partir des courbes calculées.

Un écart « B » de 5% est obtenu entre la valeur de densité de P mesurée à partir de la courbe calculée et celle extraite à partir de la courbe expérimentale. Ce faible écart peut être expliqué par les incertitudes expérimentales, notamment le bruit de mesure, associées à la mesure expérimentale.

La valeur de N_{D_CORR} extraite présente un écart de l'ordre de 20% avec la valeur de $[P]$ attendue. Cette précision est de l'ordre de celle associée à la détermination des teneurs en dopants par GDMS. En ce qui concerne la valeur de E_{D_CORR} extraite, elle décrit avec précision le niveau en énergie du phosphore (Ecart A<5%). Ce résultat est très prometteur pour l'utilisation de la spectroscopie d'effet Hall, pour identifier un dopant dans du Si possédant un seul dopant (comme cela est le cas pour la méthode 1). Cependant, le cas industriel de Si comportant un seul dopant *inconnu*, est rare voire inexistant. Le paragraphe suivant s'attèle donc à explorer l'application de cette technique au cas de Si comportant plusieurs dopants du même type : cela sera illustré par un cas retrouvé fréquemment dans l'industrie PV, à savoir le Si co-dopé au P et aux DT, ces derniers se formant au cours du refroidissement du lingot de silicium obtenu par la méthode Czochralski.

III.2.2 Cas d'application à 2 dopants : Si dopé phosphore et donneurs thermiques.

Un échantillon de Si Cz dopé P et volontairement co-dopé par DT selon la méthode présentée dans le chapitre II est ici utilisé. Les valeurs de $[P]$ et $[DT]$ sont obtenues par mesures de résistivité selon la méthode Oxymap [141] (Chapitre II). Elle permet d'obtenir respectivement $[P]=6,0 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, et $[DT]=2,5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$.

Les DT introduisent plusieurs niveaux en énergie dans la bande interdite : dans notre cas, les niveaux introduits par les DT sont les suivants $E_C - E_{DT_1} = 68 \text{meV}$ avec $g_1 = 0,5$, et $E_C - E_{DT_2} = 139 \text{meV}$ avec $g_2 = 2$ [150]. Théoriquement, les courbes de spectroscopie d'EH devraient donc faire apparaître 3 pics (associés aux niveaux E_P , E_{DT_1} , et E_{DT_2}), ce qui n'est pas le cas sur la courbe expérimentale présentée Figure IV-17-a. Cela provient du faible écart entre le niveau d'énergie introduit par le phosphore et le premier

niveau d'énergie introduit par les DT ($\Delta E = E_P - E_{DT_1} = 23 \text{ meV}$). L'impossibilité de résoudre les deux pics individuellement est en cohérence avec l'étude de sensibilité effectuée partie III.1.1 de ce chapitre. La Figure IV-17-a présente également les courbes de spectroscopie calculées dans les trois cas suivants : Si dopé au P avec $[P] = 6,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (traits discontinus jaunes), Si dopé aux DT avec $[DT] = 2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (traits discontinus verts), et Si dopé au P et aux DT avec $[P] = 6,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $[DT] = 2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (trait continu bleu).

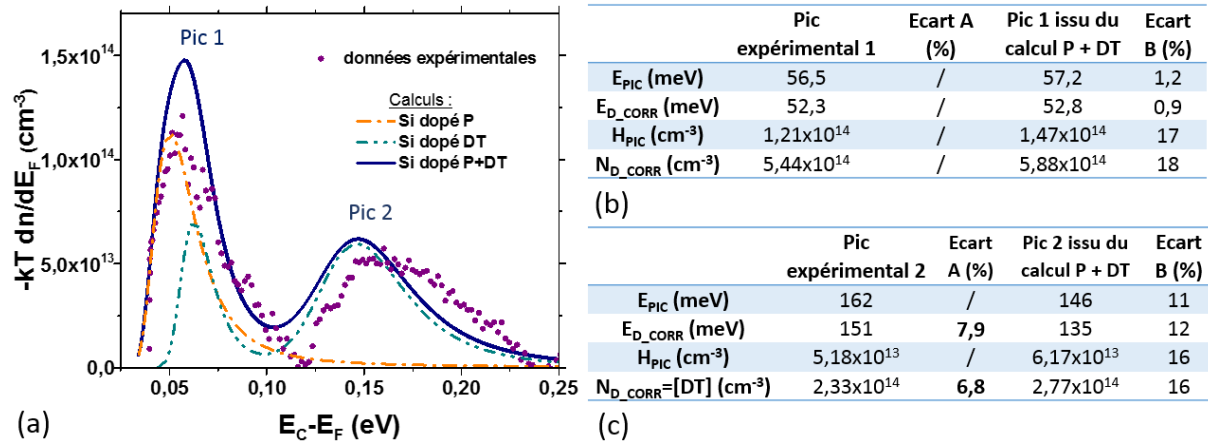


Figure IV-17 : (a) Courbes expérimentales et calculées de spectroscopie d'effet Hall pour un échantillon de Si dopé au P et aux DT avec $[P] = 6,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $[DT] = 2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, et coordonnées (niveau en énergie, hauteur du pic) issues du maximum de la courbe expérimentale et de la courbe calculée pour le pic 1 (b), et pour le pic 2 (c). Ecart A = écart entre les données extraites des courbes expérimentales et les données saisies en entrée du calcul, et écart B = écart entre les données issues des courbes expérimentales et données extraites à partir des courbes calculées à l'aide de la méthode proposée par Hoffman [135]. Les incertitudes sont données à 5% pour les valeurs de E_{pic} et H_{pic} et à 15% pour les valeurs de E_{D_CORR} et N_{D_CORR} .

Analyse du « pic 1 »

Le pic 1 associé au niveau E_{DT_1} (en vert) est en effet voisin du pic 1 associé au niveau E_P (en jaune). Le pic 1 résultant de la simulation « P+DT » (en bleu) résulte donc de la convolution de ces 2 précédentes contributions. L'association des coordonnées du maximum de ce pic, à la densité de dopants et au niveau d'énergie de P ou de DT est donc plus complexe que ce qui a été effectué dans le cas du Si dopé P uniquement. La Figure IV-17-b présente tout de même la comparaison entre les coordonnées associées au maximum du pic 1 de la courbe expérimentale, à celles associées au maximum du pic 1 calculé dans le cas « P+DT ». Cependant, comme le pic est associé au passage du niveau de Fermi sur 2 niveaux en énergie (E_P et E_{DT_1}), les valeurs de niveaux en énergie et densités extraites ne peuvent ni être associées au P, ni aux DT. L'écart A ne peut donc pas être calculé. Cela est en accord avec les limites de résolution en énergie présentées dans la partie III.1.1 de ce chapitre. En effet, en cas de caractérisation d'un échantillon *inconnu*, il est délicat de savoir si le pic observé résulte de la contribution d'un ou de plusieurs dopants du même type. Des techniques de déconvolution des pics existent, mais impliquent de travailler avec des données non bruitées. Cela est difficile dans notre cas car nous travaillons avec des valeurs dérivées : la méthode de déconvolution n'a donc pas été utilisée.

Analyse du « pic 2 »

Le second pic observé est associé au second niveau en énergie introduit par les DT ($E_2 = 139 \text{ meV}$). On notera que la hauteur du pic (au facteur multiplicatif de l'équation IV-2 près) correspond à la concentration du niveau E_2 , et qu'elle correspond également à celle de DT dans la mesure où chaque

DT possède ce niveau en énergie. Un léger décalage sur l'axe des abscisses est observé entre les courbes expérimentales et calculées. Ce décalage pourrait trouver son origine dans une légère erreur sur la valeur de E_{DT} proposée dans la littérature, tout comme dans la valeur de g utilisée pour ce niveau ($g_D=2$). Egalement, la densité de DT (N_{D_CORR}) résulte d'une approximation, dans le sens où elle est calculée en prenant en compte $g=2$ dans le facteur multiplicatif appliqué à la hauteur extraite du pic H ($(g+1)^2/g$) (alors que physiquement, il serait plus juste d'utiliser une valeur effective g^*). Malgré la difficulté à reproduire avec fidélité les résultats expérimentaux (écart B >10%), les valeurs de E_{D_CORR} et N_{D_CORR} extraites décrivent avec précision les données associées au deuxième niveau en énergie des DT (écart A <10%).

En conclusion de cette étude, malgré les limites induites par le manque de précision sur la valeur de g utilisée, la spectroscopie permet d'identifier les niveaux en énergie introduits par plusieurs dopants coexistant dans le Si. Cette faculté est néanmoins amoindrie lorsqu'il y a convolution entre les contributions associées à 2 niveaux en énergie voisins, ce qui est en accord avec l'étude théorique de résolution en énergie effectuée dans la partie III.1.1 de ce chapitre. Cette difficulté reste une faiblesse principale puisque la présence de ces convolutions n'est pas détectable en pratique, et peut donc conduire à des erreurs non quantifiables.

Nous avons également vu que la spectroscopie d'EH peut théoriquement mesurer des éléments en faibles quantités. L'application de cette technique à du Si contaminé lors d'un procédé fait l'objet de la section suivante.

III.2.3 Application à la détection de contaminations

Les différentes étapes du procédé d'élaboration de cellules PV sont susceptibles de contaminer le dispositif, notamment lors des étapes de recuit pour la création de la jonction électrique, ou du dépôt de la couche antireflets. Même s'il subsiste des incertitudes sur l'extraction des valeurs de niveaux en énergie et densités extraites (valeur effective de g , résolution des pics), la spectroscopie d'EH a le potentiel d'identifier des éléments à l'état de traces, et ce de manière d'autant plus précise que le matériau est faiblement dopé (Cf. partie III.1.1 de ce chapitre). Elle peut donc être particulièrement adaptée à la détection d'éléments contaminants, si le Si utilisé est faiblement dopé.

Cette section s'attache à proposer un protocole pour identifier d'éventuelles contaminations lors des recuits effectués lors de l'élaboration des cellules PV, puis d'en illustrer l'application par l'expérience.

- **Principe de la méthode d'identification des éléments contaminants :**

Un protocole a été mis en œuvre pour permettre l'identification d'éventuelles contaminations dans un four de recuit (utilisé dans l'élaboration de cellules PV). En voici les étapes :

1. Introduire dans ledit four, deux échantillons de Si très purs (par exemple du Si FZ) non-compensés, l'un étant de type n, l'autre de type p. Cela permet de détecter d'éventuelles contaminations des deux

types, la spectroscopie d'EH ne pouvant détecter que les niveaux dans la demi bande interdite majoritaire. Le niveau de dopage à choisir pour chacun des échantillons à placer dans le four doit résulter d'un compromis entre les éléments établis dans la première partie : réduire le dopage permet en effet d'améliorer la sensibilité en niveau de dopage pour la détection des éléments contaminants (Figure IV-12-b). Cependant, une réduction trop importante du dopage augmente d'autant plus le risque que le seuil de compensation critique soit atteint du fait de la contamination (cf. partie III.1.3 de ce chapitre), ce qui invaliderait les résultats obtenus.

2. Mesurer la variation de $s_1(T)$ de chacun des échantillons ainsi contaminés ($s=n$ ou p) dans une gamme de T adaptée. Elargir la gamme de T de mesure revient à augmenter la gamme de niveaux en énergie détectables par cette méthode. La limite haute en T est imposée par l'apparition du régime intrinsèque, dans lequel la variation de n n'est plus fonction de la concentration en dopants (cf. chapitre I).

3. Mesurer la variation de $s_2(T)$ dans la même gamme de T , sur deux échantillons jumeaux aux premiers, mais conservés hors du four,

4. Tracer la différence $s_3=s_1(T)-s_2(T)$. Cela correspond à la contribution des éléments contaminants de type i à la variation totale de $n(T)$.

5. Tracer les courbes de spectroscopie d'EH pour les courbes résultantes $s_3(T)$, puis extraire la position du défaut dans la bande interdite et sa concentration.

- **Application à la contamination par le cuivre :**

Ce paragraphe propose d'appliquer cette méthode à la caractérisation des contaminations d'un échantillon de Si Cz dopé B (avec $[B]=10^{15}\text{cm}^{-3}$), volontairement contaminé par le cuivre. Cette teneur en B permettra de détecter, d'après l'étude de sensibilité effectuée dans la partie III.1.1, des teneurs en Cu de l'ordre de 10^{12}cm^{-3} à 10^{14}cm^{-3} (si les niveaux introduits par les différentes formes de Cu sont compris entre 50 et 100 meV). Deux échantillons voisins sont placés 30 min dans un four à 850°C : le premier est un échantillon de référence (Cz Si dopé B avec $[B]=10^{15}\text{cm}^{-3}$), et le second est un échantillon jumeau volontairement contaminé par du Cu, en ajoutant lors du recuit, de la limaille de cuivre sur l'échantillon (Figure IV-18-a). Le Cu peut être présent dans le Si sous différentes formes (en position substitutionnelle, interstitielle, ou sous forme de précipités): il introduit donc plusieurs niveaux dans la BI du Si [151] (Figure IV-18-b). Selon l'état chimique du Cu, ces niveaux peuvent être accepteurs ou donneurs. Comme notre échantillon de référence est de type p, ce travail permet de détecter d'éventuels niveaux en énergie introduits dans la demi-bande inférieure de la BI. L'introduction d'un échantillon de référence de type n peut permettre de détecter les niveaux en énergie introduits dans la moitié supérieure de la BI. Cela n'a pas été effectué dans ce travail.

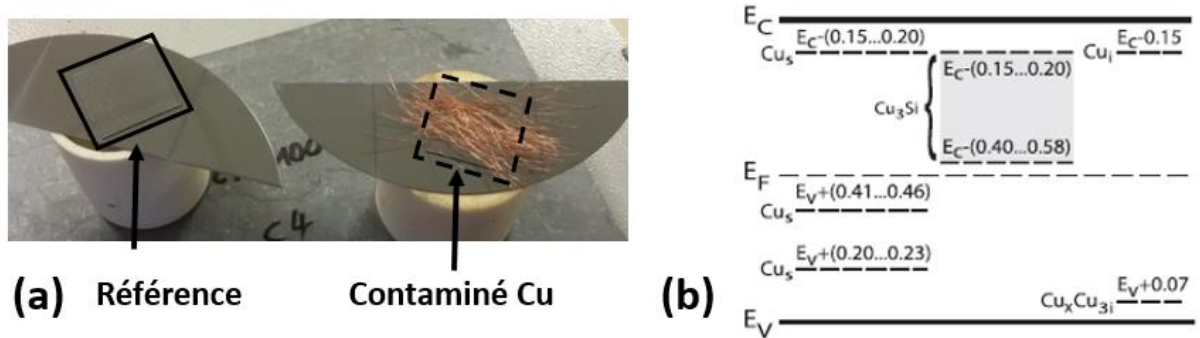


Figure IV-18: (a) Photo des échantillons utilisés pour l'étude de contamination par spectroscopie d'EH (b) niveaux en énergie introduits dans la BI du Si par les différentes formes de Cu en position substitutionnelle (s) ou interstitielle (i) [151].

Les densités de porteurs libres sont ensuite mesurées dans la gamme de T [40K-400K] à l'aide du prototype d'effet Hall sur l'échantillon de référence ($p_{\text{référence}}$), et sur l'échantillon contaminé ($p_{\text{contaminé}}$), puis corrigées par le facteur de Hall de Szmulowicz [125] (Figure IV-19-a). Les courbes de spectroscopie d'effet Hall sont ensuite tracées pour la contribution du Cu à la variation de $p(T)$ (i.e. pour $p_{\text{contaminé}} - p_{\text{référence}}$, que l'on notera p_3 pour la suite) (Figure IV-19-b). On s'attend donc à y observer un ou plusieurs pics représentant la contribution des différentes formes de Cu à la variation de p .

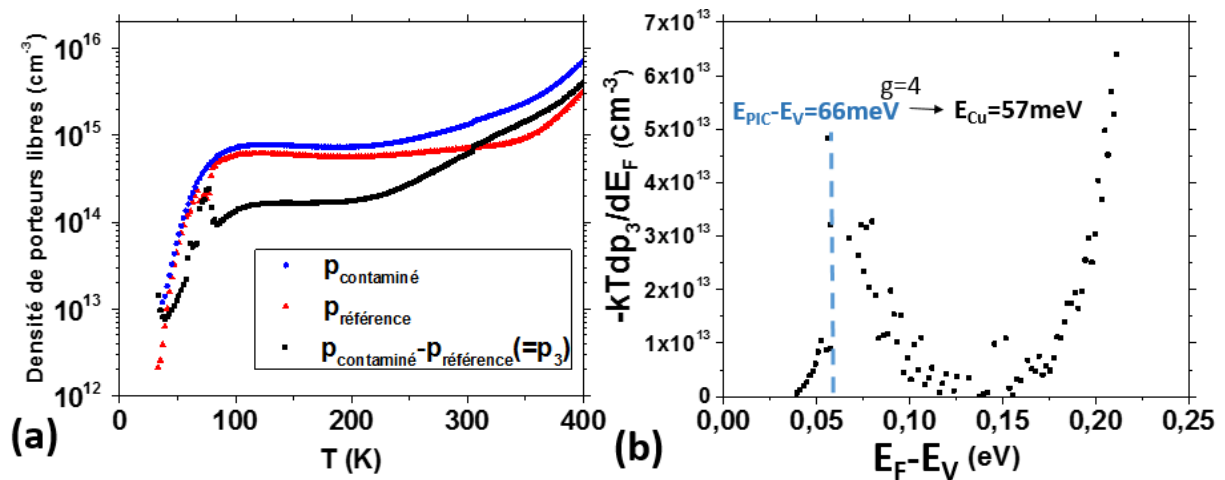


Figure IV-19: (a) Variation expérimentale de la densité de porteurs libres avec la température de l'échantillon de référence ($p_{\text{référence}}$), de l'échantillon contaminé ($p_{\text{contaminé}}$), et de la différence entre $p_{\text{contaminé}}$ et $p_{\text{référence}}$ (p_3), et (b) courbe de spectroscopie d'effet Hall appliquée à p_3 .

Un seul pic apparaît en entier sur la Figure IV-19-b. On relève ici $E_{\text{PIC}} = 66 \text{ meV}$, bien qu'il ne soit pas possible de savoir si celui-ci correspond à un ou plusieurs niveaux associés au Cu. L'hypothèse est faite que le niveau détecté possède un facteur de dégénérescence égal à 4 (dans la mesure où c'est la valeur utilisée pour la majorité des niveaux accepteurs), afin d'obtenir la position associée. Cela mène à un niveau en énergie (E) positionné à $E - E_V = 57 \text{ meV}$. Ce niveau ne peut correspondre au niveau introduit par B, car sa contribution à $p(T)$ a été soustraite de la Figure IV-19-b. Il est toutefois cohérent avec le niveau associé à $\text{Cu}_x\text{Cu}_{3i}$ présenté Figure IV-18-b (situé à 70 meV). De même, l'application de $g=4$, mène à une valeur de densité $[\text{Cu}] = 2,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, pas incohérente au regard du protocole de contamination utilisé (sans pour autant que nous en connaissions la valeur réelle).

III.3 Conclusions sur l'application de la spectroscopie d'EH. Potentiel et limites pour l'étude du silicium.

Pour résumer, ce travail a permis de valider le potentiel de la spectroscopie d'EH pour la détermination des dopants (niveau en énergie, densité) dans le Si, tout en soulignant les limites, à la fois théoriques et expérimentales. On soulignera donc que :

- La connaissance de g est primordiale pour une extraction précise des valeurs de densité de dopants et niveaux en énergie. Cela est d'autant plus vrai pour l'extraction de la densité de dopants, car la valeur extraite des courbes expérimentales dépend de g , tandis que l'extraction de la position du niveau dans la bande interdite dépend de $\ln(g)$. Cela constitue une limite importante à cette technique, dans la mesure où il est nécessaire de connaître g avant d'identifier le niveau en énergie du dopant. Dans le cas où l'on cherche à vérifier la présence d'un dopant en particulier, cette limite est toutefois évitée car g est alors connu (car $g=4$ pour la majeure partie des dopants accepteurs, et $g=2$ pour la majeure partie des dopants donneurs).
- Afin de réduire au maximum l'erreur effectuée sur la valeur de g , il est envisageable à terme, de définir une valeur effective de facteur de dégénérescence g^* , qui prendrait en compte l'ensemble des niveaux en énergie introduits par les dopants dans la BI (modèle multi-vallées).
- Notamment pour le type n, la prise en compte du modèle « multi-vallées » dans les équations théoriques de $n(T)$ est nécessaire pour décrire de manière satisfaisante les courbes expérimentales de spectroscopie d'EH.
- Il n'est pour l'heure pas possible de s'assurer que les données liées à un pic de la courbe de spectroscopie d'EH correspondent à la contribution d'un unique niveau en énergie (cela peut en effet résulter de la convolution de plusieurs contributions). Pour la suite, il serait envisageable de travailler sur un algorithme de déconvolution des pics. Ce travail s'annonce toutefois enclin à de fortes incertitudes, dans la mesure où il s'effectue sur la dérivée de données expérimentales, qui sont par nature sujettes à un bruit expérimental plus important que les données brutes.

On ajoutera que la détection des niveaux en énergie trop profonds dans la bande interdite (i.e. qui nécessitent des mesures expérimentales à des T supérieures à 350K) n'est à ce jour pas possible, car il n'existe pas de modèles décrivant la variation du facteur de Hall dans cette gamme de T . Un travail de définition des facteurs de Hall pour des T allant jusqu'à 550K a été entrepris dans le cadre du stage d'Audrey Morisset, mais n'est pas présenté ici.

IV. Conclusion

Ce chapitre a permis de confronter les méthodes de caractérisations électriques développées dans le chapitre précédent avec les méthodes physico-chimiques usuelles, sur des matériaux issus de la purification de MG-Si d'une part, et de la purification de Si provenant de cellules PV d'autre part. Une technique élégante a été proposée afin de comparer la précision de ces différentes techniques, par la confrontation des valeurs de résistivité calculées à partir des valeurs de teneurs en dopants mesurées par

chaque technique (et intégrées dans le modèle de mobilité de Schindler et la statistique de Fermi-Dirac) avec les valeurs expérimentales obtenues par la technique de Van der Pauw.

Ainsi, l'utilisation de la méthode 1 (basée sur des mesures de $s(T)$) pour la détermination des teneurs en dopants dans le Si compensé de type p et n a été validée dans le cas où le Si comprend 2 dopants (un majoritaire et un minoritaire). Les travaux de simulation effectués ont cependant montré que l'ajout d'une troisième impureté entraîne une erreur conséquente (20%) sur les valeurs de [B] et [P] extraites dès les faibles valeurs de concentration (5% à 10% de la concentration totale en impuretés). Cela a été validé expérimentalement par l'analyse du lingot B (issu de la purification métallurgique). Dans le cas du Si faiblement compensé ($K < 0,1$) et fortement dopé (lingot Re1), la précision de la méthode 1 peut toutefois être dégradée par l'apparition progressive du mode de conduction par hopping à basse température, qui entraîne une sous-estimation significative des teneurs en dopants minoritaires. Il sera donc préférable dans ce cas d'utiliser les méthodes basées sur des mesures de résistivité.

Les méthodes basées sur la mesure de résistivité (méthodes 2 à 4) se sont révélées très prometteuses pour extraire les teneurs en dopants. Cependant, comme attendu de la dispersion des données utilisées pour construire les relations universelles empiriques à la base de ces méthodes électriques, les teneurs en dopants extraites par les méthodes 2 à 4 présentent des incertitudes conséquentes (entre 30% et 90%). Selon l'application industrielle envisagée, celles-ci peuvent cependant être tolérées au vu des nombreux avantages potentiels apportés par ces méthodes électriques (faible coût, facilité de mise en œuvre). Parmi les méthodes 2 à 4, la plus fiable apparaît donc comme étant la méthode 3 (basée sur la mesure de ρ_1), au vu des faibles écarts constatés entre les teneurs en dopants extraits par cette méthode et par les méthodes physico-chimiques, et ce quel que soit le degré de compensation de l'échantillon. Cette méthode a par ailleurs fait l'objet d'un brevet.

Les relations universelles (entre les paramètres de conduction électrique et les caractéristiques du Si) utilisées comme socle pour construire les méthodes 2 à 4 demandent toutefois à être précisées, dans le cas de l'application au Si de type n.

Enfin la dernière partie de ce chapitre a permis de préciser le potentiel de la spectroscopie d'effet Hall pour la caractérisation des dopants dans le Si compensé. Nous avons en effet validé son utilisation par des mesures expérimentales sur des échantillons de composition connue. L'étude théorique préalable a cependant permis d'identifier plusieurs limites non négligeables (connaissance précise du facteur de dégénérescence, détection impossible de dopants dont les niveaux en énergie sont trop proches). De plus, la compensation du dopage au-delà d'un certain seuil (compris entre 0,1 et 0,6) invalide les résultats extraits par cette méthode. Ainsi, en cas de méconnaissance de la compensation de l'échantillon, la spectroscopie d'EH ne devrait donc pas être utilisée, par précaution. Cette méthode, bien qu'intéressante pour identifier le niveau en énergie des dopants dans le Si et détecter des éléments en faibles concentrations, n'apparaît donc pas comme une méthode autosuffisante : elle est à utiliser en complément d'une seconde, notamment pour connaître la valeur de K et savoir si la caractérisation par spectroscopie d'effet Hall est pertinente ou non (par exemple par l'utilisation de la méthode 3).

Pour conclure, chacune de ces techniques électriques (méthodes 1 à 4) possède ses propres limites. Il est donc très avantageux de les appliquer toutes ensemble afin de pouvoir recouper les différentes valeurs obtenues, et ainsi gagner en confiance dans les valeurs de densité mesurées. Dans la mesure où ces

méthodes requièrent toutes le même socle de données de base (mesure de $s(T)$ et de $\rho(T)$), l'effort nécessaire pour appliquer une ou plusieurs de ces techniques de caractérisation est en effet le même, si l'extraction des teneurs en dopants est automatisée.

Chapitre V : Désordre électrostatique local : effet de la répartition spatiale, de l'état de charge des dopants et de la compensation du dopage.

Nous avons vu que le modèle de Klaassen [96][105] surestime significativement les valeurs de mobilité expérimentales des porteurs majoritaires et minoritaires dans le Si de type p et n, quelle que soit la température, et que cet écart entre le modèle et les valeurs expérimentales est d'autant plus important que le degré de compensation est élevé. Si plusieurs auteurs [7][88] ont réduit, par des modifications empiriques du modèle de Klaassen, l'écart entre données expérimentales et valeurs de mobilité calculées, l'origine physique de ce décalage ne fait pas consensus (désécrantage des dopants majoritaires non suffisamment pris en compte [88] ou inhomogénéités locales de potentiel pouvant donner lieu à l'extrême à la présence à l'échelle locale de régions de type p et de type n [132][113]).

D'autre part, pour établir les corrections empiriques du modèle de Klaassen, nous avons vu que Schindler écarte les données expérimentales issues du Si dont les dopants minoritaires sont des donneurs thermiques [88], notamment du fait de leur répartition spatiale spécifique et de leur état de charge doublement ionisé.

Les objectifs de ce chapitre sont donc multiples :

- Préciser le phénomène physique responsable des chutes de mobilité dans le Si compensé. Nous vérifierons notamment l'hypothèse relative aux inhomogénéités de potentiel à l'échelle locale.
- Préciser l'effet de l'état de charge sur la répartition du potentiel électrique dans le matériau
- Vérifier l'effet éventuel de la corrélation spatiale entre dopants, sur la répartition à l'échelle globale et locale du potentiel électrique dans le matériau.

Pour cela, des simulations de type Monte-Carlo de la répartition du potentiel électrique dans le Si sont effectuées.

La première partie de ce travail permet de valider l'hypothèse de répartition uniforme des dopants dans le matériau, largement utilisée dans la littérature sur laquelle s'appuie ce travail. La seconde partie de ce travail commence par présenter l'algorithme construit pour calculer les variations spatiales du potentiel électrique dans le Si. Les résultats issus de cet algorithme sont ensuite validés en les confrontant avec les valeurs de potentiel macroscopique obtenues dans la littérature. L'algorithme ainsi validé est ensuite utilisé pour quantifier l'effet de la compensation du dopage, ainsi que de la distribution spatiale et du type de dopant minoritaire sur la répartition du potentiel électrique à l'échelle locale. Enfin l'amplitude du désordre électrostatique obtenue par calcul en fonction du degré de compensation est confrontée aux valeurs de mobilité « macroscopiques », et l'implication des fluctuations de potentiel sur les chutes de mobilité dans le silicium compensé est discutée.

I Etude expérimentale de la répartition des dopants par sonde atomique

Les conclusions tirées dans le chapitre I relatives au calcul du potentiel électrique dans le matériau (i.e. le potentiel résultant de l'ensemble des charges du volume est égal à kT/q pour les faibles T , et à E_F/q pour les fortes T , E_F étant calculé à partir du milieu de la bande interdite) reposent sur une hypothèse fondamentale de répartition uniforme des dopants dans le Si [118]. Afin de simuler une répartition de dopants la plus proche possible de la réalité, cette première partie s'attache à déterminer expérimentalement le type de distribution statistique qui gouverne la répartition spatiale des dopants. Des mesures de sonde atomique effectuées au CEA-LETI (par Adeline Grenier) sont pour cela effectuées.

On notera que cette hypothèse de répartition uniforme des dopants (et donc de la charge électrique dans le Si) est également effectuée dans plusieurs modèles permettant de décrire les propriétés électriques du Si compensé : notamment le modèle de mobilité des porteurs de charges de Schindler [88] ainsi que les modèles décrivant la variation des paramètres électriques relatifs à la conduction par hopping (ρ_3 , ϵ_3) [72].

I.1 Principe et établissement des limites de détection de la sonde atomique

La sonde atomique tomographique permet de déterminer la distribution spatiale des atomes dans un matériau. La première étape consiste à élaborer une pointe d'environ 200 nm de long. Cette étape critique est effectuée par FIB (Focused Ion Beam). Les atomes à la surface de cette pointe sont ensuite éjectés sous forme d'ions par effet de champ (2kV) à l'aide d'impulsions laser dans un environnement sous vide poussé (10^{-11} mbar). Les atomes éjectés sont collectés, puis identifiés par spectrométrie de masse à temps de vol (TOF) (Figure V-1), qui permet également de connaître la position initiale de l'atome détecté. Une cartographie de la distribution des atomes dans l'échantillon est alors obtenue avec une résolution atomique. Pour plus de détails sur le fonctionnement de la sonde atomique, le lecteur est redirigé vers la référence [152].

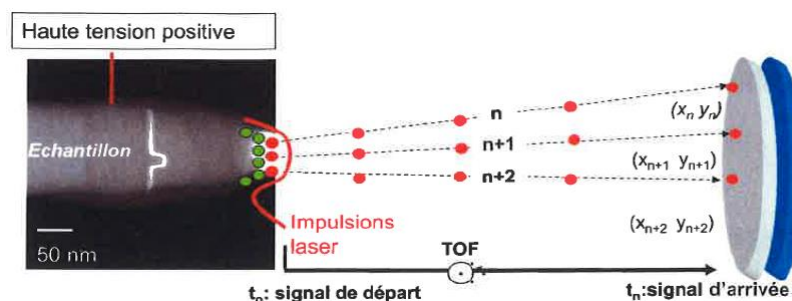


Figure V-1: Principe de fonctionnement de la sonde atomique tomographique (source : document interne CEA)

La première étape de notre protocole expérimental a été de déterminer les limites de détection de cette technique de caractérisation. Pour cela, nous avons volontairement dopé un échantillon de FZ-Si intrinsèque avec du B et du P. Le dopage s'est effectué par diffusion de chaque élément dans la plaquette

de FZ-Si (respectivement par injection de BCl₃ ou POCl₃ dans un four à 800°C contenant l'échantillon). Ce procédé a été choisi d'une part car il permet d'obtenir un gradient de concentration de chaque élément dans la plaquette (ce qui permettra de déterminer une limite de détection, notée LDD par la suite), et d'autre part car les profondeurs sur lesquelles B et P sont diffusées par les procédés standard de diffusion, sont de la taille de la pointe à utiliser. La Figure V-2 présente les teneurs en B et P mesurées sur l'échantillon co-dopé B et P (b), ainsi que la distribution statistique de l'écartement entre chaque atome de B détecté et son plus proche voisin, normalisé par le nombre total d'atomes détectés (c). C'est cette distribution qui permet de conclure si les dopants sont ou non répartis aléatoirement.

On notera que dans le cas d'une répartition aléatoire de dopants, la distance interdopants moyenne (r_D), obtenue par des considérations géométriques, est donnée par l'équation V-1.

V-1

$$r_D = \left(\frac{4\pi N}{3}\right)^{-\frac{1}{3}}$$

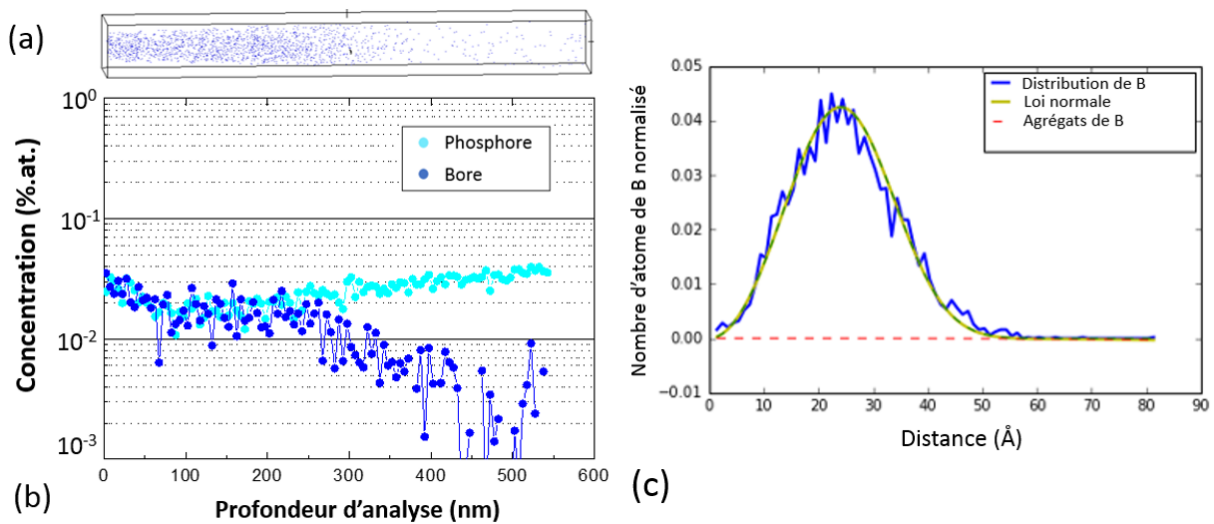


Figure V-2: (a) Représentation de la distribution spatiale des atomes détectés dans le volume, (b) Mesure des teneurs en B et P effectuée par sonde atomique sur un échantillon de FZ-Si co-diffusé B et P, données en concentration atomique, et (c) distribution statistique de l'écartement entre un atome de B et son plus proche voisin, ajustée par une loi normale.

Une concentration décroissante en B est mesurée, ce qui est en accord avec les profils de diffusion attendus. Pour le B le bruit de mesure se confond avec le signal pour une concentration atomique de 4×10^{-3} % at (soit $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$). **La limite de détection pour le B (LDD_B) est donc établie à $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.** Dans le cas du P, une concentration en P croissante est mesurée, ce qui n'est pas cohérent avec un profil de diffusion typique. Cela vient du fait que le signal mesuré par le capteur pour les atomes de P est similaire à celui détecté pour le Si hydrogéné (Si:H). **Il n'est donc pas possible de dissocier la contribution de P et de Si:H sur le signal mesuré, et donc d'établir une limite de détection pour le P.**

La distribution expérimentale des plus proches voisins présentée Figure V-2-c est effectuée sur l'ensemble des atomes du volume présentée Figure V-2-a. Elle est centrée, et très proche d'une distribution selon une loi normale (en vert sur la figure). On notera que cette distribution est effectuée à partir d'une zone où la concentration en B n'est pas constante. Suite à un incident sur un ordinateur de stockage des données brutes, les positions (X,Y,Z) de l'ensemble des atomes détectés ont

malheureusement été perdues, et il ne nous est pas possible de recalculer cette distribution sur un échantillon plus petit, dans lequel la densité des atomes de B est constante. Toutefois, nous pouvons voir sur la Figure V-2-a, que la grande majorité des atomes de B est située dans les 250 premiers nm analysés, dans lesquels la densité de B est quasiment constante (autour de 2×10^{20} at.). Ainsi, l'ajustement des données expérimentales à une loi normale nous permet de conclure que les atomes de B mesurés dans cet échantillon diffusé sont répartis aléatoirement. Cela est en accord avec la non-détection d'agrégats de B. D'autre part, la distribution expérimentale des atomes de B présentée Figure V-2-c est centrée sur une distance de 25Å, ce qui correspond à une densité de B de $1,5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (équation V-1), et est en accord avec un échantillon de Si diffusé dans des conditions standards, prélevé à 50nm de la surface (distance à laquelle a été prélevée la pointe mesurée par sonde atomique).

Afin de transposer ce résultat à du Si PV compensé, il est nécessaire de réitérer ces mesures sur du Si cristallisé compensé. Cela n'est cependant pas envisageable car les atomes de P ne peuvent être détectés par cette méthode. La section suivante présente donc le protocole mis en place pour pouvoir transposer ces résultats à du Si cristallisé et compensé.

1.2 Etude de la répartition des dopants dans le silicium et effet de la compensation

La mesure de la répartition des dopants est maintenant effectuée sur un échantillon de Si cristallisé simplement dopé, et dont la teneur en B est élevée ($[B]_{\text{sonde atomique}} = 1,95 \times 10^{19} \text{cm}^{-3} > \text{LDD}_B$). Bien que les atomes de P ne puissent pas être détectés par sonde atomique, la mesure aurait pu être effectuée sur un échantillon compensé afin d'évaluer l'effet de P sur la répartition de B. Cependant, nous n'avons pas eu à disposition d'échantillons de Si suffisamment dopés en B ($[B] > \text{LDD}_B$), avec des teneurs en P qui permettent un degré de compensation du dopage significatif ($> 0,5$). L'effet de P sur la répartition des atomes de B sera appréhendé par le calcul.

La figure suivante présente la répartition des distances au plus proche voisin calculées pour chaque atome de B détecté, ainsi que l'ajustement de cette distribution par une loi normale (de paramètres $\mu = 24,09$ et $\sigma = 9,06$). (On notera que la loi de Poisson est très bien approximée par une loi normale dès lors que $\sigma > 5$).

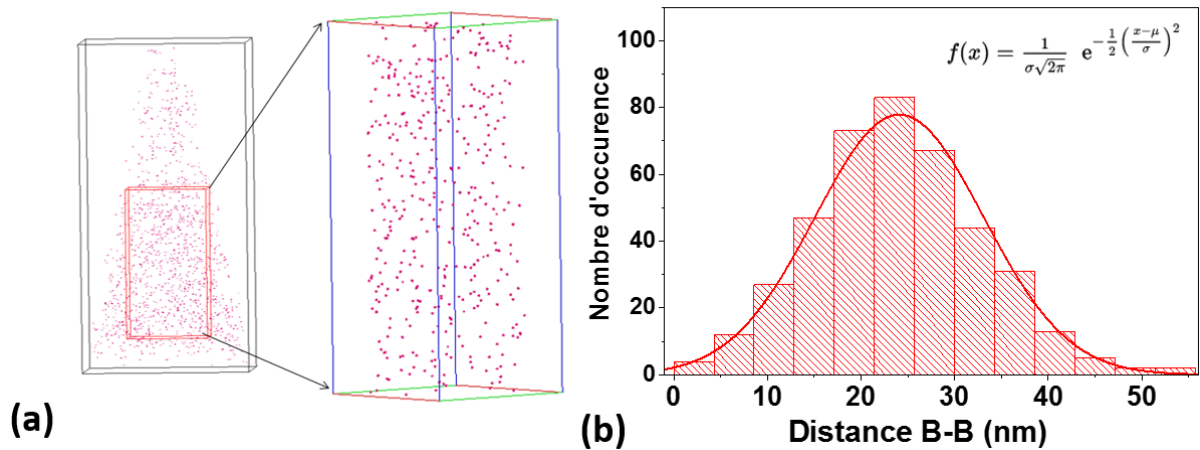


Figure V-3: (a) Représentation de la distribution spatiale des atomes détectés dans le volume, (b) distribution des distances au plus proche voisin calculées à partir des positions (X,Y,Z) mesurées par sonde atomique et ajustement par une loi normale de paramètres $\mu=24,09$ et $\sigma=9,06$.

Aucun agrégat d'atomes de B n'est observable et la distribution des plus proches voisins est centrée et ajustée à une loi de Poisson. Cela permet de conclure que **les atomes de B sont répartis aléatoirement dans du Si cristallisé simplement dopé.**

La présence de dopants minoritaires (dans notre cas, des atomes de P) peut modifier la répartition des atomes de B, notamment par la formation de paires B-P. Afin de savoir si les paires B-P peuvent se former lors du refroidissement du lingot de Si, nous avons comparé la longueur de diffusion des atomes B et P (aux T associées avec le refroidissement d'un lingot, i.e. $T < 1600K$), avec la longueur d'écrantage des dopants (i.e. la longueur pour laquelle l'effet électrostatique du dopant est ressenti) et la distance interdopants (Figure V-4). L'objectif est de savoir si les atomes de B et P se « voient » d'un point de vue électrostatique. Les calculs sont effectués à fort dopage ($[B]=10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Les coefficients de diffusion utilisés pour B et P sont ceux de Christensen [153].

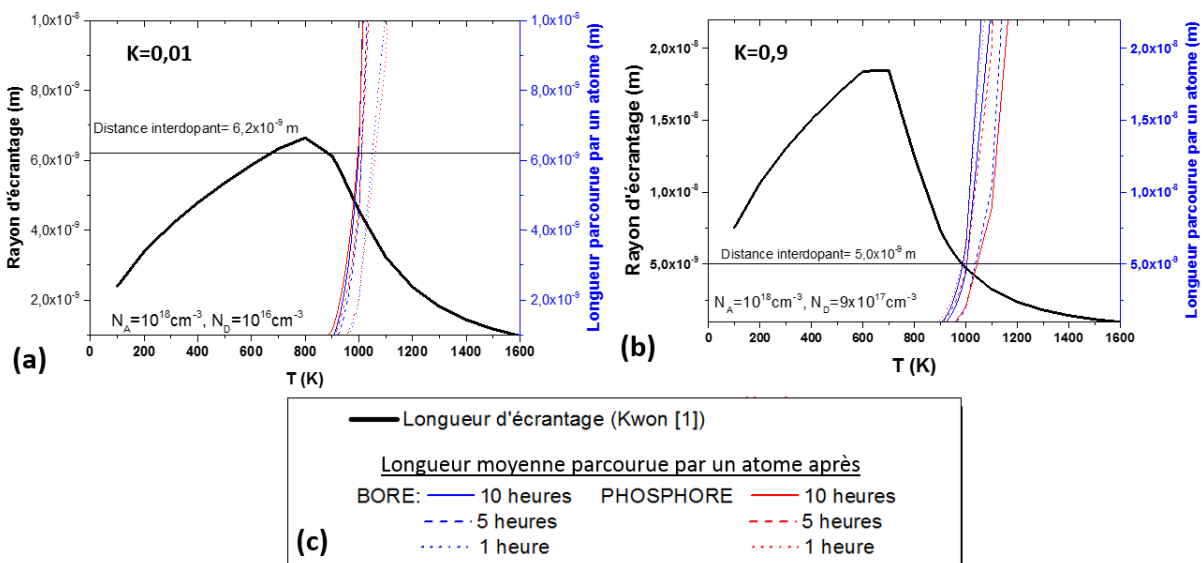


Figure V-4: Comparaison de la longueur de diffusion de B et P avec le rayon d'écrantage calculé d'après [118] et la distance interdopants pour T compris entre 0 et 1600K (a) dans le cas fortement dopé ($N_A=10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et faiblement compensé ($K=0,01$), et (b) fortement dopé ($N_A=10^{18} \text{ cm}^{-3}$) fortement compensé ($K=0,9$). La figure c) correspond à la légende.

Lors du refroidissement d'un lingot, celui-ci passe de 1600K à T ambiante. Pour les T supérieures à 1000K, la Figure V-4 nous montre que les atomes de B et P se déplacent sur des distances supérieures à la fois à la distance interdopants moyenne et au rayon d'écrantage des charges fixes (l'effet de la compensation du dopage étant faible sur cette T seuil). Les atomes de B et P se « voient » donc d'un point de vue électrostatique dans cette gamme de T. En se basant sur le premier principe de la thermodynamique, et en calculant les énergies de formation et de dissociation de la paire B-P, Zhu [154] montre cependant que, dans la gamme de dopage de notre étude, les paires B-P ne peuvent se former que pour des T inférieures à 1000K. Et dans nos conditions de travail, cela correspond à des T pour lesquelles les atomes de B et P ne se « voient » pas d'un point de vue électrostatique, car les atomes diffusent sur des longueurs très faibles devant le rayon d'écrantage d'une part et devant la distance interdopants d'autre part. Ses travaux lui permettent par ailleurs de conclure que la concentration en paires B-P est négligeable devant la concentration de dopants dans les gammes de dopage associées à l'UMG-Si, ce qui est en accord avec les résultats de notre analyse.

Ainsi, nous pouvons considérer d'une part que la répartition uniforme des atomes de B n'est pas affectée par la présence des atomes de P, et d'autre part, que les atomes de P sont également répartis de manière aléatoire dans le Si.

L'hypothèse de répartition aléatoire des dopants dans le Si cristallisé et compensé est donc très probablement vérifiée. Les conclusions tirées par Kwon sur les valeurs du potentiel électrique dans le Si non compensé sont donc renforcés par ces résultats. Elles sont résumées dans le Tableau V-1 :

Tableau V-1: Valeurs de potentiel attendues dans le cas du Si non compensé selon Kwon [118] en fonction de la gamme de T

Gamme de T	Valeur du potentiel
Faible T (i.e. $n_i \ll N_{maj}$)	kT/q
Forte T (i.e. $n_i \gg N_{maj}$, ou $V_{calculé} \ll kT/q$)	E_F (calculé par rapport au milieu du gap)

II Etude par simulation des interactions électriques locales dans le Si

Cette section commence par présenter les différentes étapes de construction de l'algorithme de calcul du potentiel électrique dans le Si. Elle présente ensuite les résultats relatifs à la répartition du potentiel électrique dans le Si compensé obtenus grâce à cet algorithme, et à son effet sur la diffusion (au sens du terme anglais « scattering ») des porteurs de charge dans le Si compensé.

On notera que l'ensemble de ces travaux a été effectué pour des dopants minoritaires et majoritaires simplement ionisés (sauf mention contraire précisée dans le texte), il s'applique donc à l'ensemble des dopants simplement ionisés. Toutefois, comme le B et le P sont les deux dopants majoritairement présents dans le Si PV, il en sera souvent fait référence dans cette partie.

Chapitre V : Désordre électrostatique local : effet de la répartition spatiale, de l'état de charge des dopants et de la compensation du dopage.

D'autre part, ces travaux de simulation ont été effectués dans le cas du Si de type p. Au vu de la symétrie des équations utilisées dans le Si de type n, des résultats similaires sont attendus dans le cas du Si de type n.

II.1 Présentation de l'algorithme de simulation

II.1.1 Principe

La première étape consiste à générer une distribution aléatoire de dopants dans un volume V donné (dont les caractéristiques seront discutées dans la section suivante). Dans le cas du Si non compensé, une seule série de dopants est générée. Dans le cas du Si compensé, deux séries de dopants distribuées aléatoirement dans l'espace sont générées de manière décorrélée (l'une associée à une charge négative, l'autre à une charge positive, la position de la première n'étant pas reliée à celle de la seconde).

Le calcul du potentiel électrique s'effectue ensuite sur un plan (P) pris au milieu du volume généré, et non sur l'ensemble du volume pour des raisons de temps de calcul. Pour cela, le plan est d'abord divisé en mailles carrées (on notera $nb_pt_par_axe$ le nombre de divisions de l'espace par côté du plan (P)). Le potentiel électrique est ensuite calculé en chaque nœud de ce maillage, en sommant les contributions électrostatiques de l'ensemble des dopants de l'espace selon l'équation V-2. Pour des raisons de clarté, cette équation, ainsi que celle de la longueur d'écrantage r_s (équation V-3), sont rappelées ci-dessous.

V-2

$$V(x, y, z) = \sum \left(-\frac{q}{4\pi\epsilon r_{maj}} \exp\left(-\frac{r_{maj}}{r_s}\right) \right) + \sum \left(-\frac{q}{4\pi\epsilon r_{min}} \exp\left(-\frac{r_{min}}{r_s}\right) \right)$$

V-3

$$r_s = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{q^2 (bN_{min} - aN_{maj})^2 + 4n_i^2}}^{1/2}$$

où a et b sont les nombres de charges libres libérées respectivement par l'espèce majoritaire et minoritaire dans la maille.

La Figure V-5 présente la géométrie associée à l'algorithme de calcul dans le cas du Si compensé.

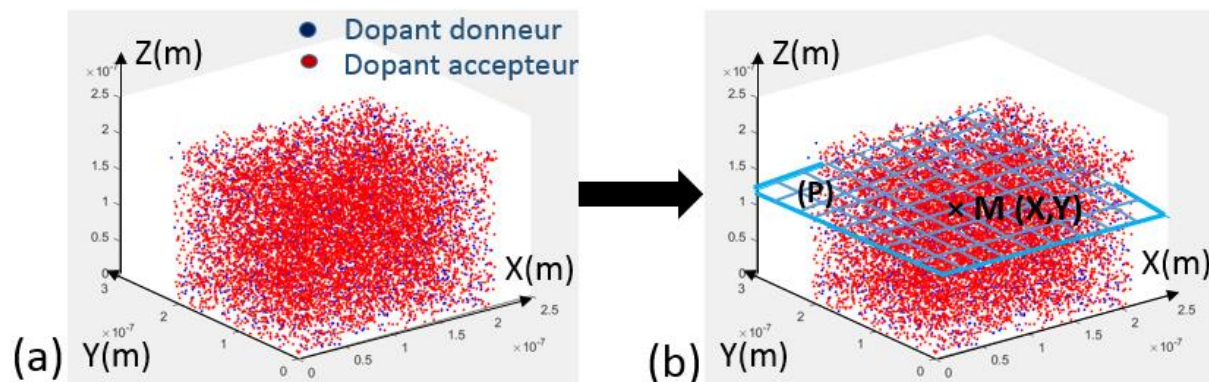


Figure V-5: Illustration du principe de l'algorithme de calcul du potentiel. (a) génération de dopants de manière aléatoire dans un cube de côté $V^{1/3}$, puis (b) maillage du plan et calcul du potentiel électrique, pour chaque nœud inclus dans le plan (P), en sommant les contributions électrostatiques de l'ensemble des dopants de l'espace. Le schéma présenté ici n'est pas à l'échelle.

Une cartographie du potentiel électrique à l'échelle locale sur le plan (P) est ainsi obtenue (un exemple en est donné sur la Figure V-6). Une valeur de potentiel électrique moyenne à l'échelle du matériau est ensuite obtenue en moyennant les valeurs de potentiel obtenues pour chacun des nœuds du plan (P).

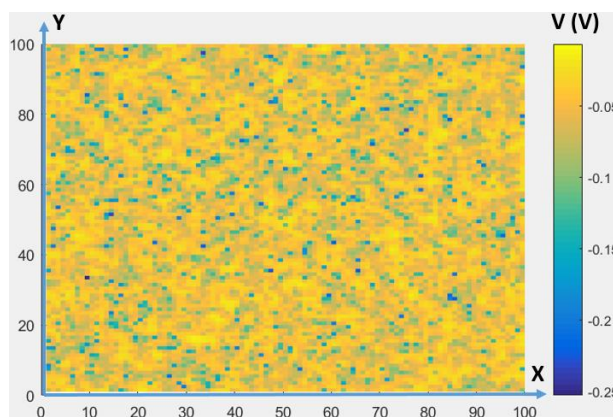


Figure V-6: Exemple de cartographie de potentiel électrique obtenue grâce à l'algorithme développé. Les paramètres de simulation utilisés pour cet exemple sont : $nb_a=10^6$, $N_A=10^{18}cm^{-3}$, et $nb_pt_par_axe=100$.

Les deux paramètres clefs pour les études à venir sont d'une part le volume de la fenêtre de simulation utilisée (V) ainsi que la taille du maillage de l'espace utilisé. En effet, on peut déjà intuitivement qu'une maille trop large ne permettrait pas de traduire correctement les variations du potentiel à l'échelle locale, et qu'un volume trop faible ne permettrait pas de prendre en compte l'ensemble des interactions longues distances dans le matériau. On notera que le volume de la fenêtre simulée est directement relié au nombre d'atomes simulés (que l'on notera par la suite nb_a) par l'équation V-4 :

$$V-4 \quad V = \frac{nb_a}{N_A \times 10^6}$$

où V est donné en m^3 et N_A en cm^{-3} . Nous effectuons dans la section suivante une étude préalable pour identifier les valeurs de nb_a et de $nb_pt_par_axe$ optimales (qui permettront d'une part d'obtenir des valeurs représentatives d'un point de vue physique, et d'autre part un temps de calcul raisonnable).

II.1.2 Choix des paramètres de simulation et limites de l'algorithme développé

II.1.2.1 Taille de la fenêtre de simulation

La détermination de la taille de la fenêtre de simulation optimale est dans un premier temps effectuée dans le cas du Si non compensé. La Figure V-7 présente les valeurs de V calculées pour plusieurs valeurs de dopage et de T . L'incertitude associée à la répétabilité du calcul de V (selon la distribution de dopants générée) est évaluée à moins de 1,5% en lançant successivement un grand nombre de simulations à une taille de fenêtre donnée (non représentée sur les valeurs de V calculées ci-dessous).

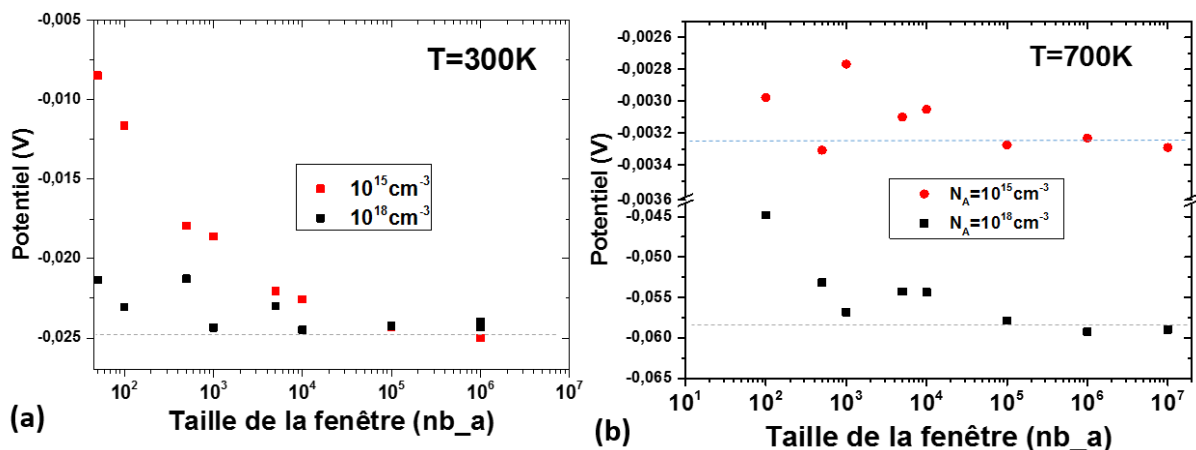


Figure V-7: Variation du potentiel électrique calculé avec la taille de la fenêtre de simulation pour $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et pour (a) $T = 300 \text{ K}$ et (b) $T = 700 \text{ K}$.

Les valeurs de V tendent vers une valeur limite de V (notée V_{limite}). On notera que dans le cas $T = 300 \text{ K}$, cette valeur correspond à $0,025 \text{ V}$ (qui est égal à kT/q), ce qui est cohérent avec la valeur attendue des enseignements de l'article de Kwon (cf. partie IV.1 du chapitre I).

Au regard de l'expression théorique de r_s (équation I-53), on pourrait s'attendre à une variation avec T et N_A de la taille de la fenêtre à simuler pour atteindre V_{limite} . En effet, augmenter T augmente la longueur d'écrantage (équation V-3), ce qui a pour conséquence d'allonger les distances d'interactions entre les dopants, et qui nécessite a priori de travailler avec une taille de fenêtre de simulation plus grande. Et au contraire, augmenter le dopage réduit la valeur de rayon d'écrantage, ce qui réduit la distance d'interactions entre les dopants, et permettrait de travailler avec une taille de fenêtre réduite.

Cependant ces variations sont du second ordre au regard de la Figure V-7. La valeur de V_{limite} est en effet atteinte pour 10^6 , voire 10^5 atomes simulés, quelle que soit la T et le dopage simulés.

Pour la suite, comme il n'est pas possible d'effectuer cette étude préliminaire pour l'ensemble des valeurs de dopage, de T et de degré de compensation étudiés, 10^6 atomes seront systématiquement simulés. Cela correspond à une heure de temps de calcul (qui est le temps nécessaire pour l'obtention des valeurs de potentiel en chaque point du plan). Une étape simple de contrôle est ensuite appliquée afin de valider le fait que la valeur de potentiel calculée est au plus proche de celle qui serait obtenue

pour une infinité de dopants simulés (V_{limite}). Elle consiste à vérifier la forme globale de la cartographie de potentiel obtenue pour le plan (P). Ci-après, nous en présentons une explication :

La taille de la fenêtre à simuler (et donc le nombre d'atomes à simuler) est directement fonction de la portée des interactions entre dopants. De manière générale, les nœuds du maillage situés sur les bords de fenêtres de simulation subiront les contributions électrostatiques d'un nombre restreint d'atomes en comparaison avec les nœuds situés au milieu du plan (P). Dans le cas où le nombre de dopants simulés est suffisant (i.e. la taille de la fenêtre est cohérente avec la portée des interactions), l'écart moyen de potentiel entre les nœuds du maillage situés en bords ou au centre du maillage (induit par un nombre restreint de contributions électrostatiques pour les nœuds en bords du plan) est négligeable devant la valeur moyenne du potentiel calculée sur le plan (P). La cartographie de potentiel est donc « plane » (i.e. les valeurs de potentiel inférieures et supérieures au potentiel moyen sont réparties de manière uniforme sur le plan, cf. Figure V-8-a). Dans le cas où la taille de la fenêtre est insuffisante au regard de la portée des interactions entre dopants (i.e. un nombre trop faible de dopant est simulé), l'écart de potentiel entre les nœuds du maillage situés en bords ou au centre du maillage est conséquent. Cela induit donc une cartographie de potentiel en forme de « cloche » (cf. Figure V-8-b), à l'évidence non physique.

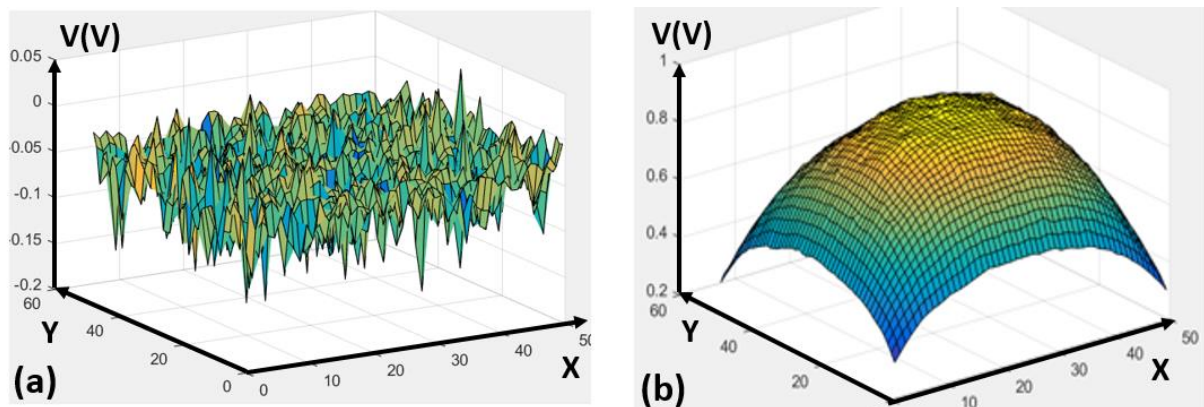


Figure V-8: Exemples de cartographies de potentiel électrique calculées sur le plan (P) (a) avec un nombre de dopants simulés suffisant, qui permet d'obtenir une valeur de potentiel proche de celle obtenue dans le cas d'une infinité de dopants simulés, et (b) dans le cas où un nombre insuffisant de dopants est simulé.

Ainsi, en cas d'obtention d'une cartographie en forme de « cloche », la simulation de la répartition du potentiel est réitérée pour un nombre plus élevé d'atomes (ce qui, dans certains cas, peut allonger significativement le temps de simulation à environ 10h).

On notera toutefois que ce critère (concernant la forme de la cartographie de potentiel simulé) est un critère nécessaire, mais pas suffisant pour s'assurer que la valeur moyenne de potentiel obtenue est égale à celle obtenue dans le cas où une infinité de dopants est simulée.

II.1.2.2 Maillage du plan

Le calcul du potentiel s'effectue pour chaque nœud du maillage du plan. Les tests préliminaires effectués dans cette étude ont montré que pour $nb_a=10^6$, un maillage du plan (P) de 50×50 mailles élémentaires est suffisant (division de chaque côté du plan (P) en 50 mailles). Cette taille de maillage permet de disposer d'un nombre de points suffisant (2500) pour obtenir une valeur moyenne de potentiel

représentative de la valeur de potentiel globale sur le plan (P). Augmenter la finesse du maillage à 100 nœuds par côté augmente significativement le temps de calcul (temps de mesure multiplié par environ 10 pour une cartographie de potentiel) et fait varier la valeur moyenne de potentiel de moins de 0,5 %.

II.1.2.3 Etêtage des pics de potentiels (cut-off).

Lorsqu'un nœud du maillage est situé très proche d'un dopant (point M sur la Figure V-9-a), il y a une divergence mathématique du potentiel électrique calculé, alors que celui-ci n'est pas défini d'un point de vue physique. Pour corriger cette divergence non physique, un étêtage des pics de potentiel est systématiquement effectué : les valeurs de potentiel supérieures à une valeur V_{seuil} sont remplacées par la valeur de V_{seuil} choisie. Une surface circulaire de rayon d résulte alors de cette opération (Figure V-9-a). Cette surface est directement fonction de la valeur de V_{seuil} choisie. La Figure V-9-b compare le rayon de la surface affectée par l'étêtage avec la distance interdopants (noté r_D) calculée par l'équation V-5.

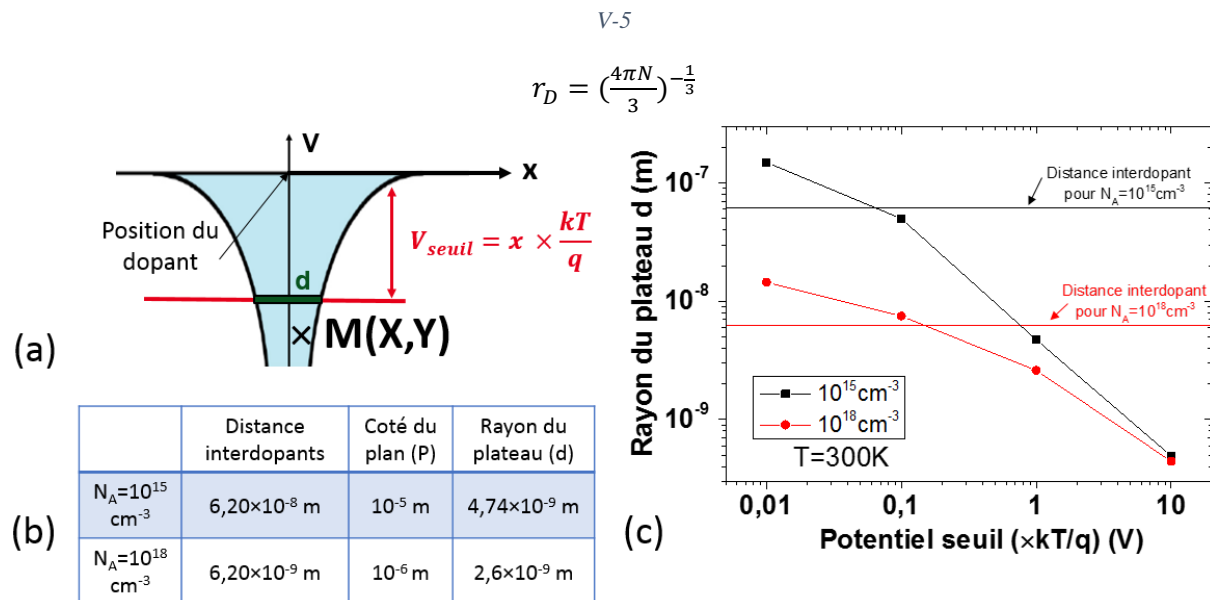


Figure V-9: (a) Schéma de l'étêtage des pics de potentiel lorsqu'un point M du maillage est situé proche d'un dopant, (b) distance interdopants et taille du plan (P) pour $N_A=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $N_A=10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et (c) Variation de la taille du plateau

La surface affectée par l'étêtage est d'autant plus élevée que la valeur de V_{seuil} choisie est faible. Pour la détermination de V_{seuil} , l'objectif est de trouver un compromis entre un étêtage trop sévère qui fausserait la valeur moyenne de potentiel calculé et un étêtage trop léger, qui ne corrigerait pas certaines divergences non physiques. Au regard de la Figure V-9, la valeur de $V_{seuil}=1 \times kT/q$ est retenue. Dans les deux cas ($N_A=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $N_A=10^{18} \text{ cm}^{-3}$), le rayon de la surface affectée en cas d'étêtage de potentiel est inférieur à la distance interdopants.

Cette expression de V_{seuil} sera validée dans la section suivante, par comparaison du potentiel calculé avec ces paramètres de simulation avec les résultats obtenus analytiquement dans la littérature [118].

Pour conclure cette première section, l'ensemble des paramètres de simulation utilisés par la suite (sauf mention contraire précisée dans le texte) sont résumés dans le Tableau V-2.

Tableau V-2: Paramètres de simulation utilisés pour la suite de ce travail. Le nom des variables utilisées dans le code est précisé entre parenthèses.

Paramètre (variable)	Valeur
Nombre d'atomes simulés (nb_a)	10^6
Maillage de l'espace (nb_pt_par_maille)	50
Etêtage des puits de potentiel (cut-off)	kT/q

II.2 Validation de l'algorithme développé

II.2.1 Validation de l'algorithme dans le cas du Si non compensé

Cette section propose de valider l'algorithme présenté précédemment, en comparant les valeurs moyennes de potentiel calculées dans ce travail, à celles obtenues par Kwon [118] par le traitement analytique de l'écrantage des charges à l'échelle du matériau (Tableau V-1). La Figure V-10 présente donc les valeurs de kT/q et celles du niveau de Fermi (calculé par rapport au milieu de la bande interdite du Si par l'équation présentée dans [118]), ainsi que les valeurs de potentiel calculées dans ce travail pour $N_A=10^{15}\text{cm}^{-3}$ et $N_A=10^{18}\text{cm}^{-3}$, dans la gamme de T comprise entre 50K et 1500K.

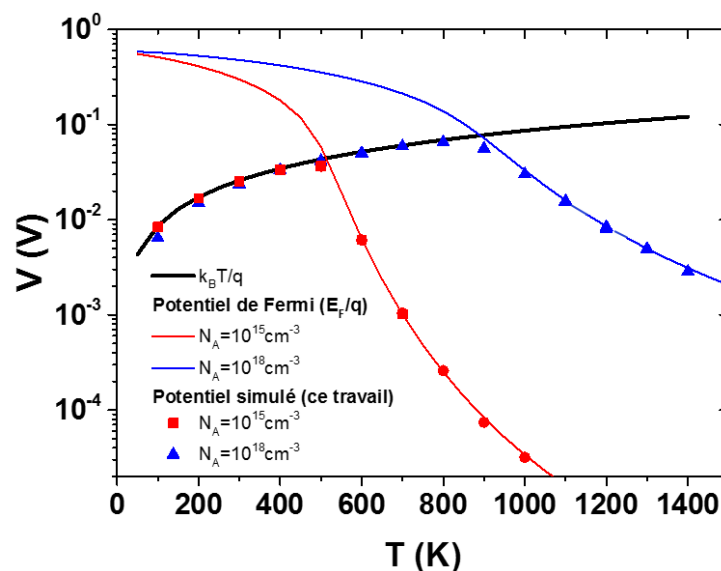


Figure V-10: Comparaison des valeurs de potentiel calculées dans ce travail, avec kT/q (noir) et avec la valeur du potentiel de Fermi (E_f/q , avec E_f calculé à partir du milieu de la bande interdite) (lignes bleue et rouge) pour $N_A=10^{15}\text{cm}^{-3}$ et $N_A=10^{18}\text{cm}^{-3}$.

Un excellent accord est obtenu entre les valeurs de potentiel calculées en sommant les contributions électriques de l'ensemble des charges du matériau (ce travail), et les résultats du travail de Kwon [118]. On notera que ce très bon accord reste valable même pour les très faibles valeurs de potentiel. **Cela permet de valider le code développé dans le cas du Si non compensé.** Egalement, la qualité de cet

Chapitre V : Désordre électrostatique local : effet de la répartition spatiale, de l'état de charge des dopants et de la compensation du dopage.

accord permet de valider l'hypothèse effectuée dans la partie IV du chapitre I sur le domaine de validité du modèle de Couderc utilisé pour calculer n_i . Ainsi l'utilisation de ce modèle est correcte pour $T > 400\text{K}$.

La section suivante élargit ce travail au cas du Si compensé.

II.2.2 Validation du code dans le cas du Si compensé

Pour la suite des travaux, l'approche macroscopique effectuée par Kwon pour le Si non compensé, sera transposée au Si compensé. Ainsi, pour les fortes températures, nous considérerons que le potentiel résultant des champs de Coulomb écrantés des impuretés ionisées majoritaires et minoritaires, sera égal au niveau de Fermi dans le matériau compensé (la définition de la gamme des hautes T dépend de la densité de dopants, et est donc définie comme étant la T à partir de laquelle n_i n'est plus négligeable).

II.2.2.1 Etude préliminaire

Nous avons vu dans le chapitre I que les rayons d'écrantage des charges minoritaires et majoritaires sont égaux. Afin de vérifier ce résultat qui nous semblait contre-intuitif, (du fait du nombre très restreint de porteurs de charges libres minoritaires disponibles pour écranter le champ de Coulomb des charges fixes minoritaires), nous avons choisi de retrouver ce résultat à l'aide de l'outil de simulation développé, et avons effectué une étude paramétrique de la longueur d'écrantage associée aux dopants minoritaires.

Pour une condition de dopage et de T donnée, le potentiel électrique a été calculé pour plusieurs valeurs de $r_{s\text{-mino}}$ (inférieures et supérieures à $r_{s\text{-majo}}$). La valeur de $r_{s\text{-mino}}$ « juste » est évaluée comme étant celle qui permet d'obtenir une valeur de potentiel égale au potentiel de Fermi (calculé à partir de E_F pris à partir du milieu de la bande interdite) dans le Si compensé. Ce protocole a été appliqué pour une large gamme de T (telles que $V_{\text{calculé}} \ll kT/q$) et de degrés de compensation. L'ensemble des valeurs de $r_{s\text{-mino}}$ ainsi obtenues ont ensuite été comparées aux rayons d'écrantage calculés par l'équation I-52. Une égalité quasiment stricte a été obtenue entre les valeurs de $r_{s\text{-mino}}$ calculées par ce protocole, et les valeurs de r_s calculées avec l'équation I-52 (qui s'appliquent aux rayons d'écrantage des dopants minoritaires et majoritaires).

Ce travail a permis de nous rassurer quant aux valeurs de longueurs d'écrantage à utiliser pour la suite de ce travail pour les dopants minoritaires (à savoir, les mêmes que pour les dopants majoritaires).

II.2.2.2 Validation du code dans le Si compensé

La Figure V-11 présente les valeurs moyennes de potentiel calculées sur le plan (P) dans le cas du Si compensé, en fonction de T et pour plusieurs valeurs de dopage et de degrés de compensation. La valeur de V calculée en chaque point du plan (P) prend donc en compte les contributions électrostatiques des dopants minoritaires et majoritaires écrantées par le même rayon d'écrantage r_s (équation I-56). Ces valeurs sont ensuite comparées au potentiel de Fermi (calculé à partir de l'expression proposée par Kwon[118]) et à kT/q .

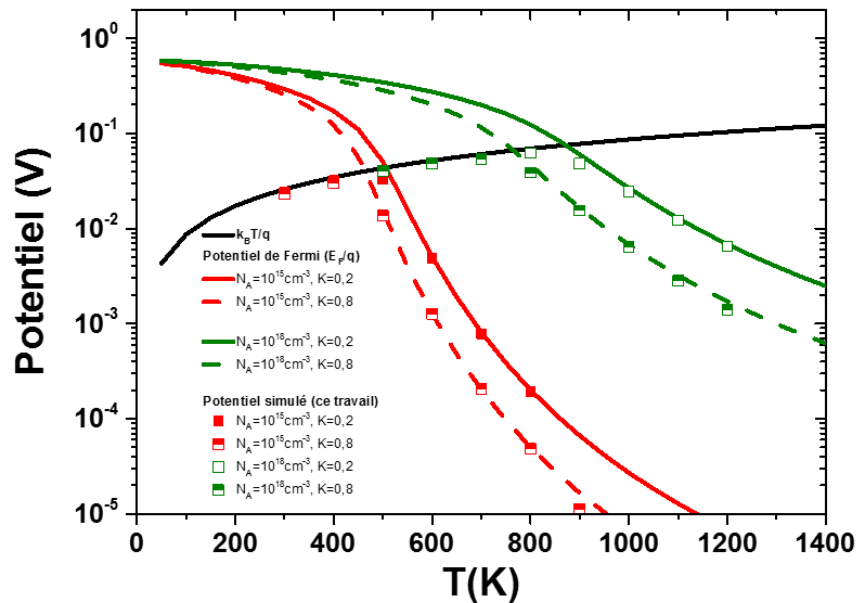


Figure V-11: Comparaison des valeurs de potentiel calculées dans ce travail, avec kT/q (noir) et avec la valeur du potentiel de Fermi (E_F/q , avec E_F calculé à partir du milieu de la bande interdite) pour différents degrés de compensation ($K=0,2$ et $K=0,8$) et teneurs en dopants majoritaires ($N_A=10^{15} \text{cm}^{-3}$ et $N_A=10^{18} \text{cm}^{-3}$).

De nouveau, un très bon accord est obtenu entre les valeurs de potentiel calculées en sommant les contributions électriques de l'ensemble des charges du matériau (ce travail), et le travail de Kwon [118]. La qualité de cet accord permet en outre de valider la valeur de V_{seuil} utilisée ($V_{\text{seuil}}=kT/q$) dans les paramètres de simulation. **Ainsi, le code est maintenant validé dans le cas du Si compensé.** Pour la suite, cela nous donne donc pleine confiance pour exploiter les résultats de ce calcul à l'échelle locale nanométrique, ce qui constitue la plus-value de l'algorithme développé en comparaison du travail analytique effectué par Kwon.

Les sections suivantes utilisent le code ainsi développé pour éclairer les problématiques, rappelées en introduction de ce chapitre, relatives à la mobilité des porteurs de charge dans le Si compensé.

II.3 Utilisation du code pour l'amélioration de la compréhension des propriétés électriques dans le Si compensé

Ce chapitre va présenter des résultats en termes d'inhomogénéités du potentiel électrique au sein du matériau. Une réflexion a été menée sur l'indicateur le plus adapté pour caractériser cette inhomogénéité. L'« écart moyen à la moyenne » a été identifié comme étant la métrique la plus pertinente. Il s'agit de l'écart moyen entre le potentiel calculé en chaque nœud du plan et le potentiel moyen calculé sur le plan (P) (Figure V-12, et équation V-6, dans laquelle la somme est effectuée sur tous les nœuds du plan P).

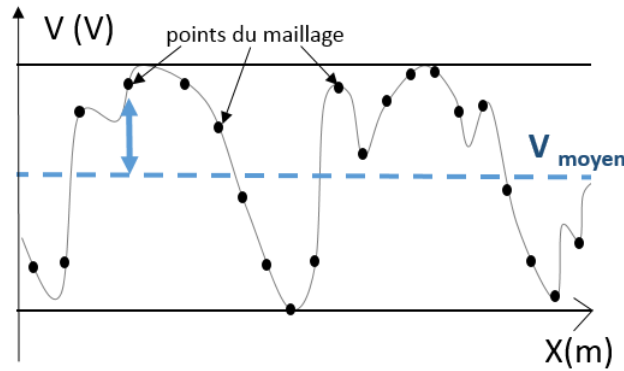


Figure V-12: Schéma du potentiel dans le matériau et des valeurs relevées par l'algorithme de calcul.

V-6

$$\text{Ecart moyen à la moyenne} = \frac{\sum_i |V(X_i) - V_{\text{moyen}}|}{\text{nombre de points du maillage}}$$

où X_i désigne les coordonnées de chaque point du maillage.

II.3.1 Effet de la répartition des dopants sur les inhomogénéités de potentiel à l'échelle locale

Nous avons vu que l'approche analytique pour connaître la valeur du potentiel dans le matériau nécessitait que la répartition des dopants dans le matériau soit aléatoire. L'objectif de cette section est d'évaluer l'effet d'une modification de la répartition des dopants sur la distribution du potentiel (à l'échelle macroscopique, ainsi qu'à l'échelle locale).

Pour cela, deux distributions de dopants du même type ont été générées dans la fenêtre de simulation : la première positionne $nb_a/2$ atomes dans l'espace de manière aléatoire (série A). Les $nb_a/2$ atomes restants (série B) sont ensuite positionnés aléatoirement sur une sphère de rayon R autour de la première moitié d'atomes générée, chaque atome de la série B étant positionné sur une sphère centrée sur un atome de la série A. La distance R est ensuite modifiée afin de générer plus ou moins de corrélation dans le matériau.

Un exemple de distribution est présenté Figure V-13 pour le cas $N_A=10^{18}\text{cm}^{-3}$ (avec un nombre volontairement restreint d'atomes pour visualiser l'ordre ainsi généré). Dans ce cas, la distance interdopants est de $6,2 \times 10^{-9}\text{m}$ (pour des dopants répartis aléatoirement). Les distributions A et B ont été générées avec $R=10^{-8}$, $R=10^{-9}$ et $R=10^{-10}\text{m}$ (respectivement Figure V-13-a, b et c).

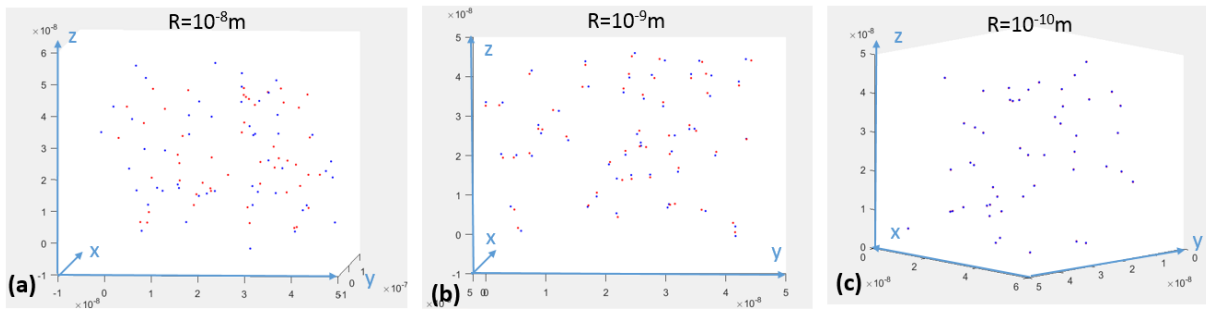


Figure V-13: Distributions de dopants tracées dans le cas $N_A=10^{18}\text{cm}^{-3}$ pour différentes valeurs de R . La série A est représentée en rouge et la série B en bleu.

Lorsque la valeur de R est élevée, nous nous attendons à ce que tout se passe comme si l'ensemble des dopants issus des séries A et B sont distribués aléatoirement dans le matériau (cas a). La réduction de R entraîne un appariement des dopants, l'un étant issu de la série A, l'autre de la série B (cas b). Pour les valeurs de R faibles devant la distance interdopants, tout se passe comme si les deux dopants étaient positionnés au même endroit (cas c).

L'effet de l'ordre ainsi généré sur la valeur moyenne du potentiel calculé, en fonction de la température, est présenté Figure V-14. 10^6 atomes sont ici simulés.

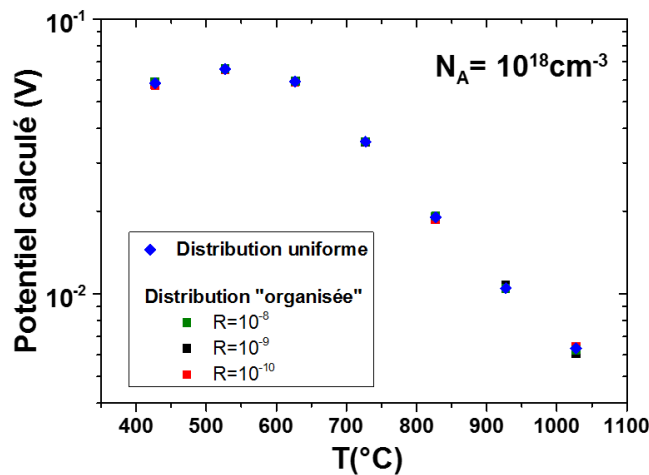


Figure V-14: Variation avec la température du potentiel moyen calculé pour $N_A=10^{18}\text{cm}^{-3}$ pour une distribution « organisée » de dopants, et pour différentes valeurs de R , inférieures et supérieures à la distance interdopants moyenne dans le cas où les dopants sont répartis aléatoirement.

Le potentiel moyen calculé pour une distribution uniforme de dopants est similaire à celui calculé à partir d'une distribution organisée, quelle que soit la valeur de R utilisée. La répartition des dopants n'affecte donc pas le potentiel électrique à l'échelle du matériau.

Dans le paragraphe suivant, nous évaluons l'effet de ce désordre relatif sur la répartition du potentiel à l'échelle locale. La Figure V-15-a présente l'écart moyen à la moyenne calculé sur des cartographies de potentiel dans le cas $N_A=10^{18}\text{cm}^{-3}$, et pour des valeurs de R comprises entre 10^{-11}m et 10^{-7}m , avec les paramètres de simulation définis dans la partie II.1 de ce chapitre. La valeur de l'écart moyen à la moyenne dans le cas d'une seule distribution distribuée aléatoirement dans l'espace, est également représentée à une position arbitraire de R ($R=5\times 10^{-7}\text{m}$). On notera que la distance moyenne entre atomes dans le cas où la distribution est aléatoire, est de $6,2\times 10^{-9}\text{m}$ pour $N_A=10^{18}\text{cm}^{-3}$.

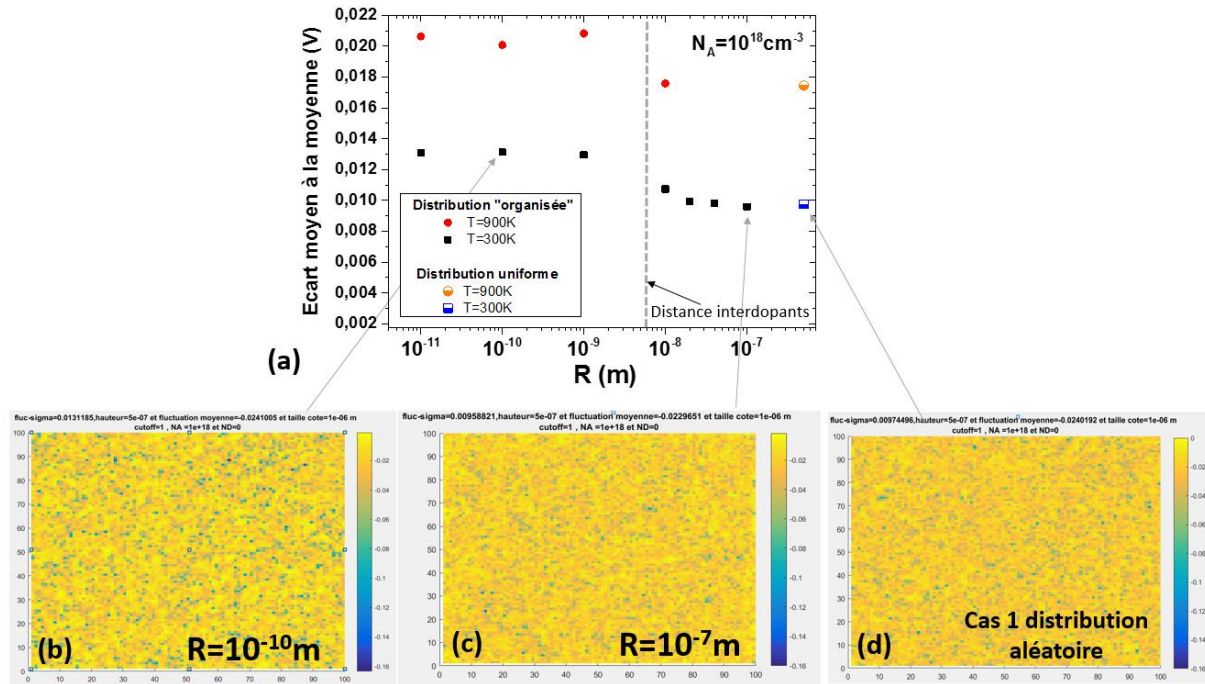


Figure V-15: (a) Variation de l'écart moyen à la moyenne avec R pour $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et pour $T = 300 \text{ K}$ et $T = 900 \text{ K}$. L'écart moyen à la moyenne dans le cas d'une seule distribution répartie aléatoirement dans l'espace est représenté pour une position arbitraire de R ($R = 5 \times 10^{-7} \text{ m}$). (b), (c), (d) cartographies de V obtenues pour $T = 300 \text{ K}$ respectivement pour $R = 10^{-10} \text{ m}$, $R = 10^{-7} \text{ m}$ et pour une distribution répartie aléatoirement dans l'espace. Sur ces figures, l'échelle des potentiels est comprise entre $-0,16 \text{ V}$ et $-0,01 \text{ V}$. On notera que la rugosité du potentiel est plus importante sur la figure (b) que sur les figures (c) et (d).

L'écart moyen à la moyenne adopte deux valeurs selon que la valeur de R utilisée est inférieure ou supérieure à la distance interdopants moyenne calculée dans le cas où les dopants sont répartis aléatoirement. Dans le cas où les dopants sont spatialement organisés ($R < 6,2 \times 10^{-9} \text{ m}$), le potentiel électrique à l'échelle locale est plus dispersé que dans le cas où les dopants sont les moins organisés ($R > 6,2 \times 10^{-9} \text{ m}$). On note de plus que la valeur d'« écart moyen à la moyenne » atteinte dans le cas où R est supérieur à $6,2 \times 10^{-9} \text{ m}$ est similaire à celle obtenue lorsque l'ensemble des dopants sont répartis de manière aléatoire dans le matériau.

Ainsi, si la répartition des dopants dans le matériau n'affecte pas la valeur du potentiel moyen à l'échelle macroscopique, elle influence le potentiel du matériau à l'échelle locale, en entraînant une rugosité du potentiel différente selon le degré d'organisation des dopants.

Pour conclure, si les dopants ne sont pas distribués aléatoirement dans le matériau, cela peut entraîner des inhomogénéités additionnelles de potentiel à l'échelle locale (puits de potentiel plus ou moins importants). Ces inhomogénéités locales de V , bien qu'assez faibles, pourraient affecter le transport des charges dans le matériau et notamment leur mobilité.

L'effet de la compensation du dopage sur les inhomogénéités de potentiel à l'échelle locale est évalué dans la section suivante, dans le cas de distributions aléatoires de dopants. L'objectif est ensuite de préciser l'origine des chutes de mobilité constatées dans le Si compensé.

II.3.2 Effet de la compensation du dopage sur les inhomogénéités de potentiel à l'échelle locale - mise en relation avec les chutes de mobilité dans le Si compensé

Afin d'évaluer précisément l'effet de la compensation du dopage sur la répartition du potentiel à l'échelle locale, nous présentons des résultats issus d'un jeu fixe de positions de dopants majoritaires et minoritaires (ces deux distributions possédant le même nombre de dopants). L'effet de la compensation du dopage est ensuite évalué en prenant en compte dans le calcul du potentiel électrique une fraction variable de dopants minoritaires parmi ceux présents dans la distribution préétablie, en fonction du degré de compensation étudié.

Afin de visualiser les dispersions de potentiel à l'échelle locale, nous avons choisi de présenter des *profils* de potentiel (résultant d'une coupe dans les cartographies de potentiel calculées) (Cf. encart Figure V-16). Pour vérifier si les paramètres de calcul utilisés à l'échelle du plan restent valables à l'échelle locale, nous avons souhaité étudier l'influence de nb_pt_par_axe. La Figure V-16 présente donc l'effet du maillage de l'espace utilisé (variable nb_pt_par_axe) sur les profils calculés.

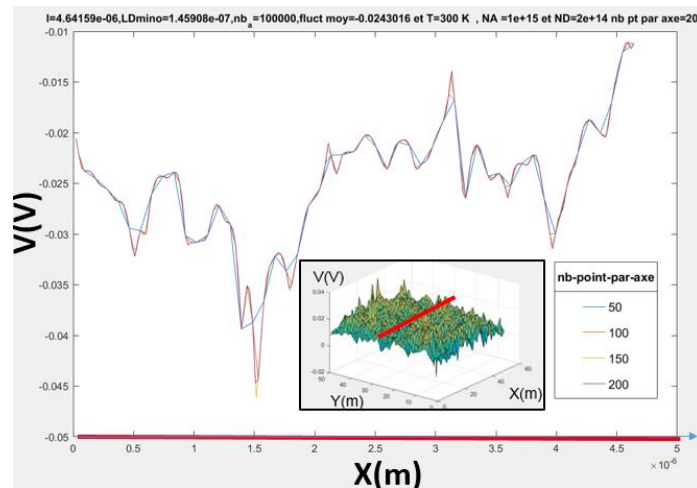


Figure V-16: Effet de la variation du maillage sur le profil de potentiel calculé pour $N_A=10^{15}\text{cm}^{-3}$ et $K=0,2$. L'encart présente l'origine du profil de potentiel tracé sur la figure.

Les motifs du profil de potentiel sont très similaires quelle que soit la valeur de nb_pt_par_axe utilisée. Cela confirme le choix effectué plus haut de travailler avec nb_pt_par_axe=50.

La Figure V-17 présente les profils de potentiels obtenus pour $N_A=10^{15}\text{cm}^{-3}$ et pour des degrés de compensation K compris entre 0 et 0,9. Les cartographies de potentiel obtenues pour les valeurs de K extrêmes, $K=0$ et $K=0,9$, y sont également représentées.

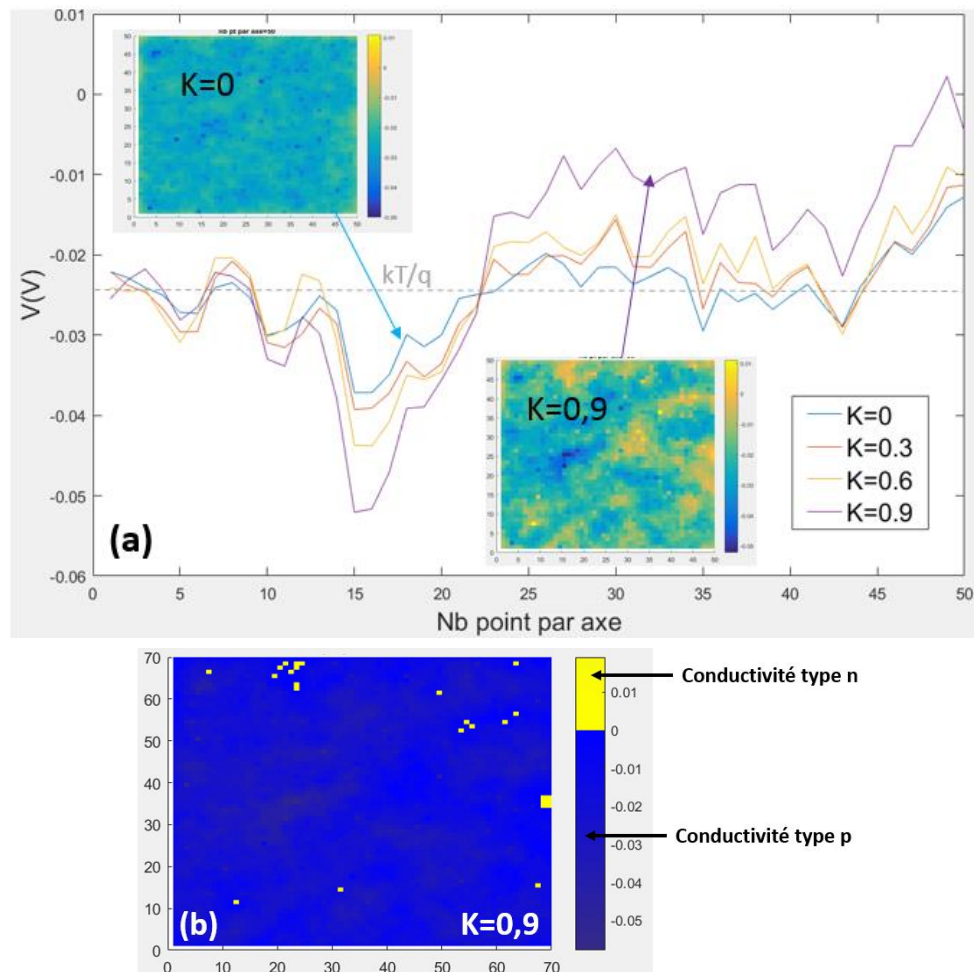


Figure V-17: (a) Effet de la compensation du dopage sur les profils de potentiel dans le matériau, pour $N_A=10^{15}cm^{-3}$ et $T=300K$. Les encarts représentent les cartographies de potentiel obtenues pour $K=0$ et pour $K=0,9$, (b) cartographie du type de conductivité locale pour $N_A=10^{15}cm^{-3}$ et $K=0,9$.

Quel que soit le degré de compensation, les profils sont centrés sur la valeur de kT/q , ce qui est en accord avec les résultats présentés Figure V-10 et Figure V-11. **Une dispersion croissante du potentiel est obtenue avec l'augmentation du degré de compensation.** Un facteur 2 existe en effet entre les écarts de potentiel à la valeur moyenne, pour les cas $K=0$ et $K=0,9$ (malgré une valeur moyenne de potentiel qui reste similaire).

Ces résultats confirment que la compensation du dopage est bien à l'origine d'inhomogénéités de potentiel à l'échelle locale, qui pourraient aller jusqu'à l'inversion de type (Figure V-17-b). Le paragraphe suivant a maintenant pour objectif de mettre en relation ces inhomogénéités de V avec les chutes de mobilité dues à la compensation du dopage.

La Figure V-18 présente la variation avec le degré de compensation, de l'« écart moyen à la moyenne » calculé sur les cartographies de potentiel effectuées pour $N_A=10^{15}cm^{-3}$ à 300K.

Nous avons souhaité comparer la variation de ce paramètre avec un paramètre physique en lien direct avec le transport des charges dans le matériau, et avons donc pensé à la confronter à la variation des sections efficaces de capture des charges fixes. Cependant, ce paramètre est uniquement accessible via

l'expression de la mobilité proposée par Klaassen, et il a déjà été montré que les sections efficaces de capture issues de ce modèle n'étaient pas adaptées au cas du Si compensé [59]

La comparaison de l' « écart moyen à la moyenne » avec les sections efficaces de capture n'est donc pas effectuée ici. Toutefois, nous avons choisi de mettre en parallèle ce paramètre avec la réduction relative de mobilité entre le modèle de Klaassen (qui surestime les valeurs de mobilité expérimentales dans le Si compensé) et le modèle empirique de Schindler, qui nous l'avons vu, est adapté pour décrire la variation de mobilité avec T dans le Si compensé. Pour rappel, ce sont les raisons de l'écart entre ces deux modèles qui ne font pas consensus.

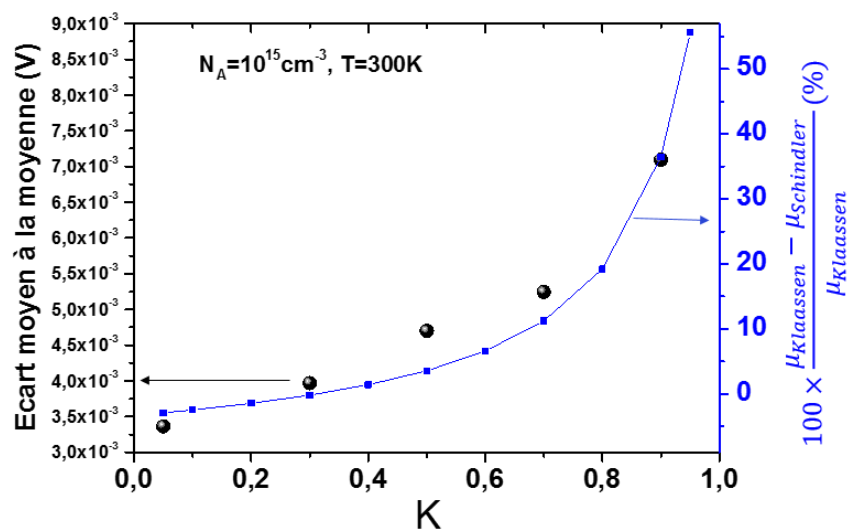


Figure V-18: Variation avec le degré de compensation (gauche) de la dispersion du potentiel dans le Si compensé (écart moyen à la moyenne) et (droite) de l'écart entre le modèle de mobilité de Klaassen [96] et celui de Schindler [88], donné en pourcentage.

En accord avec la Figure V-17, l'augmentation du degré de compensation entraîne une augmentation du désordre électrique dans le matériau. De même, l'écart entre le modèle de mobilité de Klaassen et celui de Schindler croît avec le degré de compensation, ce qui est en accord avec les écarts constatés expérimentalement Figure I-17. Bien que cette approche reste très qualitative, une corrélation apparente existe entre le désordre de potentiel provoqué par l'augmentation du degré de compensation et l'écart entre les modèles de mobilité de Klaassen et celui de Schindler. Ces travaux renforcent donc l'hypothèse selon laquelle ce sont les inhomogénéités de potentiel qui sont à l'origine des chutes de mobilité constatées dans le Si compensé, sans pour autant la démontrer.

Nous avons en effet montré que les inhomogénéités de potentiel forment des puits de potentiel dans le Si, et il est légitime de supposer que ceux-ci peuvent constituer une source de diffusion additionnelle pour les porteurs de charge. L'augmentation du degré de compensation augmente la profondeur de ces puits de potentiel (comme cela a été montré Figure V-17), affectant davantage la mobilité des porteurs. Cela est en accord avec l'augmentation avec le degré de compensation, de l'écart constaté entre les données expérimentales de mobilité et les valeurs théoriques calculées par le modèle de Klaassen.

Chapitre V : Désordre électrostatique local : effet de la répartition spatiale, de l'état de charge des dopants et de la compensation du dopage.

De plus, nous avons vu que ces inhomogénéités de potentiel peuvent mener à la présence à l'échelle locale de régions de type p et de type n. L'augmentation du degré de compensation augmente la probabilité de trouver des régions type n et type p à l'échelle locale, ce qui contribuerait à diffuser davantage les porteurs de charge. Un tel exemple est visible Figure V-17-b, dans laquelle le potentiel électrique calculé change de signe pour $K=0,9$.

II.3.3 Effet du type de dopant minoritaire sur la répartition du potentiel

La correction empirique du modèle de Klaassen effectuée par Schindler est basée sur l'ajustement avec des données expérimentales de mobilité mesurées sur du Si dopé B et P. Les données expérimentales mesurées sur des échantillons dopés B et DT n'ont volontairement pas été prises en compte du fait de la dispersion de ces données comparées à celles obtenues par le Si dopé B et P. Plusieurs raisons ont été invoquées pour expliquer cette dispersion : notamment, les inhomogénéités de dopage associées aux DT, ou le facteur 4 en termes de diffusion des porteurs associé à l'état de charge des DT (doublement ionisés). Nous avons vu précédemment que la répartition des dopants n'entraînait pas de modifications du potentiel électrique à l'échelle du matériau. Cette partie a maintenant pour objectif d'évaluer la différence induite par l'état de charge du dopant minoritaire (ici DT doublement ionisés) sur la répartition du potentiel électrique local dans le matériau.

Pour simuler le cas du Si dopé B et DT, la contribution électrostatique des DT - dopants minoritaires - au potentiel global est modifiée (charges fixes portant 2 charges positives). La valeur de « a » utilisée dans les équations I-51 et I-52 est donc établie à 2. On notera par ailleurs que, pour un degré de compensation donné, si N atomes de P sont générés, seulement N/2 DT le sont du fait de leur double charge (la position des N/2 premiers atomes de P étant, pour les travaux qui suivent, la même que les N/2 DT simulés).

La Figure V-19 présente les profils de potentiel tracés pour $[B]=10^{15}\text{cm}^{-3}$ dans le cas où le dopant minoritaire est simplement ionisé (cas de P) ou doublement ionisé (cas des DT). La comparaison est effectuée pour $K=0,5$ et $K=0,9$. On rappelle que $K=[P]/[B]$ ou $K=2[DT]/[B]$ selon que le dopant minoritaire est P ou DT.

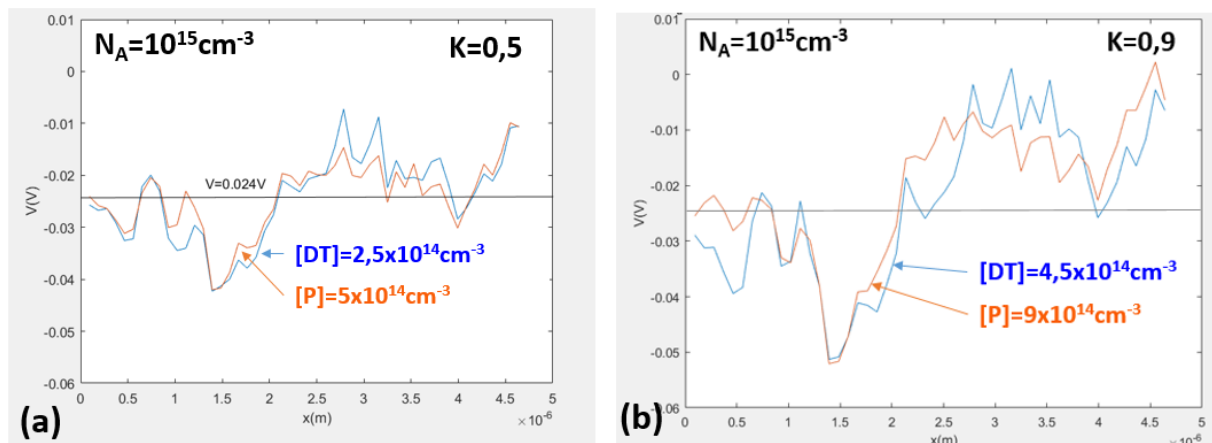


Figure V-19 : Comparaison des profils de potentiel pour $[B]=10^{15}\text{cm}^{-3}$, pour un dopant minoritaire simplement ionisé (en orange) ou doublement ionisé (en bleu), pour $K=0,5$ (a) et $K=0,9$ (b), à $T=300\text{K}$

La valeur moyenne du potentiel (pour les deux types de dopants minoritaires et les deux valeurs de K utilisées) est de $0,024\text{V}$, soit environ la valeur de kT/q à 300K . D'autre part, la dispersion globale du potentiel est plus importante dans le cas le plus compensé. Ces deux constatations sont en accord avec les précédents résultats (respectivement conclus après analyse des résultats présentés sur les Figure V-11 et Figure V-17).

En comparaison avec un dopage minoritaire P , le dopage par DT semble induire de faibles modifications de la répartition du potentiel à l'échelle locale. Celles-ci peuvent être dues au nombre plus faible de DT générés en comparaison du nombre d'atomes de P . Un second argument (lié au code de simulation) peut modifier le potentiel à l'échelle locale. Il s'agit de la valeur de V_{seuil} utilisée pour étêter les pics de potentiels. La surface affectée par l'étêtage des pics de V sera en effet plus élevée dans le cas des DT (du fait de la valeur plus élevée du potentiel induite par la double charge de l'espèce ionisée).

Toutefois, ces travaux ne permettent pas d'appuyer une différence fondamentale liée à l'état de charge du dopant minoritaire sur la répartition du potentiel électrique à l'échelle locale dans le matériau. Des travaux complémentaires peuvent être envisagés pour comprendre davantage la dispersion des données de mobilité expérimentales dans le Si dopé B et P ou B et DT . Par exemple des cartographies du potentiel électrique par microscope à force atomique (AFM) en mode électrique pourraient être envisagées afin de regarder si la rugosité du potentiel est similaire dans le cas d'un dopage minoritaire P ou DT .

III. Conclusions et perspectives d'utilisation du code développé

Ce chapitre a dans un premier temps permis de vérifier les hypothèses effectuées dans la littérature pour le calcul du potentiel à l'échelle globale. L'étude expérimentale de la répartition des dopants dans le Si (effectuée en collaboration avec le CEA-LETI) a en effet confirmé que les dopants sont répartis de manière aléatoire dans le Si cristallisé compensé. Les expressions analytiques obtenues dans la littérature sur le calcul du potentiel électrique à l'échelle du matériau ont ainsi pu être utilisées sereinement par la suite.

Ensuite, un algorithme pour le calcul du potentiel électrique dans le Si compensé a été construit. Il permet de calculer le potentiel électrique en tout point donné d'un plan, en prenant en compte les contributions électrostatiques de l'ensemble des charges ionisées du volume et l'écrantage qui leur est associé. Les résultats obtenus par cette approche ont été validés par confrontation avec les expressions analytiques valables à l'échelle macroscopique (non compensé d'une part, puis dans le Si compensé d'autre part). On notera donc que l'approche utilisée dans ce travail permet de changer d'échelle (au regard de ce qui est proposé dans la littérature), et d'aller explorer les variations de potentiel électrique dans le Si à l'échelle locale.

Le code ainsi validé a permis d'apporter davantage de compréhension sur le potentiel électrique dans le Si, et plus précisément sur les possibles raisons des écarts constatés entre les données expérimentales de mobilités dans le Si compensé et les valeurs issues du modèle de Klaassen.

Nous avons notamment montré que si une possible corrélation entre les répartitions des dopants n'affectait pas le potentiel moyen du matériau, elle pouvait entraîner des inhomogénéités plus importantes de potentiel à l'échelle locale, formant ainsi des « puits » de potentiel plus profonds au sein du matériau. D'après nous, cela pourrait constituer des centres plus virulents pour la diffusion des porteurs de charge dans le Si compensé, qui ne seraient pas suffisamment pris en compte dans le modèle de Klaassen, et pourrait justifier, au moins en partie, les écarts constatés entre les données expérimentales de mobilité et les valeurs issues du modèle de Klaassen. Cette hypothèse pourrait à l'avenir être vérifiée en calculant une valeur de mobilité limitée par ces puits de potentiel (μ_{puits}), à partir du modèle simplifié de mobilité de Drude ($\mu_{\text{puits}} = \tau q / m^*$), et de la distance moyenne entre deux de ces puits de potentiel. Toutefois, la définition d'un puits de potentiel (notamment de la hauteur à partir de laquelle l'écart de potentiel peut être considéré comme un puits) pourrait compromettre cette méthode de calcul de la mobilité limitée par les puits de potentiel.

Nous avons ensuite utilisé le code développé pour vérifier si les études relatives à l'influence de la compensation sur les mobilités dans le Si compensé pouvaient être effectuées sur des matériaux comportant des donneurs thermiques. Ainsi, nous avons montré qu'une corrélation entre les répartitions de dopants (possible pour les DT qui apparaissent à plus basse T) pouvait induire des variations de potentiel à l'échelle locale (dans le sens d'une accentuation), tout comme l'état de charge des dopants (différant de + ou - 1). Bien qu'une possible corrélation dans la répartition des DT vis-à-vis du B ne soit pas avérée, nos résultats mettent en garde quant à l'utilisation des échantillons B-DT pour les études à venir relatives à l'influence de la compensation sur les mobilités.

L'ensemble des travaux de simulation effectués, bien qu'ils permettent de calculer le potentiel à l'échelle locale, sont basés sur des données « macroscopiques ». Les valeurs de rayons d'écrantage, et de niveau de Fermi utilisées sont en effet considérées identiques dans tout l'espace. En réalité, la densité de porteurs libres est susceptible de varier localement, ce qui pourrait (mais cela est difficile à estimer en pratique) nécessiter des ajustements à la théorie de l'écrantage des charges qui a été construite pour un gaz uniforme de charges libres. Ainsi, afin d'affiner potentiellement la précision de l'algorithme développé, il serait intéressant de calculer en tout point de l'espace un rayon d'écrantage local. Cela pourrait être effectué par bouclage sur le calcul de la position du niveau de Fermi selon les étapes suivantes. La cartographie de potentiel permet d'extraire des potentiels locaux. Ces derniers peuvent

Chapitre V : Désordre électrostatique local : effet de la répartition spatiale, de l'état de charge des dopants et de la compensation du dopage.

être utilisés pour remonter à une valeur de niveau de Fermi locale (à haute T du moins, voir Figure V-11), qui permet de définir une densité de porteurs libres locale et donc un rayon d'écrantage local. Ce rayon d'écrantage peut ensuite être réinjecté en chaque point de calcul du potentiel afin de recalculer une valeur de potentiel plus précise, et ainsi de suite jusqu'à convergence du calcul, et extraction d'une cartographie finale de potentiel.

Conclusions et perspectives

Ces travaux de thèse ont été initiés alors que la purification du MG-Si par voie métallurgique était encore en développement. Si de bons résultats continuent à être obtenus en termes de rendements de conversion à partir de MG-Si purifié par voie métallurgique (155), nous avons vu qu'au regard du contexte actuel, c'est la filière du recyclage du Si issu de cellules en fin de vie qui est la plus susceptible d'amener un volume conséquent de Si potentiellement compensé sur le marché à moyen et long termes. Jusqu'à maintenant, le contrôle des teneurs en dopants lors de la purification du silicium (MG-Si ou Si issu de cellules PV en fin de vie) s'effectue par des méthodes physico-chimiques, qui permettent d'obtenir des résultats fiables, mais sont difficilement compatibles avec un contrôle en ligne des teneurs en dopants. Ces méthodes sont par ailleurs coûteuses et nécessitent un temps de mesure conséquent ainsi que des connaissances techniques et un savoir-faire de haut niveau. Ce travail de thèse s'est ainsi attaché à développer des techniques alternatives, basées sur des mesures électriques, pour la caractérisation des dopants dans le silicium compensé. Les méthodes électriques possèdent en effet le potentiel d'être peu coûteuses, rapides et compatibles avec les cadences industrielles.

Contrairement au cas du Si non compensé, les teneurs en dopants dans le silicium compensé ne peuvent être extraites à l'aide d'une seule valeur de densité de porteurs libres ou de résistivité à une température donnée. En effet, comme ces propriétés électriques dépendent à la fois des densités de dopants minoritaires et majoritaires, il est nécessaire d'ajouter un degré de liberté afin de pouvoir accéder aux inconnues que sont les teneurs en dopants majoritaires et minoritaires. Ainsi, c'est par l'étude de la variation des propriétés électriques avec la température que nous avons identifié des méthodes pour extraire des informations relatives à la composition du Si compensé (teneurs en dopants, degré de compensation). Par sa simplicité d'utilisation, et sa compatibilité avec des cadences industrielles, un dispositif de mesure à effet Hall a essentiellement été utilisé dans ce travail pour mesurer la variation des propriétés électriques avec la température.

Selon la gamme de température d'étude, nous avons vu que deux régimes de conduction électriques peuvent prédominer (conduction de bande d'une part, et conduction par hopping d'autre part), chacun d'entre eux étant défini par des mécanismes spécifiques, qui dépendent des teneurs en dopants dans le matériau.

Dans le régime de conduction de bande, nous avons notamment vu que les deux méthodes existantes reposaient sur une mesure de la variation de la densité de porteurs libres avec la température. La méthode utilisée couramment au départ de la thèse, qui est basée sur l'ajustement des valeurs théoriques décrivant la variation de densité de porteurs libres avec la température aux données expérimentales, est satisfaisante pour extraire les données dans le Si compensé de type p. Nous avons vu cependant qu'elle présentait ses limites pour l'application au silicium de type n, du fait d'une qualité insuffisante de l'ajustement entre les données expérimentales et les valeurs théoriques. Nous avons optimisé la qualité de cet ajustement par une compréhension approfondie des mécanismes physiques régissant la conduction de bande. Cela est passé d'une part par la prise en compte de la complexité de la structure de bande du silicium dans les équations théoriques de $n(T)$ et plus particulièrement par la prise en compte de l'ensemble des niveaux intermédiaires introduits par les dopants dans la bande

interdite du silicium, jusqu'alors ignorés. La définition de facteurs de Hall dans une gamme de température étendue pour le silicium de type n a d'autre part contribué à l'amélioration de cette méthode.

Nous avons appliqué cette méthode optimisée à la caractérisation d'un lingot issu de procédés de purification industriels, et avons montré que cette technique permettait désormais d'extraire des teneurs en dopants précises dans le Si de type p et n. Toutefois, pour les dopages élevés, nous avons vu que l'apparition progressive du mode de conduction par hopping à basse température pouvait dégrader la précision des valeurs extraites par cette méthode. Egalement, nous avons vu que les forts dopages ($N > 10^{17} \text{cm}^{-3}$) induisaient une variation du niveau d'énergie introduit par les dopants, ce qui conduit à une variable supplémentaire dans le processus d'ajustement, et fragilise donc l'utilisation de cette méthode. Il n'est donc pas recommandé d'utiliser cette méthode pour des dopages supérieurs à 10^{17}cm^{-3} .

Un second volet a donc été exploré, afin d'une part de proposer des méthodes de mesure des teneurs en dopants dans le Si compensé comportant des teneurs en dopants élevées, et d'autre part d'optimiser le temps de mesure pour les densités de dopants inférieures à 10^{17}cm^{-3} . La mesure de densité de porteurs libres requiert en effet la mise en forme d'échantillons ainsi que la préparation de contacts électriques. L'utilisation de mesures de résistivité peut être très avantageuse : celles-ci peuvent en effet être effectuées par des méthodes sans contacts (courants de Foucault), et donc très rapidement mises en œuvre. Ainsi, une étude a été menée pour savoir si ces données pouvaient être utilisées comme socle pour la construction de méthodes de détermination des dopants dans le silicium compensé.

Nous avons notamment montré qu'ajuster un modèle théorique dépendant des densités de dopants majoritaires et minoritaires, à des données expérimentales de résistivité en température n'est pas un moyen adéquat pour extraire des informations compositionnelles sur le Si compensé. Cela est dû à des défaillances, notamment à basse température, d'une part des modèles de mobilité des porteurs de charge (dans le cas où le Si est fortement compensé ou dopé par un dopant libérant plusieurs charges dans le Si), et d'autre part des modèles existants décrivant la conduction par hopping (ρ_3, ϵ_3) dans le Si compensé. Forts de ce constat, nous nous sommes donc orientés vers la construction de méthodes, cette fois-ci empiriques, pour pouvoir accéder à la composition des teneurs en dopants dans le Si compensé par des mesures de résistivité en température. Deux relations notables entre des paramètres relatifs à la conduction (de bande et par hopping) et des informations liées à la composition du Si ont été relevées ($\rho_1 = f(K)$ et $T_i = f(N_{\text{maj}})$) : elles ont servi de base à la construction de 3 méthodes inédites de détermination des teneurs en dopants majoritaires et minoritaires dans le Si compensé.

Nous avons ensuite utilisé les méthodes ainsi construites pour caractériser des échantillons issus de procédés industriels (purification de MG-Si d'une part, et purification de Silicium provenant de cellules PV d'autre part). En confrontant ces résultats à ceux issus des méthodes physico-chimiques usuelles, nous avons vu que les méthodes basées sur la mesure de résistivité (méthodes 2 à 4) se sont révélées très prometteuses pour extraire les teneurs en dopants dans du Si compensé. Parmi les méthodes basées sur une mesure de résistivité, on notera que la plus fiable apparaît comme étant la méthode basée sur la mesure de ρ_1 . De faibles écarts ont en effet été constatés entre les teneurs en dopants extraites par cette méthode et par les méthodes physico-chimiques usuelles, et ce pour une large gamme de degrés de compensation. On notera également qu'une méthode élégante de comparaison des résultats issus des

différentes techniques de caractérisation a été mise en place : elle repose sur la comparaison des valeurs de résistivité expérimentales avec les valeurs calculées à partir de $\rho=(sq\mu)^{-1}$ en utilisant dans les modèles de variation de s et de μ les teneurs en dopants extraites par chacune des techniques de caractérisation.

D'autre part, nous avons vu que la spectroscopie d'effet Hall pouvait être utilisée en complément des méthodes précédemment citées pour identifier le niveau en énergie introduit par le dopant dans la bande interdite du silicium, et donc identifier la nature du dopant présent dans le matériau.

Dans la mesure où l'ensemble des techniques développées reposent sur le même socle de données expérimentales (mesure de densité de porteurs libres et de résistivité), il est très avantageux de les appliquer toutes ensemble afin de pouvoir recouper les différentes valeurs obtenues, et ainsi gagner en confiance dans les valeurs de densités mesurées. Même si la majorité des techniques construites sont pour l'heure entachées d'incertitudes importantes (entre 30 et 90%), celles-ci pourraient toutefois susciter l'intérêt des industriels de la purification du Si, au vu des nombreux avantages potentiels apportés par ces méthodes (faible coût, facilité de mise en œuvre). Toutefois, nous sommes conscients que ces méthodes demandent à être testées sur un échantillonnage statistique plus important, notamment dans l'objectif d'être applicables à grande échelle pour tout type de dopage et degré de compensation.

Ce travail a permis de mettre en place des méthodes de caractérisation des dopants dans le silicium de type p uniquement (hormis la méthode 1 basée sur l'ajustement d'un modèle théorique de densité de porteurs libres à des données expérimentales, et la spectroscopie d'effet Hall, qui sont également valables en l'état pour le type n). A l'avenir, du silicium de type n compensé pourrait arriver en masse sur le marché. Elargir les méthodes développées au cas du silicium de type n permettrait sans aucun doute de préparer l'avenir. Il pourra donc être intéressant de construire pour le Si de type n, des relations « universelles » (entre les paramètres de conduction électrique et les caractéristiques du silicium) utilisables comme socle pour transposer les méthodes basées sur des mesures de résistivité au cas du Si de type n.

Aussi, si nous avons constaté l'effet potentiellement néfaste d'un troisième dopant sur la précision des densités de dopants extraites par la méthode 1, l'ensemble des méthodes développées dans ce travail permet d'extraire d'une part la densité *totale* de dopants majoritaires, et la densité *totale* de dopants minoritaires, mais ne permet pas de dissocier la contribution de chaque espèce en présence de multiples dopants d'un même type. A l'avenir, des efforts devront donc être menés pour préciser les résultats obtenus par les méthodes basées sur des mesures de résistivité, et extraire les teneurs en dopants de chacune des espèces présentes. Par exemple, dans le cas des méthodes basées sur la mesure de la variation de la densité de porteurs libres avec la température, cela pourrait être facilité par l'extension de la gamme de température d'étude.

En complément de la modélisation empirique des données expérimentales de résistivité, nous avons cherché à lever certaines incompréhensions relatives au transport des charges dans le silicium compensé. La caractérisation du potentiel électrique à l'échelle nanométrique étant extrêmement compliquée, nous avons opté pour une approche calculatoire. Un algorithme de calcul (de type Monte-Carlo) permettant de calculer le potentiel électrique dans le matériau a ainsi été construit. Dans la mesure où aucune référence bibliographique ne permet de calculer le potentiel à l'échelle locale, les valeurs de potentiel

calculées à l'échelle locale par l'algorithme développé dans ce travail ont été confrontées aux résultats obtenus dans la littérature par une approche macroscopique analytique.

Nous nous sommes ensuite appuyés sur l'excellent accord entre ces valeurs et la valeur moyenne du potentiel calculé à l'échelle locale pour accorder notre confiance aux valeurs obtenues à l'échelle locale. Cette approche inédite a notamment permis d'apporter des éléments de réponses sur des problématiques complexes jusqu'ici non résolues, liées au transport des charges dans le silicium. Le code développé a ainsi permis d'une part d'évaluer l'effet d'une éventuelle corrélation entre les positions spatiales des dopants, et d'autre part de leur état de charge, sur la répartition du potentiel à l'échelle locale. Nous avons ensuite montré que si une éventuelle corrélation dans la répartition des dopants n'affectait pas le potentiel moyen du matériau, il pouvait entraîner des inhomogénéités de potentiel à l'échelle locale, formant ainsi des « puits » de potentiel au sein du matériau. Cela pourrait constituer un mécanisme plus virulent pour la diffusion des porteurs de charge dans le Si compensé, et justifier les écarts de mobilité constatés entre les modèles de la littérature et les données expérimentales dans le Si compensé. Aussi, si l'étude expérimentale de l'influence de la compensation sur les propriétés électriques est a priori avantageusement faite par l'utilisation d'échantillons dopés par du bore et des donneurs thermiques, cette étude nous a montré qu'il est nécessaire d'être prudent quant aux résultats obtenus par ces échantillons (du fait de l'état de charge et de la répartition spatiale spécifique des donneurs thermiques).

A l'avenir, la précision de l'algorithme développé pourra être améliorée, notamment en introduisant dans le calcul un rayon d'écrantage différent pour chaque point de l'espace, afin de prendre en compte les variations de densité de porteurs libres à l'échelle locale. Cela peut être effectué par bouclage sur le calcul de la position du niveau de Fermi.

Enfin, si nous avons montré que l'augmentation du désordre électrostatique avec le degré de compensation était en accord qualitatif avec l'augmentation des écarts constatés entre les modèles de mobilité de Klaassen et celui de Schindler, il serait intéressant de mettre en relation ce désordre électrique avec un indicateur matériau plus pertinent, en lien direct avec le transport des charges dans le matériau, comme par exemple les sections efficaces de capture associées aux charges fixes dans le Si compensé.

Pour finir, j'espère que les techniques de caractérisation développées lors de ces 3 années de thèse, ainsi que l'apport scientifique qui a été amené dans ce travail, pourront contribuer à développer plus efficacement l'énergie photovoltaïque dans les années à venir. Je pense notamment que le recyclage des dispositifs photovoltaïques en fin de vie (incluant le recyclage du matériau actif, c'est-à-dire du silicium) est une condition nécessaire pour que la filière photovoltaïque se développe de manière durable sur le long terme.

Ce projet a bénéficié d'une aide de l'Etat au titre du programme d'Investissements d'avenir portant la référence (ANR-10-ITE-0003).

Bibliographie

- [1] International Energy Agency, “Key world energy statistics,” 2016.
- [2] “Retrait de l’accord de Paris : les grandes entreprises américaines consternées,” *Le Monde*, juin-2017.
- [3] Solar Power Europe, “Global Market Outlook For Solar Power / 2017 - 2021,” 2017.
- [4] “International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV) 2016 Results,” 2016.
- [5] J. Veirman, “Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique,” Lyon, INSA, 2011.
- [6] S. Dubois, N. Enjalbert, and J. P. Garandet, “Effects of the compensation level on the carrier lifetime of crystalline silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 3, p. 032114, Jul. 2008.
- [7] M. Forster, “Compensation Engineering for Silicon Solar Cells,” Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Australian National University, 2012.
- [8] F. Schindler, “Electrical Material Properties and Efficiency Limits of Compensated and Multicrystalline Silicon for Solar Cells,” Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg im Breisgau, 2015.
- [9] F. Rougieux, “Impact of dopant compensation on the electrical properties of silicon for solar cell applications,” The Australian National University, 2012.
- [10] P. Zheng, F. Rougieux, C. Samundsett, X. Yang, Y. Wan, and D. Macdonald, “20.9% Efficiency n-type Czochralski UMG Silicon Solar Cell,” in *Australian National University*, Chambéry, 2016.
- [11] A. Derbouz Draoua, “A second life: PV cells and modules from recycled feedstock,” Freiberg Silicon Days, Jun-2017.
- [12] “PVinsights: Todos los Solar fotovoltaica actualización de precios e informes de investigación.” [Online]. Available: <http://pvinsights.com/FR/>. [Accessed: 20-Feb-2017].
- [13] L. Arnberg, M. Di Sabatino, and E. J. Øvrelid, “State-of-the-art growth of silicon for PV applications,” *J. Cryst. Growth*, vol. 360, pp. 56–60, Dec. 2012.
- [14] L. Arnberg, M. Di Sabatino, and E. Øvrelid, “Solidification of silicon for electronic and solar applications,” *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 63, no. 10, pp. 38–42, 2011.
- [15] M. L. Lima, M. A. Martorano, and J. B. F. Neto, “Metallurgical silicon refining by transient directional solidification,” presented at the TMS Annual Meeting, 2014, pp. 279–286.
- [16] Y. M. Yang, A. Yu, B. Hsu, W. C. Hsu, A. Yang, and C. W. Lan, “Development of high-performance multicrystalline silicon for photovoltaic industry,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, no. 3, pp. 340–351, Mar. 2015.
- [17] C. W. Lan *et al.*, “The emergence of high-performance multi-crystalline silicon in photovoltaics,” *J. Cryst. Growth*, Oct. 2016.
- [18] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (version 48): Solar cell efficiency tables (version 48),” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 24, no. 7, pp. 905–913, Jul. 2016.
- [19] F. Jay *et al.*, “20.2% Efficiency with a-Si:H/c-Si Heterojunction Solar Cells on Mono-Like Substrates,” 2012.
- [20] C.-W. Kuo, T.-M. Kuan, L.-G. Wu, C. C. Huang, H.-Y. Peng, and C.-Y. Yu, “High Performance Mono-Like Silicon Solar Cells and Modules by Using Industrial Mass Production Technology,” 2015.
- [21] G. Coletti, “Impurities in Silicon and their impact on solar cells performance,” Utrecht University, 2011.
- [22] “International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) 2015 Results including maturity reports,” Oct. 2016.
- [23] B. Ceccaroli, O. Lohne, and E. J. Øvrelid, “New advances in polysilicon processes correlating feedstock properties and good crystal and wafer performances,” *Phys. Status Solidi C Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 9, no. 10–11, pp. 2062–2070, 2012.
- [24] “Polysilicon vs. upgraded metallurgicalgrade silicon: Technology, quality and costs,” *PV-Tech*. [Online]. Available: <http://www.pv-tech.org/technical-papers/polysilicon-vs.-upgraded-metallurgicalgrade-silicon-technology-quality-and->. [Accessed: 08-Feb-2017].

- [25] P. Woditsch and W. Koch, "Solar grade silicon feedstock supply for PV industry," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 72, no. 1–4, pp. 11–26, 2002.
- [26] G. Bye and B. Ceccaroli, "Solar grade silicon: Technology status and industrial trends," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 634–646, Nov. 2014.
- [27] C. Miquel, "Systèmes photovoltaïques: fabrication et impact environnemental," 2009.
- [28] P. Chen, X. Yu, L. Chen, and D. Yang, "Formation of shallow junctions in gallium and phosphorus compensated silicon for cell performance improvement," *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 10, pp. 871–874, 2011.
- [29] M. Forster *et al.*, "Impact of wafer quality on B-diffused bifacial solar cells," Aix-en-Provence, 2014.
- [30] A. Halm, J. Jourdan, S. Nichol, B. Rynningen, H. Tathgar, and R. Kopecek, "Large area industrial solar cells on low cost 100% Mc SoG Si substrates: Efficiencies exceeding 16%," in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2010, pp. 001023–001027.
- [31] S.-S. Zheng, W.-H. Chen, J. Cai, J.-T. Li, C. Chen, and X.-T. Luo, "Mass transfer of phosphorus in silicon melts under vacuum induction refining," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 41, no. 6, pp. 1268–1273, 2010.
- [32] A. Ciftja, "Refining and Recycling of Silicon: A Review," *40*, 2008.
- [33] A. Souto, J. Bullon, R. Ordas, and J. M. Miguez, "Industrial scale vacuum application in the FerroSolar project," in *Proc. Silicon Chem. Solar Ind. XII*, Trondheim, Norway, 2014.
- [34] T. Shimpō, T. Yoshikawa, and K. Morita, "Thermodynamic study of the effect of calcium on removal of phosphorus from silicon by acid leaching treatment," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 35, no. 2, pp. 277–284, 2004.
- [35] T. Yoshikawa and K. Morita, "Removal of phosphorus by the solidification refining with Si—Al melts," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 531–537, Jan. 2003.
- [36] T. Yoshikawa and K. Morita, "Removal of B from Si by solidification refining with Si-Al melts," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 36, no. 6, pp. 731–736, 2005.
- [37] A.-K. Sjøiland *et al.*, "First results from a simplified Elkem Solar route—Input to tolerance limits," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 661–667, Nov. 2014.
- [38] H. M. Liaw and F. S. d' Aragona, "Purification of metallurgical-grade silicon by slagging and impurity redistribution," *Sol. Cells*, vol. 10, no. 2, pp. 109–118, 1983.
- [39] M. Chatelain, "Modélisation des phénomènes de transport solutal et étude d'un dispositif de brassage pour la purification du silicium photovoltaïque," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2016.
- [40] R. Kvande, L. Nygaard, S. Stute, and P. C. P. Bronsveld, "Solar Cells Manufactured from Silicon Made by the Solsilc Process," 2010.
- [41] R. Einhaus *et al.*, "Photosil-simplified production of solar silicon from metallurgical silicon Proceedings of the 21 St European PVSEC," Dresden, 2006, vol. FJ. 580–583.
- [42] J. Kraiem *et al.*, "High performance solar cells made from 100% UMG silicon obtained via the PHOTOSIL process," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, pp. 001427–001431.
- [43] F. Rougieux *et al.*, "High efficiency UMG silicon solar cells: impact of compensation on cell parameters: High efficiency UMG silicon solar cells: impact of compensation on cell parameters," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 24, no. 5, pp. 725–734, May 2016.
- [44] C. Kost *et al.*, "Levelized cost of electricity renewable energy technologies," Fraunhofer Inst. Sol. Energy Syst. ISE, 2013.
- [45] "Medium-Term Renewable Energy Market Report 2015, OECD/IEA," IEA, Paris, 2015.
- [46] J. Shin, J. Park, and N. Park, "A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 162, pp. 1–6, Apr. 2017.
- [47] A. Paiano, "Photovoltaic waste assessment in Italy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 99–112, Jan. 2015.
- [48] A. Roesch, "The WEEE and the ecodesign directives: which impact on the solar sector?," 11-Mar-2016.
- [49] Y. Durand and F. Burgun, "Proposal for EU ECOLABEL for SOLAR PHOTOVOLTAIC panels," Paris, 04-Dec-2016.

- [50] L. Federzoni, D. Pelletier, and J.-P. Rakotoniaina, “CabriSS: Developing a Circular Economy Based on Recycled, Reused and Recovered Indium, Silicon and Silver Materials for Photovoltaic and Other Applications,” presented at the EU PVSEC, Hamburg, 2015.
- [51] E. Klugmann-Radziemska and P. Ostrowski, “Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules,” *Renew. Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 1751–1759, Aug. 2010.
- [52] B. Jung, J. Park, D. Seo, and N. Park, “Sustainable System for Raw-Metal Recovery from Crystalline Silicon Solar Panels: From Noble-Metal Extraction to Lead Removal,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 8, pp. 4079–4083, Aug. 2016.
- [53] S. Kang, S. Yoo, J. Lee, B. Boo, and H. Ryu, “Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules,” *Renew. Energy*, vol. 47, pp. 152–159, Nov. 2012.
- [54] “Loser,” DE 10 2014 105 143 A1.
- [55] “Loser,” DE 10 2007 034 441 A1.
- [56] “Recycling of broken Si based solar cells- CabriSS,” presented at the Nasjonal konferanse for Materialteknologi 2016.
- [57] B. Martel *et al.*, “On the fabrication of solar cells based on newly produced recycled silicon feedstocks from CABRISS – A comparative study between material properties and solar cells performances,” presented at the EUPVSEC, Amsterdam, Sep-2017.
- [58] G. Coletti, D. MacDonald, and D. Yang, “Role of Impurities in Solar Silicon,” in *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*, 2012, pp. 79–125.
- [59] F. E. Rougieux, “Impact of dopant compensation on the electrical properties of silicon for solar cell applications,” Australian National University, 2012.
- [60] J. Schön *et al.*, “Identification of the most relevant metal impurities in mc n-type silicon for solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 142, pp. 107–115, 2015.
- [61] A. Peral, M. Manuel, R. Ordás, and C. Del, “Lifetime improvement after phosphorous diffusion gettering on upgraded metallurgical grade silicon,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 686–689, 2014.
- [62] T. Bartel *et al.*, “The effect of Al and Fe doping on solar cells made from compensated silicon,” presented at the Energy Procedia, 2012, vol. 27, pp. 45–52.
- [63] “Understanding junction breakdown in multicrystalline solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 071101, Apr. 2011.
- [64] J. Degoulange *et al.*, “Dopant specifications for p-type UMG Silicon: mono-c Vs. multi-C,” presented at the 27th EUPVSEC, Frankfurt, Germany, 2012.
- [65] V. Hoffmann *et al.*, “Effect of total dopant concentration on the efficiency of solar cells made of CS silicon,” presented at the 31st EU PVSEC, 2015.
- [66] F. Jay, “Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïques à haut rendement: cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l’oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium,” Université Grenoble Alpes, 2016.
- [67] P. P. Altermatt, A. Schenk, and G. Heiser, “A simulation model for the density of states and for incomplete ionization in crystalline silicon. I. Establishing the model in Si:P,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, p. 113714, 2006.
- [68] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.
- [69] J. R. Davis Jr. *et al.*, “Impurities in Silicon Solar Cells,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 27, no. 4, pp. 677–687, 1980.
- [70] W. Kaiser and P. H. Keck, “Oxygen Content of Silicon Single Crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 8, pp. 882–887, Aug. 1957.
- [71] W. Koch, A. L. Endrös, D. Franke, C. Häbler, J. P. Kalejs, and H. J. Möller, “Bulk Crystal Growth and Wafering for PV,” in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque and S. Hegedus, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 205–254.
- [72] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, vol. 45. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [73] E. F. Schubert, *Physical foundations of solid-state devices*. E. Fred Schubert, 2015.
- [74] A. Miller and E. Abrahams, “Impurity conduction at low concentrations,” *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 3, p. 745, 1960.

- [75] R. Fillon, “Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe,” Université de Grenoble, 2016.
- [76] J. Zhang *et al.*, “Hopping conduction in partially compensated doped silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 4, p. 2312, 1993.
- [77] M. T. Winkler, “Non-equilibrium chalcogen concentrations in silicon: Physical structure, electronic transport, and photovoltaic potential,” Ph.D., Harvard University, United States -- Massachusetts, 2010.
- [78] M. A. Green, “Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 6, pp. 2944–2954, Mar. 1990.
- [79] F. J. Morin and J. P. Maita, “Electrical properties of silicon containing arsenic and boron,” *Phys. Rev.*, vol. 96, no. 1, pp. 28–35, 1954.
- [80] B. Martel, J. Veirman, and S. Dubois, “Toward a fast and accurate determination of dopants concentrations in Solar-grade silicon, Silicon Material Workshop,” presented at the Silicon Material Workshop, Rome, 2013.
- [81] P. P. Altermatt, A. Schenk, B. Schmithüsen, and G. Heiser, “A simulation model for the density of states and for incomplete ionization in crystalline silicon. II. Investigation of Si:As and Si:B and usage in device simulation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 11, p. 113715, 2006.
- [82] T. H. Ning and C.-T. Sah, “Multivalley effective-mass approximation for donor states in silicon. I. Shallow-level group-V impurities,” *Phys. Rev. B*, vol. 4, no. 10, p. 3468, 1971.
- [83] R. G. Pires, R. M. Dickstein, S. L. Titcomb, and R. L. Anderson, “Carrier freezeout in silicon,” *Cryogenics*, vol. 30, no. 12, pp. 1064–1068, 1990.
- [84] W. Kuźmicz, “Ionization of impurities in silicon,” *Solid State Electron.*, vol. 29, pp. 1223–1227, Dec. 1986.
- [85] U. Thomanschefsky and D. F. Holcomb, “Metal-insulator transition in the compensated semiconductor Si:(P, B),” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, p. 13356, 1992.
- [86] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [87] S. S. Li, “The dopant density and temperature dependence of hole mobility and resistivity in boron doped silicon,” *Solid State Electron.*, vol. 21, no. 9, pp. 1109–1117, 1978.
- [88] F. Schindler *et al.*, “Towards a unified low-field model for carrier mobilities in crystalline silicon,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 131, pp. 92–99, Dec. 2014.
- [89] F. Szmulowicz, “Acoustic and optical-phonon-limited mobilities in *p*-type silicon within the deformation-potential theory,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, no. 5, pp. 485–487, Sep. 1983.
- [90] J. Veirman, B. Martel, S. Dubois, and J. Stendera, “Effect of dopant compensation on the temperature dependence of the transport properties in *p*-type monocrystalline silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 8, p. 083703, Feb. 2014.
- [91] E. Conwell and V. F. Weisskopf, “Theory of impurity scattering in semiconductors,” *Phys. Rev.*, vol. 77, no. 3, pp. 388–390, 1950.
- [92] D. Chattopadhyay and H. J. Queisser, “Electron scattering by ionized impurities in semiconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 53, no. 4, p. 745, 1981.
- [93] D. L. Dexter, “Scattering of Electrons in Metals by Dislocations,” *Phys. Rev.*, vol. 86, no. 5, p. 770, 1952.
- [94] F. Schindler, J. Geilker, W. Kwapil, W. Warta, and M. C. Schubert, “Hall mobility in multicrystalline silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 4, 2011.
- [95] O. Palais, L. Clerc, A. Arcari, M. Stemmer, and S. Martinuzzi, “Mapping of minority carrier lifetime and mobility in imperfect silicon wafers,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 102, no. 1–3, pp. 184–188, Sep. 2003.
- [96] D. B. M. Klaassen, “A unified mobility model for device simulation—I. Model equations and concentration dependence,” *Solid-State Electron.*, vol. 35, no. 7, pp. 953–959, 1992.
- [97] D. M. Caughey and R. E. Thomas, “Carrier Mobilities in Silicon Empirically Related to Doping and Field,” *Proc. IEEE*, vol. 55, no. 12, pp. 2192–2193, 1967.
- [98] G. Baccarani and P. Ostojka, “Electron mobility empirically related to the phosphorus concentration in silicon,” *Solid State Electron.*, vol. 18, no. 6, pp. 579–580, 1975.
- [99] W. R. Thurber, R. L. Mattis, Y. M. Liu, and J. J. Filliben, “Resistivity-dopant density relationship for phosphorus-doped silicon,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 8, pp. 1807–1812, 1980.

- [100] J. M. Dorkel and P. Leturcq, "Carrier mobilities in silicon semi-empirically related to temperature, doping and injection level," *Solid State Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 821–825, 1981.
- [101] N. D. Arora, J. R. Hauser, and D. J. Roulston, "Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 29, no. 2, pp. 292–295, 1982.
- [102] G. Masetti, M. Severi, and S. Solmi, "Modeling of Carrier Mobility Against Carrier Concentration in Arsenic-, Phosphorus-, and Boron-Doped Silicon," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 30, no. 7, pp. 764–769, 1983.
- [103] A. Schenk, "Unified bulk mobility model for low- and high-field transport in silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 2, pp. 814–831, 1996.
- [104] S. Reggiani, M. Valdinoci, L. Colalongo, M. Rudan, and G. Baccarani, "An analytical, temperature-dependent model for majority- and minority-carrier mobility in silicon devices," *VLSI Des.*, vol. 10, no. 4, pp. 467–483, 2000.
- [105] D. B. M. Klaassen, "A unified mobility model for device simulation—II. Temperature dependence of carrier mobility and lifetime," *Solid-State Electron.*, vol. 35, no. 7, pp. 961–967, 1992.
- [106] F. Schindler *et al.*, "Modeling majority carrier mobility in compensated crystalline silicon for solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 106, pp. 31–36, Nov. 2012.
- [107] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J. P. Garandet, D. R. Heslinga, and M. Lemiti, "Hall mobility reduction in single-crystalline silicon gradually compensated by thermal donors activation," *Solid-State Electron.*, vol. 54, no. 6, pp. 671–674, Jun. 2010.
- [108] F. E. Rougieux, D. Macdonald, and A. Cuevas, "Transport properties of p-type compensated silicon at room temperature," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, no. 7, pp. 787–793, Nov. 2011.
- [109] M. Forster, E. Fourmond, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kraiem, and M. Lemiti, "Doping engineering to increase the material yield during crystallization of B and P compensated silicon," in *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2010, pp. 1250–1253.
- [110] J. Geilker, W. Kwapil, I. Reis, and S. Rein, "Doping concentration and mobility in compensated material: comparison of different determination methods," in *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain*, 2010, pp. 1322–1327.
- [111] J. Libal *et al.*, "Effect of compensation and of metallic impurities on the electrical properties of Cz-grown solar grade silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 10, p. 104507, 2008.
- [112] F. E. Rougieux *et al.*, "Electron and hole mobility reduction and Hall factor in phosphorus-compensated p-type silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 1, 2010.
- [113] M. Forster, A. Cuevas, E. Fourmond, F. E. Rougieux, and M. Lemiti, "Impact of incomplete ionization of dopants on the electrical properties of compensated p-type silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 4, p. 043701, Feb. 2012.
- [114] I. S. Shlimak and V. V. Emtzev, "Dependence of the activation energy of conductivity on the compensation degree in germanium," *Phys. Status Solidi B*, vol. 47, no. 1, pp. 325–328, 1971.
- [115] H. Fritzsche and M. Cuevas, "Impurity Conduction in Transmutation-Doped β -Type Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 119, no. 4, pp. 1238–1245, Aug. 1960.
- [116] N. F. Mott and W. D. Twose, "The theory of impurity conduction," *Adv. Phys.*, vol. 10, no. 38, pp. 107–163, Apr. 1961.
- [117] A. L. Efros, B. I. Shklovskii, and I. Y. Yanchev, "Impurity conductivity in low compensated semiconductors," *Phys. Status Solidi B*, vol. 50, no. 1, pp. 45–52, Mar. 1972.
- [118] Y. D. Kwon, "Theory of the screened Coulomb field generated by impurity ions in semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 16, Apr. 2006.
- [119] R. Couderc, M. Amara, and M. Lemiti, "Reassessment of the intrinsic carrier density temperature dependence in crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 9, p. 093705, Mar. 2014.
- [120] C. D. Thurmond, "The standard thermodynamic functions for the formation of electrons and holes in Ge, Si, GaAs, and GaP," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 8, pp. 1133–1141, 1975.
- [121] L. J. Van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape.," *Philips Res. Repts*, 13, pp. 1–9, 1958.
- [122] E. H. Hall, "On a New Action of the Magnet on Electric Currents," *Am. J. Math.*, vol. 2, no. 3, p. 287, Sep. 1879.

- [123] V. Uhnevionak, A. Burenkov, and P. Pichler, "On the calculation of Hall factors for the characterization of electronic devices," in *Ph. D. Research in Microelectronics and Electronics (PRIME), 2013 9th Conference on*, 2013, pp. 241–244.
- [124] A. Avdonin, P. Skupiński, and K. Graszka, "Hall effect in hopping regime," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 483, pp. 13–18, Feb. 2016.
- [125] F. Szmulowicz, "Calculation of the mobility and the Hall factor for doped p-type silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 6, p. 4031, 1986.
- [126] C. Jacoboni, *Theory of Electron Transport in Semiconductors: A Pathway from Elementary Physics to Nonequilibrium Green Functions*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [127] W. C. Mitchel and P. M. Hemenger, "Temperature dependence of the Hall factor and the conductivity mobility in p-type silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, pp. 6880–6884, 1982.
- [128] E. Ohta and M. Sakata, "Temperature Dependence of Hall Factor in Low-Compensated n-Type Silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 10, p. 1795, Oct. 1978.
- [129] P. Norton, T. Braggins, and H. Levinstein, "Impurity and lattice scattering parameters as determined from Hall and mobility analysis in n-type silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 12, pp. 5632–5653, 1973.
- [130] I. G. Kirnas, P. M. Kurilo, P. G. Litovchenko, V. S. Lutsyak, and V. M. Nitsovich, "Concentration dependence of the hall factor in n-type silicon," *Phys. Status Solidi A*, vol. 23, no. 2, pp. K123–K127, Jun. 1974.
- [131] J. Lindemuth, "Hall mobility measurement of solar cell material," *Magn. Technol. Int. Lake Shore Cryonics*, 2012.
- [132] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J. P. Garandet, D. R. Heslinga, and M. Lemiti, "Hall mobility drops in disordered boron-doped Czochralski silicon compensated by thermal donors activation," *Phys. Status Solidi C*, vol. 8, no. 3, pp. 729–732, Mar. 2011.
- [133] "PC1D - Software for modelling a solar cell," *School of Photovoltaic and Renewable Energy Engineering*, 11-Nov-2013. [Online]. Available: <https://www.engineering.unsw.edu.au/energy-engineering/research/software-data-links/pc1d-software-for-modelling-a-solar-cell>. [Accessed: 15-May-2017].
- [134] D. Long and J. Myers, "Hall Effect and Impurity Levels in Phosphorus-Doped Silicon," *Phys. Rev.*, vol. 115, no. 5, p. 1119, 1959.
- [135] H.-J. Hoffmann, "Defect-level analysis of semiconductors by a new differential evaluation of $(1/T)$ -characteristics," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 19, no. 3, pp. 307–312, 1979.
- [136] H. J. Hoffmann, H. Nakayama, T. Nishino, and Y. Hamakawa, "Differential evaluation of the Hall effect in silicon with oxygen-related donors," *Appl. Phys. A*, vol. 33, no. 1, pp. 47–50, 1984.
- [137] D. Aberg, B. G. Svensson, T. Hallberg, and J. L. Lindström, "Kinetic study of oxygen dimer and thermal donor formation in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 19, p. 12944, 1998.
- [138] H. J. Stein, S. K. Hahn, and S. C. Shatas, "Rapid thermal annealing and regrowth of thermal donors in silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 10, pp. 3495–3502, May 1986.
- [139] K. Wada, "United model for formation kinetics of oxygen thermal donors in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 10, pp. 5884–5895, Nov. 1984.
- [140] W. Wijaranakula, "Formation kinetics of oxygen thermal donors in silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 13, pp. 1608–1610, Sep. 1991.
- [141] J. Veirman, B. Martel, N. Enjalbert, S. Dubois, C. Picoulet, and P. Bonnard, "Oxygen-defect characterization for improving R&D relevance and Cz-Si solar cell efficiency," *Photovoltaics International*, Oct-2016.
- [142] 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*, vol. 8, pp. 41–46, 2011.
- [143] F. Wolny, A. Krause, A. Oehlke, and M. Wagner, "Wafer FTIR - Measuring Interstitial Oxygen on as Cut and Processed Silicon Wafers," presented at the Energy Procedia, 2016, vol. 92, pp. 274–277.
- [144] B. Martel *et al.*, "Spatial characterization of interstitial oxygen and its related defects in Czochralski silicon wafers and ingots: A way to improve the material and device quality," 2015, pp. 1–3.

- [145] M. Syvertsen *et al.*, “Recycling of broken Si based structures and solar cells,” in *32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Munich, 2016.
- [146] M. Claybourn and R. C. Newman, “Thermal donor formation and the loss of oxygen from solution in silicon heated at 450 °C,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 25, pp. 2139–2141, Jun. 1988.
- [147] V. P. Dobrego and O. . Ermolayev, “Hopping conductivity in n-type germanium irradiated with Co60 gamma-rays,” *Sov.Phys.Semicond*, vol. 9, no. 606, 1975.
- [148] A. Fauveau, B. Martel, J. Veirman, S. Dubois, A. Kaminski-Cachopo, and F. Ducroquet, “Comparizon of characterization techniques for measurements of doping concentrations in compensated n-type silicon,” *Energy Procedia*, 2016.
- [149] A. Morisset, “Développement de la technique de spectroscopie effet Hall pour le diagnostic de défauts dans le silicium photovoltaïque monocristallin,” Rapport interne, Stage ingénieur, Sep. 2016.
- [150] M. Tomassini *et al.*, “Recombination activity associated with thermal donor generation in monocrystalline silicon and effect on the conversion efficiency of heterojunction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 8, 2016.
- [151] J. Lindroos and H. Savin, “Review of light-induced degradation in crystalline silicon solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 147, pp. 115–126, Apr. 2016.
- [152] B. Gault, “A Brief Overview of Atom Probe Tomography Research,” *Appl. Microsc.*, vol. 46, no. 3, pp. 117–126, Sep. 2016.
- [153] J. S. Christensen, H. H. Radamson, A. Y. Kuznetsov, and B. G. Svensson, “Phosphorus and boron diffusion in silicon under equilibrium conditions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 14, pp. 2254–2256, Apr. 2003.
- [154] X. Zhu, X. Yu, X. Chen, Y. Liu, and D. Yang, “Boron-Phosphorus Pairs in Compensated Crystalline Silicon,” *ECS Solid State Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. N23–N25, 2014.
- [155] “Silicor Materials reports on its first p-type mono PERC production results,” *Solar Builder*, 05-Jun-2017. .

Annexes

Annexe A : Courbes expérimentales de variation de résistivité avec la température.

- **Lingots Cz dopés B compensés par génération contrôlée de donneurs thermiques.**

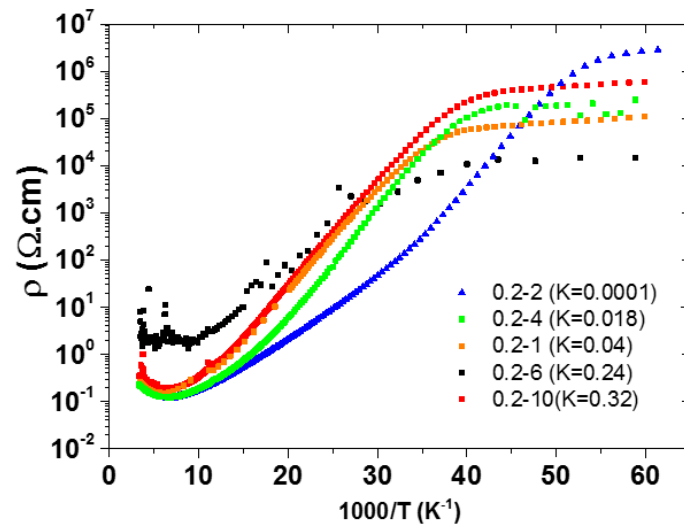


Figure A-1 : Données expérimentales mesurées par la méthode de Van der Pauw sur la série d'échantillon 0,2-n.

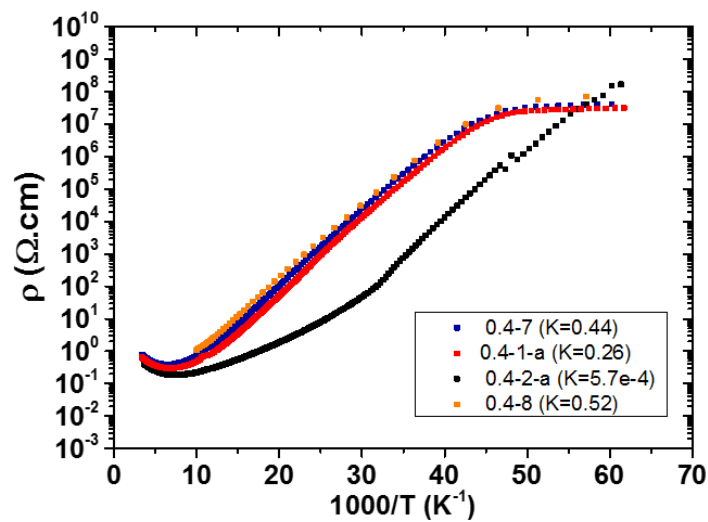


Figure A-2 : Données expérimentales mesurées par la méthode de Van der Pauw sur la série d'échantillon 0,4-n.

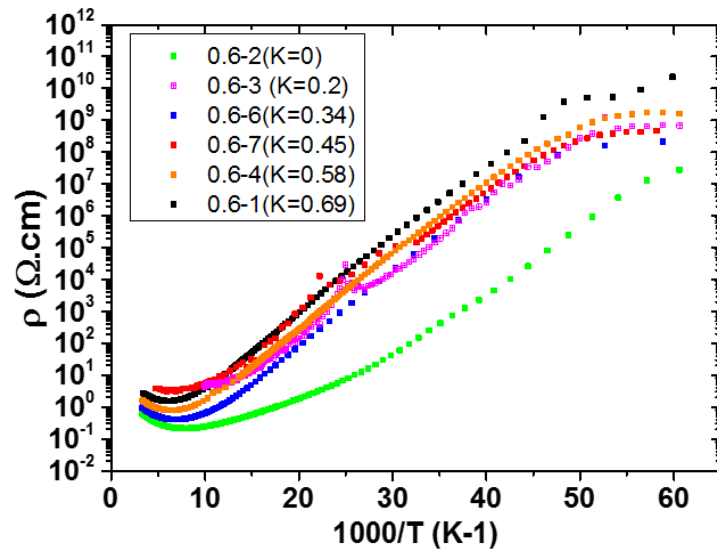


Figure A-3VIII-1 : Données expérimentales mesurées par la méthode de Van der Pauw sur la série d'échantillon 0,6-n.

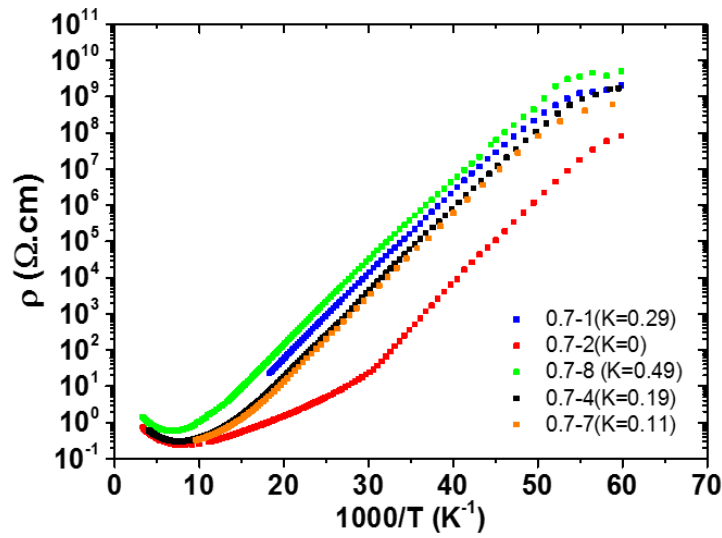


Figure A-4 : Données expérimentales mesurées par la méthode de Van der Pauw sur la série d'échantillon 0,7-n.

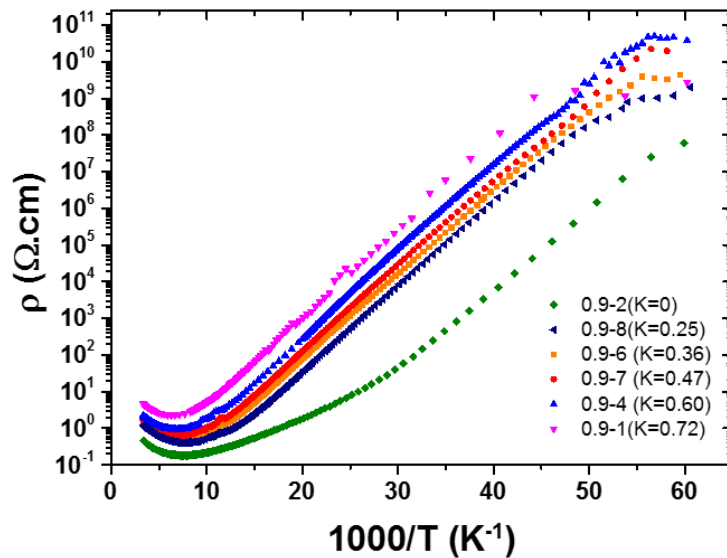


Figure A-5 : Données expérimentales mesurées par la méthode de Van der Pauw sur la série d'échantillon 0,9-n.

- **Lingot cz co-dopé B et P (Cz-1)**

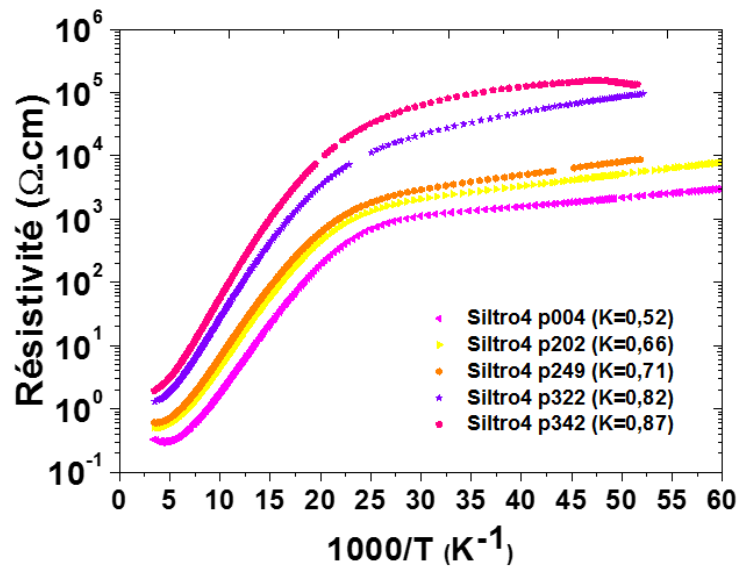


Figure A-6 : Données expérimentales mesurées par la méthode de Van der Pauw pour les échantillons du lingot Cz-1.

- **Lingot Cz dopé aluminium**

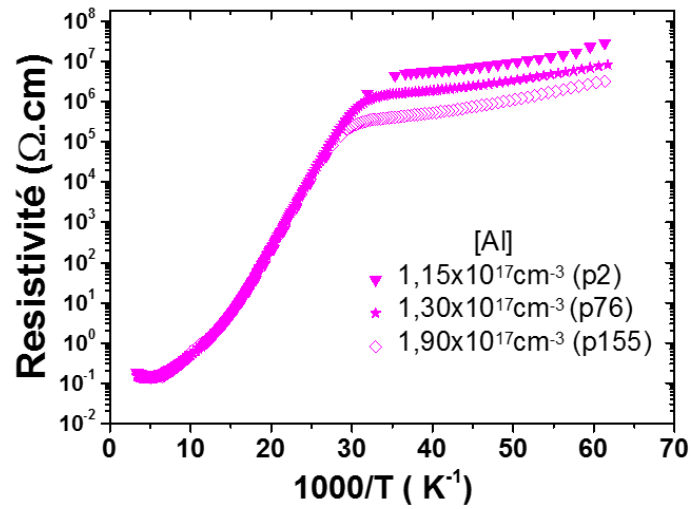


Figure A-7 : Données expérimentales mesurées par la méthode de Van der Pauw pour les échantillons issus du lingot dopé Al.

• **Lingots série A**

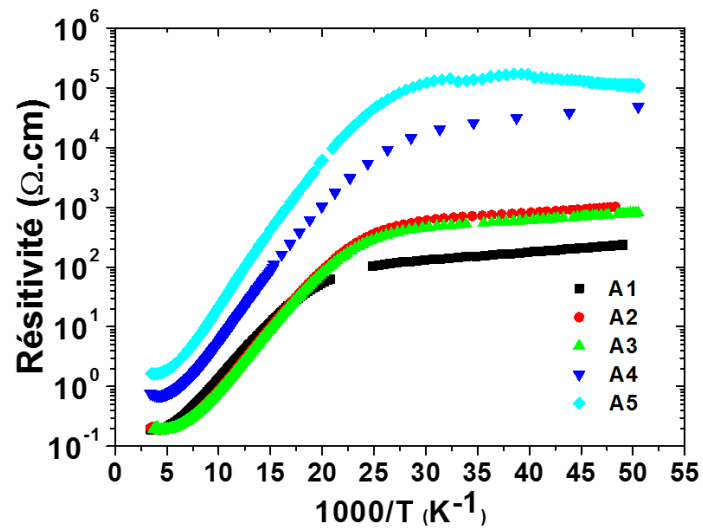


Figure A-8 : Données expérimentales mesurées par la méthode de Van der Pauw pour les échantillons des lingots de la série A.

• **Lingot B**

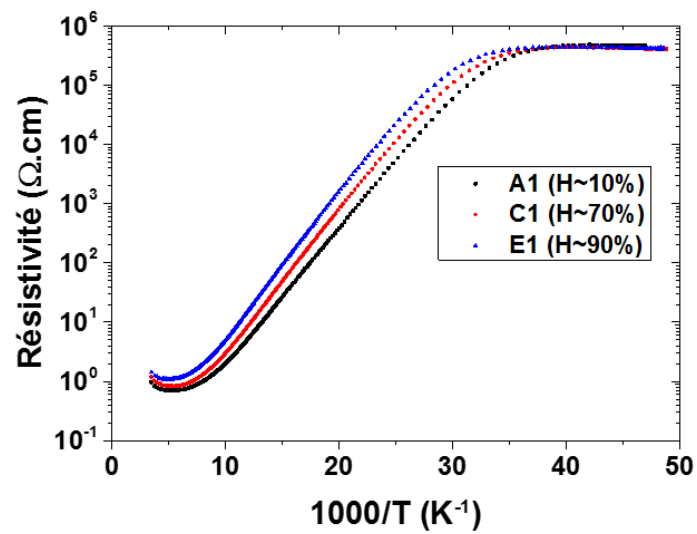


Figure A-9 : Données expérimentales mesurées par la méthode de Van der Pauw pour des échantillons du lingot B

Annexe B : Code Matlab développé pour le calcul du potentiel électrostatique dans le Si compensé à l'échelle locale

```

clear all
close all
format long
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%permittivité si F/m
eps=11.9*8.85E-12;
%constante de boltzmann (J/K)
kB=1.38E-23;
%charge de l'e-
q=1.6E-19;
%q2/4 pi eps
C=q/(4*pi()*eps);
%m*electron
me=0.5*9.1E-31;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

indice=0;
ligne=0;
n=[];
p=[];

for T=300:100:300
T
comment='à remplir';

cutoff=1;
    %kT/q

kT=kB*T/q;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Calcul de Eg et ni avec l'expression de Thurmond
Eg=1.17-(4.73*10^-4*T^2)/(T+636);
ni=1.541*10^15*T^1.712*exp(-q*Eg/(2*kB*T));
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%densité accepteurs en cm-3
Na = 1e15
%densité donneurs en cm-3
%for b=1:3:9
Nd=4.5e14

typeD='unif';

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

tic;

if Nd>Na
    type='n';
    nb_d=100000;
%volume simulé (m-3)
V=nb_d/(Nd*1E6);
%largeur du cube de simu (m)
l=V^(1/3);
%nb d'atomes de donneurs calculé
nb_a = floor(V*Na*1E6);

elseif Nd<Na
    type='p';
    %nb d'atomes d'accepteurs
    nb_a=100000;
    nb_d
%volume simulé (m-3)
V=nb_a/(Na*1E6);
%largeur du cube de simu (m)
l=V^(1/3)
%nb d'atomes de donneurs calculé
nb_d = floor(V*Nd*1E6)

if Nd==0
%LD Kwon:
LD=((eps*kB*T)/(q^2*10^6*(Na^2+4*ni^2)^0.5))^0.5;
elseif Nd~=0
%LD "Kwon compensé":/attention: modifier l'expression en cas de
dopage DT
LD=((eps*kB*T)/(q^2*10^6*((Na-Nd)^2+4*ni^2)^0.5))^0.5;
end

LD_mino=LD;

else
    disp('compensation parfaite');
    type='intrinseque';
end

%chargement des fichiers référence pour les positions des
dopants: utiliserla macro "generation_distrib_ref.m"
% Position des accepteurs:
load('H:\10 - Simus\Ecrantage\Distributions fixes de dopants
Accepteurs et donneurs- A charger pour le calcul de
potentiel\fichier-référence-
NA,Na=1.00e+15,Nd=0.00e+00,nb_a=1.00e+05,nb_d=0.00e+00.mat')

```

```

% Position des donneurs: création des fichiers Ref_D_x, Ref_D_y,
et Ref_D_z
load('H:\10 - Simus\Ecrantage\Distributions fixes de dopants
Accepteurs et donneurs- A charger pour le calcul de
potentiel\fichier-référence-
ND,Na=1.00e+15,Nd=9.99e+14,nb_a=1.00e+05,nb_d=9.99e+04.mat')

for nb_point_par_axe=50:50:50

clear D_x
clear D_y
clear D_z

for i=1:1:nb_d
    D_x(i)=Ref_D_x(i);
    D_y(i)=Ref_D_y(i);
    D_z(i)=Ref_D_z(i);
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% % En cas de nouvelles génération aléatoire de distribution
pour chaque simulation, utiliser ce bloc:
% %Positions initiales des donneurs
% D_x = random(typeD,0,1,1,nb_d);
% D_y = random(typeD,0,1,1,nb_d);
% D_z = random(typeD,0,1,1,nb_d);
%
% %Positions initiales des accepteurs
%
% A_x = random(typeD,0,1,1,nb_a);
% A_y = random(typeD,0,1,1,nb_a);
% A_z = random(typeD,0,1,1,nb_a);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Génération du nom de fichier
filename=strcat('nom_fichier','_nb_pt_axe=',num2str(nb_point_p
ar_axe),'_Na=',num2str(Na,'%3.2e'),'_Nd=',num2str(Nd,'%3.2e'),
'_nb_a=',num2str(nb_a,'%3.2e'),'_nb_d=',num2str(nb_d,'%3.2e'),
'_cutoff=',num2str(cutoff));
% Compte le nombre de fichiers commençant pareil
i=length(dir(strcat(filename,'*.mat')));
if i==0 % S'il n'y en a pas alors on le sauvegarde avec ce nom

else % S'il y a en a, on ajoute _i+1 à la fin
    filename=strcat(filename,'_',num2str(i+1));
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```



```

%tracé de la répartition des dopants
figure,plot3(D_x,D_y,D_z,'r. ');
hold on
plot3(A_x,A_y,A_z,'b. ');
hold off

nb_coupes=1;
%maillage de l'espace

potD=[];
potA=[];
pot=[];

% calcul de la répartition du potentiel sur des plans horizontaux
à des ordonnées de valeurs = alti
% si n_coupe = 1 on en fait une à mi hauteur de la boîte
alti=zeros(nb_coupes,1);
    for u=1:nb_coupes
        alti(u)=u*1/(nb_coupes+1);
    end

%calcul en chaque point de la coupe du potentiel
    for p=1:nb_coupes
        z=alti(p);

        nb_point_affecte_par_cutoff=0;

        for i=1:nb_point_par_axe
            x=(i/nb_point_par_axe)*1;

            for j=1:nb_point_par_axe
                y=(j/nb_point_par_axe)*1;
%mise à 0 du potentiel au point calculé de coord (i,j) de la
coupe p
                potD(i,j,p)=0;
                potA(i,j,p)=0;

                if type=='n'
%les donneurs P+ sont potentiellement écrantés

                    for k=1:nb_d
% calcul de la distance entre le point où est calculé le
potentiel et chaque donneur, et incrémentation du potentiel en
sommant les contribution de tous les donneurs au potentiel total
point considéré (i,j,p)
                        distance_donneurs(k)=sqrt((x-D_x(k))^2+(y-
D_y(k))^2+(z-D_z(k))^2);
                            % expression pour un dopant écranté (kwon):

```

```

pot_a_ajouter(k)=(C/distance_donneurs(k))*exp(-
distance_donneurs(k)/LD);

        if pot_a_ajouter(k)>(cutoff*kT)

potD(i,j,p)=potD(i,j,p)+(cutoff*kT);
        else

potD(i,j,p)=potD(i,j,p)+pot_a_ajouter(k);
        end

        end

        for k=1:nb_a
            distance_accepteurs(k)=sqrt((x-A_x(k))^2+(y-
A_y(k))^2+(z-A_z(k))^2);

pot_a_ajouter(k)=(C/distance_accepteurs(k))*exp(-
distance_donneurs(k)/LD);
            if abs(pot_a_ajouter(k))>(cutoff*kT)
                potA(i,j,p)=potA(i,j,p)-(cutoff*kT);
            else
                potA(i,j,p)=potA(i,j,p)-pot_a_ajouter(k);
            end
        end

        elseif type=='p'

            for k=1:nb_d
                distance_donneurs(k)=sqrt((x-D_x(k))^2+(y-
D_y(k))^2+(z-D_z(k))^2);

pot_a_ajouter(k)=(C/distance_donneurs(k))*exp(-
distance_donneurs(k)/LD);

            if pot_a_ajouter(k)>(cutoff*kT)
                potD(i,j,p)=potD(i,j,p)+(cutoff*kT);
            else
                potD(i,j,p)=potD(i,j,p)+pot_a_ajouter(k);
            end
        end

        for k=1:nb_a
            distance_accepteurs(k)=sqrt((x-A_x(k))^2+(y-
A_y(k))^2+(z-A_z(k))^2);

pot_a_ajouter(k)=(C/distance_accepteurs(k))*exp(-
distance_accepteurs(k)/(LD));
            if abs(pot_a_ajouter(k))>(kT*cutoff)
                potA(i,j,p)=potA(i,j,p)-(kT*cutoff);

```

```

        else
            potA(i,j,p)=potA(i,j,p)-pot_a_ajouter(k);
        end
    end

end

pot(i,j,p)=potA(i,j,p)+potD(i,j,p);

if abs(pot(i,j,p)) > kT*cutoff
nb_point_affecte_par_cutoff=nb_point_affecte_par_cutoff+1;
end

end
end
nb_point_affecte_par_cutoff

end

%fin du calcul du potentiel en chaque point de la coupe de
hauteur z

somme=0;
sommeA=0;
sommeD=0;
for i=1:nb_point_par_axe
    for j=1:nb_point_par_axe
        for p=1:nb_coupes
            somme=somme+pot(i,j,p);
            sommeA=sommeA+potA(i,j,p);
            sommeD=sommeD+potD(i,j,p);
        end
    end
end
end

fluc_moy=somme/(nb_coupes*nb_point_par_axe*nb_point_par_axe)
potAmoy=sommeA/(nb_coupes*nb_point_par_axe*nb_point_par_axe)
potDmoy=sommeD/(nb_coupes*nb_point_par_axe*nb_point_par_axe)

%%%%%%%%%%%%%%
%calcul des écarts à la moyenne en chaque point du plan
ecart_moyenne=0;
somme_ecart_moyenne=0;
for i=1:nb_point_par_axe
    for j=1:nb_point_par_axe
        for p=1:nb_coupes
            ecart_moyenne=abs(pot(i,j,p)-fluc_moy);

```

```

somme_ecart_moyenne=somme_ecart_moyenne+ecart_moyenne;

        end
    end
end

    %puis moyenne des ecarts à la moyenne

moyenne_ecart_moyen=somme_ecart_moyenne/(nb_coupes*nb_point_pa
r_axe*nb_point_par_axe)

    %%%%%%%%%%%
    %Tracé de la carto de potentiel
    filename=strcat('compensation          DT          10-01,
', 'T=', num2str(T), ', LDmino=', num2str(LD_mino), '
, LDmajo=', num2str(LD), '
, nb_pt_axe=', num2str(nb_point_par_axe), ', Na=', num2str(Na, '%3.2
e'), ', Nd=', num2str(Nd, '%3.2e'), ', nb_a=', num2str(nb_a, '%3.2e'),
', nb_d=', num2str(nb_d, '%3.2e'), ', cutoff=', num2str(cutoff));
    for ut=1:nb_coupes
        figure, surf(pot(:, :, ut));
        title(sprintf('LDmino=%g, nb_a=%g, fluctuation moyenne=%g et
T=%g K \n cutoff=%g , NA =%g et ND=%g, potAmoy=%g, potDmoy=%g \n
nb          pt          par
axe=%g', LD_mino, nb_a, fluc_moy, T, cutoff, Na, Nd, potAmoy, potDmoy, n
b_point_par_axe));
        savefig(strcat(filename, '.fig'));
end

end

toc;

```


Liste des contributions de l'auteur

Journaux internationaux avec comité de relecture

A.Fauveau, B.Martel, J.Veirman, S.Dubois, A.Kaminski-Cachopo, F.Ducroquet, **Comparison of Characterization Techniques for Measurements of Doping Concentrations in Compensated n-Type Silicon**, Energy Procedia 92 (2016) 691 – 696

A.Fauveau, B.Martel, J.Veirman, S.Dubois, A.Kaminski-Cachopo, F.Ducroquet, **On the use of hopping conduction for the determination of dopant concentration in compensated silicon**, Phys. Status Solidi C, 1–6 (2016) / DOI 10.1002/pssc.201600048

Conférences et congrès nationaux et internationaux

A.Fauveau, B.Martel, J.Veirman, S.Dubois, A.Kaminski-Cachopo, F.Ducroquet, **Optimisation d'une méthode de caractérisation des teneurs en dopants dans le silicium photovoltaïque cristallin de type n basée sur des mesures par effet Hall à basse température**, Poster, JNPV, 2015

A.Fauveau, B.Martel, J.Veirman, S.Dubois, A.Kaminski-Cachopo, F.Ducroquet, **Comparison of Characterization Techniques for Measurements of Doping Concentrations in Compensated n-Type Silicon**, Poster, SiliconPV, Chambéry, Mars 2016

A.Fauveau, B.Martel, J.Veirman, S.Dubois, A.Kaminski-Cachopo, F.Ducroquet, **Développement d'une nouvelle technique de caractérisation électrique du silicium photovoltaïque**, Poster, Ecole Energie Recherche, Roscoff, Mars 2016

A.Fauveau, B.Martel, J.Veirman, S.Dubois, A.Kaminski-Cachopo, F.Ducroquet, **On the use of hopping conduction for the determination of dopant concentration in compensated silicon**, Présentation orale, EMRS, Lille, Mai 2016

A.Fauveau, B.Martel, J.Veirman, B.Drevet, H.Lignier, S.Dubois, A.Kaminski-Cachopo, F.Ducroquet, **Impact of residual aluminium contamination on the determination of boron and phosphorus densities using Hall Effect in a Solar Grade Silicon ingot – A comparison to other characterization techniques**, Poster, PVSEC, Septembre 2017

Prix

Meilleur poster à l'Ecole Energie Recherche, Roscoff, 2016

Brevet déposé

A.Fauveau, B.Martel, J.Veirman, **Procédé de détermination des concentrations en impuretés dopantes minoritaires et majoritaires**. (2017)

Etude des mécanismes de conduction électrique à basse température pour la mesure des teneurs en dopants dans le silicium photovoltaïque.

Résumé

L'objectif de ces travaux de thèse est double : développer des méthodes de caractérisation alternatives des teneurs en dopants dans le silicium compensé, et améliorer la compréhension de l'influence à l'échelle nanométrique de la compensation du dopage sur les mécanismes de transport. Pour cela, les différents mécanismes de conduction électrique à l'œuvre dans le silicium compensé, et plus précisément l'influence des teneurs en dopants sur ceux-ci, ont été étudiés en détail dans la gamme de température [15K-350K] à partir d'un dispositif à effet Hall. Un premier travail a consisté à enrichir les modèles théoriques utilisés pour décrire la variation avec la température de la densité de porteurs libres, et a permis d'optimiser une méthode de caractérisation préexistante basée sur l'ajustement de ces modèles aux données expérimentales mesurées par effet Hall. Un second volet a consisté à étudier la possibilité d'utiliser le phénomène de conduction électrique par « hopping » pour la quantification des teneurs en dopants, via la préparation d'échantillons d'étude à degrés de compensation contrôlés. Fort des résultats obtenus, trois techniques inédites basées sur la mesure de résistivité en température ont ainsi été proposées. Celles-ci ont ensuite été utilisées pour la caractérisation de matériaux issus de procédés industriels (lingot issu du recyclage de cellules photovoltaïques d'une part, et lingot issu de la purification bas coût de Si métallurgique d'autre part). Les résultats ont ensuite été confrontés aux techniques de caractérisation usuelles. Enfin, des simulations (de type Monte-Carlo) de la répartition spatiale du potentiel électrique dans le matériau ont permis de préciser l'influence de la compensation sur le désordre électrostatique dans le matériau, et notamment sur la mobilité des porteurs de charge.

Mots clés : Silicium, photovoltaïque, compensation, caractérisation, basse température, effet Hall, simulation, potentiel, électrique

Abstract

This study aims both at developing alternative characterization techniques for the determination of dopant concentrations in compensated silicon, and at improving the understanding of the effect of compensation on transport mechanisms at the nanometer scale. To do so, the different electrical conduction mechanisms occurring in compensated silicon, and more precisely the influence of dopant concentration on the latter, are analyzed in details in the temperature range [15K-350K] thanks to Hall effect measurements. A first step consisted in enriching the theoretical models used to describe the variation of charge carrier density with temperature. It led to an optimization of an existing characterization technique based on the fitting of those models to the experimental data measured by Hall Effect. A second step consisted in studying the possibility to use hopping conduction mechanisms to quantify dopant densities, via the preparation of test samples with a controlled compensation ratio. This resulted in the proposition of three innovating techniques based on resistivity measurements with temperature. The latter have then been used to characterize industrial materials (one ingot originating from recycled photovoltaic cells, and one ingot coming from the purification of metallurgical grade silicon). The results have then been compared to usual characterization techniques. Finally, Monte-Carlo type simulations of the spatial distribution of the electrical potential in silicon, helped to clarify the influence of compensation on the electrostatic disorder in the material, and particularly on the charge carrier mobility.

Keywords : Silicon, photovoltaic, compensation, characterization, low temperature, Hall Effect, simulation, potential, electric