



HAL
open science

Caractérisation électrique et optoélectronique de nouveaux matériaux et composants photovoltaïques à partir de techniques AFM

Clément Marchat

► **To cite this version:**

Clément Marchat. Caractérisation électrique et optoélectronique de nouveaux matériaux et composants photovoltaïques à partir de techniques AFM. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASS094 . tel-02967791

HAL Id: tel-02967791

<https://theses.hal.science/tel-02967791>

Submitted on 15 Oct 2020

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.

Caractérisation électrique et optoélectronique de nouveaux matériaux et composants photovoltaïques à partir de techniques AFM

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°575 : electrical, optical, bio : physics and engineering
(EOBE)

Spécialité de doctorat: Electronique et Optoélectronique, Nano- et
Microtechnologies

Unité de recherche : GeePs, Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS,
Laboratoire de Génie Electrique et Electronique de Paris, 91192, Gif-sur-Yvette, France

Réfèrent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 7 Juillet, par

Clément MARCHAT

Composition du Jury

Pere ROCA I CABARROCAS

Directeur de recherche, LPICM

Président

Georges BREMOND

Professeur, INSA Lyon

Rapporteur & Examineur

Vesselin Todorov DONCHEV

Professeur, Université de Sophia

Rapporteur & Examineur

Anne KAMINSKI-CACHOPO

Professeur, INP Grenoble

Examinatrice

Jean-Paul KLEIDER

Directeur de recherche, Université Paris-
Saclay (GeePs)

Directeur de thèse

José ALVAREZ

Chargé de recherche, Université Paris-
Saclay (GeePs)

Encadrant & Examineur

Christophe BONELLI

Directeur des programmes, IPVF

Invité

Titre : Caractérisation électrique et optoélectronique de nouveaux matériaux et composants photovoltaïques à partir de techniques AFM.

Mots clés : Microscopie à sonde de Kelvin, Microscopie conductrice à force atomique, Cellule solaire, Silicium, Nanostructure, Tension de circuit ouvert

Résumé : Cette thèse s'intéresse à la caractérisation des propriétés électriques des dispositifs photovoltaïques (PV) par deux techniques de microscopie à sonde locale : la microscopie à force atomique à pointe conductrice (c-AFM) et la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM).

Elle commence par une étude sur le silicium cristallin, et plus spécifiquement sur l'influence des états de surface sur la mesure KPFM. Cette dernière a été réalisée à l'obscurité et sous éclairage dans le but de d'extraire le photovoltage de surface (SPV). Cette étude expérimentale a été complétée avec de la simulation numérique.

Dans une deuxième étude nous avons caractérisé des dispositifs PV à nanofils. Il s'agit de jonctions radiales PIN en silicium amorphe hydrogéné réalisées sur des nanofils de silicium cristallin fortement dopé qui ont été étudiées par KPFM et SPV. Nous avons ainsi pu

montrer que sur des dispositifs à nanofils recouverts d'ITO, la mesure de SPV permet de mesurer la tension de circuit-ouvert (V_{OC}). Cette même mesure appliquée sur des nanofils uniques (sans contact ITO en face avant) est fortement influencée par l'ombrage de la pointe AFM et par les états de surface de la couche en silicium amorphe.

Enfin nous sommes intéressés aux contacts passivants (poly-Si/SiO_x/c-Si). Les caractérisations KPFM ont révélé des cartographies de potentiel de surface très homogènes en l'absence de la couche enterrée de SiO_x, alors que de nombreuses zones de diamètre inférieur au micron présentent des valeurs de potentiel de surface plus faibles lorsque la couche de SiO_x est incorporée dans la structure. Ces résultats semblent compatibles avec la présence d'inhomogénéités structurales (pinholes) dans la couche de SiO_x.

Title : Electric and optoelectronic characterization of novel photovoltaic materials and device at the nanoscale by AFM.

Keywords : Kelvin probe force microscopy, Conductive atomic force microscopy, Solar cell, Silicon, Nanostructure, Open circuit voltage

Abstract : This thesis focuses on the characterisation of electrical properties of photovoltaic devices by using two scanning probe techniques: conductive atomic force microscopy (c-AFM) and Kelvin probe force microscopy (KPFM).

It starts with a study on crystalline silicon (c-Si), and in particular the influence of surface states on the KPFM measurement. The latter was performed in the dark and under light to extract the surface photovoltage (SPV). This study was completed by numerical simulations that allow to extract surface state densities.

A second study was focused on nanowire PV devices. These were PIN radial junctions based on hydrogenated amorphous silicon deposited on highly doped c-Si nanowires. We have shown that on nanowire devices that are covered with ITO,

SPV measurements could mirror the value of open-circuit voltage (V_{OC}), while the same measurements performed on single nanowires without ITO top coating are strongly affected by the shadowing of the AFM tip and by the surface states of the amorphous silicon layer.

Finally, we were interested in passivating contacts for c-Si solar cells and analysed poly-Si/SiO_x/c-Si structures. When the SiO_x interlayer is absent, the KPFM scans exhibit very homogeneous surface potential while numerous areas (with diameter less than 1 micron) of lower surface potential are revealed, when the SiO_x buffer layer is introduced. These results seem compatible with the presence of structural inhomogeneities (pinholes) in the SiO_x layer that were revealed by other studies.

Table des matières du manuscrit

INTRODUCTION	7
1.1 L'ENERGIE SOLAIRE	7
1.2 L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE	8
1.3 LES CELLULES : DIFFERENTES TECHNOLOGIES.....	14
1.4 SURPASSER LA LIMITE DE RENDEMENT : LES POSSIBILITES ET LEURS PROBLEMES	19
BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION	22
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ET MODELISATION	25
2.1. MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM).....	26
2.2. CARACTERISATION ELECTRIQUE.....	28
2.3. DESCRIPTION DES INSTRUMENTS.....	45
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2	52
CHAPITRE 3 : KPFM APPLIQUE A L'ETUDE DE SILICIUM CRISTALLIN DOPE.....	56
3.1. SILICIUM MONOCRISTALLIN DOPE : INTERET DU KPFM.....	56
3.2. ECHANTILLONS DE WAFER C-Si	57
3.3. PREPARATIONS EXPERIMENTALES.....	58
3.4. RESULTATS	61
3.5. CONCLUSION.....	79
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3	80
CHAPITRE 4 : DISPOSITIFS A NANOFILS : ETUDE SOUS LUMIERE PAR SONDE DE KELVIN	83
4.1. DISPOSITIFS A NANOFILS : POTENTIEL ET CARACTERISATION	83
4.2. NANOFILS EN SILICIUM A JONCTION RADIALE PIN	85
4.3. PREPARATION EXPERIMENTALE.....	86
4.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	87
4.5. CONCLUSION.....	101
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4.....	103
CHAPITRE 5 : CONTACTS PASSIVANTS POLY-Si/SiO_x/C-Si ETUDIES PAR C-AFM ET KPFM	107
5.1. CONTEXTE DE L'ETUDE.....	107
5.2. STRUCTURE A CONTACT PASSIVANT DE TYPE POLY-Si/SiO _x /C-Si.....	109
5.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	110
5.4. MESURES PAR C-AFM	113
5.5. MESURE PAR KPFM.....	125
5.6. MESURE COMPARATIVE C-AFM/KPFM SUR POLY-Si (I)	134
5.7. CONCLUSION.....	138
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5	140
CONCLUSION GENERALE	143
BIBLIOGRAPHIE DE LA CONCLUSION GENERALE.....	147
ANNEXE 1 : MODELISATION.....	149
I. SIMULATION DE DIFFUSION PENDANT LE RECUI DE STRUCTURES (POLY-Si(P+)/SiO _x /C-Si(N)).....	149
II. SIMULATION DE DIFFUSION PENDANT LE RECUI DE STRUCTURES (POLY-Si(I)/SiO _x /C-Si(N))	152
BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE 1	153
ANNEXE 2 : PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES.....	154

LISTE D'ACRONYMES

Acronymes Définition

AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopie à force atomique)
a-Si:H	Silicium amorphe hydrogéné
AM	Régulation d'amplitude
AZO	Aluminum Zinc Oxide (Oxyde de zinc dopé par aluminium)
B₂H₆	Diborane
c-Si	Silicium cristallin
c-AFM	Conductive Atomic Force Microscopy (Microscopie à force atomique à pointe conductrice)
CPD	Contact Potential difference (Différence de potentiel de contact)
CZ	Czochralski
E_c	Niveau d'énergie du bord de bande de conduction
ECV	(Capacitance-voltage électrochimique)
E_F	Niveau de Fermi
E_{F,I}	Niveau de Fermi intrinsèque
E_G	Largeur énergétique du bandgap
E_v	Niveau d'énergie du bord de bande de valence
FM	Régulation de fréquence
GaAs	Arséniure de gallium
GIEC	Groupe d'Expert Intergouvernemental sur l'évolution du Climat
GeePs	Laboratoire de génie électrique et électronique de Paris
H₂	Dihydrogène
HF	Acide fluorhydrique
IEA	Agence internationale de l'énergie
IPVF	Institut photovoltaïque d'île de France
IPCC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
ISFH	Institut für Solarenergieforschung in Hameln
ITO	Indium Tin Oxide (Oxyde conducteur d'indium et d'étain)
I-V	Mesure courant-tension
KP	Sonde de Kelvin
KPFM	Kelvin Probe Force Microscopy (Microscopie à sonde de Kelvin)
LGEP	Laboratoire de génie électrique de Paris
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression)
LPICM	Laboratoire de physique des interfaces et des couches minces
MEB	Microscope électronique à balayage
METB	Microscope électrique en transmission à balayage
Ppb	Partie par milliard
Poly-Si	Silicium polycristallin
SCM	Scanning Capacitance Microscopy
SPS	Surface Photovoltage Spectroscopy (Spectroscopie de photovoltage de surface)

SPV	Surface photovoltage (Photovoltage de surface)
SQ	Shockley-Queisser
SSRM	Scanning Spreading Resistance Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Microscopie à effet tunnel)
TCO	Transparent Conducting Oxide (Oxyde conducteur transparent)
V_{oc}	Open Circuit Voltage (Tension de circuit ouvert)
Wf	Work Function (Travail de sortie)

Table des matières de l'introduction

INTRODUCTION.....	7
1.1 L'ENERGIE SOLAIRE	7
1.2 L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE	8
1.2.1 <i>Semi-conducteur</i>	9
1.2.2 <i>Absorption de lumière</i>	10
1.3 LES CELLULES : DIFFERENTES TECHNOLOGIES	14
1.3.1 <i>Jonction Simple</i>	16
1.3.2 <i>Cellules multi-jonctions (tandem)</i>	18
1.4 SURPASSER LA LIMITE DE RENDEMENT : LES POSSIBILITES ET LEURS PROBLEMES	19
BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION.....	22

Introduction

1.1 L'énergie solaire

La croissance des besoins énergétiques à l'échelle mondiale due à l'augmentation de la population ainsi qu'à la modernisation de pays en fort développement comme la Chine ou l'Inde est un enjeu d'importance. La croissance attendue pour l'horizon 2040 devrait semble-t-il atteindre les 25 % selon la « International Energy Agency » (IEA) [1]. Apparaît alors la question de l'origine de cette énergie qui est directement liée à des problématiques économiques et de réchauffement climatique. En effet, à l'heure actuelle, la majorité de cette énergie est obtenue de combustible fossile (80%). L'impact de l'humanité et plus particulièrement de ses émissions de gaz à effet de serre sur le réchauffement climatique est pointé du doigt depuis plusieurs années par plusieurs organismes dont « The Intergovernmental Panel on Climate Change » (IPCC) [2]. Le rapport d'octobre 2018 du « Groupe d'Expert Intergouvernemental sur l'évolution du Climat » (GIEC, désignation française de l'IPCC) donne un aperçu des conséquences causées par des réchauffements de 1,5 degré ou 2 degrés ainsi que des scénarios de diminution des émissions de CO₂ afin de les atteindre, précisant que limiter le réchauffement à 1,5 degré pour 2100 demanderait des transitions «rapides et de grande envergure» dans les domaines de l'aménagement du territoire, de l'énergie, de l'industrie, du bâtiment, du transport et de l'urbanisme [3]. Dans ces conditions, la nature de cette énergie est d'une grande importance avec pour exemple l'électricité, qui, pour sa part, compte pour 19% de l'énergie finale consommée [1]. Il est cependant estimé que l'importance de cette consommation d'électricité va augmenter pour atteindre une part de 24% courant 2040. La génération de cette électricité se fait actuellement à plus de 60% à partir d'énergie fossile et uniquement pour 26% à partir d'énergie renouvelable, le reste venant du nucléaire. Il est attendu que cette part de 26% de génération par énergie renouvelable augmente pour atteindre 40% en 2040, avec au cours de cette période une augmentation de 60% de la production d'électricité. De cette prévision, nous montrerons l'importance de l'énergie renouvelable solaire afin de porter cette augmentation sans impacter davantage le réchauffement climatique.

Une façon simple d'appréhender le potentiel de l'énergie solaire pour la génération d'électricité est de comparer son abondance sur la terre face aux autres énergies autant fossiles que renouvelables. La Figure 1 montre une représentation des réserves totales connues pour les différents types d'énergie fossile, des réserves annuelles en énergie renouvelable non solaire ainsi que de la consommation mondiale annuelle en énergie comparée à la réserve annuelle en énergie renouvelable solaire sur terre [4]. Cette réserve d'énergie solaire annuelle est plusieurs milliers de fois supérieure à la consommation mondiale annuelle de 2018. Pour couvrir les besoins énergétiques mondiaux, il suffirait de récupérer l'énergie arrivant sur moins de 0,1% de la surface du globe terrestre. Même en utilisant des panneaux solaires industriels standards, avec un rendement de conversion de l'énergie de 19% et un facteur de charge de 10%, une part inférieure à 1 % de la surface terrestre suffirait pour couvrir nos besoins.

L'abondance de l'énergie solaire ainsi que sa disponibilité sur l'ensemble du globe en fait donc une excellente candidate pour l'augmentation des capacités de production d'énergie mondiale.

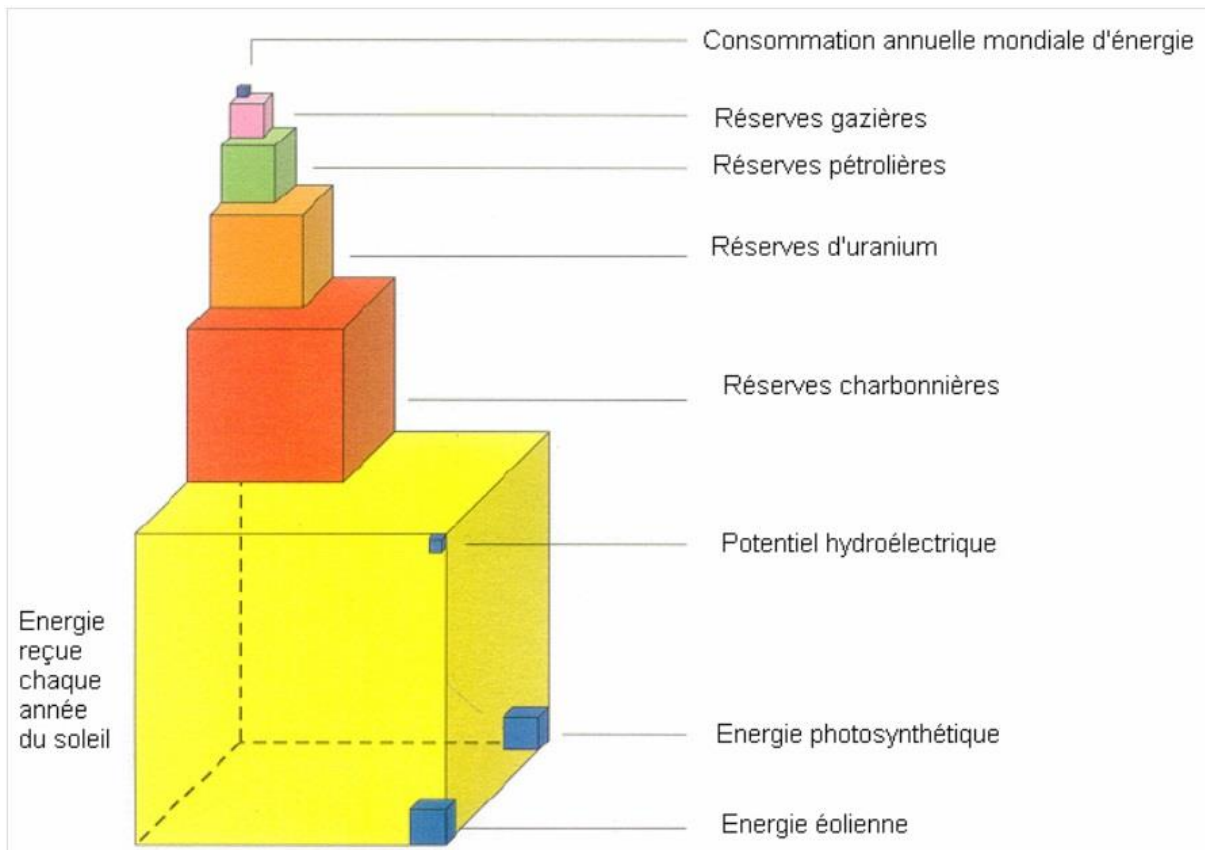


Figure 1 : Consommation d'énergie annuelle mondiale comparée aux réserves prouvées en énergie fossile et aux ressources annuelles en énergie renouvelable dont le solaire. (Source : GUIDEnR PHOTOVOLTAÏQUE)

1.2 L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par les physiciens Antoine et Edmond Becquerel, père et fils, et a été présenté devant l'académie des sciences cette même année. Ils ont découvert que sous illumination, certains matériaux pouvaient générer une tension.

Cet effet a été pour la première fois appliqué en 1883 par Charles Fritts, qui a fabriqué la première cellule solaire à partir de sélénium et d'or, atteignant un rendement de conversion de l'énergie de 1% [5].

D'autres matériaux semi-conducteurs ont été étudiés par rapport à cet effet afin de remplacer le coûteux sélénium. Le silicium dopé a par ailleurs été montré comme intéressant pour l'effet photovoltaïque par Russel Ohl en 1939 [6].

Les premières applications de ces cellules ont été difficiles en raison de leur faible rendement et de leur coût. Il a fallu attendre 1954 et l'apparition de cellules photovoltaïques présentant un rendement de 6% [7], afin que plusieurs applications apparaissent.

La première application d'envergure a eu lieu en 1958 où des cellules de rendement de 9% ont été utilisées pour alimenter les émetteurs radios du satellite Vanguard 1. Cette application s'est développée dans les années 60.

Au cours des années 70, la forte réduction du coût des panneaux solaires grâce au développement effectué par le docteur Elliot Berman [8] a permis d'envisager leur utilisation dans des lieux reculés où le raccordement au réseau électrique aurait été très coûteux.

Les années 80 ont été le début pour le photovoltaïque en tant que développement de centrales électriques. La première centrale photovoltaïque surpassant le mégawatt de puissance a été construite en 1982 en Californie à Hesperia. C'est au cours de cette décennie que le concept d'utilisation du photovoltaïque en tant que source d'énergie indépendante est apparu, avec plusieurs zones rurales utilisant le photovoltaïque comme principale source d'électricité. Les premières idées de photovoltaïque sur toiture sont aussi apparues à cette période.

Dans les années 90, les applications du photovoltaïque au sol sont devenues assez rentables pour qu'il soit considéré pour une utilisation sur des installations à petite échelle non reliées au réseau électrique. Des exemples de ces petites installations comprennent des avertisseurs lumineux, des lampadaires ainsi que des abris de bus.

À partir des années 2000, le photovoltaïque est devenu suffisamment rentable pour être considéré comme une alternative viable face aux autres sources de production du réseau électrique.

À partir des années 2010, les projets de centrales photovoltaïques se sont démultipliés. Le photovoltaïque est devenu une source de production d'énergie électrique significative, avec une production qui est passée de 45 GWp en 2010 à plus de 200 GWp en 2015 [7,9] et a atteint en 2019 les 480 GWp [10].

1.2.1 Semi-conducteur

Le principe de base de l'effet photovoltaïque peut se résumer à l'absorption d'une particule composant la lumière, un photon, par une structure en matériau ayant des propriétés semi-conductrices ce qui a pour conséquence la libération et la mise en déplacement d'un des électrons qu'il possède. C'est cette propriété des semi-conducteurs qui leur permet de convertir l'énergie solaire, qui correspond à la lumière que nous recevons du soleil, en énergie électrique, qui correspond à des électrons en déplacement. Les propriétés semi-conductrices permettent d'absorber les photons afin de libérer des électrons et d'éviter leur complète thermalisation. Plus précisément, l'absorption d'un photon se traduisant par la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est décrite en termes de création d'une paire de porteurs de signe opposé, électron dans la bande de conduction et trou dans la bande de valence, chacun pouvant contribuer au courant. La séparation de ces porteurs est permise par la présence d'une inhomogénéité dans la structure, nommée jonction. Les jonctions les plus courantes sont celles dites P-N pour lesquelles la différence de propriété électrique dans la structure est causée par la présence de différentes impuretés dans le matériau semi-conducteur. Le type et la quantité de ces impuretés sont contrôlés afin d'avoir des fractions allant de l'ordre d'une partie par milliard (ppb) à celui d'une partie par milliers (0,1 %).

La physique expliquant cette propriété est décrite par la mécanique quantique. Cette discipline permet de calculer les niveaux d'énergie discrets (les états) que peuvent avoir les

électrons formant le nuage électronique d'un atome unique. Elle peut aussi calculer la position des nouveaux états lorsque l'atome se retrouve en interaction avec plusieurs atomes voisins dans un réseau cristallin périodique parfait. Ce réagencement des états conduit à l'apparition d'amas continus d'états pouvant contenir les électrons : les bandes, séparées par des zones dénuées d'états, les bandes interdites aussi nommées "gap".

Pour un matériau semi-conducteur, on se trouve dans un cas particulier où, à température nulle, la bande de plus haute énergie occupée par des électrons est entièrement remplie. Cette bande porte le nom de bande de valence et son dernier état se trouve au niveau d'énergie de valence (E_V). Le premier état libre se trouve au niveau d'énergie de conduction (E_C) et il appartient à la première bande vide nommée bande de conduction. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite ne pouvant contenir d'électron et de largeur énergétique nommée gap (E_G). La répartition statistique des électrons, qui sont des fermions, est déterminée par la fonction de Fermi-Dirac et le niveau de Fermi (E_F). Dans le cas d'un semi-conducteur pur (intrinsèque), on parle du niveau de Fermi intrinsèque ($E_{F,i}$) qui se trouve pratiquement au milieu du gap. Lorsque le semi-conducteur contient des impuretés dopantes, le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction ou de la bande de valence en fonction du type de dopant présent.

Toutes ces bandes peuvent être observées dans la Figure 2 suivante :

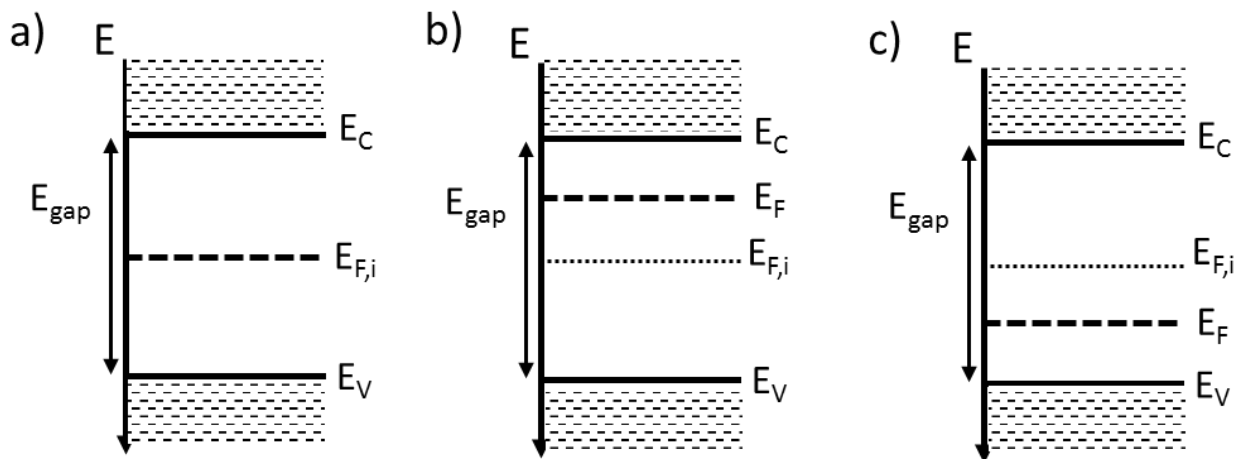


Figure 2 : Schéma de bandes d'un semi-conducteur, a) intrinsèque, b) dopé n (dopant donneur), c) dopé p (dopant accepteur)

1.2.2 Absorption de lumière

L'effet photoélectrique est l'effet qui se produit lorsqu'un photon est absorbé par le semi-conducteur. L'énergie de ce photon est déterminée par sa fréquence selon la formule suivante :

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

avec E : l'énergie du photon ; h : la constante de Planck et ν : la fréquence du photon.

Le photon peut aussi être défini par la longueur d'onde, λ , qui est liée à la fréquence du photon par la formule :

$$v = c/\lambda, \quad (1.2)$$

avec c : la vitesse de la lumière dans le vide (célérité).

En combinant les formules (1.1) et (1.2), on obtient la loi reliant l'énergie à la longueur d'onde du photon :

$$E = hc/\lambda. \quad (1.3)$$

Lorsqu'un photon pénètre dans le matériau, deux cas peuvent se produire. Le 1^{er} cas est celui où l'énergie du photon ne permet à aucun électron de passer de son état actuel à un état libre de plus haute énergie. Le cas le plus simple est celui montré dans la Figure 3.a) où le photon a une énergie inférieure au gap et ne permet donc pas aux électrons de la bande de valence d'atteindre la bande de conduction. Il ne peut donc pas être absorbé et traverse facilement le matériau. Le 2^{ème} cas, présenté dans la Figure 3.b) est celui où l'énergie du photon est suffisante pour permettre à un électron de passer d'un état de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou.

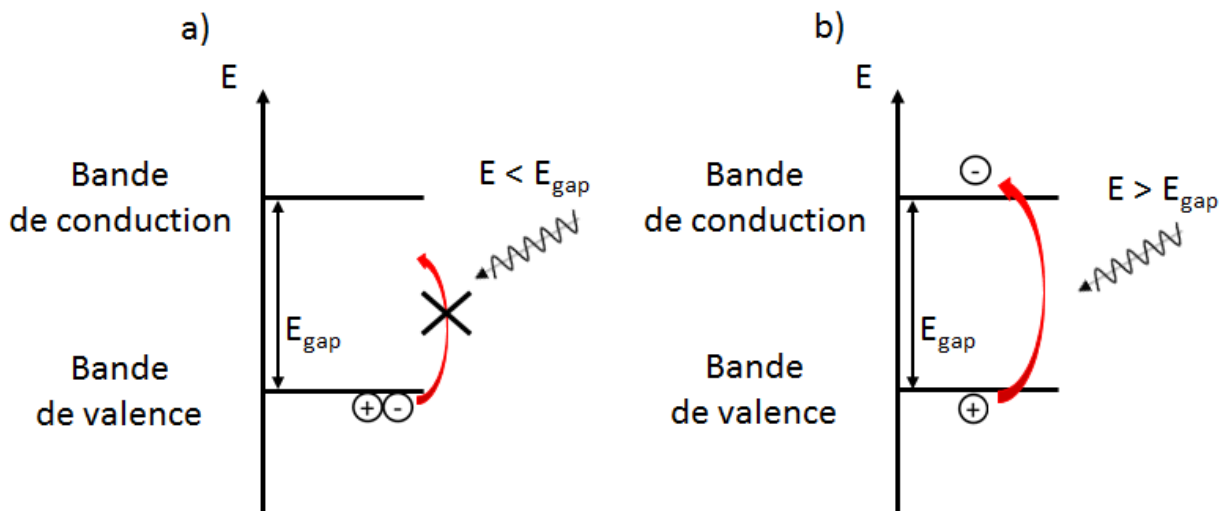


Figure 3 : Schéma de bandes avec illumination par des photons d'énergie a) inférieure au bandgap et b) supérieur au bandgap

Ces paires de charges ne vont pas rester indéfiniment dans cet état. Le système va tenter de retrouver son ancien équilibre qui a été rompu avec l'excitation causée par l'absorption du photon. Ce retour à l'équilibre correspond à la recombinaison de la paire électron-trou qui commence d'abord par une minimisation de l'énergie en excès des charges dans leurs bandes respectives par le phénomène de thermalisation. Il s'agit d'un phénomène très rapide, de l'ordre de la ps, qui, comme montré dans la Figure 4 minimise le niveau d'énergie des charges excitées, nommées 'porteurs chauds', jusqu'à les ramener au niveau du bord de leur bande. L'énergie ainsi perdue est libérée dans le matériau sous la forme de phonons, qui correspondent à des vibrations de la structure cristallographique et traduisent une dissipation sous forme de chaleur. Ce mécanisme a pour conséquence la diminution rapide du niveau d'énergie des porteurs chauds jusqu'aux bords du gap du semi-conducteur, et donc la perte de l'énergie supérieure au gap apportée par les photons de faible longueur

d'onde, connue sous le terme de perte par thermalisation.

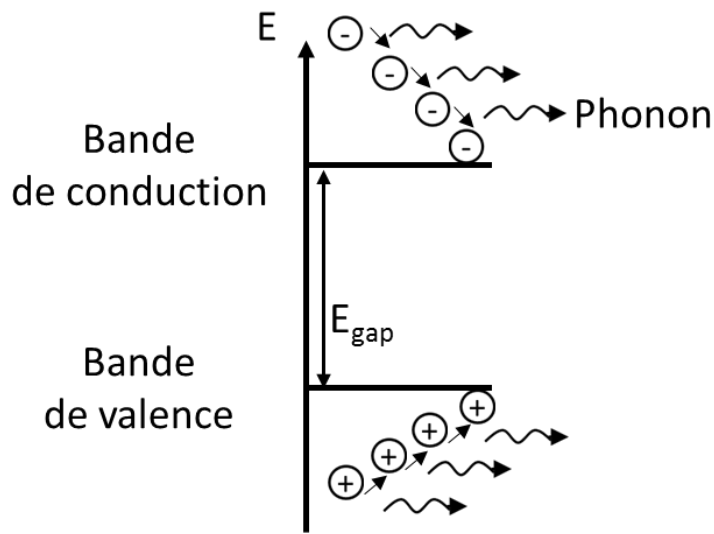


Figure 4 : Schéma de la thermalisation des porteurs chauds par libérations successives de phonons jusqu'à atteindre les bords du gap.

Le mécanisme de recombinaison de paires électron-trou correspond au phénomène où les électrons excités dans la bande de conduction vont retourner dans leur bande d'origine, la bande de valence, en libérant une énergie égale au gap du matériau. Cette recombinaison peut être opérée dans le volume du matériau par trois mécanismes différents, chacun étant lié à une manière de transférer l'énergie du gap : recombinaison radiative, non radiative et Auger. Ces mécanismes sont présentés dans la Figure 5 qui présente en a) la recombinaison par effet radiatif où un photon d'énergie E_{gap} est libéré au moment de la recombinaison, en b) la recombinaison non radiative où l'énergie est libérée sous la forme de phonons, soit par une transition unique soit avec des transitions successives par des états dans le gap, et en c) la recombinaison Auger qui a lieu entre trois charges et où l'énergie de la paire électron-trou est absorbée par la troisième charge, qui se trouve ainsi propulsée dans un état excité. Le temps caractéristique de la recombinaison dépend du mécanisme considéré et peut présenter des différences importantes, entre ces mécanismes, en fonction du matériau semi-conducteur. De façon générale, les temps caractéristiques peuvent atteindre des extrêmes allant de la nano seconde pour les plus rapides jusqu'à plusieurs dizaines ou centaines de millisecondes pour les plus lents.

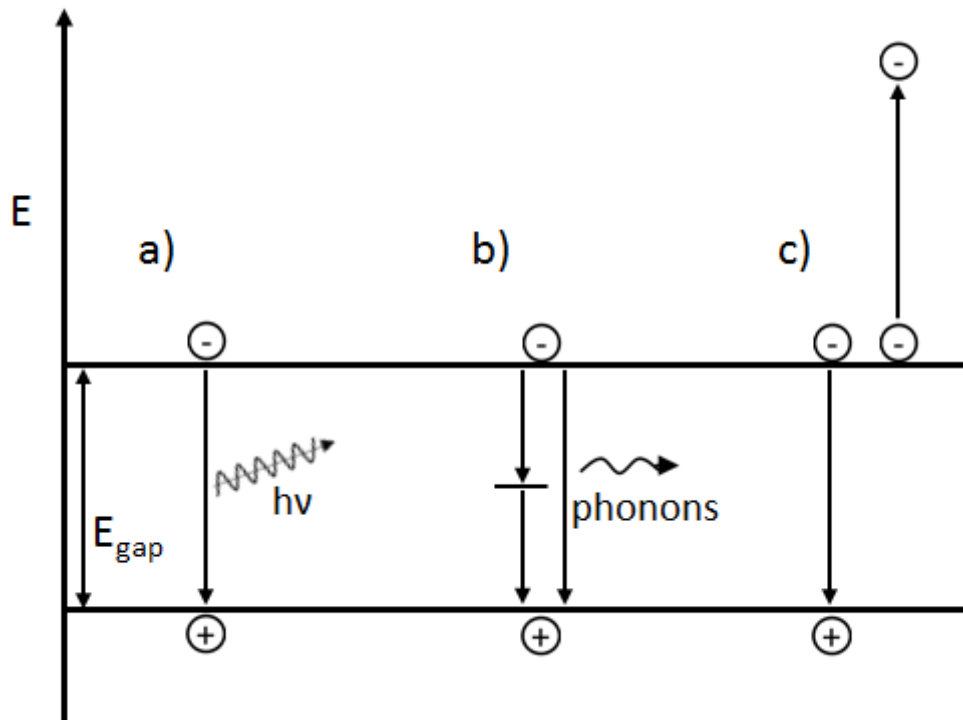


Figure 5 : Schémas des différents mécanismes de recombinaison; a) recombinaison radiative (photon $h\nu$), b) recombinaison non radiative (phonons) et c) recombinaison Auger.

Une contribution importante à la recombinaison non radiative provient d'un mécanisme lié à des défauts du matériau créant des niveaux d'énergie dans le gap appelés pièges ou centres recombinants. Ce mécanisme rendant la recombinaison non radiative plus probable a été décrit par Shockley, Read, et Hall [11,12], et est couramment désigné par mécanisme ou recombinaison SRH.

La recombinaison SRH constitue par ailleurs une contribution importante de la recombinaison des porteurs aux surfaces du matériau, dans la mesure où les surfaces peuvent être considérées comme des défauts par rapport à la configuration en volume du matériau, et sont donc empreintes de nombreux niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite, souvent décrits sous forme d'une distribution continue.

Les différents mécanismes de recombinaison se passent en parallèle et l'importance de chacun d'entre eux dépend fortement des propriétés intrinsèques du matériau (gap direct ou indirect), du niveau de dopage, des défauts (volume et surface) mais aussi de la quantité de photo-charges générées (injection).

La recombinaison des porteurs entre les bandes, est à l'origine d'une propriété importante pour l'effet photovoltaïque : la durée de vie des porteurs. Cette durée de vie correspond au temps moyen entre la photo génération d'un porteur et sa recombinaison. La durée de vie des porteurs minoritaires est celle ayant le plus d'importance car ces porteurs sont ceux dont la densité varie le plus entre l'état d'équilibre et l'état sous illumination et ainsi ont un rôle limitant dans la recombinaison des paires électron-trou.

La durée de vie des porteurs est décrite par la formule :

$$\tau_{n,p} = \frac{\Delta n,p}{R} \quad (1.4)$$

Avec $\tau_{n,p}$: la durée de vie des porteurs (n : électron ou p : trou) ; $\Delta n,p$: le surplus de porteurs minoritaires (n ou p) et R : le taux de recombinaison des porteurs

Dans certaines conditions, il est possible de décrire la densité de porteurs minoritaires (ici des électrons) dans la structure en fonction de la densité initiale et de la durée de vie des porteurs.

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 * e^{\frac{-t}{\tau_n}} , \quad (1.5)$$

avec $\Delta n(t)$: l'excès de densité de porteurs minoritaires au temps t ; Δn_0 : l'excès de densité de porteurs minoritaires initial et τ_n : la durée de vie moyenne des porteurs minoritaires.

Chaque mécanisme de recombinaison est relié à une vitesse de recombinaison et donc à une durée de vie des porteurs qui lui est propre. Les vitesses de recombinaison s'additionnant, alors la durée de vie moyenne, τ , peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} , \quad (1.6)$$

où τ_r , τ_{nr} et τ_{Auger} sont les durées de vie respectives liées aux recombinaisons radiatives, non radiatives et Auger.

1.3 Les cellules : différentes technologies

Les cellules photovoltaïques sont des dispositifs permettant, à travers l'effet photovoltaïque, de convertir des photons en énergie électrique (courant, tension). Elles peuvent être composées de plusieurs couches de matériaux semi-conducteurs. De par leur structure physique mais aussi par leurs propriétés de bandes d'états d'énergie occupables, elles peuvent séparer les charges (électrons et trous) qui apparaissent lorsqu'elles sont illuminées. Cette séparation génère une tension entre les deux électrodes du dispositif, ainsi qu'un courant dans le circuit extérieur connecté à une charge.

Plusieurs types de matériaux semi-conducteurs ont été utilisés afin de fabriquer ces cellules, comme le sélénium et le silicium présentés dans la partie 1.2 précédente. Tous ces matériaux possédant des propriétés différentes ont été utilisés pour développer plusieurs technologies de cellules photovoltaïques avec leurs particularités propres. Ces différentes technologies et les rendements qu'elles ont atteints au fil des années sont présentés dans la Figure 6, qui est une fresque réalisée par le NREL et régulièrement mise à jour avec les derniers records [13].

Ces nombreuses technologies possèdent des particularités qui définissent leurs domaines d'utilisation. Les technologies les plus utilisées et/ou faisant l'objet d'importantes recherches seront décrites dans cette section.

Best Research-Cell Efficiencies

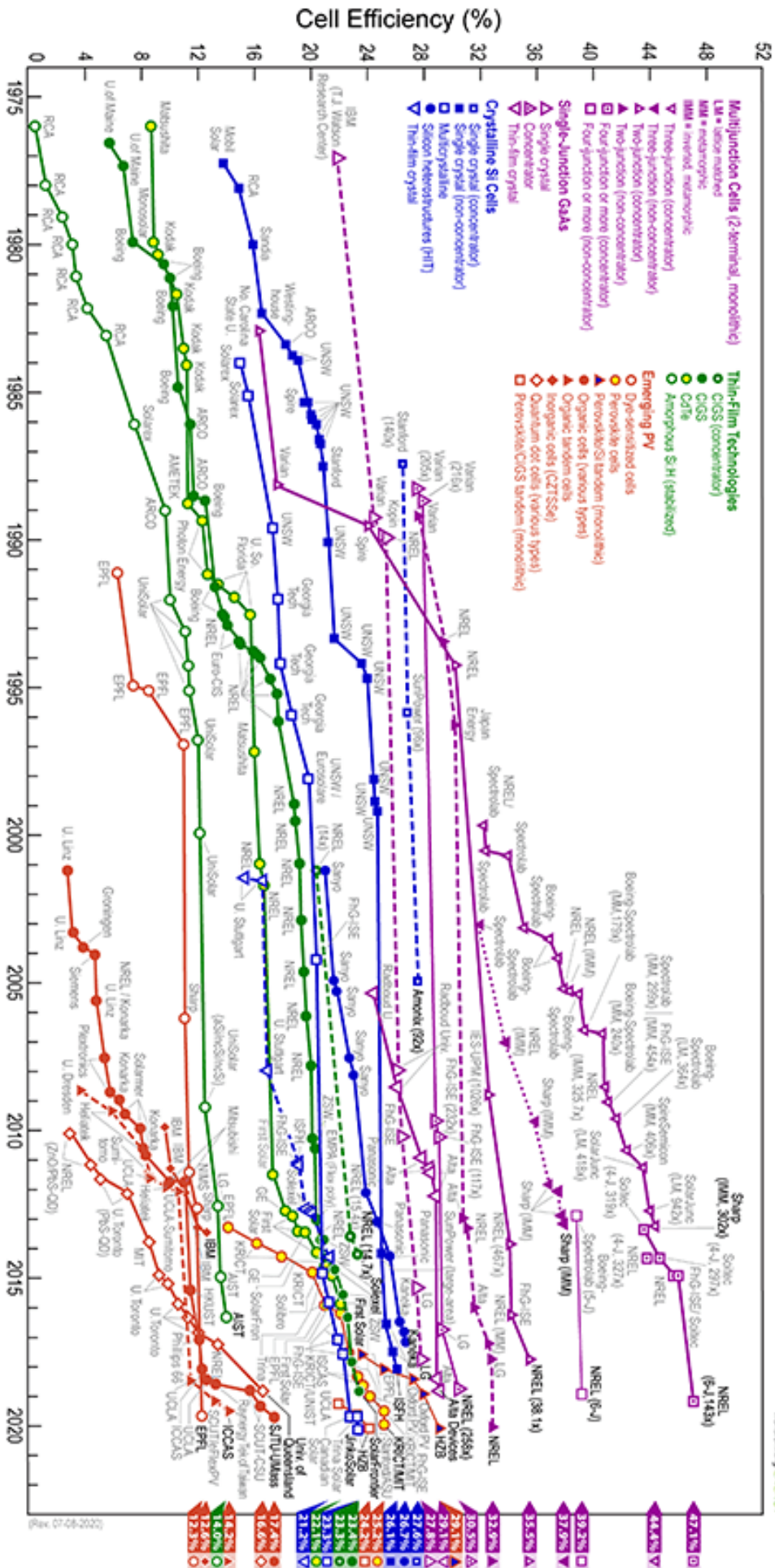


Figure 6 : Fresque de rendement des technologies photovoltaïque au fil des années (source : NREL, version 2020)

1.3.1 Jonction Simple

La jonction simple est la structure basique des cellules solaires car elle possède l'interface entre deux couches de semi-conducteurs permettant la séparation puis la collecte des photo-charges. Cette structure est celle qui compose la grande majorité du marché des cellules photovoltaïques. Son rendement de conversion théorique maximum est décrit par la limite de Shockley-Queisser (SQ) [14] qui est présentée dans la Figure 7. Elle atteint un maximum de 33,7 % pour un semi-conducteur de bande interdite de 1,34 eV.

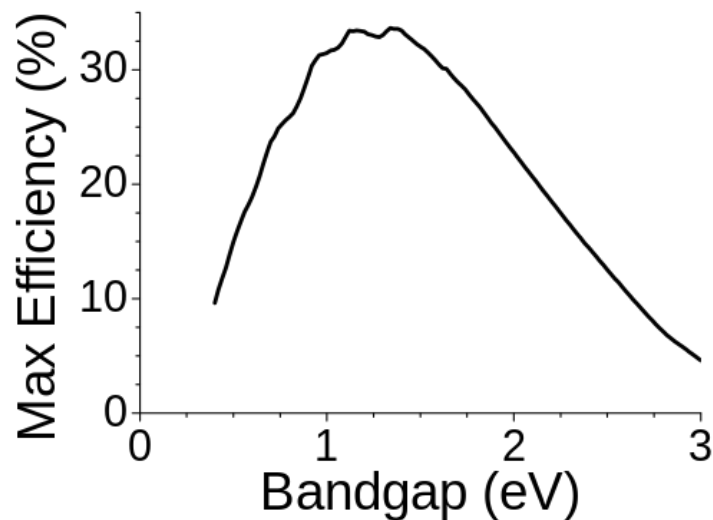


Figure 7 : Limite de Shockley-Queisser donnant le rendement maximal pour une jonction simple sans concentration du rayonnement solaire selon le gap du matériau absorbant [14].

La structure de jonction simple peut être séparée en deux archétypes. Le premier, l'homojonction, est une jonction composée d'un seul matériau semi-conducteur. La jonction se forme en raison d'une différence de type et niveau de dopage et donc de niveau de Fermi et de travail de sortie entre les couches, conduisant à l'apparition d'une barrière de potentiel électrostatique et d'un champ électrique au voisinage immédiat de la jonction. Le deuxième archétype, l'hétérojonction, est une jonction dont les couches sont composées de matériaux semi-conducteurs différents, mais, ici aussi, la différence des niveaux de Fermi entre les deux matériaux produit une barrière de potentiel et un champ électrique permettant de séparer les paires électron-trou.

Parmi les cellules à jonctions simples, les technologies les plus connues, utilisées et/ou faisant l'objet de recherches sont décrites ci-après.

Cellules en silicium cristallin :

Le gap du silicium cristallin est de 1,12 eV, ce qui en fait un bon matériau pour absorber la lumière visible, mais aussi les infrarouges proches. Cette technologie peut théoriquement atteindre les 32% de rendement maximum selon la limite de Shockley-Queisser. Cependant, du fait de son gap indirect, qui se traduit par des valeurs de coefficient d'absorption faibles pour des photons d'énergie proche du gap, le silicium impose d'utiliser une épaisseur significative de matériau (de plusieurs dizaines de microns) afin d'absorber un maximum de

photons. Les cellules peuvent être classées en deux grandes catégories, selon qu'elles utilisent du silicium monocristallin ou poly-cristallin.

-Silicium monocristallin (c-Si):

La technologie de cellule en silicium monocristallin a été développée à partir de 1941. Aujourd'hui, cette technologie atteint un rendement de cellule de 26,1% (ISFH, 2018) pour des cellules à homojonction. Une variante utilisant des couches extrêmement minces de quelques nanomètres de silicium amorphe hydrogéné pour former des hétérojonctions avec le silicium cristallin a permis d'atteindre le rendement record de la filière silicium de 26,7% (Kaneka, 2017).

-Silicium poly-cristallin :

La technologie de cellule en silicium polycristallin (poly-Si) a commencé à être développée dans les années 1950 en parallèle de celle du silicium monocristallin. Les premières cellules de rendement convenable, atteignant 14%, ont été développées par Solarex en 1984. Le record de rendement pour les cellules en poly-Si est de 23,3% (JinkoSolar, 2020). La raison de ce plus faible rendement, comparé au silicium monocristallin, est l'existence de recombinaisons supplémentaires au niveau des joints de grains du poly-Si.

Les technologies de cellules en silicium représentent aujourd'hui près de 95% du marché des panneaux photovoltaïques. La raison principale est leur coût économique faible comparé à celui d'autres technologies ainsi que leur grande fiabilité permettant un usage sur plus de 2 décennies. Bien que les performances des panneaux en poly-Si soient légèrement inférieures à celles de leurs homologues en silicium monocristallin, la fabrication du silicium polycristallin, plus simple et moins coûteuse, rend sa technologie un peu plus rentable, et la part du marché du poly-Si est environ le double de celle du monocristallin ; la part du silicium monocristallin tend cependant à augmenter légèrement ces dernières années.

Technologies couches minces :

Face au silicium cristallin, plusieurs autres technologies ont été développées. Elles sont désignées par le terme de technologies couches minces car les épaisseurs de matériaux qu'elles utilisent sont beaucoup plus faibles, de l'ordre du micron ou moins, du fait de valeurs de coefficient d'absorption de la lumière plus grandes que dans le silicium cristallin. Même si leur part de marché est aujourd'hui très faible, des ruptures technologiques permettant l'émergence d'une filière couche mince sont toujours possibles.

-Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H):

La première cellule en silicium amorphe a été fabriquée au laboratoire RCA (Etat Unis) et possédait un rendement de 2,4 % [15]. Elles atteignent aujourd'hui des rendements de 14% (Laboratoire AIST, [13]). Ce matériau possède un gap supérieur à celui du silicium cristallin, et peut varier de 1,1 eV jusqu'à 1,95 eV notamment selon la quantité d'hydrogène présente dans la couche, les valeurs les plus courantes, correspondant à des teneurs en hydrogène de 10 à 20%, étant de 1,7 eV à 1,95 eV [16–18]. Ce matériau présente un effet de vieillissement sous lumière appelé l'effet Staebler–Wronski, qui augmente la densité de défauts et réduit les performances des cellules, même si cette réduction est limitée dans le temps et réversible [19].

La technologie de cellule solaire en silicium amorphe permet de fabriquer des cellules à faible coût, mais leur rendement est limité (<15%) comparé aux technologies de silicium cristallin (>20%). La faible épaisseur requise rend cette technologie viable pour la fabrication de cellules flexibles [20].

-Arséniure de gallium (GaAs) :

Les premières cellules en GaAs étaient celles développées par Kvant pour la mission spatiale « Venera3 » en 1965. Des cellules de rendement de 22% ont été fabriquées par « IBM » en 1977. Elles atteignent aujourd'hui des rendements de 29,1 % avec les cellules en film mince développées par « Alta Device » en 2018. Le gap de ce matériau est de 1,42 eV ce qui lui permet d'atteindre un rendement maximum selon la limite de Shockley-Queisser de 33%. Ses excellentes propriétés électriques lui ont permis d'atteindre les plus hauts rendements obtenus en jonction simple se rapprochant fortement de la limite théorique.

-Pérovskite :

Les cellules pérovskite sont des cellules dont l'absorbeur possède une structure cristalline du type Pérovskite, découverte en 1839 avec le composé CaTiO_3 . L'intérêt de cette structure vient du fait qu'elle peut être obtenue avec divers types d'atomes permettant de nombreuses compositions ayant chacune ses propres propriétés. Dans le domaine photovoltaïque, la famille des pérovskites hybrides organiques-inorganiques de plomb ou d'halogénure d'étain a montré un grand potentiel pour la fabrication de cellules. Ces pérovskites qui ont commencé à être développées vers la fin des années 2000 ont en effet montré l'augmentation la plus rapide de leur rendement passant de 3,8 % en 2009 [21] à 25,2 % en 2020, soit en à peine 10 ans. Les pérovskites possèdent des avantages en termes de coût de fabrication de par leurs matières premières et leur faible température de fabrication.

Malgré ces avancées, les pérovskites ne sont pas répandues sur le marché des modules photovoltaïques en raison de leur faible stabilité dans le temps. À la différence des matériaux semi-conducteurs classiques, tels que le silicium, qui sont stables et dont les cellules ont une durée de vie moyenne supérieure aux 20 ans, les cellules pérovskites peuvent présenter une forte instabilité et se détériorer fortement en l'espace de quelques jours dans les cas les plus extrêmes. Les dernières recherches prennent en compte ce point qui constitue un challenge au vu de la stabilité souvent limitée de ces composés [22].

1.3.2 Cellules multi-jonctions (tandem)

La multi-jonction est une structure comportant plusieurs jonctions simples, ce qui lui permet d'avoir un rendement de conversion plus élevé, capable de dépasser la limite de Shockley-Queisser des cellules à une seule jonction. Ce rendement théorique dépend du nombre de jonctions et du gap des semi-conducteurs composant chacune d'entre elles. Le rendement maximum pouvant être obtenu en fonction du nombre de jonctions a été calculé par A. De Vos [23]. Dans un cas sans concentration solaire, le rendement maximum de conversion peut atteindre 42% pour une double jonction et 49% pour une triple jonction. Ce sont des valeurs dépassant fortement le rendement maximum de 33,7% pour une jonction simple. Les raisons principales de ce gain de rendement proviennent de la

diminution de l'effet de thermalisation de par la présence des différentes valeurs de gap qui servent de seuil de collecte des charges mais aussi de la possibilité de conversion de lumière moins énergétique grâce à la présence de jonctions de plus faible gap.

Double jonction :

Les jonctions doubles sont les multi-jonctions faisant actuellement l'objet d'importantes recherches. L'intérêt pour ces jonctions vient de leur capacité à surpasser la barre des 30% de rendement, limite théorique pour une jonction simple. Leur structure peut varier de celle de deux jonctions composées de trois couches semi-conductrices à celle de deux cellules à simple jonction superposées mais isolées électriquement. Les jonctions superposées peuvent encore être séparées entre celles connectées électriquement (2T, 3T) et celles isolées électriquement (4T). Les structures tandem double jonctions les plus recherchés actuellement sont celles de Pérovskite sur silicium ainsi que celles composées de matériau III-V.

Pour les jonctions Pérovskite sur silicium leur intérêt provient de leur faible cout de fabrication. La malléabilité du gap des matériaux Pérovskite leur permet de s'adapter au gap du silicium et d'obtenir le meilleur rendement maximal théorique de 42 % que peuvent atteindre les doubles jonctions. Le record actuel de rendement de ces cellules tandem est de 29% obtenu en 2020 par HZB.

Dans le cas des jonctions tandem à matériaux III-V, leur intérêt est double avec la possibilité pour les composés de la famille des III-V de varier leur gap avec leur composition et d'avoir d'excellentes propriétés électriques limitant les recombinaisons. Ces avantages ont permis le développement de cellules tandem avec un rendement maximal optimal, le record actuel de rendement étant de 32,9% pour une structure tandem GaInP/GaAs développé par le NREL [24].

Jonctions triple et plus :

Les jonctions multiples a trois jonctions ou plus font l'objet de recherches plus limitées. Un certain nombre de cellules multi-jonctions possédant de 3 à 6 jonctions ont été développées principalement pour des applications spatiales pour lesquelles des rendements de conversion élevés importent plus que le cout des cellules. Le record de rendement est actuellement détenu par une cellule à 6 jonctions développé par le NREL en 2019 qui atteint les 39,2% sans concentration et 47,1% sous concentration du rayonnement solaire [25].

1.4 Surpasser la limite de rendement : les possibilités et leurs problèmes

Les recherches des dernières décennies ont permis de se rapprocher de la limite de rendement des cellules à jonction simple. Pour cela, de nombreux problèmes ont dû être résolus afin de réduire les pertes de conversion causées par des phénomènes tels que la recombinaison des photo-porteurs, la réflexion et non-absorption des photons dans l'échantillon ainsi que la dissipation d'énergie causée par la résistance du dispositif [26]. Plusieurs solutions technologiques ont été développées afin d'éliminer ces différentes

sources de pertes. Un premier exemple de technologie est l'utilisation d'une couche antireflet afin de réduire les pertes optiques causées par la réflexion des photons à la surface des dispositifs [27]. D'autres techniques comme la texturation de surface sont utilisées afin de limiter la réflexion mais aussi augmenter l'absorption dans le semi-conducteur [27]. Concernant, les pertes par recombinaison, des solutions de passivation des surfaces et interfaces par des couches de type oxyde (SiO_x) [28,29], nitrure (SiN_x) [28,30], par Al_2O_3 [31,32] ou juste par un dopage localement élevé [33] sont développées et utilisées depuis plusieurs décennies. Ces couches réduisent soit la densité de défauts recombinants, soit la densité de charges minoritaires qui sont à l'origine des fortes recombinaisons.

Toutes ces techniques ont permis de surpasser la barre du rendement des 20 % atteintes dès les années 80 pour le silicium monocristallin et les années 2000 [Figure 6, NREL, 2019] pour le silicium polycristallin.

Malgré ces recherches, les structures communes en jonction simple ne peuvent pas dépasser la limite de Shockley–Queisser. Afin de dépasser cette limite, il est nécessaire d'utiliser des structures permettant d'éviter les pertes, inévitables par les jonctions simples, de non-absorption des photons de basse énergie (perte par transparence) et de thermalisation des charges excitées par les photons de hautes énergies. Les structures ayant montré le plus de potentiel pour résoudre ces problèmes sont celles à multi-jonction. Ces structures multi-jonction, discutées dans la partie 1.3.2, permettent de résoudre les problèmes de thermalisation et de non-absorption grâce à l'utilisation de deux jonctions, ou plus, composées de matériaux semi-conducteurs ayant des largeurs de bandes interdites différentes. Le matériau ayant la plus petite bande interdite absorbe plus de photons de faible énergie diminuant le problème de perte par transparence et le matériau de plus grande bande interdite limite, grâce à son grand gap, la perte d'énergie par thermalisation des porteurs séparés par les photons de hautes énergies.

Les rendements obtenus expérimentalement ont actuellement atteint 32,8 % pour les cellules à double jonction [24] pour une limite maximale de 42 %, et 37,9 % pour les cellules à triple jonction [34] ayant une limite maximale de 49 %. Ces records ont cependant été obtenus en laboratoire avec des méthodes de fabrication différentes de celles utilisées dans l'industrie et en utilisant des matériaux rares et coûteux de la famille des composés III-V. Ces problèmes résument la problématique actuelle des cellules multi-jonction qui, bien que possédant des valeurs de rendement de conversion élevées, présentent aussi des coûts de fabrication très importants, ce qui ne leur permet pas d'être compétitives économiquement avec les cellules en silicium.

L'utilisation de matériaux et de procédés moins coûteux, afin d'obtenir cette compétitivité, fait que, actuellement, les rendements obtenus pour ces cellules tandems arrivent difficilement à dépasser ceux des cellules à jonction simples. Un exemple de cette observation est le record de rendement des cellules tandem Pérovskite/silicium qui atteint "seulement" 29,1% [HZB, 2020], ce qui ne dépasse pas significativement la limite de Shokley-Queisser pour une jonction simple. Cette limite est due à la plus grande sensibilité de ces matériaux aux pertes par recombinaison, qui, liées au plus grand nombre d'interfaces présentes dans les structures tandem, exacerbe ces pertes. Le passage à une fabrication industrielle nécessitant l'utilisation de méthodes à grande échelle, et leur plus grande difficulté à obtenir de bonnes interfaces sur toute la surface, risquent de limiter davantage

les rendements des modules en comparaison des cellules dans le cas des tandems.

Pour toutes ces raisons, le développement de techniques permettant la caractérisation des couches et interfaces afin de comprendre l'origine des pertes dans ces structures complexes est une nécessité afin de soutenir le développement de ces nouvelles technologies.

Dans le chapitre suivant (chapitre 2), les techniques de microscopie à force atomique (AFM) et ses extensions électriques seront introduites et leur théorie décrite. Les équipements qui ont permis leur utilisation seront aussi décrits.

Les chapitres 3, 4 et 5 porteront sur plusieurs études réalisées sur des échantillons de matériaux semi-conducteurs et dispositifs photovoltaïques.

Le chapitre 3 mettra en avant les possibilités de mesure de l'extension AFM à sonde de Kelvin sur un matériau semi-conducteur, le silicium cristallin.

Le chapitre 4 poursuivra de montrer les possibilités de l'extension à sonde de Kelvin de l'AFM, cette fois sur des dispositifs photovoltaïques de dimension nanométrique (nanofils).

Le chapitre 5 montrera finalement les capacités de résolution latérale des deux extensions AFM, pointe conductrice et sonde de Kelvin, afin de distinguer des inhomogénéités locales présentes dans des structures photovoltaïques dites à contact passivant.

Bibliographie de l'introduction

- [1] The International Energy Agency (IEA), ed., The World Energy Outlook 2019, (2019).
- [2] Cambridge University Press., ed., Climate Change 2014 : Mitigation to climate change. Contribution of working group III to fifth assesment report to the intergouvernemental panel on climate change, (2014).
- [3] IPCC, IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty, (2018).
- [4] Evaluation du gisement solaire local, GUIDEnR PHOTOVOLTAIQUE L'information photovoltaïque. (2010). <http://www.photovoltaique.guidenr.fr/cours-photovoltaique-autonome-1/evaluation-gisement-solaire-local.php>.
- [5] C. E. Fritts, On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use, Am. J. Sci. 26 (1883) 465–472. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-26.156.465>.
- [6] Russell S Ohl, Light-sensitive electric device, Patent 2402662, 1946.
- [7] Photovoltaic Report 2019, (2019). <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
- [8] E. Berman, The down-to-earth story of photovoltaics, SCIENCE. 287 (2000) 233.
- [9] Snapshot 2018 of Global Photovoltaic Market, (2018).
- [10] IRENA, Renewable Capacity Statistics 2019, 2019.
- [11] W. Shockley, W. Read, Statistics of the recombination of holes and electrons, Physical Review. 87 (1952) 835–842. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.835>.
- [12] R. Hall, Electron-Hole recombination in Germanium, Physical Review. 87 (1952) 387. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.387>.
- [13] NREL, Research Cell Efficiency Record, (2019). <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20191106.pdf>.
- [14] W. Shockley, H. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of P-N junction solar cells, Journal of Applied Physics. 32 (1961) 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [15] D. Carlson, C. Wronski, Amorphous silicon solar-cell, Applied Physics Letters. 28 (1976) 671–673. <https://doi.org/10.1063/1.88617>.
- [16] M. Zeman, J.A. Willems, S. Solntsev, J.W. Metselaar, Extraction of amorphous silicon solar cell parameters by inverse modelling, Solar Energy Materials and Solar Cells. 34 (1994) 557–563. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90085-X).
- [17] J. Deng, J.M. Pearce, R.J. Koval, V. Vlahos, R.W. Collins, C.R. Wronski, Absence of carrier recombination associated with the defect pool model in intrinsic amorphous silicon layers: Evidence from current–voltage characteristics on $p-i-n$ and $n-i-p$ solar cells, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3023–3025. <https://doi.org/10.1063/1.1571985>.
- [18] R.J. Koval, A.S. Ferlauto, J.M. Pearce, R.W. Collins, C.R. Wronski, Mobility gap profiles in Si:H intrinsic layers prepared by H₂-dilution of SiH₄: effects on the performance of $p-i-n$ solar cells, Journal of Non-Crystalline Solids. 299–302 (2002) 1136–1141. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)01081-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)01081-X).

- [19] A. Kolodziej, Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys, *OPTO-ELECTRONICS REVIEW*. 12 (2004) 21–32.
- [20] A. Gregg, R. Blieden, A. Chang, H. Ng, Performance analysis of large scale, amorphous silicon, photovoltaic power systems, in: *Conference Record of the Thirty-First IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2005*, IEEE, 345 E 47TH ST, NEW YORK, NY 10017 USA, 2005: pp. 1615–1618. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2005.1488454>.
- [21] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- [22] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, *Nat Commun.* 8 (2017) 15684. <https://doi.org/10.1038/ncomms15684>.
- [23] A. Devos, Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar-cells, *Journal of Physics D-Applied Physics*. 13 (1980) 839–846.
- [24] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 56), *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS*. 28 (2020) 629–638. <https://doi.org/10.1002/pip.3303>.
- [25] J. Geisz, 50% or Bust: Status of Six-Junction Concentrator Solar Cells, in: *Morocco*, 2019.
- [26] S. H. Demtsu, J. R. Sites, 2005-S.H Demtsu-Quantification of losses in thin-film CdS CdTe solar cells.pdf, in: 2005: pp. 347–350. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2005.1488140>.
- [27] K.W.A. Chee, Z. Tang, H. Lü, F. Huang, Anti-reflective structures for photovoltaics: Numerical and experimental design, *Energy Reports*. 4 (2018) 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2018.02.002>.
- [28] S.A. Chevtchenko, M.A. Reshchikov, Q. Fan, X. Ni, Y.T. Moon, A.A. Baski, H. Morkoc, Study of SiNx and SiO₂ passivation of GaN surfaces, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. 101 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2740324>.
- [29] M. Kerr, A. Cuevas, Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 35–38. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/1/306>.
- [30] A.G. Aberle, T. Lauinger, J. Schmidt, R. Hezel, Injection-level dependent surface recombination velocities at the silicon-plasma silicon nitride interface, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2828–2830. <https://doi.org/10.1063/1.113443>.
- [31] J. Benick, B. Hoex, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, O. Schultz, S.W. Glunz, High efficiency n-type Si solar cells on Al₂O₃-passivated boron emitters, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 253504. <https://doi.org/10.1063/1.2945287>.
- [32] T. Dullweber, J. Schmidt, Industrial Silicon Solar Cells Applying the Passivated Emitter and Rear Cell (PERC) Concept—A Review, *IEEE J. Photovoltaics*. 6 (2016) 1366–1381. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2571627>.
- [33] J. Mandelkorn, J.H.Jr. Lamneck, Simplified fabrication of back surface electric field silicon cells and novel characteristics of such cells, (1972).
- [34] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka, T. Takamoto, *Proceedings, 9th international conference on concentrating photovoltaics systems*, (2013).

Table des matières du chapitre 2

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ET MODELISATION	25
2.1. MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM).....	26
2.2. CARACTERISATION ELECTRIQUE	28
2.2.1. Mesure courant tension (I-V)	28
2.2.2. AFM à pointe conductrice (c-AFM)	29
2.2.2.1. Mesure de résistance locale	30
2.2.2.2. Mesure de dispositif en fonctionnement	31
2.2.2.3. Mesure courant-tension (I-V) locale.....	32
2.2.3. Sonde de Kelvin	32
2.2.3.1. Sonde de Kelvin macroscopique	33
2.2.3.2. Mesure de phototension (ou photovoltage) de surface.....	36
2.2.3.2.1. Sous illumination subgap	38
2.2.3.2.2. Mode lumière modulée	38
2.2.3.3. Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM).....	39
2.2.3.3.1. Régulation d'amplitude (AM).....	41
2.2.3.3.2. Régulation de fréquence (FM).....	41
2.2.3.4. Photovoltage de « surface » ?.....	42
2.2.3.5. Extension au cas d'un échantillon sous polarisation.....	44
2.2.4. Modélisation du KPFM	45
2.3. DESCRIPTION DES INSTRUMENTS.....	45
2.3.1. Kelvin Probe "macroscopique"	46
2.3.2. Plateforme TRIOS	47
2.3.2.1. AFM Combiscope.....	47
2.3.2.2. Système d'illumination.....	48
2.3.3. Résiscope.....	51
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2	52

Chapitre 2 : Techniques de caractérisations et modélisation

La partie précédente nous a permis d'avoir un aperçu de l'histoire, des enjeux et des besoins du domaine du photovoltaïque. En particulier, dans la partie 4 du chapitre 1 nous avons vu que les perspectives pour l'augmentation du rendement des cellules photovoltaïques sont liées à l'optimisation des couches des dispositifs ainsi que de celle de leurs multiples interfaces. Cela revient à comprendre les différents phénomènes qui s'y développent et à les quantifier avec pour objectif l'optimisation des dispositifs.

On arrive cependant à une problématique significative concernant leur étude. Que ce soient les couches ou les interfaces qui nous intéressent, les zones d'intérêt sont en général toutes d'épaisseur faible ($<1 \mu\text{m}$). Pour les couches semi-conductrices jouant le rôle d'absorbeur, leurs épaisseurs varient fortement selon les technologies, de 160 microns pour le silicium jusqu'à quelques nanomètres pour des matériaux comme le GaAs, ceci en lien avec leur coefficient d'absorption de la lumière et les stratégies de piégeage optique. Le cas des couches tampon et des interfaces est encore plus extrême. Que ce soient celles aux électrodes, entre les couches voire celles aux multiples joints de grains des matériaux polycristallins, ces interfaces ne dépassent généralement pas les quelques couches atomiques [1,2].

La faible taille des zones d'intérêt rend donc nécessaire l'utilisation de techniques de caractérisation possédant une résolution latérale suffisante afin de permettre leur étude et d'avoir accès à leurs propriétés. C'est cette problématique même qui est à l'origine de cette thèse, qui a pour sujet le développement de la caractérisation électrique AFM sur des matériaux et composants photovoltaïques.

Ce chapitre sera consacré aux différentes techniques et méthodes de caractérisations utilisées et développées au cours de la thèse pour mieux comprendre les dispositifs photovoltaïques. Elle sera articulée en quatre parties :

- La première partie sera consacrée à la technique de microscopie à force atomique (AFM), qui permet la résolution nanométrique et sert de base à d'autres techniques de caractérisations électriques.
- La deuxième partie sera consacrée aux techniques de caractérisation en courant et en tension, caractérisation électrique importante des échantillons photovoltaïques. Le fonctionnement de ces techniques avec l'ajout d'une illumination et quelques artefacts de mesure possibles seront décrits.
- La troisième partie sera consacrée à la technique de mesure de potentiel de surface dite de sonde de Kelvin (KP). Le principe de la sonde de Kelvin et son application expérimentale aux échelles macroscopiques et microscopiques seront décrits. La méthode utilisée permettant de simuler les mesures et d'en extraire des paramètres fondamentaux comme les défauts sera aussi décrite.
- La quatrième partie décrira les différents équipements expérimentaux utilisés pendant la thèse afin d'appliquer les techniques décrites dans ce chapitre.

2.1. Microscope à force atomique (AFM)

La technique de microscopie à force atomique est une technique qui fait partie de la famille des techniques de caractérisation à sonde locale. Elle a été développée en 1986 par Binnig et Gerber afin de remplacer la technique de microscopie à effet tunnel (STM) qui est limitée à des échantillons conducteurs. Le premier mode de fonctionnement inventé est celui nommé mode contact. Son principe de fonctionnement est brièvement décrit ci-dessous.

Une pointe de faible rayon de courbure et montée sur une poutre flexible, nommée cantilever, est approchée au contact d'une surface où la force de contact présente fait se courber le cantilever. Un système constitué d'un laser focalisé sur l'extrémité du cantilever et d'une photodiode à 4 quadrants mesure la position de la réflexion du laser. De cette position est déduite la courbure du cantilever et donc la hauteur de la surface en contact.

En scannant la pointe sur la surface, la variation de topographie de l'échantillon pourra être mesurée via celle de la courbure (ou déflexion) du cantilever grâce à la réflexion du laser. En ajoutant un système piézoélectrique pour contrôler la hauteur de la pointe, ou de l'échantillon, ainsi qu'un asservissement sur le signal du détecteur quatre quadrants Figure 8, il est possible de suivre la variation de hauteur de l'échantillon en maintenant la force pointe/surface constante.

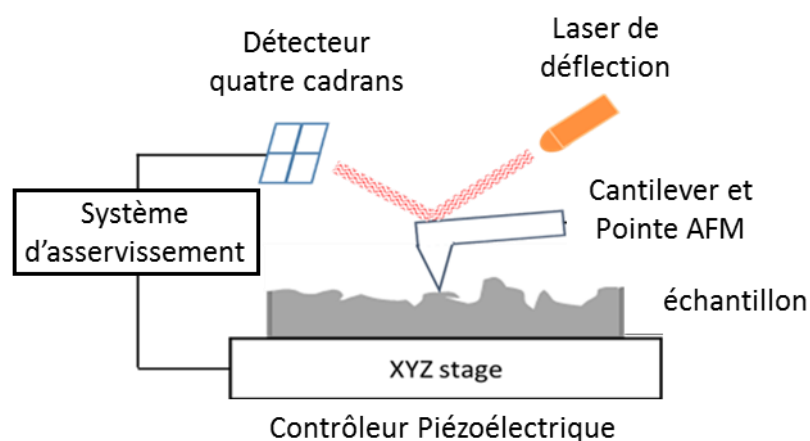


Figure 8 : Schéma d'un système AFM avec asservissement en hauteur

Ce premier mode contact a été suivi par des modes dits « dynamiques » avec le premier inventé par Martin et al. en 1987 [3]. Ce mode dit de contact intermittent (ou mode tapping, ou modulation d'amplitude) fut suivi par un second inventé par Albrecht en 1991 [4] appelé mode non contact (ou modulation de fréquence). Ces modes fonctionnent de la manière décrite ci-après.

Un système piézo est utilisé pour faire vibrer le levier à une fréquence proche d'une de ses résonances. Proche de la surface, l'interaction qui apparaît fait varier les paramètres d'amplitude ou de phase de la vibration. En asservissant ces paramètres grâce à l'extension du piézoélectrique, alors, comme pour le cas de l'asservissement de la déflexion en mode contact, on obtient l'accès à la mesure de topographie de la surface de l'échantillon.

Ces modes sans contact ont permis d'obtenir une résolution atomique en 1995 dans

les travaux de Giessibl [5].

Les pointes utilisées pour la mesure AFM sont les sondes permettant d'interagir à l'échelle nanométrique avec la surface. Elles sont constituées de trois parties allant d'une taille millimétrique, échelle macroscopique, à une taille nanométrique, nano échelle :

-la première partie, qui est la plus grande, est le 'chip'. Il est de taille millimétrique et permet la manipulation de la pointe pour son installation dans l'AFM. C'est à travers cette partie que la pointe est reliée mécaniquement et électriquement au système AFM. Il est montré dans la Figure 9 par la zone numérotée 1.

-la partie suivante est le cantilever qui est la poutre attachée au chip. Ses dimensions sont de l'ordre micrométrique et sa fonction est d'amplifier le mouvement causé par les forces s'appliquant à la pointe. Ses caractéristiques structurales (taille, largeur, épaisseur, ...) contrôlent ses propriétés de raideur ainsi que ses fréquences de résonance. Il est indiqué dans la Figure 9 par le numéro 2.

-la dernière partie est la pointe qui est accrochée au bout du cantilever. Il s'agit de la partie atteignant une taille nanométrique et permettant donc la résolution atomique de la technique AFM. Dans la Figure 9.a), cette partie n'est pas visible mais se trouve en position 3 sous le cantilever. Dans la Figure 9.b), plusieurs images montrent différentes formes de pointe existantes. Ces pointes sont celles utilisées au cours de la thèse pour les mesures par technique AFM ainsi que les autres sous-techniques utilisant le système AFM qui seront présentées au cours de ce chapitre.

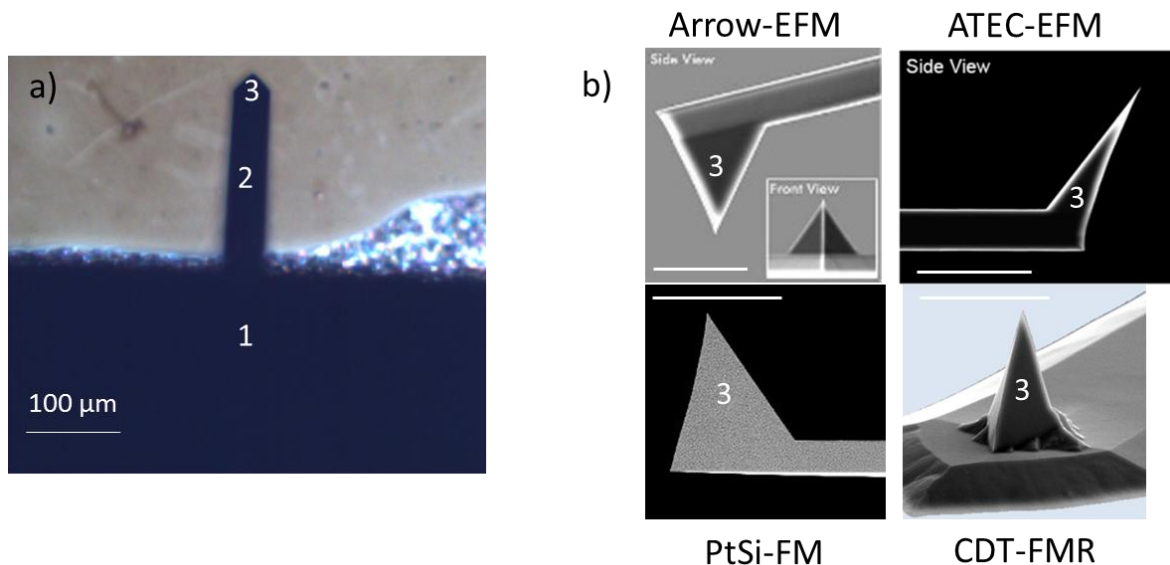


Figure 9 : a) Image optique par vue de dessus d'une pointe AFM. Le chip correspond à la zone noire 1, le cantilever correspond à la zone noire 2, la pointe se trouve sous le cantilever au niveau de la zone noire 3 ; b) photos MEB de plusieurs pointes AFM utilisées au cours de la thèse, les barres blanche de chaque image correspondent à 15 µm.

Les résolutions latérales et de hauteur de l'AFM permettent d'effectuer des mesures à l'échelle qui nous intéresse pour caractériser les dispositifs photovoltaïques. La seule mesure de topographie est cependant insuffisante pour comprendre les propriétés photoélectriques des dispositifs. Notre attention s'est donc portée sur les extensions électriques développées pour l'AFM au cours de ces 30 dernières années, à savoir l'AFM à pointe conductrice (c-AFM) et la microscopie locale à sonde de Kelvin (KPFM).

2.2. Caractérisation électrique

La compréhension des dispositifs photovoltaïques nécessite de pouvoir connaître leur caractéristique électrique. Pour cela, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées afin de déterminer ces propriétés autant à l'échelle macroscopique que microscopique.

2.2.1. Mesure courant tension (I-V)

La mesure courant-tension est une mesure permettant de déterminer la relation entre le courant traversant un dipôle électrique, ou un circuit électrique, et la tension aux bornes de ce dipôle. La forme de la courbe I-V ainsi obtenue renseigne sur la nature du dipôle mesuré. La Figure 10 présente des exemples de forme de caractéristique I-V pour plusieurs types de dipôle.

Il est possible d'effectuer cette mesure pour plusieurs conditions expérimentales (température, illumination,...) permettant ainsi de caractériser l'influence de ces paramètres sur les propriétés électriques de ces dipôles. La Figure 10.c) montre un exemple de mesure I-V sous illumination sur une photodiode.

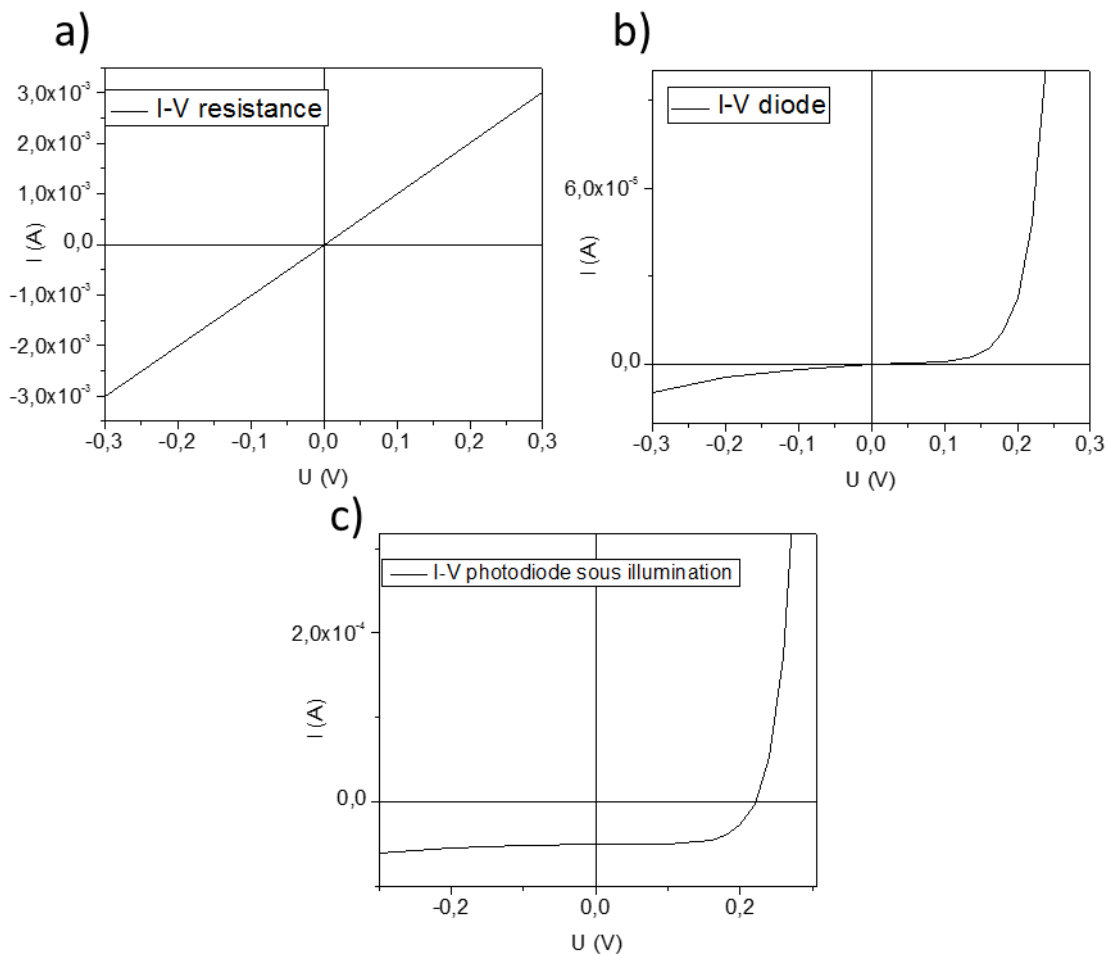


Figure 10 : Courbes I-V pour différents dipôles électriques, a) résistance, b) diode à l'obscurité, c) Photodiode sous illumination.

Pour réaliser la mesure I-V, on relie le dipôle à mesurer à un circuit comportant un générateur variable en tension (ou courant), un voltmètre et un ampèremètre. Ce dipôle est un échantillon sur lequel deux contacts électriques ont été créés, soit par des pointes conductrices, soit par un dépôt métallique.

Sur les dispositifs photovoltaïques, les mesures I-V sous illumination sont couramment faites sous une illumination calibrée AM 1.5G. Cette illumination AM1.5G est un standard mondial de référence pour la puissance lumineuse (1 kW/m^2) et aussi pour la densité spectrale (répartition en fonction de la longueur d'onde), permettant de reproduire l'illumination par le soleil au niveau de la surface de la terre. Les mesures électriques effectuées sur les dispositifs photovoltaïques lorsqu'ils sont sous cette illumination AM1.5G sont considérées comme étant équivalentes à celles faites sur le dispositif en fonctionnement sous illumination solaire.

Ces mesures permettent d'obtenir les valeurs des caractéristiques des dispositifs sous photogénération, qui sont des informations cruciales pour s'assurer de leur bon fonctionnement ou observer les problèmes des dispositifs dans leur ensemble.

Les valeurs obtenues par les mesures I-V macroscopiques sont des valeurs globales du dispositif qui ne renseignent pas sur les inhomogénéités présentes. La mesure de ces inhomogénéités nécessite l'utilisation de techniques de caractérisation possédant une bonne résolution spatiale et la possibilité d'effectuer un balayage, d'où l'idée de combiner des mesures I-V à un système AFM.

2.2.2. AFM à pointe conductrice (c-AFM)

La technique AFM à pointe conductrice a été développée entre la fin des années 1980 et le début des années 1990 afin de permettre la mesure des propriétés électriques à l'échelle nanométrique sur des surfaces de métaux tels que l'or [6,7].

Au cours des années 1990, plusieurs montages permettant la réalisation de cartographies de résistivité locale ont été développés. Nommées en générale AFM à pointe conductrice (c-AFM), ces techniques permettaient la mesure en simultané de la résistance du contact et de la topographie avec une résolution de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Deux de ces montages, le « Résiscope » développé par le laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP, aujourd'hui GeePs) [8] et le montage de « Scanning Spreading Resistance Microscopy » (SSRM) développé par le Interuniversitair Micro Elektronica Centrum (IMEC) [9], ont la particularité d'utiliser un amplificateur logarithmique permettant de réaliser des mesures sur plusieurs ordres de grandeur de résistance.

La différence entre ces différentes techniques se trouve au niveau de leur électronique de mesure mais aussi dans la préparation des échantillons sur lesquels elles sont appliquées. Le principe expérimental de la mesure reste cependant le même et est décrit brièvement ci-après.

L'AFM est passé en mode contact pour effectuer la mesure de la topographie. Une pointe conductrice, soit constituée d'un matériau conducteur (métal) soit possédant un revêtement conducteur, est utilisée afin de servir d'électrode de contact nanométrique. L'échantillon est lui-aussi relié à un contact électrique. Lors de la mesure de topographie, la pointe en contact avec la surface forme un circuit électrique composé de la pointe, de l'échantillon et de

l'électronique de mesure. Une polarisation continue (DC), V , est appliquée entre la pointe et l'échantillon et le courant généré dans le circuit, I , est mesuré. Le rapport I/V permet d'obtenir la résistance locale. Au cours de la mesure de topographie, une cartographie de résistance est ainsi réalisée en parallèle.

2.2.2.1. Mesure de résistance locale

La résistance mesurée par la technique de c-AFM est la somme des résistances série qui composent le circuit électrique formé par le contact de la pointe sur l'échantillon. Ces résistances comprennent, comme montré dans la Figure 11, la résistance de l'échantillon (R_{ECH}), celle de la pointe (R_p), la résistance du contact arrière de l'échantillon (R_{BC}) et la résistance de contact pointe/échantillon (R_C) [10]. Les résistances des fils ainsi que celle du module de mesure électrique ne sont pas montrées car elles sont considérées comme négligeables.

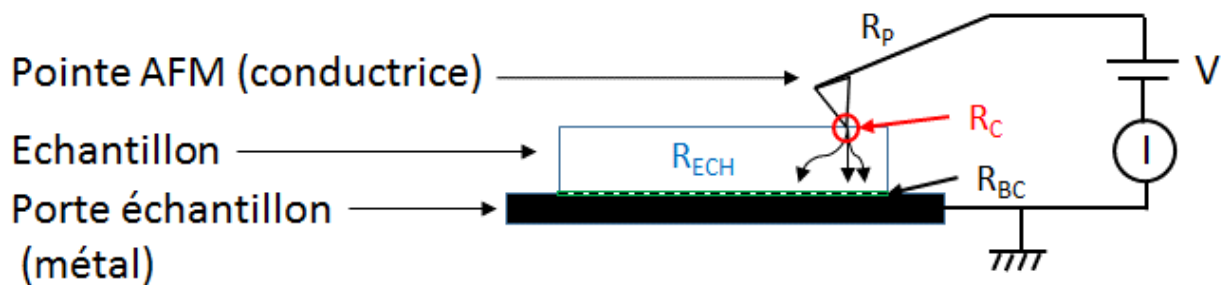


Figure 11 : Schéma de mesure c-AFM, indiquant les résistances qui influent sur la mesure.

Parmi ces résistances, la résistance de contact pointe/échantillon (R_C) est bien plus importante que les résistances de pointe (R_p) et de contact arrière (R_{BC}) en raison de la surface d'ordre nanométrique du contact. La résistance mesurée peut être résumée comme la somme de la résistance de l'échantillon (R_{ECH}) et de la résistance de contact pointe/échantillon (R_C). 2 cas sont alors possibles :

Cas 1 : $R_C \gg R_{ECH}$

Dans ce cas-ci, la résistance mesurée est celle du contact pointe/échantillon, celle de l'échantillon étant négligeable. Ce cas peut être observé lorsque l'échantillon possède une bonne conductivité, ce qui mènera à une valeur de résistance mesurée dépendant uniquement de la résistance de contact. Cette résistance de contact est une des limites de mesure de la technique et peut atteindre en fourchette de valeurs basse de 300Ω à $10 \text{ k}\Omega$ selon la pointe utilisée [11]. Cette résistance est fortement liée à la condition de mesure de force appliquée au contact. Lorsqu'une force trop faible est appliquée au contact pointe/échantillon sa surface s'en trouve réduite. La valeur de R_C mesurée sous cette condition est très importante et de plus varie avec le changement de la surface du contact. Lorsqu'une force de contact plus importante est appliquée, la surface de contact s'en trouve augmentée et la résistance de contact diminue fortement. Cette résistance plus faible est

appelée 'Spreading Resistance'. Dans le cas où le contact est ohmique, cette résistance peut se faire appeler résistance de Wexler [12]. Afin de pouvoir appliquer la formule de la résistance de Wexler, plusieurs conditions doivent être vérifiées :

- le contact pointe/échantillon est de nature ohmique
- le contact pointe/échantillon est élastique.
- la déformation des solides au niveau du contact suit la théorie de Hertz [13].
- la zone de l'échantillon entourant la déformation du contact est considérée comme infinie
- le dopage de l'échantillon est uniforme

Ces conditions vérifiées, on peut alors exprimer la résistance de Wexler par la formule suivante :

$$R_{Wexler} = \frac{\rho}{2a} \Gamma(K_n) + \frac{4\rho}{3\pi a} K_n , \quad (2.1)$$

avec ρ : la résistivité locale ; a : le rayon de contact ; K_n : le nombre de Knudsen défini par $K_n = \frac{\lambda}{a}$; λ : libre parcours moyen des électrons dans le matériau et $\Gamma(K_n)$: soit 1 quand $K_n \rightarrow 0$ soit $\frac{9\pi^2}{128}$ quand $K_n \rightarrow \infty$

Se distinguent alors deux conditions :

Condition 1 : $a \ll \lambda$ ($K_n \rightarrow \infty$) [14]

$$R_{Wexler} \rightarrow R_{Sharvin} = \frac{4\rho\lambda}{3\pi a^2} . \quad (2.2)$$

Condition 2 : $a \gg \lambda$ ($K_n \rightarrow 0$) [15]

$$R_{Wexler} \rightarrow R_{Maxwell} = \frac{\rho}{2a} . \quad (2.3)$$

Cas 2 : $R_C \ll R_{ECH}$

Dans ce cas-ci, la résistance mesurée n'est pas la résistance de contact, mais la résistance entre la zone touchée par la pointe et le contact arrière de l'échantillon. Celle-ci dépend du chemin du courant dans l'échantillon et donc de sa structure ainsi que de la résistivité de ses différentes couches.

La position du contact électrique est un point majeur de la mesure car il déterminera le chemin emprunté par le courant et la résistance mesurée. L'utilisation de différentes zones de contact arrière est aussi un moyen de déconvoluer les résistances des couches dans les échantillons multicouches.

La technique de c-AFM peut être utilisée dans les conditions du cas 2 en appliquant une force suffisante (supérieure à quelques μN), on parle alors de mesure de type Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM).

2.2.2.2. Mesure de dispositif en fonctionnement

La technique c-AFM peut être appliquée à des dispositifs électriques en fonctionnement afin de mesurer leurs propriétés. Dans le cas d'un fonctionnement par

polarisation, la mesure est réalisée en considérant le contact arrière de l'échantillon et le contact pointe/échantillon comme les bornes de polarisation du dispositif. La tension de fonctionnement sera celle de la polarisation pour la mesure c-AFM. Ce type de mesures est sensible au chemin emprunté par le courant dans l'échantillon.

Dans le cas d'un fonctionnement sous illumination, pour les dispositifs photosensibles, la mesure se fait en utilisant la même considération que précédemment pour les contacts. L'illumination utilisée active le dispositif et permet de mesurer ses propriétés. La mesure peut être effectuée sans polarisation extérieure dans le cas où le dispositif a les propriétés d'un générateur électrique. Une polarisation peut toutefois être utilisée ce qui aura pour effet de mettre le dispositif dans un état de fonctionnement déterminé (fonctionnement en direct, en inverse,...).

Ces mesures permettent d'observer et de comparer les propriétés de conduction locale des échantillons pour différentes conditions de fonctionnement. Selon les conditions de fonctionnement présentes, les propriétés qui peuvent être extraites des mesures seront aussi différentes. Par exemple, sur une cellule solaire, une mesure à l'obscurité sous une polarisation inverse permet de mesurer le courant de fuite de la cellule alors qu'une mesure sous illumination et pour une polarisation de 0 V permet de mesurer son photocourant.

2.2.2.3. Mesure courant-tension (I-V) locale

En plus de la cartographie de résistivité, les techniques c-AFM permettent de réaliser des mesures de courant-tension, présentées dans la partie II.1, de manière locale sur une surface définie par le contact de la pointe AFM avec l'échantillon [16]. Les propriétés qu'il est possible d'extraire sont les mêmes que celles des mesures macroscopiques mais le caractère local de la mesure permet d'observer l'inhomogénéité des propriétés de conduction de l'échantillon.

Pour la réalisation de ces mesures, la pointe est maintenue immobile en contact avec la zone d'intérêt. La polarisation est alors balayée et le courant mesuré comme pour une mesure I-V standard. Des artefacts de mesure peuvent apparaître au cours de la mesure et influencer les courbes I-V obtenues. Comme exemples de ces artefacts, il est possible de citer : le déplacement de la pointe par dérive, le changement de la force appliquée au cours du temps et le changement de surface au cours de la mesure causés par l'application prolongée d'une polarisation [17,18].

2.2.3. Sonde de Kelvin

La technique de sonde de Kelvin est nommée d'après Lord Kelvin qui a démontré son principe par ses expériences sur les capacités à plaques parallèles en 1898 [19]. Ces expériences ont été utilisées par Williams Jisman dans les années 1930 afin de développer une technique qui mesure la différence de potentiel de contact (CPD) entre les différents métaux [20]. Cette technique est utilisable non seulement sur les métaux mais aussi sur les matériaux semi-conducteurs.

2.2.3.1. Sonde de Kelvin macroscopique

La technique de mesure de sonde de Kelvin ou KP (KP pour Kelvin Probe) macroscopique est la technique qui se rapproche le plus des expériences de Kelvin et Jisman en utilisant une sonde métallique qui forme une capacité parallèle avec la surface de l'échantillon, comme montré dans la Figure 12 pour le cas de mesure sur un échantillon métallique.

La Figure 12.a) décrit le schéma de bande dans le cas où la sonde et l'échantillon ne sont pas reliés électriquement. Aucun transfert de charge ne s'effectue et les niveaux de vide sont alignés. En reliant électriquement la sonde et l'échantillon, leurs niveaux de Fermi vont s'aligner à travers un déplacement d'électrons du conducteur avec le niveau de Fermi le plus élevé, correspondant au travail de sortie le plus faible ($W_{\text{métal } 2}$), la sonde dans notre cas, vers celui où le niveau de Fermi est le plus bas, correspondant au travail de sortie de l'échantillon qui est plus grand ($W_{\text{métal } 1}$). Cela se traduit à leurs surfaces par l'accumulation de charges, de type opposé sur chaque surface, comme montré dans la Figure 12.b), et par l'apparition d'un champ électrique dans l'espace entre la sonde et l'échantillon. Finalement, en appliquant une polarisation entre la sonde et l'échantillon, il est possible d'annuler ce champ électrique et de décharger les deux surfaces, ce qui permet de retrouver les niveaux de Fermi à leur position avant mise en contact comme montré dans la Figure 12.c).

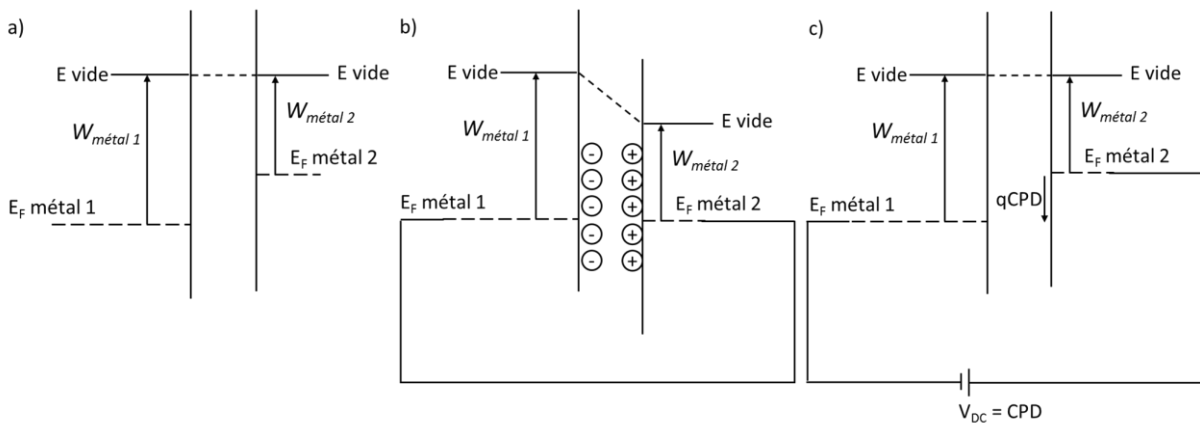


Figure 12 : Schémas de bande lors de la mesure de sonde de Kelvin. a) sonde et échantillon non reliés électriquement. b) sonde et échantillon reliés électriquement avec transfert de charge. c) sonde et échantillon soumis à une polarisation directe V_{DC} égale à la différence de potentiel de contact CPD, permettant de supprimer les charges de surface.

Si V_{surf} et V_{sonde} sont les valeurs de potentiel électrostatique à la surface de l'échantillon et à la sonde, la charge portée par la surface de la sonde s'écrit:

$$Q_{\text{sonde}} = -Q_{\text{surf}} = C (V_{\text{sonde}} - V_{\text{surf}}) = \frac{\varepsilon A}{d} (V_{\text{sonde}} - V_{\text{surf}}), \quad (2.4)$$

avec C : la capacité du système sonde-échantillon, d , ε , et A : respectivement la distance, la permittivité du milieu et la surface effective d'interaction entre la sonde et l'échantillon.

La potentiel de contact, notée CPD (pour Contact Potential Difference) est définie comme la différence de potentiel électrostatique entre la surface de l'échantillon et la pointe à

l'équilibre :

$$CPD = (V_{surf} - V_{sonde})_{\text{équilibre}} = \frac{W_{sonde} - W_{surf}}{q} , \quad (2.5)$$

q étant la valeur absolue de la charge de l'électron, W_{sonde} le travail de sortie à la surface de la sonde et W_{surf} le travail de sortie à la surface de l'échantillon.

Dès lors que les travaux de sortie de la sonde et de l'échantillon sont différents, il se crée une différence de potentiel électrostatique non nulle entre les deux surfaces en regard.

Si à présent on applique une tension de polarisation continue V_{DC} i.e. une différence de potentiel électrochimique entre la pointe et l'échantillon, $V_{DC} = \varphi_{sonde} - \varphi_{ech}$, la différence de potentiel électrostatique entre les deux surfaces va être modifiée conformément à :

$$(V_{sonde} - V_{surf}) = (V_{sonde} - V_{surf})_{\text{équilibre}} + (\varphi_{sonde} - \varphi_{ech}) . \quad (2.6)$$

Il est alors possible d'annuler la différence de potentiel entre les deux surfaces lorsque

$$V_{DC} = (\varphi_{sonde} - \varphi_{ech}) = CPD . \quad (2.7)$$

Il est donc possible de déterminer CPD si on est capable de trouver la valeur V_{DC} qui annule la différence de potentiel électrostatique entre la sonde et la surface de l'échantillon.

En pratique, la méthode de mesure standard à l'échelle macro métrique est celle utilisant une sonde vibrante. Pendant la mesure, la sonde est soumise à une oscillation selon le plan perpendiculaire à la surface tel que montré dans la Figure 13.

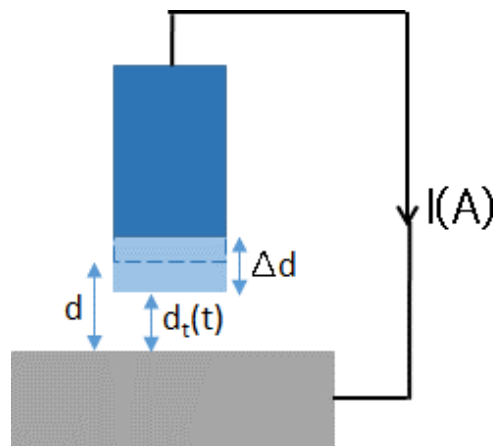


Figure 13 : Schéma du mode pointe oscillante

Cette oscillation va modifier périodiquement la distance pointe/échantillon, d , par une distance de $\pm \Delta d$ de telle sorte que :

$$d_t(t) = d + \Delta d \cos(\omega t) \quad , \quad (2.8)$$

avec d_t : la distance entre la surface de l'échantillon et la sonde pendant l'oscillation ; d : la distance moyenne entre la sonde et la surface de l'échantillon ; Δd : l'amplitude d'oscillation de la sonde et ω : la pulsation d'oscillation de la sonde

Cette oscillation va modifier les caractéristiques de la capacité entre la sonde et l'échantillon ce qui aura pour résultats une variation de la charge des deux surfaces en regard et donc l'apparition d'un courant, si les deux surfaces ne sont pas au même potentiel électrostatique. Ce courant $I(t)$ est périodique et possède la même forme d'onde et la même fréquence que l'oscillation de la sonde comme montré dans la formule suivante :

$$I(t) = \frac{\partial Q_{sonde}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon A}{d_t} (V_{sonde} - V_{surf}) \right) = - \frac{\varepsilon A (V_{sonde} - V_{surf})}{d_t^2} \frac{\partial d_t}{\partial t} \quad (2.9)$$

$$\text{soit : } I(t) = \frac{\varepsilon A (V_{DC} - CPD)}{d_t^2} \omega \Delta d \sin(\omega t) \quad . \quad (2.10)$$

Lorsque la polarisation compense la différence de potentiel de contact, i.e. $V_{DC} - CPD = 0$, comme montré sur la Figure 12.c, alors la charge qui se trouve à la surface de la pointe ou de l'échantillon devient nulle et le courant périodique disparaît. La valeur de différence de potentiel de contact recherchée peut être obtenue en ajustant la polarisation directe, V_{DC} de manière à ce que le courant périodique s'annule.

Les équations décrites précédemment sont valables pour le cas de deux surfaces métalliques, comme montré dans la Figure 12, mais elles le restent aussi dans le cas de la mesure d'une sonde métallique sur la surface d'un échantillon semi-conducteur. Ce cas est décrit dans la Figure 14 qui montre les schémas de bande pour les trois conditions décrites précédemment dans le cas de deux surfaces métalliques. Les différences comparées au cas métal/métal sont causées par la structure de bandes plus complexe des matériaux semi-conducteurs.

La Figure 14.a) montre la condition où la sonde métallique et l'échantillon semi-conducteur ne sont pas reliés électriquement. Il est à noter que le travail de sortie à la surface du semi-conducteur n'est pas forcément le même que celui de volume. Cet écart est causé par la courbure de bande qui apparaît souvent à la surface des semi-conducteurs en raison de la présence d'états de surface.

La Figure 14.b) montre la condition où la sonde et l'échantillon sont reliés électriquement, permettant un transfert de charge et l'alignement des niveaux de Fermi. Les charges s'accumulent sur les deux surfaces avec des signes opposés, cependant leur présence sur le semi-conducteur affecte la distribution des charges et donc la courbure des bandes en surface.

La Figure 14.c) montre la condition où une polarisation est appliquée entre la sonde et l'échantillon afin de décharger les surfaces et supprimer le champ électrique entre les deux

surfaces. Les charges disparues, la courbure de bande et le travail de sortie en surface de l'échantillon reviennent à leur condition d'avant interaction avec la sonde.

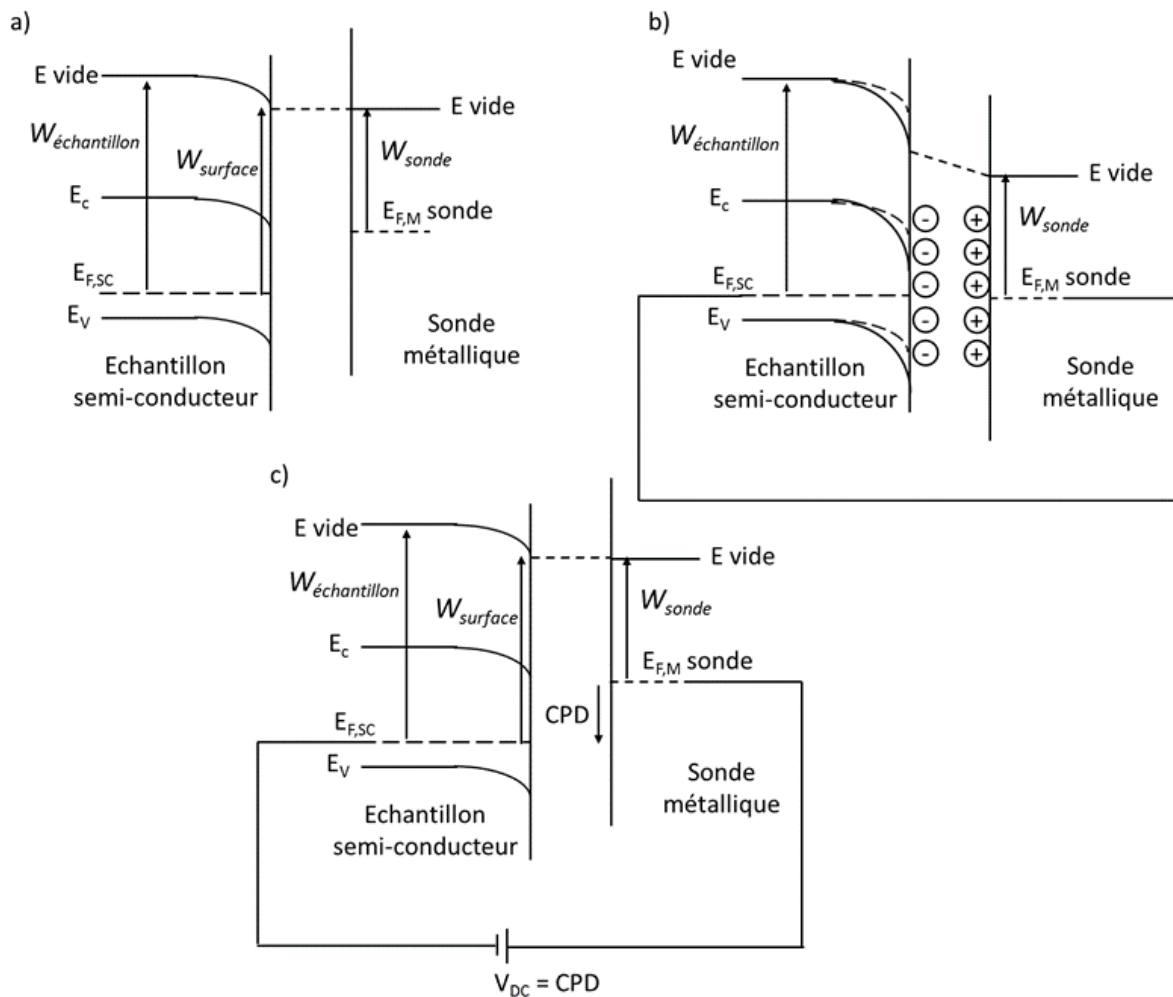


Figure 14 : Schéma de bandes du cas de mesure KP sur semi-conducteur. a) sonde et échantillon non reliés électriquement. b) sonde et échantillon reliés électriquement avec transfert de charge. c) sonde et échantillon soumis à une polarisation directe V_{DC} égale à la différence de potentiel de contact CPD.

Les schémas de bandes présentés dans la Figure 14 n'ont pas pris en compte les modifications de potentiel de surface dues à la présence éventuelle de dipôles. Ces cas sont présentés dans l'article de Polak. [21]

2.2.3.2. Mesure de phototension (ou photovoltage) de surface

La phototension de surface, que nous appellerons également "photovoltage" de surface (SPV), en référence à la dénomination anglosaxonne Surface PhotoVoltage (SPV) est liée à la variation de potentiel de surface mesuré lorsqu'un matériau semi-conducteur, ou un dispositif en semi-conducteur, est illuminé. Les paires électron-trou générées dans le matériau se séparent sous l'effet des courbures de bande, et donc du champ électrique présent. Cette séparation a pour effet de modifier la distribution des charges dans le

matériau et donc les courbures de bandes présentes (Figure 15).

Expérimentalement, on mesure la phototension de surface en effectuant la différence entre la valeur V_{DC} mesurée sous illumination et celle mesurée à l'obscurité. On a donc comme formule :

$$SPV = V_{DC}^{illu} - V_{DC}^{obsc} , \quad (2.11)$$

avec V_{DC}^{illu} : la valeur de V_{DC} mesurée sous illumination et V_{DC}^{obsc} : la valeur de V_{DC} mesurée à l'obscurité.

Dans le cas considéré d'un matériau semi-conducteur homogène, la formule (2.7) est valide et le SPV ne dépend que des variations de potentiel surface permettant de l'écrire avec les valeurs de CPD :

$$SPV = CPD_{illu} - CPD_{obsc} = \Delta CPD , \quad (2.12)$$

avec CPD_{illu} : la valeur de CPD sous illumination et CPD_{obsc} : la valeur de CPD à l'obscurité et ΔCPD : la variation du potentiel de surface avec l'illumination.

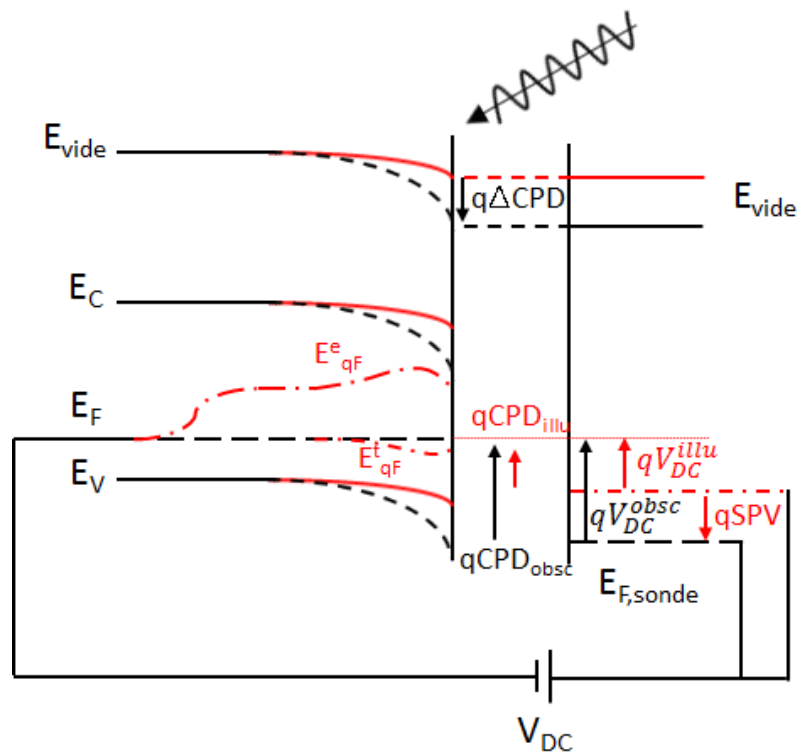


Figure 15 : Schéma illustrant le photovoltage de surface et la variation de potentiel de surface sur un semi-conducteur, les traits noirs correspondent aux niveaux d'énergie et valeurs de CPD et V_{DC} à l'état d'obscurité, les traits rouges correspondent aux niveaux d'énergie et valeur de CPD et V_{DC} à l'état sous illumination.

2.2.3.2.1. Sous illumination subgap

Le photovoltage montré précédemment est celui qui apparaît lorsque le matériau semi-conducteur est illuminé et photo-génère des paires électron-trou (e-h). Cela correspond au cas d'une illumination où les photons possèdent une énergie supérieure au gap du matériau, (que nous avons nommée ici illumination super-gap).

Une valeur non-nulle de SPV peut cependant apparaître même dans le cas où le matériau est soumis à des photons d'énergie inférieure au gap, que nous appellerons illumination sub-gap. Dans ce cas, le SPV observé est toujours causé par la génération de porteurs dans les bandes de conduction et/ou de valence, mais celle-ci n'est pas due à une transition directe entre la bande de valence et la bande de conduction, mais par des transitions qui ont lieu à partir ou vers des états présents dans le gap. Ces états sont causés par des défauts dans la structure cristallographique et peuvent être de nature très diverse (atome interstitiel, atome manquant, substitution (dopage), restructuration de surface,...). Ces défauts peuvent se trouver dans tout l'échantillon mais sont en général plus nombreux aux interfaces et surfaces de l'échantillon.

La densité de ces défauts est grandement inférieure à la densité d'atomes dans le matériau avec pour conséquence une probabilité de génération de porteurs libres plus faible que pour une illumination supergap. Le SPV subgap sera donc plus faible que le SPV supergap, mais il permet d'obtenir des informations sur les niveaux d'énergie des défauts à travers des mesures de SPV spectroscopique en faisant varier l'énergie des photons incidents [22]. Tout comme il est possible de déterminer la valeur du gap par des mesures d'absorption/transmission spectroscopique, il est possible de déterminer la position en énergie des défauts dans le gap en observant l'énergie des photons à laquelle une absorption, et donc un photovoltage, apparaît.

2.2.3.2.2. Mode lumière modulée

Le mode avec lumière modulée est un autre mode de mesure dans lequel l'oscillation de la pointe est remplacée par une illumination périodique (en créneau). Pour ce mode, le signal périodique mesuré est le photovoltage qui apparaît sous illumination. Le fonctionnement de ce mode diffère du précédent car il ne mesure pas la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon à travers l'annulation du signal de courant par une tension mais la variation même du potentiel de surface de l'échantillon sous illumination.

Ce mode présente des avantages, comparé au mode oscillant, notamment par sa modulation de lumière qui permet au signal mesuré de dépendre des durées de vie des photo-charges et des pièges. En faisant varier la fréquence de modulation, il est possible d'analyser les états présents et de les différencier en fonction de leur durée de vie. Cette analyse se fait à travers l'amplitude de potentiel entre les demi-périodes sous illumination et à l'obscurité, qui est l'équivalent d'un SPV. Si avec l'augmentation de la fréquence ce SPV chute alors cela veut dire que les demi-périodes de modulation sont devenues trop courtes pour permettre à un niveau d'état d'entièrement piéger ou libérer des charges. Les durées de vie de ces états peuvent être obtenues à partir de ces demi-périodes. Ce mode a été utilisé par plusieurs groupes dans le monde [23–25] afin de mesurer les propriétés optique

et photoélectrique des échantillons.

2.2.3.3. Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

Le KPFM est une technique de mesure qui consiste en l'implémentation de la technique de sonde de Kelvin sur une plateforme AFM. La première publication sur l'utilisation de cette technique a été faite en 1991 par Nonnenmacher [26]. Ce couplage permet d'obtenir une mesure de la différence de potentiel de surface entre la sonde et l'échantillon à l'échelle nanométrique. Cela rend possible l'analyse du potentiel de surface sur des nanostructures avec une résolution latérale inférieure à 50 nm et une résolution en potentiel inférieure à 10 mV.

La mesure KPFM peut se faire en parallèle de la mesure de topographie (méthode à un passage) ou alors successivement à celle-ci (méthode à deux passages). Elle diffère de la technique c-AFM car elle nécessite l'utilisation d'un asservissement pour effectuer la mesure de CPD en plus de celui utilisé pour suivre la topographie, tel que montré dans la Figure 16.

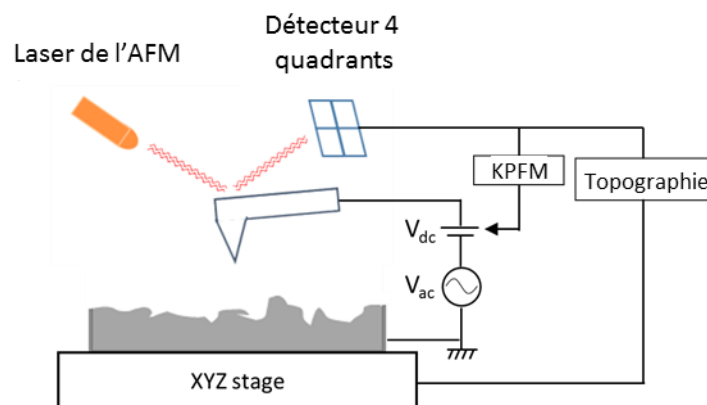


Figure 16 : Schéma de montage KPFM. La pointe est reliée électriquement à l'échantillon. Le système de mesure de la déflexion du cantilever est utilisé pour l'asservissement de la topographie et du KPFM.

Tout comme pour la technique de sonde de Kelvin, la sonde, ici une pointe AFM conductrice, et la surface de l'échantillon, forment une capacité. Cependant, bien que la valeur mesurée par cette technique soit la même que par la technique macroscopique, la méthode employée pour réaliser la mesure diffère. Cette méthode est décrite ci-après.

Durant la mesure KPFM, on applique entre la pointe et l'échantillon deux polarisations, l'une continue et l'autre sinusoïdale telles que :

$$\varphi_{sonde} - \varphi_{ech} = V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega t) , \quad (2.13)$$

avec V_{DC} : la polarisation statique, V_{AC} : l'amplitude de la polarisation sinusoïdale, ω : la pulsation de la polarisation sinusoïdale et t : le temps.

La différence de potentiel électrostatique entre la pointe sonde et la surface de l'échantillon est donnée par :

$$\Delta V = V_{sonde} - V_{surf} = -CPD + V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega t) . \quad (2.14)$$

L'énergie qui est stockée dans une capacité est :

$$E = \frac{1}{2} C (\Delta V)^2 , \quad (2.15)$$

avec E : l'énergie stockée et C : la valeur de capacité du système pointe/échantillon.

L'interaction présente dans la capacité est due à des forces électrostatiques, F_{el} . Le déplacement ∂z causé à la pointe AFM par cette force peut être défini par un travail, ∂W_{el} , qui s'écrit :

$$\partial W_{el} = F_{el} \partial z . \quad (2.16)$$

Ce travail correspond à la variation de l'énergie dans la capacité :

$$\partial W_{el} = F_{el} \partial z = \partial \left[\frac{1}{2} C (\Delta V)^2 \right] . \quad (2.17)$$

A partir de cette formule on peut écrire la force électrostatique comme :

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (\Delta V)^2 . \quad (2.18)$$

En tenant compte de la formule (2.14), il est possible d'écrire la force électrostatique sous la forme de trois composantes :

$$F_{el} = F_0 + F_{\omega} + F_{2\omega} , \quad (2.19)$$

ces trois composantes étant :

$$F_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{DC} - CPD)^2 + \frac{V_{AC}^2}{2} \right] , \quad (2.20)$$

$$F_{\omega} = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - CPD) V_{AC} \cos(\omega t) , \quad (2.21)$$

$$F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2 \times \cos(2\omega t) . \quad (2.22)$$

Parmi ces trois composantes de la force électrostatique, le second terme, F_{ω} , peut causer l'apparition d'une oscillation de la pointe à la même fréquence que celle de la polarisation sinusoïdale si la fréquence choisie correspond à une des résonances de la pointe. Cette oscillation est directement liée à la valeur de différence de potentiel de contact, CPD, qui existe entre la pointe et l'échantillon et peut être utilisée pour en réaliser la mesure. Le signal utilisé pour réaliser cette mesure dépend du mode sélectionné parmi les deux modes connus : régulation d'amplitude (AM) et régulation de fréquence (FM).

2.2.3.3.1. Régulation d'amplitude (AM)

Le mode de régulation d'amplitude est celui utilisé pour la majorité des mesures KPFM effectuées dans la thèse. Il s'agit d'un mode où le signal d'asservissement utilisé est l'amplitude de l'oscillation, A_ω , causée par la composante F_ω de la force électrostatique. Si l'amplitude A_ω est nulle alors cela veut dire que la force F_ω est elle aussi nulle, ce qui aura lieu lorsque :

$$\frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - CPD) V_{AC} \cos(\omega t) = 0, \quad (2.23)$$

soit lorsqu'on a $V_{DC} = CPD$.

En utilisant la polarisation V_{DC} comme variable d'asservissement, la valeur de CPD peut donc être trouvée lorsque l'amplitude de l'oscillation devient nulle. La résolution en potentiel de cette valeur de CPD atteint les 5 mV [27]. Cette résolution dépend de l'électronique de l'AFM et peut être estimée expérimentalement par une mesure sur une surface homogène de travail de sortie unique.

Le mode AM est directement sensible à la force électrostatique qui est une force à longue distance. En raison de cela, l'interaction entre la pointe et l'échantillon n'a pas lieu uniquement sur les derniers nanomètres de la pointe, comme c'est le cas lors de la mesure de topographie. Ici, la force électrostatique reste significative même pour des distances de l'ordre du micromètre. Des interactions capacitives avec la surface entourant la zone sous la pointe peuvent alors avoir lieu. Cela limite la résolution latérale du mode AM et peut causer des artefacts sur les valeurs mesurées sur des zones de très petite taille [28].

2.2.3.3.2. Régulation de fréquence (FM)

Le mode de régulation de fréquence est une méthode permettant de mesurer le gradient de force à travers un offset en fréquence (Δf_0) que ce gradient de force cause entre deux signaux liés. Cette méthode a été initialement appliquée à la mesure topographique de l'AFM par Albrecht et al [4] afin de permettre la mesure dans un système sous vide où la mesure par suivi de l'amplitude n'est pas optimal.

Pour son application à la mesure KPFM, l'offset en fréquence mesuré est celui entre le signal d'excitation, V_{AC} et l'oscillation de la pointe résultant de cette excitation [29]. Cet offset de fréquence est obtenu à travers un démodulateur de fréquence qui utilise pour référence la polarisation V_{AC} .

Cet offset en fréquence est proportionnel au gradient de force électrostatique, $\frac{\partial F_\omega}{\partial z}$, ce qui permet d'écrire selon la formule (2.22) :

$$\Delta f_0(\omega) \propto \frac{\partial F_\omega}{\partial z} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V_{DC} - CPD) V_{AC} \sin(\omega t). \quad (2.24)$$

Comme pour le mode AM la minimisation du signal asservi, ici Δf_0 , permet d'obtenir la polarisation directe, V_{DC} égale à la valeur de CPD recherchée.

Ce mode étant sensible au gradient de force, il est mieux résolu spatialement que le mode AM et mieux adapté à la mesure de CPD sur des zones de petites tailles. Cependant, en raison de l'utilisation du démodulateur en fréquence, le signal d'offset de fréquence obtenu est bruité, ce qui limite la résolution sur la valeur de CPD à environ 20 mV.

La mesure de photovoltage de surface par la technique KPFM se fait de la même manière que la technique KP décrite dans la partie 2.2.3.2 en comparant les valeurs de CPD obtenues à l'obscurité et sous illumination. Il est cependant à noter qu'en raison de la présence du laser de l'AFM il est nécessaire de vérifier son influence sur l'échantillon.

2.2.3.4. Photovoltage de « surface » ?

Concernant la mesure de SPV, les pointes conductrices utilisées pour le KPFM ont une surface le plus souvent composée soit d'un semi-conducteur dégénéré (fortement dopé et à comportement métallique), soit d'un revêtement métallique. Dans le cas de telles surfaces, l'illumination n'a pas d'effet significatif sur le travail de sortie de la pointe qui est considéré comme invariant. La variation de *CPD* est donc bien représentative d'une variation de potentiel à la surface de l'échantillon.

Il est cependant à mentionner le cas particulier des mesures sur dispositifs photovoltaïques capables de séparer les photo-charges générées et de générer une tension. La mesure du SPV par KPFM se faisant en circuit ouvert, ce générateur se trouve dans la condition de source de tension où il délivre sa tension de circuit ouvert, V_{OC} . L'apparition de ce générateur sur le circuit de mesure de *CPD* (et de *SPV*) affecte cette mesure en modifiant la différence de potentiel aux bornes de la capacité formée par la pointe AFM et la surface de l'échantillon.

Dans le cas d'un dispositif à jonction np, avec en surface le semi-conducteur de type p et en substrat (sur lequel est pris le contact arrière) le semi-conducteur de type n, la différence de potentiel électrostatique entre la sonde et l'échantillon devient sous lumière :

$$V_{sonde} - V_{surf} = V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega t) - CPD - V_{OC} . \quad (2.25)$$

Ce changement affecte la formule des forces électrostatiques et plus particulièrement la formule (2.22) qui devient :

$$F_{\omega} = \frac{\delta C}{\delta z} (V_{DC} - CPD - V_{OC}) V_{AC} \cos(\omega t) . \quad (2.26)$$

La mesure expérimentale s'effectue sans changement en minimisant cette force électrostatique en faisant varier la polarisation V_{DC} . Lorsque cette force devient nulle on obtient alors :

$$V_{DC} = CPD + V_{OC} . \quad (2.27)$$

La polarisation V_{DC} appliquée ne compense plus seulement la différence de potentiel

présente entre la pointe et la surface de l'échantillon mais aussi le potentiel généré par la jonction photovoltaïque de l'échantillon sous illumination.

La Figure 17 présente les schémas de bandes de la mesure KPFM pour le cas d'une mesure sur un dispositif photovoltaïque, ici sur une homojonction p-n. Dans la condition à l'obscurité (Figure 17.a), la jonction ne génère aucun V_{OC} et n'affecte donc pas la mesure KPFM. On se trouve dans le cas de la Figure 14. La polarisation appliquée dans ce cas à l'obscurité, $V_{DC,obs}$ est égale à la différence de potentiel de surface à l'obscurité, CPD_{obs} .

Sous illumination (Figure 17.b), la jonction va voir apparaître un écartement des quasi-niveaux de Fermi qui va générer une tension V_{OC} au niveau de la jonction pn. A cela s'ajoute l'aplatissement de la courbure de bande de surface sous illumination qui va changer la différence de potentiel de surface, CPD_{illu} . La polarisation appliquée dans ce cas compensera non seulement la différence de potentiel de surface mais aussi la tension générée par la jonction de telle sorte que l'on aura : $V_{DC,illu} = CPD_{illu} + V_{OC}$.

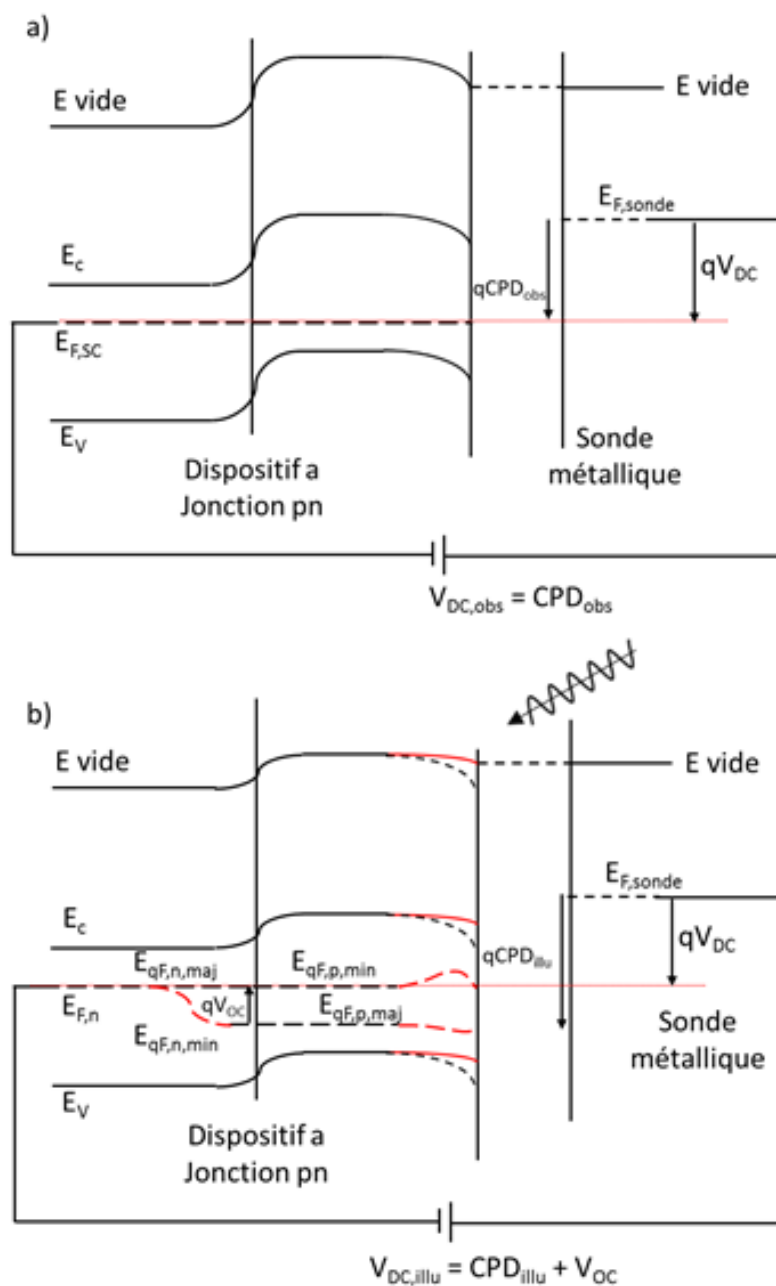


Figure 17: Schémas de bande de mesures KPFM sur un dispositif photovoltaïque de type

homojonction p-n dans les cas, a) à l'obscurité et b) sous illumination. Les deux cas se trouvent dans la condition de surfaces déchargées.

Dans l'exemple, cette polarisation est plus faible que le CPD_{illu} en raison de la différence de signe entre le V_{OC} et le CPD ($V_{OC} > 0$ et $CPD < 0$). La valeur absolue du CPD_{illu} est plus grande que celle du CPD_{obsc} à cause de la variation de la courbure de bande de surface qui apparaît sous illumination.

Expérimentalement, la valeur qui est mesurée est la polarisation appliquée pour décharger les surfaces V_{DC} . Dans le cas d'une mesure sur un échantillon ne présentant aucune jonction photovoltaïque, la formule 2.11 s'applique et $V_{DC} = CPD$. Les valeurs mesurées expérimentalement peuvent être directement utilisées pour calculer le SPV.

Dans le cas de mesure sur un dispositif photovoltaïque sous illumination, la polarisation appliquée est relié au CPD par la formule 2.28 qui contient aussi la valeur de V_{OC} . Le calcul de SPV ne peut donc plus être effectué directement à partir des valeurs mesurées.

En utilisant les formules 2.12 et 2.27 il est possible d'écrire la formule qui relie les valeurs de potentiel mesuré, V_{DC} à la valeur de SPV.

$$SPV = V_{DC,illu} - V_{DC,obs} = CPD_{illu} + V_{OC} - CPD_{obsc} = \Delta CPD + V_{OC}, \quad (2.28)$$

avec $V_{DC,illu}$: le potentiel mesuré expérimentalement sous illumination ; $V_{DC,obs}$: le potentiel mesuré expérimentalement à l'obscurité.

Lors d'une mesure KPFM de SPV sur un dispositif photovoltaïque, générant un potentiel de circuit ouvert sous illumination, le protocole ordinaire de mesure correspondant à la comparaison des valeurs de 'CPD' obtenues à l'obscurité et sous illumination donnera bien la valeur de SPV. Ceci est dû au fait que les valeurs mesurées et présentées par l'appareil sont les potentiels V_{DC} que le programme qualifie de CPD en suivant la formule (2.7), qui n'est plus valable lors d'une mesure sur dispositif.

La valeur de SPV mesurée sur l'échantillon comprend donc aussi le V_{OC} du dispositif. Dans le cas d'un dispositif possédant une surface présentant des bandes plates, alors la valeur de SPV attendue est nulle et la mesure KPFM peut directement mesurer le V_{OC} du dispositif. Cet effet a été utilisé par plusieurs groupes afin de mesurer le V_{OC} local sur des dispositifs [30] ainsi que sa variation temporelle [31].

2.2.3.5. Extension au cas d'un échantillon sous polarisation

Il est possible de réaliser des mesures KPFM dans une configuration particulière où l'échantillon peut être polarisé comme présenté dans la Figure 18. Pour pouvoir faire cette mesure, il est nécessaire que les masses du circuit de polarisation et du circuit de mesure du KPFM soient les mêmes, ceci afin d'éviter des interactions méconnues entre les polarisations des deux circuits électriques. Ce type de mesure montre le plus d'intérêt dans une configuration sur tranche. Si l'on fait un parallèle avec le cas précédent du dispositif photovoltaïque sous illumination, alors selon la position de la pointe sur la surface, et donc sur le circuit de polarisation, la valeur de CPD mesurée contiendra la valeur de différence de

potentiel entre cette position et la masse. Sur une zone uniforme, la différence de potentiel observée sera causée par la chute ohmique de potentiel, liée au courant traversant l'échantillon, alors qu'au niveau d'interfaces la différence de potentiel sera liée aux barrières de potentiel qui sont présentes [32].

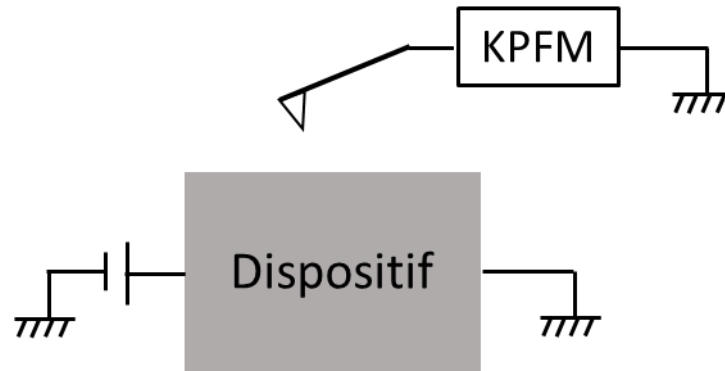


Figure 18 : Schéma de montage pour un échantillon polarisé. Les trois masses sont communes.

2.2.4. Modélisation du KPFM

La mesure KPFM est une mesure complexe dépendant d'un nombre conséquent de paramètres (matériau de la pointe, matériau de l'échantillon, dopage local de l'échantillon, défauts intrinsèque à la surface de l'échantillon, composés adsorbés à la surface de l'échantillon,...) et pouvant être affectée par plusieurs artefacts de mesure (particules, forte topographie,...). L'analyse des résultats expérimentaux et la détermination des paramètres de l'échantillon peuvent, en raison du nombre de paramètres impliqués, être une tâche très ardue. Afin de limiter les paramètres variables ou inconnus et ainsi faciliter l'analyse, il est optimal de supprimer l'effet des paramètres dont l'influence sur la mesure est inextricable. Cela est cependant très compliqué, voire impossible pour certains de ces paramètres comme les défauts intrinsèques de surface qui ne peuvent être évités [33–35]. L'impossibilité de pouvoir supprimer l'effet de ces paramètres a rendu nécessaire le besoin de pouvoir appréhender l'effet de ces paramètres au travers de simulations.

Dans ce but, une méthode de simulation a été développée par James Connolly, chercheur post-doctorant à l'IPVF puis au GeePs. Elle permet de reproduire les mesures KPFM et de calculer les valeurs de CPD et de SPV sur une structure définissable.

2.3. Description des instruments

Les différentes techniques de caractérisation présentées et sélectionnées pour leur intérêt dans l'introduction ont été appliquées durant la thèse à travers plusieurs instruments et plateformes de mesures. Ces instruments sont présentés dans la partie ci-dessous avec une description de leurs particularités.

2.3.1. Kelvin Probe "macroscopique"

L'équipement de Kelvin Probe "macroscopique" utilisé au cours de la thèse est de la marque KP Technologies. Il a été utilisé afin d'effectuer des mesures rapides de *CPD* et *SPV* mais aussi des mesures spectroscopie de photovoltage de surface (*SPS*). La mesure est faite avec la méthode de pointe vibrante.

Comme montré dans la Figure 19, le système est composé d'une pointe macroscopique en acier liée à un oscillateur. L'échantillon est placé sur une platine métallique reliée à deux moteurs permettant son positionnement. Le tout se trouve dans une chambre isolant le système de perturbations extérieures et limitant ainsi le bruit sur la mesure. A cela s'ajoute le système d'illumination composé d'une source lumineuse blanche d'intensité variable, d'un spectromètre permettant de sélectionner la longueur d'onde d'illumination sur la plage de 400 nm à 1000 nm et de deux fibres optiques permettant le transport de la lumière de la source jusqu'à l'échantillon. L'équipement comporte aussi un module permettant de moduler l'illumination à une fréquence variable qui permet la réalisation d'une mesure de *SPV* (et *SPS*) avec le mode d'illumination modulé décrit dans la partie 2.2.3.2.2.

Il est à noter que la valeur de *CPD* donnée par le système KP est opposée à celle définie dans ce chapitre par la formule 2.5 :

$$CPD_{KP} = -\frac{(W_{sonde} - W_{surf})}{q}. \quad (2.30)$$

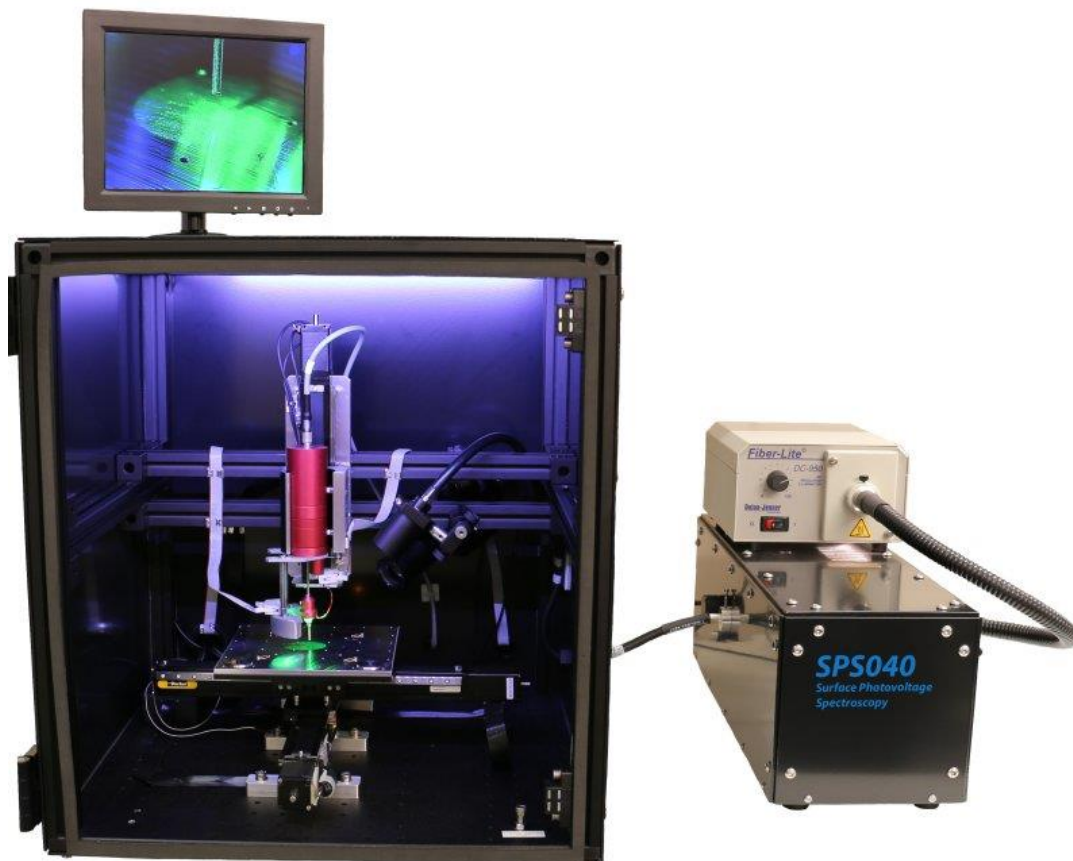


Figure 19 : Appareil de mesure Kelvin Probe macroscopique. A gauche se trouve la chambre de

mesure avec la sonde de Kelvin, le plateau de mesure relié à la masse et la sortie de fibre optique permettant l'illumination de l'échantillon. A droite se trouve la lampe blanche servant de source lumineuse et le bloc contenant un réseau optique permettant de choisir la longueur d'onde de l'illumination.

2.3.2. Plateforme TRIOS

La plateforme TRIOS combine un système de mesure AFM, capable d'effectuer des mesures électriques avec les techniques de c-AFM et KPFM, à un système d'illumination permettant d'illuminer les échantillons pendant les mesures. Il est possible d'installer un module complémentaire de mesure en conduction développé par le laboratoire du GeePs, le Résiscope, afin d'effectuer la mesure de courant sur l'échantillon.

2.3.2.1. AFM Combiscope

L'AFM Combiscope est l'instrument de la plateforme TRIOS utilisé pour réaliser les mesures topographiques et électriques lors de la thèse. Le système piézoélectrique de l'AFM permet le balayage et le suivi de la surface lors des mesures en faisant bouger le porte-échantillon. Il permet la réalisation de balayages de taille maximum $110 \times 110 \mu\text{m}^2$ et de variation de hauteur au maximum de $\pm 5 \mu\text{m}$.

La diode laser de l'AFM permettant de mesurer la déflexion de la pointe fonctionne avec une longueur d'onde de 1310 nm. Cette longueur d'onde dans l'infrarouge permet d'éviter une interaction de ce laser avec la plupart des échantillons semi-conducteurs utilisés comme absorbeurs ou couches fenêtres pour le photovoltaïque. La photodiode à 4 quadrants qui est liée à cette diode laser est adaptée afin de pouvoir détecter ce laser, de plus ce laser étant invisible à l'œil nu le positionnement sur le cantilever est automatisé dans le programme de contrôle.

La technique KPFM est disponible sur cette plateforme AFM uniquement avec la méthode de double passage. Cette méthode consiste à mesurer la topographie avec un premier passage puis les valeurs de CPD au cours d'un deuxième passage effectué quelques dizaines de nanomètres plus haut que le premier passage. Les deux modes qui sont la modulation d'amplitude et la modulation de fréquence sont disponibles pour les mesures. La valeur de CPD fournie par cet équipement est celle définie dans ce chapitre par la formule 2.5 :

$$CPD_{KPFM} = \frac{(W_{sonde} - W_{surf})}{q} . \quad (2.31)$$

La technique de C-AFM est disponible en mode contact mais aussi en mode top. Avec le mode contact, la pointe est maintenue constamment sur la surface avec une force maintenue constante par l'asservissement. Dans le mode top, le balayage se fait en mode semi-contact mais en chaque point, la pointe est mise en contact avec la surface et le courant est mesuré. Peu importe le mode de mesure, la valeur de courant est obtenue après passage dans un amplificateur possédant plusieurs calibres. Chaque calibre est optimisé afin de permettre la mesure sur une plage de valeur s'étendant sur 4 à 5 ordres de grandeurs tel

que montré dans le Tableau 1 suivant :

Tableau 1 : Tableau des calibres de mesure du mode c-AFM et des limites en courant maximum et minimum de ceux-ci.

Calibre	Courant maximum	Courant minimum
1 nA	1,15 nA	0,1 pA
100 nA	120 nA	1 pA
10 μ A	12 μ A	100 pA

L'AFM Combiscope donne la possibilité d'avoir accès aux différents signaux électriques du montage à travers un boîtier. Ce boîtier est utilisé pour relier le module de mesure de courant Résiscope à l'AFM afin d'appliquer la polarisation venant du module et transmettre le signal de sortie au programme de l'AFM. Le module Résiscope sera présenté plus précisément dans la partie 2.3.3 de ce chapitre.

2.3.2.2. Système d'illumination

La plateforme TRIOS donne la possibilité d'envoyer une illumination sur les échantillons pendant la mesure sous l'AFM Combiscope. Cette illumination provient de plusieurs sources laser monochromatiques de puissance contrôlable et de longueur d'onde : 488 nm, 532 nm, 785 nm et 980 nm (Figure 20).

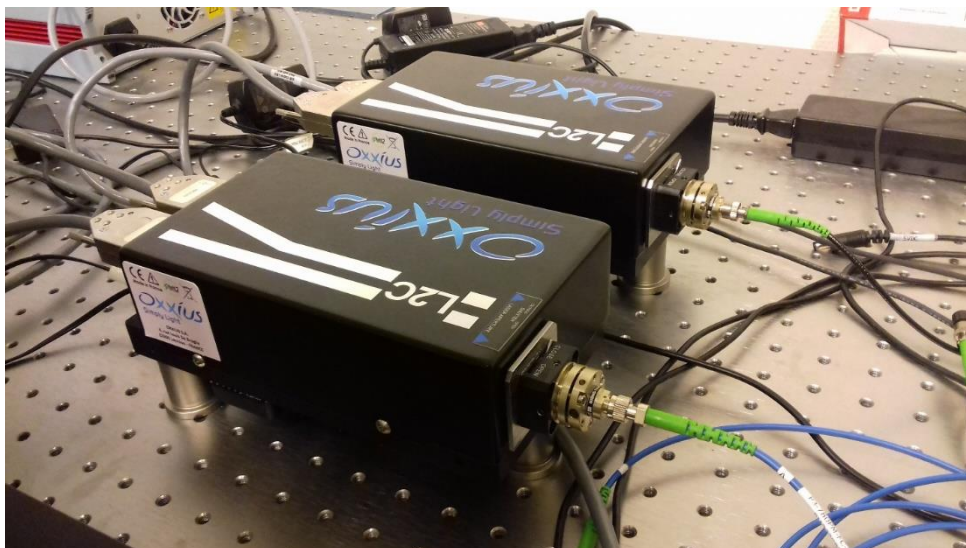


Figure 20 : Sources laser monochromatiques utilisées pour illuminer les échantillons. Nous avons 4 longueurs d'onde disponibles : 488 nm, 532 nm, 785 nm, 980 nm. Chaque boîtier contient deux sources laser.

La lumière est amenée des sources laser à la plateforme à travers une fibre optique. Les faisceaux laser sont ensuite dirigés vers l'échantillon par un ensemble de miroirs qui

permettent selon leur disposition d'éclairer l'échantillon selon trois directions : par le haut, par le bas et par la coté de façon oblique (Figure 21). Un objectif permet ensuite de concentrer le faisceau laser sur l'échantillon.

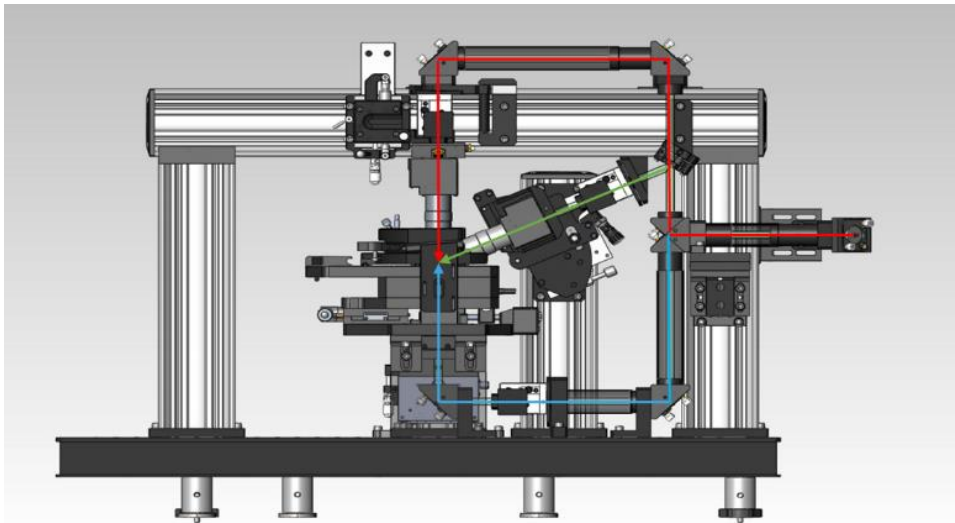


Figure 21 : Schéma du TRIOS comprenant l'AFM ainsi que le système d'illumination. Les chemins optiques pour l'illumination par le haut (trait rouge), le bas (trait bleu) et le côté (trait vert) sont montrés. L'entrée optique se fait à la droite du montage.

Ce système permet d'éclairer l'échantillon avec une puissance variable, contrôlable depuis sa source. La puissance qui arrive sur l'échantillon n'est en revanche pas la puissance nominale indiquée sur la source mais une puissance incidente plus faible due aux pertes de transmission et réflexion sur le chemin optique. Ces pertes dépendent du laser utilisé et du chemin optique. Afin de pouvoir comparer les mesures effectuées au cours de la thèse, une calibration/vérification de la puissance transmise et une estimation de la densité de puissance correspondante a été réalisée pour les lasers utilisés et les différents chemins optiques utilisables. Celle-ci a de plus été répétée à chaque modification apportée sur le système optique comme par exemple l'ajout d'un collimateur à l'entrée du laser. La procédure utilisée pour cette calibration est décrite ci-dessous :

- 1-Choisir le chemin optique à utiliser
- 2-Déterminer la position du laser au niveau de la zone de l'échantillon par l'utilisation d'un laser à puissance minimale.
- 3-Positionner et accrocher la sonde de l'appareil de mesure de puissance lumineuse sur la zone de l'échantillon sous le laser.
- 4-Sélectionner la longueur d'onde du laser à calibrer dans l'appareil de mesure.
- 5-Vérifier que la lumière de la salle n'affecte pas la valeur mesurée, mettre la salle à

l'obscurité si besoin.

6-Choisir la puissance nominale du laser.

7-Noter la puissance incidente obtenue sur l'appareil de mesure.

8-Répéter 6 et 7 jusqu'à obtenir 5 à 6 mesures.

9-Recommencer le protocole pour chaque chemin optique.

Un exemple de l'utilisation de ce protocole est présenté dans le Tableau 2.2 qui montre les puissances incidentes mesurées en fonction de 6 valeurs de puissances nominales et de 4 chemins optiques.

Tableau 2 : Tableau montrant les valeurs de puissances mesurées pour calibrer du laser de longueur d'onde de 488 nm.

Puissance nominale (mW)	P_{Incident} Orientation verticale avec caméra	P_{Incident} Orientation verticale sans caméra	P_{Incident} Orientation oblique avec caméra	P_{Incident} Orientation oblique sans caméra
2	0,067	0,346	0,0642	0,335
5	0,149	0,734	0,145	0,798
10	0,268	1,43	0,289	1,534
20	0,555	2,86	0,578	3,04
40	1,18	6,11	1,24	6,43
60	1,92	9,93	1,99	10,4

Les différentes puissances incidentes mesurées en utilisant le protocole précédent croissent de façon relativement linéaire avec la puissance nominale. De ce fait, il est possible de simplifier ces valeurs du Tableau 2 par des facteurs de transmission, T , qui relie la puissance nominale à la puissance incidente par la formule :

$$P_{\text{incidente}} = T P_{\text{nominale}} \quad , \quad (2.32)$$

avec $P_{\text{incidente}}$: la puissance du laser qui arrive au niveau de l'échantillon, T : la transmission du chemin optique du TRIOS dirigeant le laser vers l'échantillon, P_{nominale} : la puissance indiquée par la source laser.

Les facteurs de transmission moyens calculés pour le laser à 488 nm avec les résultats du protocole de calibration sont montrés dans le Tableau 3. Les incertitudes de transmission indiquées sont l'écart quadratique moyen de transmissions obtenues pour chaque chemin optique. Leur valeur relative est toujours inférieure à 10%.

Tableau 3 : Tableau montrant la transmission moyenne des différents chemins optiques pour le

laser 488 nm avec les incertitudes.

Laser	Transmission T, Orientation verticale avec camera	Transmission T, Orientation verticale sans camera	Transmission T, Orientation oblique avec camera	Transmission T, Orientation oblique sans camera
488 nm	$3,0 \pm 0,2 \%$	$15,4 \pm 1,0 \%$	$3,1 \pm 0,2 \%$	$16,1 \pm 0,6 \%$

2.3.3. Résiscope

Le Résiscope est un module de mesure de résistance (et courant) pour AFM développé au laboratoire LGEP (nom précédant du GeePs) dans les années 1990. Son fonctionnement expérimental est le même que celui de la technique c-AFM mais il se démarque de par son électronique de mesure. En effet, celle-ci lui permet de réaliser des mesures sur une dynamique plus grande, atteignant 11 décades avec le dernier modèle développé [8]. Sa précision de mesure sur les faibles courants atteint 100 fA.

Dans le cas du module Résiscope installé sur la plateforme TRIOS, la gamme de courant mesurable est limitée à 8 décades comprises entre 1 pA et 100 μ A. Les raisons de cette limite sont doubles. La première est expérimentale avec la limitation du courant maximum pour empêcher la présence d'une forte densité de courant pouvant créer un échauffement et donc des dommages au contact pointe/échantillon. La deuxième est électronique avec la résistance interne du module AFM n'atteignant que 1 G Ω , ce qui a pour conséquence la présence d'un courant de fond de l'ordre du pA empêchant la mesure de courants plus faibles.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] Interface States, in: Surfaces and Interfaces of Electronic Materials, John Wiley, Sons, Ltd, 2012: pp. 37–65. <https://doi.org/10.1002/9783527665709.ch4>.
- [2] I.P. Batra, Metallization and Metal-semiconductor Interfaces, Plenum Press, New York, 1989.
- [3] Y. Martin, C. Williams, H. Wickramasinghe, Atomic force microscope force mapping and profiling on a sub 100-Å scale, *Journal of Applied Physics*. 61 (1987) 4723–4729. <https://doi.org/10.1063/1.338807>.
- [4] T. Albrecht, P. Grutter, D. Horne, D. Rugar, Frequency-modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, *Journal of Applied Physics*. 69 (1991) 668–673. <https://doi.org/10.1063/1.347347>.
- [5] F. Giessibl, Atomic-resolution of the silicon (111)-(7×7) surface by atomic-force microscopy, *Science*. 267 (1995) 68–71. <https://doi.org/10.1126/science.267.5194.68>.
- [6] S. Morita, T. Ishizaka, Y. Sugawara, T. Okada, S. Mishima, S. Imai, N. Mikoshiba, Surface conductance of metal-surfaces in air studied with a force microscope, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*. 28 (1989) L1634–L1636. <https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L1634>.
- [7] M. Salmeron, G. Neubauer, A. Folch, M. Tomitori, D.F. Ogletree, P. Sautet, Viscoelastic and electrical properties of self-assembled monolayers on gold (111) films, *Langmuir*. 9 (1993) 3600–3611. <https://doi.org/10.1021/la00036a041>.
- [8] O. Schneegans, P. Chretien, F. Houze, Apparatus for measuring the local resistance of a surface, EP-2567245A1, 2013.
- [9] W. Vandervorst, al., Method for measurements on a semiconductor element with controlled probe pressure, brevet US5369372, n.d.
- [10] P. Eyben, P. Bisiaux, A. Schulze, A. Nazir, W. Vandervorst, Fast Fourier transform scanning spreading resistance microscopy: a novel technique to overcome the limitations of classical conductive AFM techniques, *Nanotechnology*. 26 (2015). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/35/355702>.
- [11] J. Alvarez, I. Ngo, M.-E. Gueunier-Farret, J.-P. Kleider, L. Yu, P. Roca i Cabarrocas, S. Perraud, E. Rouvière, C. Celle, C. Mouchet, J.-P. Simonato, Conductive-probe atomic force microscopy characterization of silicon nanowire, *Nanoscale Res Lett*. 6 (2011) 110. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-110>.
- [12] G. Wexler, The size effect and the non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry, *Proc. Phys. Soc.* 89 (1966) 927–941. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/89/4/316>.
- [13] K.L. Johnson, One Hundred Years of Hertz Contact, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*. 196 (1982) 363–378. https://doi.org/10.1243/PIME_PROC_1982_196_039_02.
- [14] Y.V. Sharvin, A Possible Method For Studying Fermi Surfaces, *JETP Letters*. 48 (1965) 984–985.
- [15] J.C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, 1873. <https://books.google.fr/books?id=gokfAQAAMAAJ>.

- [16] D. Mikulik, M. Ricci, G. Tutuncuoglu, F. Matteini, J. Vukajlovic, N. Vulic, E. Alarcon-Llado, A. Fontcuberta i Morral, Conductive-probe atomic force microscopy as a characterization tool for nanowire-based solar cells, *Nano Energy*. 41 (2017) 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.016>.
- [17] J. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, Understanding scanned probe oxidation of silicon, *Applied Physics Letters*. 73 (1998) 271–273. <https://doi.org/10.1063/1.121777>.
- [18] J.P. Kleider, C. Longeaud, R. Brüggemann, F. Houzé, Electronic and topographic properties of amorphous and microcrystalline silicon thin films, *Thin Solid Films*. 383 (2001) 57–60. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01614-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01614-X).
- [19] L.K. M.R.I, al., V. Contact electricity of metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 46 (1898) 82–120. <https://doi.org/10.1080/14786449808621172>.
- [20] W.A. Zisman, A new method of measuring contact potential differences in metals, *Review of Scientific Instruments*. 3 (1932) 367–370. <https://doi.org/10.1063/1.1748947>.
- [21] L. Polak, R.J. Wijngaarden, Two competing interpretations of Kelvin probe force microscopy on semiconductors put to test, *Phys. Rev. B*. 93 (2016) 195320. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.195320>.
- [22] V. Donchev, T. Ivanov, K. Germanova, К. Кирилов, Surface photovoltage spectroscopy – an advanced method for characterization of semiconductor nanostructures, *Trends in Applied Spectroscopy*. 8 (2010) 27–66.
- [23] D. Fuster, J. Martinez-Pastor, L. Gonzalez, Y. González, Different regimes of electronic coupling and their influence on exciton recombination in vertically stacked InAs/InP quantum wires, *Journal of Physics D-Applied Physics*. 39 (2006) 4940–4947. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/23/007>.
- [24] C. Dimas, C.-L. Tan, H. Djie, A. Mcaulay, B.-S. Ooi, A Temporal Coherence Study of Quantum-Dot/Dash Broadband Lasers and Superluminescent Diodes, *Photonics Technology Letters, IEEE*. 21 (2009) 694–696. <https://doi.org/10.1109/LPT.2009.2016575>.
- [25] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, *Quantum dot heterostructures*, John Wiley & Sons, 1999.
- [26] M. Nonnenmacher, M.P. O’Boyle, H.K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, *Applied Physics Letters*. 58 (1991) 2921–2923. <https://doi.org/10.1063/1.105227>.
- [27] W. Melitz, J. Shen, A. Kummel, S. Lee, Kelvin probe force microscopy and its application, *Surface Science Reports*. 66 (2011) 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.10.001>.
- [28] J. Xu, Y. Wu, W. Li, J. Xu, Surface potential modeling and reconstruction in Kelvin probe force microscopy, *Nanotechnology*. 28 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa7cbc>.
- [29] Sadewasser Shascha, Experimental Technique and Working Modes, in: *Kelvin Probe Force Microscopy: Measuring and Compensating Electrostatic Forces*, Springer, Heidelberg, Berlin, 2012: pp. 7–24.
- [30] E.M. Tennyson, J.L. Garrett, J.A. Frantz, J.D. Myers, R.Y. Bekele, J.S. Sanghera, J.N. Munday, M.S. Leite, Nanoimaging of Open-Circuit Voltage in Photovoltaic Devices, *Advanced Energy Materials*. 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501142>.

- [31] J.L. Garrett, E.M. Tennyson, M. Hu, J. Huang, J.N. Munday, M.S. Leite, Real-Time Nanoscale Open-Circuit Voltage Dynamics of Perovskite Solar Cells, *Nano Letters*. 17 (2017) 2554–2560. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00289>.
- [32] A. Doukkali, S. Ledain, C. Guasch, J. Bonnet, Surface potential mapping of biased pn junction with kelvin probe force microscopy: application to cross-section devices, *Applied Surface Science*. 235 (2004) 507–512. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2004.03.249>.
- [33] L. Ivanova, S. Borisova, H. Eisele, M. Dähne, A. Laubsch, P. Ebert, Surface states and origin of the Fermi level pinning on nonpolar GaN(11 $\bar{1}$ 00) surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 4.
- [34] D. Aspnes, P. Handler, Surface States on Cleaved (111) Silicon Surfaces, *Surface Science*. 4 (1966) 353-. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(66\)90014-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90014-8).
- [35] R.O. Jones, Intrinsic Surface States in Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 992–994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.20.992>.

Table des matières du chapitre 3

CHAPITRE 3 : KPFM APPLIQUE A L'ETUDE DE SILICIUM CRISTALLIN DOPE	56
3.1. SILICIUM MONOCRISTALLIN DOPE : INTERET DU KPFM	56
3.2. ECHANTILLONS DE WAFER C-Si	57
3.3. PREPARATIONS EXPERIMENTALES.....	58
3.3.1. <i>Découpe et Clivage</i>	58
3.3.2. <i>Désoxydation</i>	59
3.3.3. <i>Installation de l'échantillon</i>	60
3.3.4. <i>Illumination</i>	60
3.4. RESULTATS.....	61
3.4.1. <i>Mesures de potentiel de contact (CPD)</i>	62
3.4.2. <i>Mesure de photovoltage de surface (SPV)</i>	65
3.4.3. <i>Modélisation</i>	71
3.5. CONCLUSION	79
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3	80

Chapitre 3 : KPFM appliqué à l'étude de silicium cristallin dopé

Dans le chapitre 2, nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation et de simulation qui sont utilisées dans cette thèse. Dans le chapitre 3, nous nous intéressons à la caractérisation par la technique de KPFM que nous avons appliquée sur plusieurs échantillons de silicium cristallin de type n ou p avec différents niveaux de dopage allant de 10^{15} à 10^{19} cm^{-3} . Le but de cette étude est de déterminer les possibilités de mesure par KPFM ainsi que ses limites. Les phénomènes étant à l'origine de ces limites seront aussi analysés.

Nous étudierons successivement :

- la mesure de potentiel de contact (CPD) selon le dopage de l'échantillon
- la variation qualitative de photovoltage de surface en fonction du type (n, p) et de la concentration en dopant
- la mesure du photovoltage de surface (SPV) en fonction de la densité de puissance lumineuse appliquée à l'échantillon
- la réalisation de simulations des mesures KPFM liées aux différentes mesures expérimentales avec les informations qu'elles apportent sur les propriétés des échantillons

3.1. Silicium monocristallin dopé : intérêt du KPFM

Les matériaux semi-conducteurs sont à la base des technologies du photovoltaïque de par leur propriété à absorber la lumière pour libérer des charges électriques. La possibilité de pouvoir mesurer les propriétés de ces semi-conducteurs comme leur dopage ou leur densité de défauts est donc d'une grande importance. Les techniques permettant de mesurer ces propriétés à l'échelle micrométrique voire nanométrique sont d'autant plus importantes/intéressantes qu'elles permettent d'observer les phénomènes physiques qui ont lieu dans ces matériaux à l'échelle de leur distances caractéristiques (les distances/longueurs liées aux phénomènes : distance de parcours des charges, taille des zones de charge d'espace, ...).

Plusieurs techniques permettant de mesurer ces informations à une échelle nanométrique ont été identifiées et classées par Wolf et al. [1]. Ces techniques, variées et permettant la mesure par des procédés très différents, incluent comme exemple le SIMS 2D, la microscopie électronique ou la microscopie à sonde locale. Ces différentes techniques possèdent des caractéristiques différentes concernant les points suivants : leur résolution spatiale, leur capacité à quantifier le dopage, leur précision et plage de mesure en dopage, et enfin la difficulté mise en œuvre de ces mesures expérimentales.

Ces différentes caractéristiques ont permis à plusieurs groupes de recherche de les classer en fonction de leur utilité [1,2]. Les techniques de microscopies à sondes locales se sont montrées comme étant de bons candidats afin de réaliser les mesures des dopages et de défauts. Les techniques à sonde locale se sont au fil des années développées pour devenir une grande famille de techniques de caractérisation. Parmi ces techniques, celle mesurant la résistance, Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM), celle mesurant la capacité, Scanning Capacitance Microscopy (SCM), celle mesurant le potentiel de surface, Kelvin

Probe Force Microscopy (KPFM) et enfin celle mesurant le courant tunnel, Scanning Tunneling Microscopy (STM) sont considérées comme ayant le plus de potentiel pour permettre la mesure de dopage et de densité de défauts [3].

Pour la mesure de niveau de dopage d'une couche, la technique de SSRM est considérée comme la plus intéressante, suivie du SCM et enfin du KPFM. Cette technique de SSRM (voir chapitre 2) est présentée par Eyben et al. [4] comme la seule permettant d'avoir à la fois une bonne résolution spatiale, une bonne sensibilité et la possibilité d'effectuer une mesure quantitative.

Pour la mesure des défauts de surface, la mesure de KPFM est la plus adaptée. Cela est dû au fait qu'elle ne demande pas de contact direct, nécessaire pour la technique de SSRM, ou de préparer un oxyde à la surface, nécessaire pour la technique de SCM. La technique de KPFM est donc la plus à même de pouvoir mesurer le dopage et les états de surface car elle ne crée pas de modification à la condition de la surface. Il a cependant été observé dans la littérature que ces mesures permettent difficilement d'obtenir des valeurs quantitatives de travail de sortie de volume.

Dans ce chapitre, nous avons testé les capacités de la technique KPFM à mesurer le dopage et les défauts de surface. Ces mesures ont été faites sur des échantillons de disques de silicium (wafers) monocristallin, qui est un matériau fortement utilisé dans le photovoltaïque. Nous avons étudié ici l'importance du paramètre de niveau de dopage sur le travail de sortie mesuré mais aussi l'influence de la densité d'états de surface, en général inconnue en raison de sa variabilité à l'air libre, sur les valeurs de potentiel de surface mesurées. Une illumination a été utilisée pour observer et mesurer les propriétés de courbure de bandes à la surface des échantillons qui ont ensuite été utilisées à travers la simulation pour estimer la densité d'états de surface.

3.2. Echantillons de wafer c-Si

Nous avons étudié des wafers de silicium monocristallin fabriqué par la méthode Czochralski (CZ)[5], avec une orientation de surface selon le plan cristallographique (111). Les surfaces de ces wafers étaient polies miroir avec une rugosité de l'ordre du nanomètre.

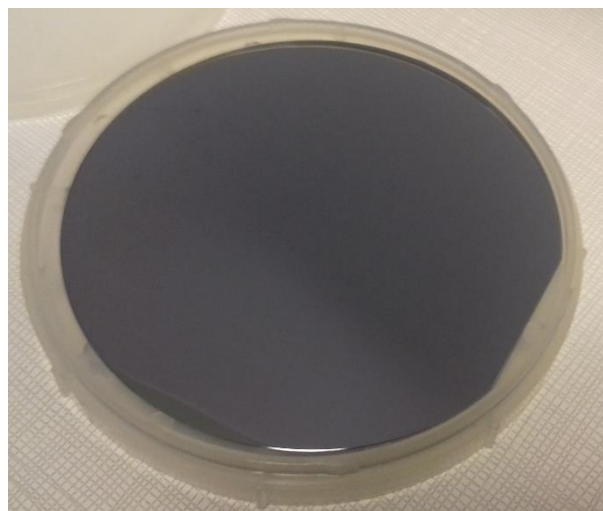


Figure 22 : Wafer de silicium monocristallin

Ces wafers étaient dopés soit par des atomes de bore (type p) soit de phosphore (type n) à des niveaux entre 10^{15} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} . Les niveaux de dopage des échantillons sont donnés par le constructeur (Syltronix) et ils ont été vérifiés par des mesures de résistivité à 4 pointes. La liste des échantillons étudiés, leur dopage et leur valeur de résistivité sont présentés dans le Tableau 4 :

Type de dopage (atome)	Niveau de dopage (cm^{-3})	Résistivité (données fabricant) ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Résistivité mesurée ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Orientation
N (Phosphore)	10^{15}	3-5	4,5	(111)
	10^{17}	0,06-0,10	0,050	(111)
	10^{19}	0,007-0,013	0,0032	(111)
P (Bore)	10^{15}	5-10	5,4	(111)
	10^{17}	0,1-0,3	0,24	(111)
	10^{19}	0,017-0,023	0,020	(111)

Tableau 4 : Données des échantillons de wafers de silicium monocristallin étudiés

A travers ce Tableau 4 on constate que :

- les résistivités des échantillons dopés au bore (type p) sont toutes dans les échelles de valeurs données par le fabricant.
- la résistivité de l'échantillon dopé au phosphore (type n) à 10^{15} cm^{-3} est elle aussi dans l'échelle de valeur du fabricant. Pour les deux autres échantillons les valeurs de résistivité sont légèrement plus faibles, ce qui indique des niveaux de dopage un peu plus importants, mais ceux-ci restent dans l'ordre de grandeur indiqué par le fabricant.

3.3. Préparations expérimentales

Les mesures AFM présentent certaines contraintes pour les échantillons. La taille des wafers était trop grande pour qu'ils puissent être mesurés sous le microscope AFM tels quels et il a été nécessaire de les séparer en de plus petits morceaux. Les échantillons étant de structure monocristalline, la technique de clivage a été choisie pour couper de petits morceaux d'échantillon.

De plus, afin d'observer l'influence des états de surface sur les mesures KPFM, un traitement de surface de désoxydation, modifiant ces états, a été effectué.

3.3.1. Découpe et Clivage

Le clivage est une des méthodes de préparation les plus connues. Elle sert généralement à préparer une nouvelle surface propre et dénuée de composé adsorbé. Cette technique existe de par les caractéristiques fragiles du silicium qui casse en suivant des plans cristallographiques et forme ainsi une nouvelle surface peu rugueuse.

Le protocole utilisé pour réduire la taille des échantillons utilise cette technique de

clivage afin de rapidement découper des plus petits morceaux d'échantillons. Elle est appliquée en réalisant une entaille sur l'une des faces de l'échantillon. L'échantillon est alors placé sur un support surélevé avec une partie de sa surface en suspension au niveau de l'entaille. Une petite pression est ensuite appliquée sur la partie suspendue. Les fissures présentes dans l'entaille vont se propager et créer une cassure selon l'un des plans cristallins de l'échantillon.

Dans notre cas, ce protocole a été utilisé majoritairement pour préparer des échantillons de plus petite taille (Figure 23) afin qu'ils puissent loger sur les porte-échantillons des appareils de caractérisation de taille réduite (< 2 cm).

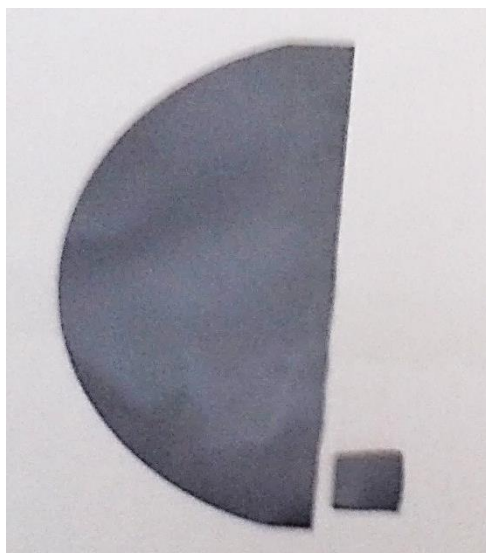


Figure 23 : Photo d'un wafer découpé par clivage pour donner l'échantillon de 1x1 cm² en bas à droite.

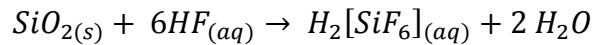
3.3.2. Désoxydation

Les traitements chimiques de surface qui précèdent des caractérisations à sonde locale sont relativement courants. Les protocoles et produits utilisés dépendent du matériau traité mais aussi des composants et polluants que l'on souhaite retirer de la surface. Une attention est aussi portée sur la nécessité que le protocole de traitements ne cause pas de contamination de surface. [6]

Pour nos études, le traitement retenu pour modifier les états de surface a été le retrait de l'oxyde natif. Les échantillons en silicium cristallin sont bien connus pour former à l'air libre une couche d'oxyde natif [7] qui a une influence sur les états de surface [8]. Le retrait de cet oxyde est donc une approche relativement simple de modification des états de surface, qui a été réalisé en utilisant une solution d'acide fluorhydrique (HF) [9].

Cette désoxydation a été faite en deux étapes avec d'abord un bain d'acide fluorhydrique (HF) dilué (1% massique) pendant une durée comprise entre 30s à 1min suivi d'un rinçage abondant avec de l'eau distillée/déionisée.

L'équation de réaction entre l'acide fluorhydrique et l'oxyde en surface est la suivante :



Les produits de la réaction sont respectivement de l'eau et un composé soluble dans l'eau ce qui permet de les retirer de la surface avec le rinçage par l'eau distillée. Suite à l'attaque par HF, la surface du silicium se passive temporairement avec des groupements hydroxyles en surface. Après un certain temps, si l'échantillon est conservé à l'atmosphère, une nouvelle couche d'oxyde natif va commencer à se former pour se stabiliser quelques jours à quelques semaines après le nettoyage [7].

3.3.3. Installation de l'échantillon

Afin de réaliser les mesures, les échantillons découpés sont installés sur des porte-échantillons conducteurs sous la forme de pastilles circulaires métalliques en acier, comme on peut le voir dans la Figure 24.a). Les échantillons sont collés en utilisant de la colle à l'argent assurant ainsi maintien mécanique et contact électrique sur l'échantillon. Cet ensemble est ensuite installé sous l'AFM comme montré dans la Figure 24.b) avec des clips métalliques assurant le maintien de la pastille circulaire ainsi que la mise sous polarisation.

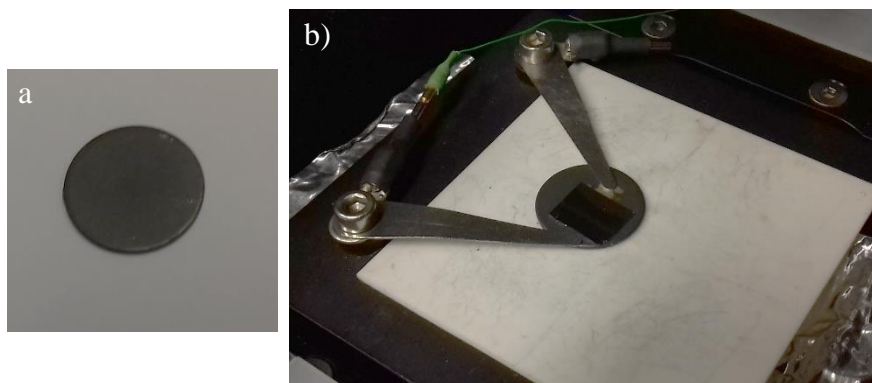


Figure 24 : a) Pastille métallique servant de porte-échantillon pour les morceaux de wafer et b) échantillon collé sur une pastille avec de la colle à l'argent et maintenu par des clips métalliques assurant le contact électrique entre l'échantillon et l'équipement de mesure TRIOS.

3.3.4. Illumination

Pour réaliser les mesures de photovoltage de surface (SPV), nous utilisons le système d'illumination lié à l'AFM présenté dans le chapitre 2. Les lasers de ce système permettent une illumination de puissance contrôlée, allant de 5 mW à 200 mW de puissance nominale, avec une surface d'éclairement inférieure à la surface de l'échantillon. Le laser choisi pour l'illumination est celui de longueur d'onde à 785 nm. Ce choix a été fait en raison de la bonne absorption de cette longueur d'onde par le silicium cristallin parmi les différents lasers disponibles (voir p. 48).

Le protocole de mesure en fonction de la densité de puissance décrit dans le chapitre 2 a été utilisé. Ce protocole comporte une illumination avec différents diamètres (D) du faisceau permettant d'avoir des conditions d'éclairement « non concentrée » (D = 2-5 mm)

et concentrée ($D = 0,24 \text{ mm}$). Ces diamètres permettent de modifier la densité de puissance lumineuse incidente par un facteur de 400. En utilisant à la fois la puissance variable des lasers et les deux diamètres de faisceau, des densités de puissance, φ , allant de 10 W/m^2 à $2 \times 10^5 \text{ W/m}^2$ ont pu être utilisées lors des mesures expérimentales. En termes de flux de photons, cela se traduit par des valeurs comprises entre $3,96 \times 10^{19} \text{ ph}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ et $7,91 \times 10^{23} \text{ ph}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

3.4. Résultats

Les mesures de KPFM ont été faites avec l'AFM Combiscope de la plateforme TRIOS, présenté dans la partie 4 du chapitre 2. Des pointes conductrices ARROW-EFM ont été utilisées pour toutes les mesures. Elles sont présentées dans la Figure 25, et se caractérisent par un revêtement métallique en alliage platine-iridium (travail de sortie $\approx 5,4 \pm 0,1 \text{ eV}$ [10]). Les caractéristiques de ces pointes sont décrites dans le Tableau 5 :

Caractéristique de la pointe	Valeur
Fréquence de résonance	75 kHz
Raideur	2,8 N/m
Longueur du cantilever	240 μm
Largeur moyenne du cantilever	35 μm
Épaisseur du cantilever	3.0 μm
Longueur de la pointe	10-15 μm
Rayon de courbure de la pointe	< 25 nm

Tableau 5 : Caractéristiques mécaniques des pointes AFM ARROW-EFM (source : NANOWORLD INNOVATIVE TECHNOLOGIES)

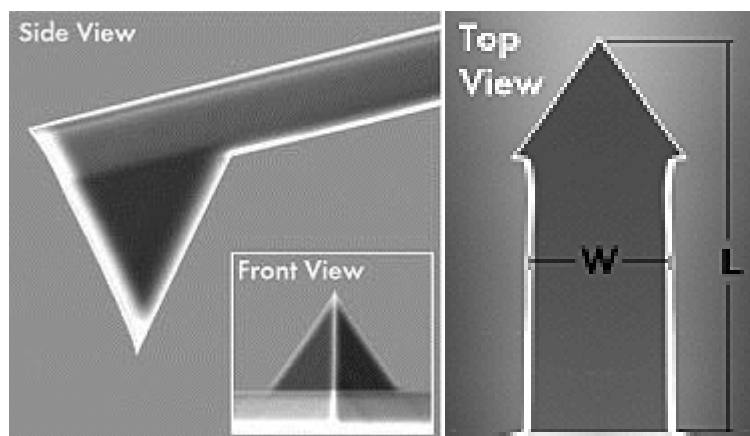


Figure 25 : Images de microscopie électronique d'une pointe ARROW-EFM (source : NANOWORLD INNOVATIVE TECHNOLOGIES)

3.4.1. Mesures de potentiel de contact (CPD)

Les premières mesures ont été celles de potentiel de surface (CPD) sur les échantillons présentés dans le Tableau 4. La Figure 26.a) montre une cartographie de topographie représentative des différents échantillons analysés. La topographie montre peu de rugosité mais peut présenter en surface un petit nombre de particules de quelques nanomètres de hauteur. La Figure 26.b) montre une cartographie représentative des mesures de CPD sur les différents échantillons. On y voit un CPD qui reste très homogène sur toute la zone mesurée sans aucune variation en lien avec les particules observées sur la topographie.

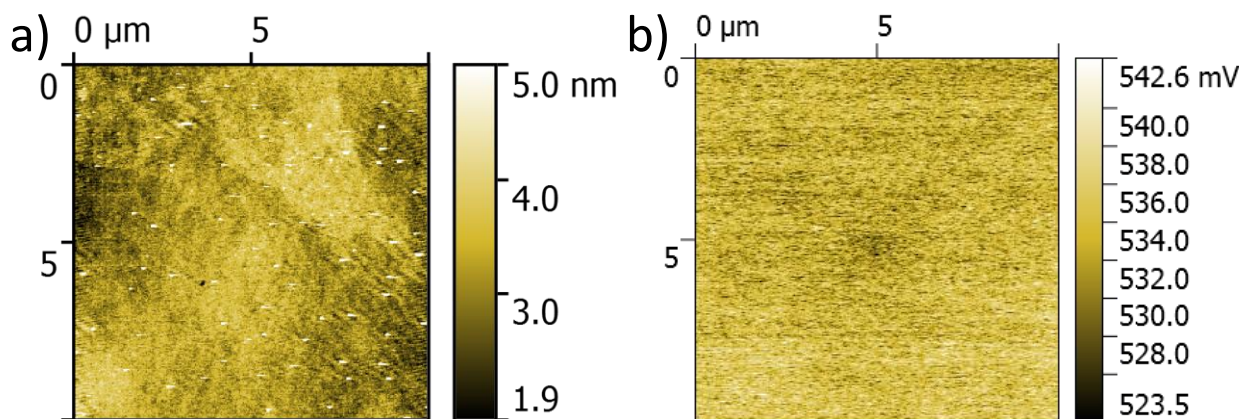


Figure 26 : Exemples de cartographies de a) topographie et b) différence de potentiel de contact (CPD) observées sur les échantillons de silicium monocristallin.

Les courbes de la Figure 27 montrent les valeurs de CPD obtenues par les mesures de KPFM sur les différents échantillons en fonction de leur concentration en dopant (N_D : donneur, N_A : accepteur) et de leur type de dopage (type n : couleur rouge, type p : couleur noire) pour deux conditions de surface.

La Figure 27.a) montre les valeurs mesurées sur les échantillons possédant un oxyde natif en surface. Pour vérifier l'influence des conditions de mesure sur les valeurs de CPD, l'échantillon possédant un dopage de type p à une concentration de 10^{17} cm^{-3} a été mesuré à plusieurs jours d'intervalle avec la même pointe. Les valeurs de CPD obtenues au cours de ces deux mesures montrent une différence supérieure à 100 mV. Ce résultat est un exemple de l'une des principales problématiques observées lors des mesures de KPFM, qui est la difficulté de faire des mesures répétables d'un jour à l'autre. Cette problématique peut avoir plusieurs causes. Une première cause est l'incertitude sur le travail de sortie des pointes utilisées, qui peut facilement différer de plusieurs dizaines de mV d'une pointe à l'autre. Il est possible de résoudre cette incertitude en mesurant un étalon, de travail de sortie connu, et d'utiliser la valeur de CPD obtenue pour remonter au travail de sortie de la pointe. Cette méthode n'a pas été utilisée car un étalon stable, pour les conditions de mesure de l'équipement, n'a pas été trouvé. Une deuxième cause est l'influence de l'atmosphère, dont l'humidité, sur le potentiel de surface des semi-conducteurs. Cet effet est connu depuis de nombreuses années à travers la courbure de bandes de surface qui est affectée par les composés adsorbés en surface [11,12]. Un changement dans les conditions environnantes

entre les mesures peut expliquer la différence entre les valeurs de CPD obtenues.

Concernant les autres échantillons, les valeurs de CPD mesurées sont comprises dans un intervalle de 400 mV. Si l'on considère les travaux de sortie des différents échantillons, les valeurs de CPD auraient dû montrer un écart atteignant une valeur proche du gap du silicium (1,112 V) entre les échantillons dopés 10^{19} cm^{-3} . L'absence d'un intervalle pour confirmer que les valeurs de CPD mesurées ne sont pas représentatives des travaux de sortie de volume des échantillons liés au dopage. La même pointe ayant été utilisée pour les mesures, la deuxième cause est la plus probable pour expliquer les valeurs de CPD obtenues sur les différents échantillons. Les travaux de sortie de surface des échantillons seraient donc influencés par des courbures de bandes de surface de plusieurs centaines de mV.

La Figure 27.b) montre les valeurs de CPD obtenues sur les échantillons après désoxydation de leur surfaces par un traitement HF. On observe que les valeurs de CPD mesurées sont plus importantes pour tous les échantillons. Dans le cas des échantillons de type n (cercle creux rouge), cela correspond à une diminution de la courbure de bandes de surface alors que pour les échantillons de type p (cercle creux noir), il s'agit d'une augmentation de la courbure de bandes de surface.

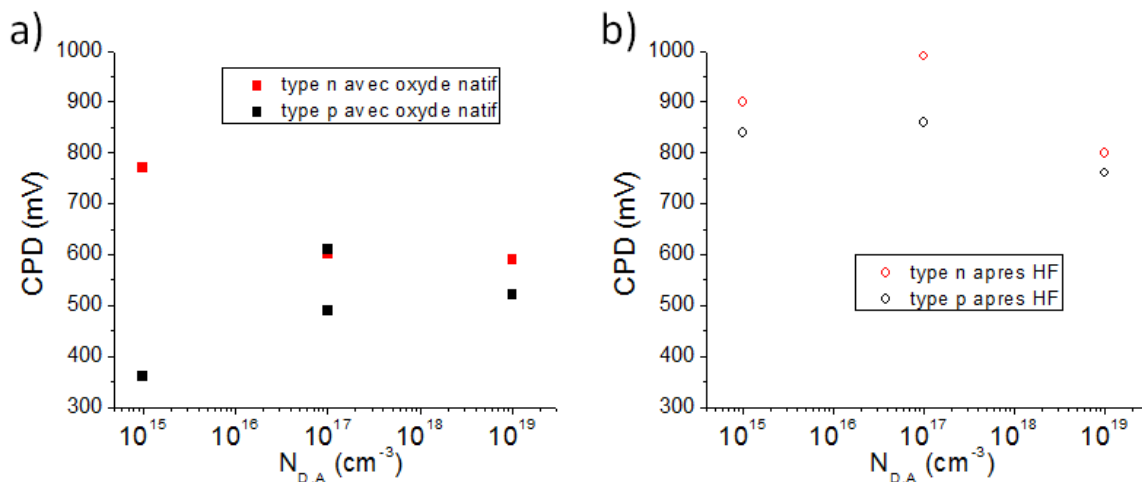


Figure 27 : Valeurs de CPD obtenues sur les échantillons de c-Si en fonction de leur dopage pour a) des surfaces ayant un oxyde natif stable et b) des surfaces désoxydées par HF et mesurées dans la journée.

Dans le but d'estimer la courbure de bandes de surface des échantillons et donc le type de défaut majoritaire présent, les valeurs de CPD théoriques pour le cas d'une surface dénuée d'états de surface (où le travail de sortie de surface est égal au travail de sortie de volume) seront utilisées comme comparaison. Le travail de sortie de la pointe AFM considéré afin de les calculer est celui des pointes utilisées expérimentalement (ARROW-EFM) qui est de 5,4 eV [10] avec une incertitude d'une pointe à l'autre pouvant atteindre les 0,1 eV. Les valeurs de CPD obtenues sont présentées dans la Figure 28 (carré bleu) où elles sont tracées en fonction de la densité d'électrons libres, n , dans les échantillons. Les valeurs de CPD de la Figure 27 sont présentées dans la Figure 28 en fonction du dopage de l'échantillon sur lequel elles ont été mesurées. On peut ainsi observer que les échantillons de type n avec oxyde natif présentent des valeurs de CPD correspondant aux travaux de sortie

d'échantillons intrinsèques ($n \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) ou légèrement dopés p ($n < 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Cela correspond à d'importantes courbures de bandes liées à une forte déplétion voir même à une inversion des porteurs de charges près de la surface. De la même façon, une partie des échantillons de type p avec oxyde natif présentent des valeurs de CPD correspondant aux travaux de sortie d'échantillons de dopage plus faible que celui présent, ce qui correspond à de légères courbures de bandes de type déplétion. On observe aussi le cas particulier de l'échantillon non désoxydé avec un dopage de type p de 10^{15} cm^{-3} (concentration en électrons de 10^5 cm^{-3}) qui montre une valeur de CPD correspondant à un dopage supérieur à 10^{15} cm^{-3} ce qui correspond à une courbure de bandes de type accumulation.

Après désoxydation de la surface, les valeurs de CPD mesurées ont changé significativement sur tous les échantillons. Sur les échantillons de type n, les valeurs de CPD se sont rapprochées des valeurs sans courbure de bandes montrant que les courbures de bandes présentes ont diminué sans pour autant disparaître. Sur les échantillons de type p, le CPD a augmenté, s'écartant grandement des valeurs sans courbure de bandes et montrant ainsi la présence de courbures de bandes de type déplétion sur tous les échantillons, même celui dopé à 10^{15} cm^{-3} qui semblait présenter avant désoxydation une accumulation.

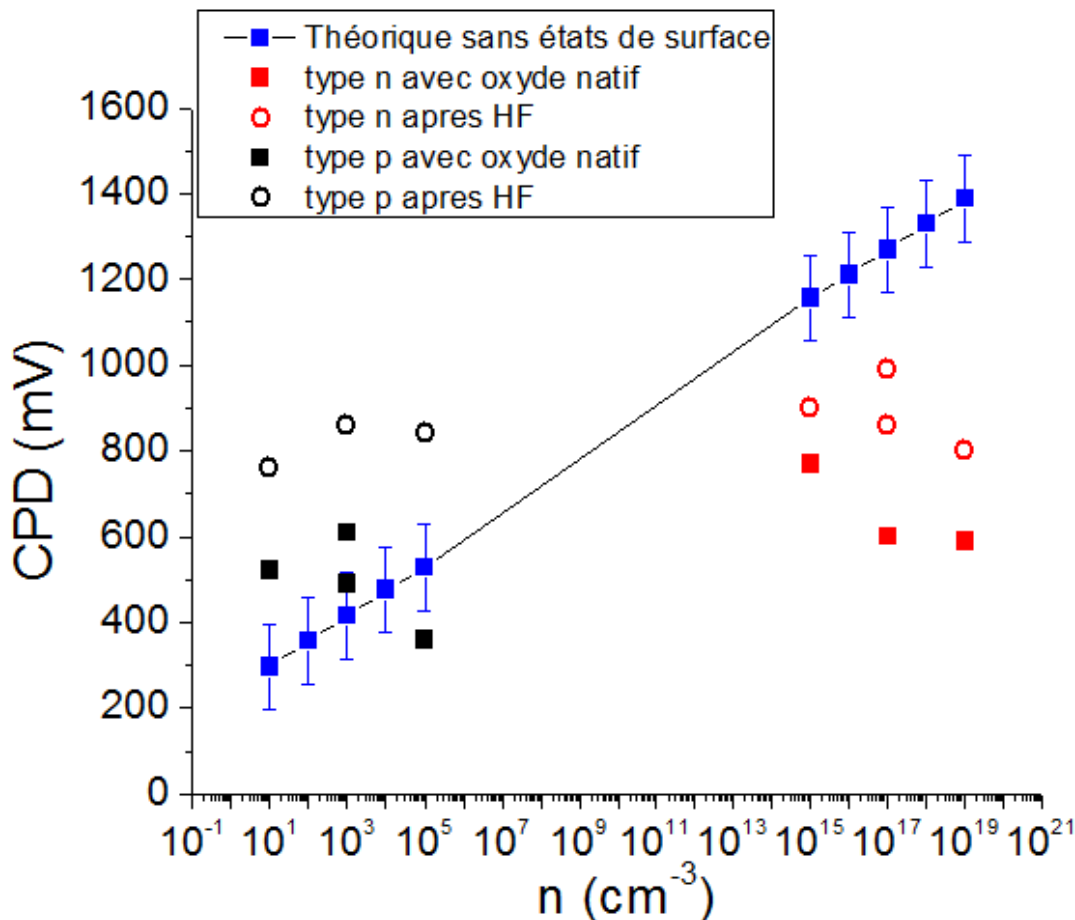


Figure 28 : Courbes de valeurs de CPD en fonction de la concentration en électrons libres dans le cas théorique sans états de surface où le travail de sortie de surface est égal au travail de sortie de volume et pour une sonde de travail de sortie de 5,4 eV (carrés bleus). Ces valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales de CPD obtenues sur les échantillons avant et après la désoxydation de la surface.

L'une des principales observations faites sur les valeurs de CPD des différents échantillons, est que celles-ci semblent être comprises dans un intervalle restreint inférieur à 400 mV. Si l'on se réfère à l'article de Polak et al. [13], alors la présence d'états de surface de deux types et en densité suffisante pourrait causer le blocage du niveau de Fermi de surface au milieu du gap du silicium. Bien que ces valeurs de CPD proche du milieu du gap semblent être observées après désoxydation par HF, ce n'est pas le cas sur les échantillons oxydés. Cet article mentionne une autre possibilité de 'saturation' du travail de sortie en considérant des charges fixe en surface. La présence de ces charges peut causer l'apparition d'une courbure de bande dont la valeur dépend uniquement de la densité de charges lorsque celles-ci sont significatives devant le dopage. Cette hypothèse peut expliquer la variation du CPD suite au nettoyage par HF en considérant que celui-ci a modifié la densité de charges fixe en surface suite au retrait de l'oxyde et de la passivation de la surface [14]. Cette hypothèse avec les charges fixes ne permet cependant pas d'expliquer les valeurs de CPD proche de celles attendues sur des échantillons intrinsèques, mesuré sur les échantillons fortement dopés. Les mesures de CPD seules ne permettent pas de connaître l'origine de ces importants écarts observés expérimentalement.

Les valeurs de CPD ont permis d'obtenir des informations sur les courbures de bandes en surface des échantillons, cependant la présence d'incertitudes sur ces valeurs amène un doute sur la nature des courbures de bandes de faibles valeurs (CPD mesuré proche du CPD théorique). L'incertitude sur le travail de sortie de la pointe en est une, surtout lorsque des dommages ou des contaminations peuvent le modifier au cours des mesures au-delà de ± 100 mV [15]. Pour vérifier la nature et l'importance des courbures de bandes, nous nous sommes intéressés aux mesures de photovoltage car celles-ci permettent de faire abstraction du travail de sortie de la pointe et de ces incertitudes.

3.4.2. Mesure de photovoltage de surface (SPV)

Les mesures de SPV ont été réalisées en effectuant deux mesures de CPD, l'une à l'obscurité, comme référence, et l'autre sous l'illumination. La valeur de SPV est déterminée avec la formule (2.12) du chapitre 2, en soustrayant la valeur de CPD obtenue à l'obscurité à celle obtenue sous illumination. On voit dans la Figure 29.a) un exemple de protocole de mesure de SPV en un seul scan de CPD avec la moitié basse de l'image réalisée à l'obscurité et la moitié haute sous illumination avec un laser à 785 nm avec une densité de puissance au niveau de l'échantillon de 23222 ± 2210 W/m². L'échantillon observé est le silicium monocristallin de type n dopé à 10^{17} cm⁻³. On voit que le CPD augmente lorsque l'illumination est appliquée ce qui correspond à une valeur de SPV positive. La Figure 29.b) montre la distribution en valeurs de CPD extraite de la cartographie a). On y observe deux fonctions gaussiennes représentant les valeurs de CPD mesurées à l'obscurité et sous illumination et qui sont centrées respectivement sur 570 mV et 690 mV. La largeur de ces deux gaussiennes est due à l'incertitude de mesure, ici de ± 20 mV car la mesure a été faite avec le mode KPFM-FM. A partir de ces valeurs de CPD, on obtient :

$$SPV = 690 - 570 = + 120 \text{ mV.}$$

Pour les mesures sur les échantillons de type opposé, le SPV mesuré était négatif ou

nul. Ce lien entre le type de dopage et le signe du SPV est resté vrai sur la majorité des échantillons même après la désoxydation de leur surface par HF avec pour seules exceptions des échantillons présentant des valeurs de SPV nulles, dont font partie les échantillons fortement dopés (10^{19} cm^{-3}) avec oxyde natif.

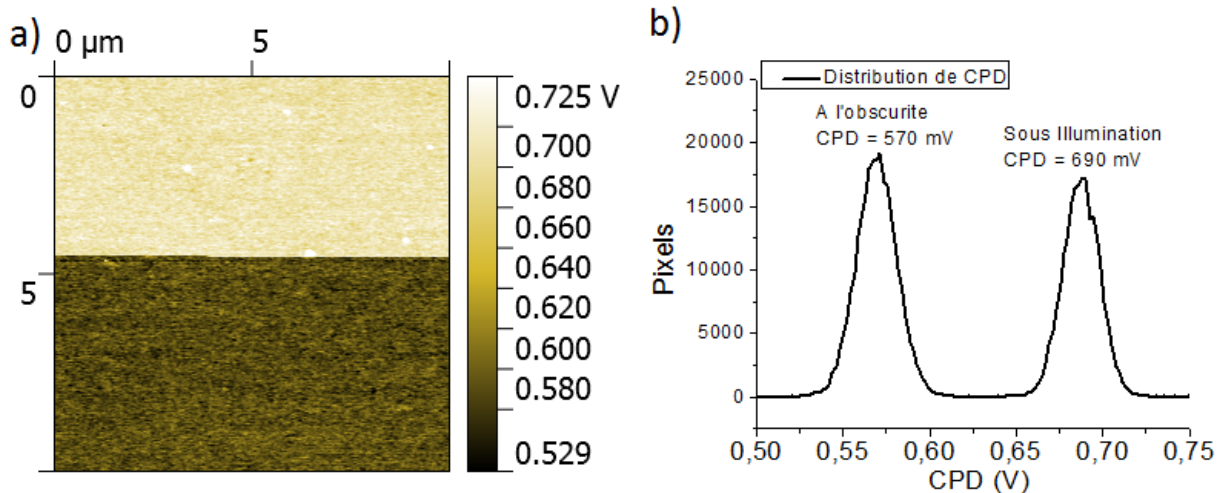


Figure 29 : a) Cartographie de CPD sur l'échantillon de silicium monocristallin dopé n à 10^{17} cm^{-3} . La partie basse a été réalisée à l'obscurité et la partie haute sous une illumination laser à 785 nm. b) Distribution des valeurs de CPD extraite de la cartographie.

La Figure 30 montre les schémas des courbures de bandes de surface attendus sur les échantillons de type n et p d'après les cas les plus courants vus sur la Figure 28. On s'attend, pour les deux types de dopage, à ce que l'illumination réduise les courbures de bandes. Cela correspond à une diminution du « travail de sortie » de surface pour le dopage de type n et à une augmentation du « travail de sortie » pour le dopage de type p. A partir de la formule de CPD du chapitre 2 (2.27), on confirme que l'on s'attend bien à une valeur de SPV positive pour les échantillons de type n et à un SPV négatif pour les échantillons de type p.

Les courbures de bandes de surface de type déplétion ou inversion étant les plus probables à la surface du silicium alors il est possible par une simple mesure qualitative de SPV, soit 2 mesures de CPD, de déterminer le type de dopage dans la couche de surface de l'échantillon. Il est à noter que cela n'est véridique que dans le cas d'un échantillon homogène. Si l'échantillon comporte une jonction photovoltaïque (dispositif PV) alors la valeur de SPV mesurée sera aussi affectée par la présence de la jonction comme montré dans la partie 2.2.3.4 du chapitre 2.

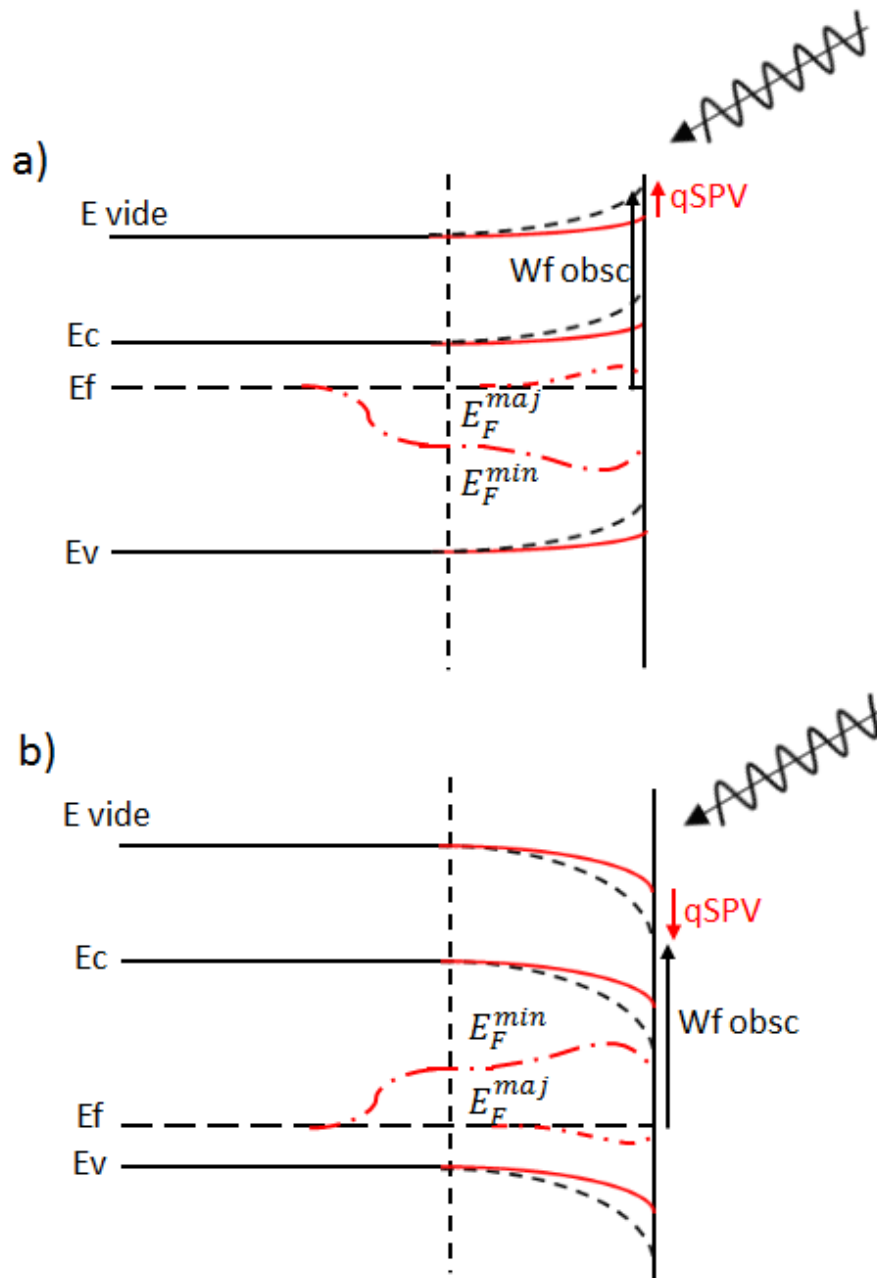


Figure 30 : Schémas de bandes pour a) un semi-conducteur de type n et b) un semi-conducteur de type p. Les bandes sous illumination sont représentées par les lignes rouge alors que les bandes à l'obscurité sont représentées par les lignes tiretées noires. E_F^{maj} et E_F^{min} représentent des profils possibles pour les quasi-niveaux de Fermi respectifs des trous et des électrons.

La Figure 31 montre les mesures de SPV faites sur les 6 échantillons avec oxyde natif en surface et possédant différents niveaux de dopage. Les courbes sont tracées sur des graphes avec leur axe des abscisses en échelle logarithmique. On observe que les courbes obtenues présentent une évolution linéaire ce qui traduit un comportement logarithmique en fonction de la densité de puissance lumineuse.

Ce comportement linéaire semble similaire à celui observé entre le V_{OC} et le I_{SC} dans les diodes et décrit par la formule suivante :

$$V_{OC} = \frac{nk_bT}{q} \log\left(\frac{I_{SC}}{I_S}\right), \quad (3.1)$$

avec n : le facteur d'idéalité des cellules solaires; k_B : la constante de Boltzmann ; T : la température en Kelvin ; q : la charge élémentaire, I_{SC} : le courant de court-circuit, I_S : le courant de saturation.

En considérant que sous illumination significative le courant de court-circuit est égal au photocourant, on peut alors écrire la formule de proportionnalité suivante :

$$I_{SC} = \frac{\alpha}{E_{ph}} \times P , \quad (3.2)$$

avec α : coefficient comprenant l'absorption directe et la recombinaison dans l'échantillon ; P : la densité de puissance lumineuse incidente ; E_{ph} : l'énergie d'un photon de l'illumination monochromatique.

La combinaison des formules (3.1) et (3.2) ainsi que la considération que le V_{OC} et le SPV représentent tous deux une variation de courbure de bandes, ont permis d'obtenir la formule ci-dessous qui a été utilisée afin d'ajuster les courbes expérimentales :

$$SPV = n \frac{k_B T}{q} \log \left(\frac{P}{P_S} \right) + b , \quad (3.3)$$

avec SPV : la phototension de surface mesurée ; P_S : Densité de puissance permettant de compenser l'équivalent du courant de saturation ; b : constante contenant les valeurs inconnues dont le coefficient α de la formule (3.2).

On constate d'après les ajustements linéaires effectués que les valeurs de n représentant la pente du SPV sont soit nulles, soit proches de 1. Les courbes montrant une pente nulle sont aussi celles qui possèdent des valeurs de SPV proches de 0, ce qui correspond à une absence d'influence de la gamme de puissance d'illumination utilisée sur le potentiel de surface de ces échantillons. Les deux échantillons dopés à 10^{19} cm^{-3} qui présentent des valeurs de SPV nulles sont des bons exemples pour expliquer l'absence d'effet de l'illumination sur leurs courbures de bandes de surface. Deux possibilités peuvent servir d'explication, la première est l'absence de courbure de bandes et la deuxième est une photogénération insuffisante pour influencer la densité de charges en surface. Dans le cas des échantillons dopés à 10^{19} cm^{-3} , la première possibilité ne peut expliquer l'absence de SPV, ceci en raison des importantes différences, entre leurs valeurs de CPD mesurées expérimentalement et leurs valeurs théoriques de CPD attendues en l'absence de courbure de bandes, vues sur la Figure 28. Ces différences étant très supérieures à l'incertitude sur le travail de sortie de la pointe AFM ($\approx 0.1\text{V}$), cela confirme la présence de courbures de bandes de surface. La deuxième possibilité est, elle, envisageable, principalement à cause des importantes concentrations en porteurs présentes dans les échantillons dopés 10^{19} cm^{-3} . Le flux de photons nécessaire afin de changer la distribution de charges est important, et probablement supérieur à celui utilisé lors des mesures expérimentales.

Le cas du SPV presque nul est aussi observé sur l'échantillon de type p dopé à 10^{15} cm^{-3} avec oxyde natif. Il a été observé sur la Figure 28 précédente que la valeur de CPD mesurée sur cet échantillon laissait penser à la présence d'une légère courbure de bandes de type accumulation, à l'opposé des courbures de bandes de type déplétion observées sur les autres échantillons. Les valeurs nulles de SPV confirment l'absence de courbure de bandes par déplétion mais tendraient plus vers la présence d'une condition de bandes plates au lieu d'une accumulation. Cette observation permet de compléter les observations de CPD de la Figure 28 qui ne permettaient pas de conclure avec certitude sur la nature des

courbures de bandes lorsque leurs valeurs étaient proches de l'incertitude sur le travail de sortie de la pointe de mesure.

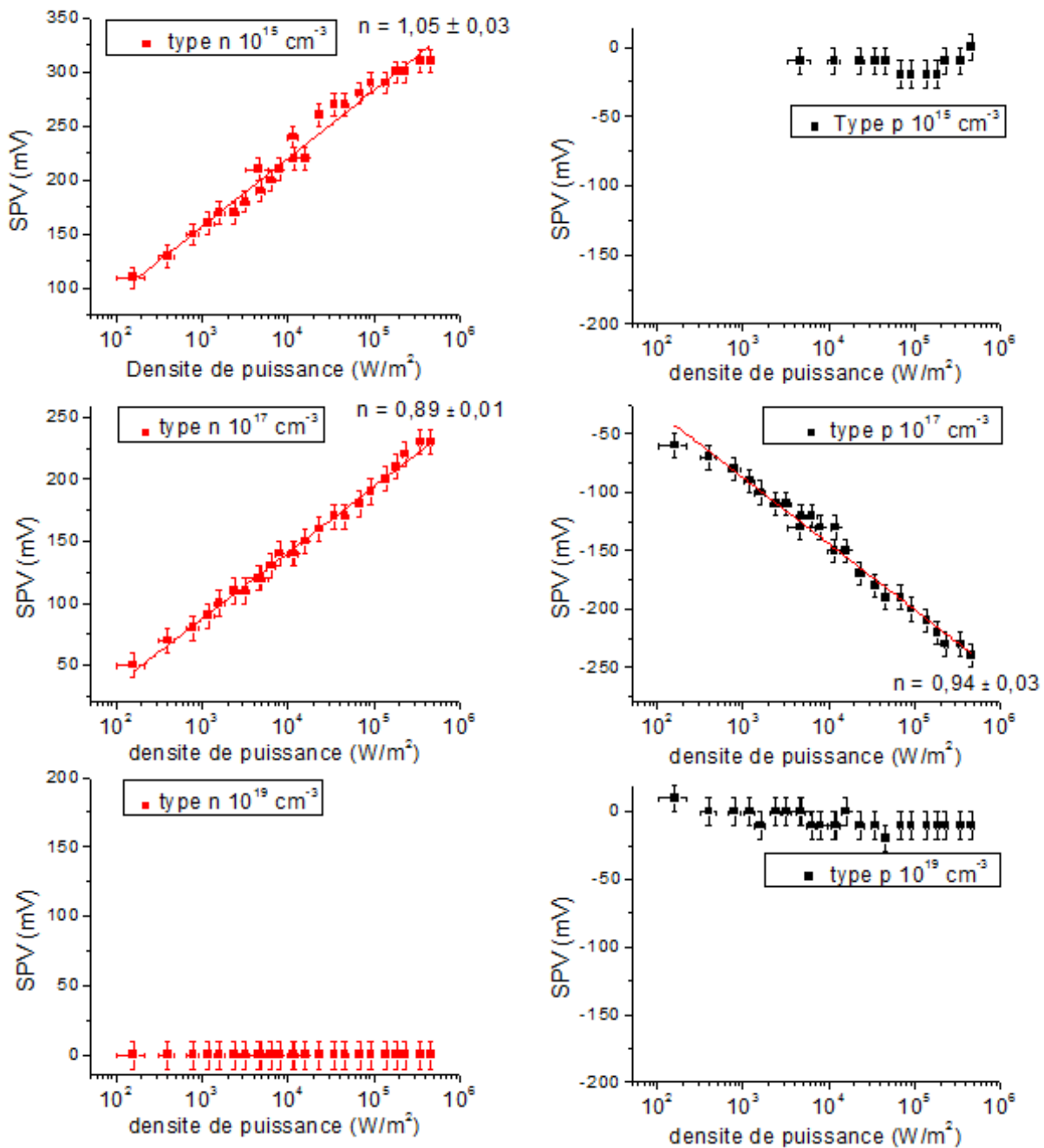


Figure 31 : Courbes de SPV en fonction de la densité de puissance lumineuse d'un laser à 785 nm sur les échantillons avec oxyde natif, dopés n ou p à 10^{15} , 10^{17} ou $10^{19} cm^{-3}$.

La Figure 32 montre les mesures de SPV faites sur les échantillons après désoxydation de leurs surfaces. Les courbes de SPV après la désoxydation sont très différentes de celles mesurées sur les échantillons avec leur oxyde natif.

Pour les échantillons modérément dopés n, les valeurs de SPV observées et les pentes des courbes sont devenues plus faibles. De même les facteurs d'idéalités qui sont obtenus de l'ajustement des courbes avec l'équation (3.1) sont inférieurs à 1. De tels facteurs d'idéalité ont été calculés par Apek et al. [16] pour des cas considérant une modification

de la charge de surface. En particulier, des facteurs d'idéalité de l'ordre de 0,5 ont été calculés lorsque les coefficients de capture des électrons et des trous en surface ont des valeurs relativement proches. Un tel cas ne peut être possible qu'avec la présence en surface de pièges des deux types et dont les densités sont d'ordres de grandeur proche (< 100). L'échantillon de type n fortement dopé (10^{19} cm^{-3}), lui, voit apparaître un léger SPV sous forte illumination ($> 10^5 \text{ W/m}^2$). Cela peut s'expliquer par un abaissement de la courbure de bandes en surface soit par la diminution de la densité en états de type accepteur, soit par l'augmentation de la densité d'états donneurs compensant une partie des états accepteurs. De tels changements sont en accord avec les variations de CPD observées sur la Figure 28.

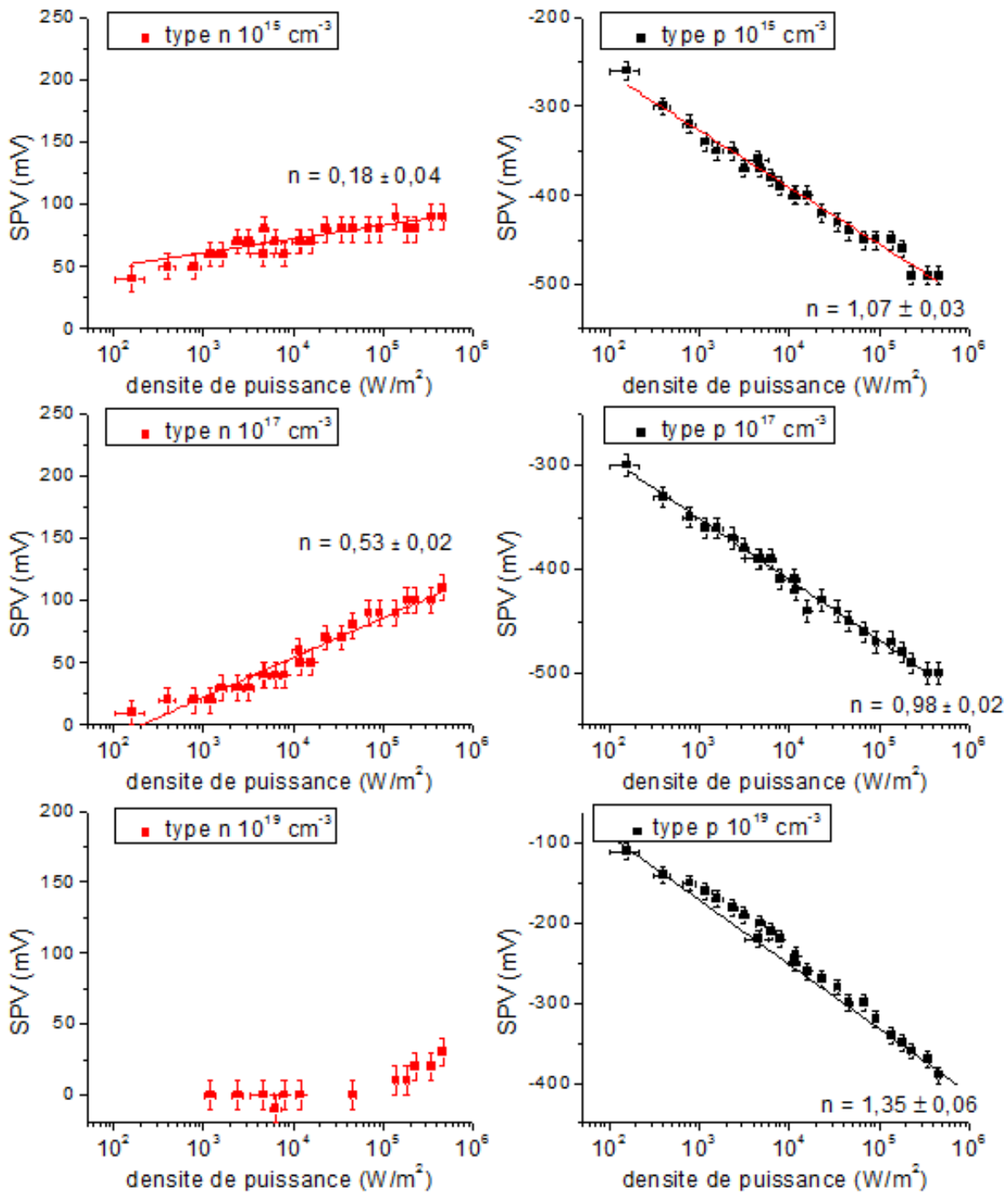


Figure 32 : Courbes de SPV en fonction de la densité de puissance lumineuse d'un laser à 785 nm pour les échantillons désoxydés dopés n ou p à 10^{15} , 10^{17} ou 10^{19} cm^{-3} .

Au contraire, pour les échantillons dopés p, les valeurs absolues de SPV observées sont beaucoup plus importantes. Sur les échantillons dopés à 10^{15} et 10^{17} cm^{-3} les valeurs de SPV observées atteignent les 300 mV à 500 mV, soit des valeurs bien plus importantes que celles observées avant le retrait de l'oxyde natif. L'ajustement des courbes avec la formule (3.1) donne des facteurs d'idéalité proches de 1 sur ces deux échantillons. Ces valeurs plus importantes de SPV sont en accord avec les variations de CPD observées sur la Figure 28 suite à la désoxydation qui ont été expliquées par une augmentation de la courbure de type déplétion et donc une plus grande densité d'états effective de type donneur en surface. Dans le cas de l'échantillon dopé p à 10^{19} cm^{-3} , les valeurs absolues de SPV ont aussi fortement augmenté suite à la désoxydation. L'ajustement de la courbe de valeurs par la formule (3.1), donne cependant un facteur d'idéalité de 1,35 ce qui est supérieur à 1.

En conclusion, l'application d'un traitement par HF sur les échantillons semble avoir diminué la courbure de bande de surface de ceux qui présentent un dopage de type n avec semble-t-il l'apparition de défauts de surface de type donneur. En revanche, sur les échantillons de type p la désoxydation par HF semble avoir augmenté la courbure de bande avec, ici aussi, l'apparition de nouveaux états de surface de type donneur.

3.4.3. Modélisation

La compréhension des mesures de KPFM et l'extraction d'informations relatives au matériau se révèlent compliquées car les mesures peuvent être influencées par plusieurs paramètres du matériau et de sa surface. La compréhension de la mesure nécessite donc de pouvoir estimer l'influence de chaque paramètre sur les courbures de bandes présentes en surface et sur leurs variations sous illumination. Au vu de la complexité théorique du système, la simulation semble être une méthode toute indiquée.

La simulation a été effectuée avec le programme « Kelscan » développé par James Connolly dans le cadre de ses activités de recherche menées au sein du Laboratoire de Génie Electrique et Electronique de Paris (GeePs) et de l'Institut Photovoltaïque d'Ile de France (IPVF). L'intérêt de ce programme est de proposer un outil de modélisation permettant de lancer des simulations avec le programme Silvaco [17] pour des utilisateurs ne connaissant pas le code de programmation de ce programme. Il permet de facilement définir des structures multicouches en indiquant les paramètres d'importance des couches. Il permet ensuite de simuler une mesure de KPFM sur ces couches à partir de paramètres et informations prédéfinis.

Le modèle utilisé repose sur une simulation numérique de la structure définie, basée sur la résolution de plusieurs équations : l'équation de poisson, les équations de continuité et les équations de courants d'électrons et de trous. La résolution de ces équations et en particulier celles de continuité prend en compte l'influence de l'illumination à travers le calcul de la photogénération, à partir des indices complexes des matériaux, et de la vitesse de recombinaison, calculée à partir des trois mécanismes de recombinaison (radiative, Auger et Shockley-Read-Hall) [18–20].

Pour la simulation des mesures de KPFM, une structure 2D représentant l'échantillon

étudié expérimentalement est construite avec le programme Silvaco. Une structure représentant la pointe AFM est définie et séparée de la structure de l'échantillon par une couche d'espacement d'épaisseur semblable à la distance expérimentale pointe/surface. Cette couche est considérée comme de l'air possède comme propriétés électriques un gap de 12 eV, une affinité électronique de 0 eV et une permittivité diélectrique ϵ_0 égale à celle du vide. Les propriétés électriques et optiques de la structure complète sont calculées par simulation numérique selon les propriétés des couches et de l'illumination choisies. La simulation des mesures de KPFM à partir de cette structure est réalisée en utilisant le champ électrique présent dans la couche d'espacement qui représente l'interaction électrostatique entre l'échantillon et la pointe. Ce champ électrique est tracé en fonction d'une polarisation appliquée à la pointe comme montré dans la Figure 33. Le champ varie linéairement avec la valeur de la polarisation et devient nul lorsque cette polarisation atteint la valeur de CPD. Le travail de sortie (W_f) de la surface est calculé à partir de la valeur de CPD et du travail de sortie défini pour la pointe [21]. La détermination de chaque point de cette courbe nécessite une nouvelle résolution numérique de la structure pour chaque valeur de potentiel appliquée. Le programme Kelscan réduit le temps de résolution de la valeur de CPD en calculant uniquement trois points de cette courbe qui sont utilisés pour tracer une droite. Cette droite s'annule à la valeur du CPD ce qui permet au programme d'extraire celui-ci par une simple et rapide régression linéaire.

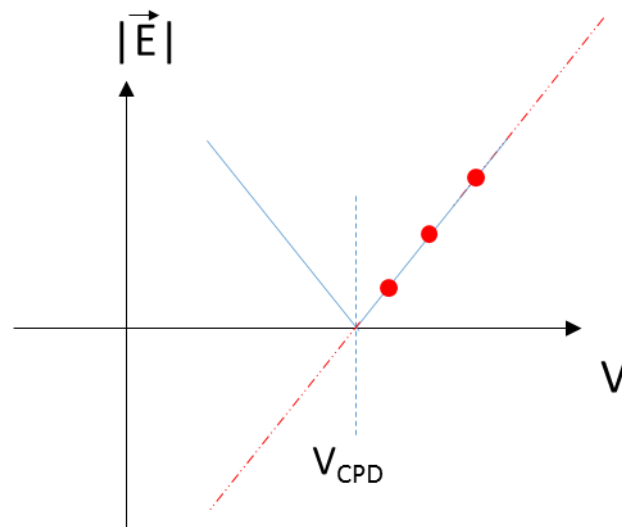


Figure 33 : Courbe simulée (ligne bleue) du champ électrique entre la pointe et la surface. La valeur de CPD est obtenue lorsque la polarisation, V , annule le champ électrique. Le programme Kelscan détermine la valeur de CPD en calculant trois valeurs de champ électrique (points rouges) et en annulant la droite passant par ces points (ligne rouge en pointillé).

La définition des structures en 2 dimensions par le programme permet une meilleure description des distributions de charge dans le volume des échantillons. Cette méthodologie permet aussi l'analyse sur leur section de structures plus complexes possédant des gradients de dopants, des interfaces et des jonctions. Il est aussi possible de se rapprocher davantage des conditions expérimentales avec la position sur l'échantillon de la mise à la masse avec par exemple la possibilité de prendre ce contact sur un bord de l'échantillon ou sur toutes les couches. Enfin, il est possible de simuler le tracé de CPD mesuré sur différentes couches

et leurs interfaces par le balayage de la pointe sur la structure. Les dimensions de la pointe peuvent être modifiées pour se rapprocher d'une taille comparable à l'extrémité d'une pointe réelle (5-100 nm selon les modèles) et ainsi observer les effets de convolution entre la pointe et la surface de l'échantillon ne se trouvant pas directement sous la pointe.

Il est aussi possible d'ajouter des états de surface à la structure afin de simuler la courbure de bandes présente en surface des échantillons semi-conducteurs. Ces états de surface prennent la forme d'une couche d'épaisseur modifiable remplie d'états dans le gap définis par une distribution gaussienne selon trois paramètres : position et valeur du maximum (pic) de la distribution gaussienne et écart-type (Figure 34). Les paramètres de valeur pic de la distribution, de son écart-type et de l'épaisseur de la couche de défauts ont été rassemblés sous la forme d'une densité surfacique d'états.

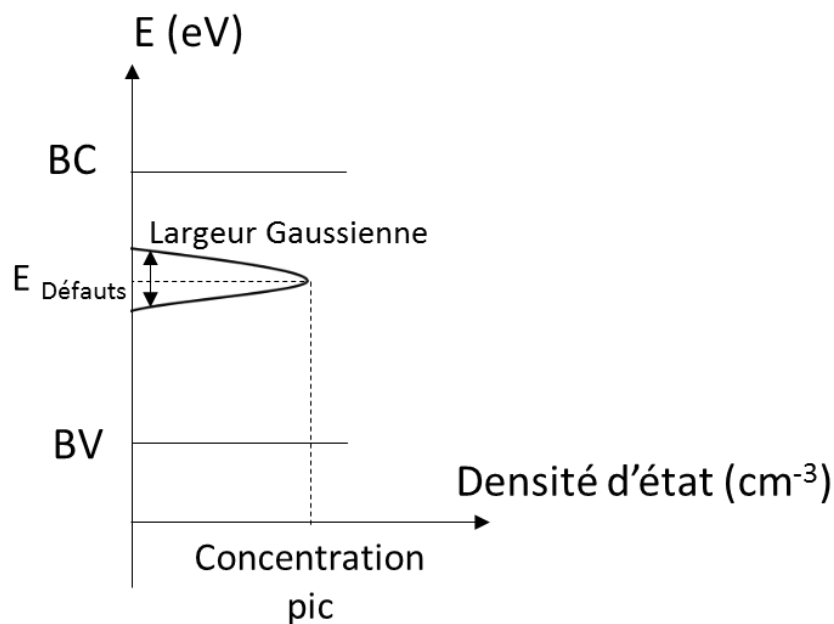


Figure 34 : Schéma représentant la distribution énergétique des défauts en fonction de trois paramètres utilisés : position et valeur du maximum de la distribution gaussienne et écart-type.

Un exemple de structure 2D qu'il est possible de simuler avec Kelscan est montré dans la Figure 35 qui modélise une structure de couches dopées p-n-n vues sur leur tranche et qui possèdent en surface des défauts de densité au pic de $10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ une largeur en énergie équivalente de 0,1 eV, soit une densité de 10^{16} cm^{-3} , avec une épaisseur de 20 nm. L'image a) montre le dopage de chaque couche avec de gauche à droite : une couche de largeur 500 nm dopée p à 10^{18} cm^{-3} , une couche de largeur 4 μm dopée n à 10^{15} cm^{-3} et une couche de largeur 500 nm dopée n à 10^{18} cm^{-3} . Le gradient de couleur de l'image b) montre le potentiel électrique présent dans la structure et dans l'air. On y observe un champ important entre la surface et la pointe (anode) en raison de la différence de potentiel électrostatique entre eux. L'image c) est un zoom près de la surface montrant le champ électrique dans le cadre rouge de l'image b) et l'image d) montre la distribution de défauts de type donneur. En comparant les images c) et d) de la Figure 35, on peut observer la présence d'un champ électrique, et donc de courbures de bandes, là où se trouve la couche de défauts. Ce champ est visible tout particulièrement sur la couche de gauche, dopée p, sur

laquelle les défauts provoquent une déplétion.

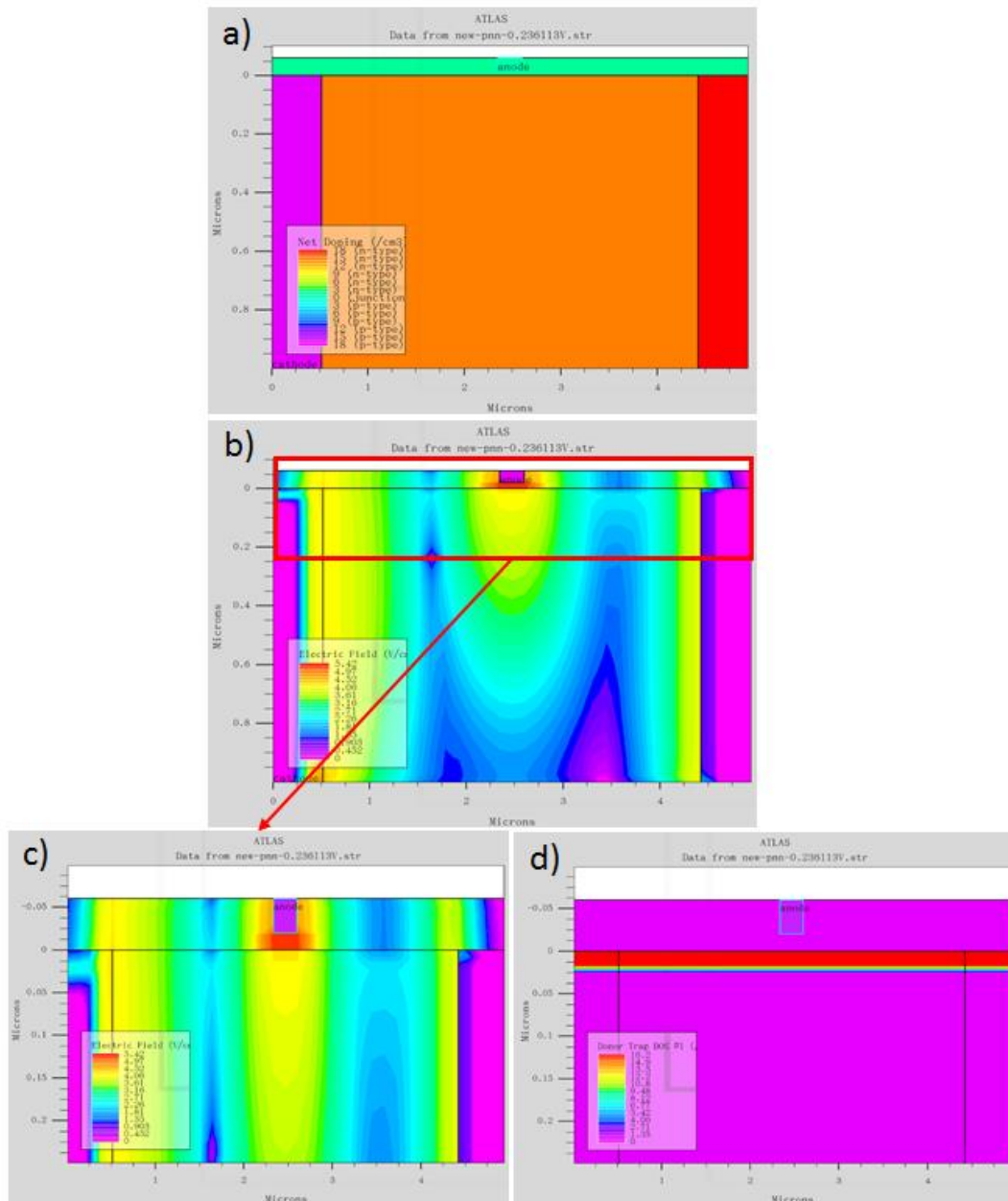


Figure 35 : Exemple de structure simulée par le programme Silvaco et composé de trois couches en silicium de dopage différent ainsi que d'une couche de défaut en surface. Au-dessus de cette structure se trouve une couche d'air ainsi que la pointe (anode). a) Image montrant les valeurs de dopage de chaque couche de la structure avec de gauche à droite : dopée p 10^{18} cm^{-3} ($0,5 \mu\text{m}$), dopée n 10^{15} cm^{-3} ($4 \mu\text{m}$) et dopée n 10^{18} cm^{-3} ($0,5 \mu\text{m}$), b) Image du champ électrique présent dans les couches et montrant des courbures de bandes, c) Image de champ électrique zoomé sur le cadre rouge de l'image b, d) Image montrant la couche de défauts en surface de densité volumique de 10^{16} cm^{-3} et d'épaisseur 20 nm .

Le but des simulations effectuées dans cette étude était de permettre la compréhension des résultats de mesure KPFM obtenus précédemment et plus précisément de mieux connaître les états de surface des échantillons. Pour cela, des structures simples composées d'une seule couche de silicium ont été définies dans le programme. Les valeurs de CPD déterminées par simulation à l'obscurité et en l'absence d'états de surface sont

identiques aux valeurs théoriques tracées dans la Figure 28. L'obtention d'informations sur les états de surface des échantillons à partir des valeurs de CPD expérimentales n'est pas envisageable en raison de l'incertitude existante sur le travail de sortie de la pointe. Les mesures de SPV qui font abstraction de ce travail de sortie ont donc été choisies comme valeurs de références. Afin d'améliorer la précision des valeurs extraites, la comparaison est faite entre les simulations et les différentes valeurs de SPV comprises dans les courbes présentées dans les Figure 31 et Figure 32. Afin de faciliter ces comparaisons, une option de simulation a été ajoutée au programme permettant de réaliser automatiquement la simulation des valeurs de CPD à l'obscurité ainsi que sous une gamme de densité de puissance d'illumination et d'en extraire les valeurs de SPV liées à chaque densité de puissance. Cette option a été utilisée afin de simuler les courbes de SPV en fonction de la densité de puissance d'illumination dans les cas de plusieurs types de défauts (accepteur et donneur) et en variant différents paramètres définissant ces défauts.

La Figure 36 montre des résultats de simulation obtenus pour des échantillons de silicium monocristallin dopé n ou p dans un cas sans défaut de surface et pour plusieurs ordres de grandeur de densité de défauts donneurs (Figure 36.a et c) ou accepteurs (Figure 36.b et d). Dans le cas où il n'y a pas de défauts de surface (courbes marron), on observe pour l'échantillon avec un dopage n, l'apparition d'un léger SPV négatif (<100 mV) qui s'inverse lorsque la densité de puissance dépasse les 10^4 W/m². Cette augmentation de SPV, qui apparaît sous hautes injections, a été observée pour tous les cas de structure et de défauts de surface considérés et est probablement une observation de l'effet Photo-Dember [22,23]. Sur l'échantillon de dopage p sans défauts (Figure 36.d), il s'agit de la seule variation de SPV observée.

Lorsque l'on ajoute des défauts de surface, le comportement des courbes selon la densité de puissance se sépare en deux catégories, l'une présentant de faibles variations, inférieures à 100 mV, et l'autre présentant des variations importantes, atteignant les 800 mV. Les faibles variations sont majoritairement observées sur les graphes a et d sur lesquels les défauts ajoutés sont du même type que le dopage présent dans chacun des cas (défauts donneur pour dopage n et défauts accepteur pour dopage p). Les porteurs influencés par ces défauts sont donc les majoritaires ce qui limite la courbure de bande formée qui ne peut être que de type accumulation.. Ces faibles variations de SPV sont aussi observées sur les graphes b et c lorsque la densité de défauts surfaciques est de l'ordre de 10^9 à 10^{11} cm⁻², soit relativement faible. Les valeurs de SPV observées sont donc faibles car les courbures de bandes, causées par ces faibles densités de défauts et compensées sous illumination, sont, elles aussi, faibles. Cette observation est similaire à celle faite par les simulations de Polak et al. [13] qui ont montré que les courbures de bandes apparaissaient lorsque la densité surfacique des défauts devenait significative comparée au dopage et que dans le cas de distribution de densité sous la forme de gaussiennes un ordre de grandeur pouvait suffire pour atteindre une déplétion totale en surface.

Dans le cas des fortes variations observées sur les graphes b et c, les défauts considérés sont de type opposé au dopage des échantillons (défaut accepteur pour dopage n et défaut donneur pour dopage p). L'effet de ces défauts est l'apparition près de la surface d'une déplétion, voir même d'une inversion pour de fortes densités de défauts, et donc de la formation d'une courbure de bandes significative. La compensation de cette courbure de

bandes sous illumination est la cause de l'apparition d'un SPV positif sur l'échantillon de type n et négatif sur l'échantillon de type p. Ces variations importantes de SPV ne sont pas visibles pour les petites densités de défauts mais apparaissent très rapidement lorsque la densité en défauts surfaciques atteint un ordre de grandeur permettant d'influencer significativement la distribution de charge près de la surface. Dans le cas des graphes b et c, le SPV est apparu pour des densités surfacique de défauts se trouvant entre 10^{11} et 10^{12} cm^{-2} . Avec l'épaisseur de la couche de défaut considérée comme de 100 nm, les densités volumiques de défauts équivalentes sont entre 10^{16} et 10^{17} cm^{-3} soit proche de l'ordre de grandeur du dopage de la structure.

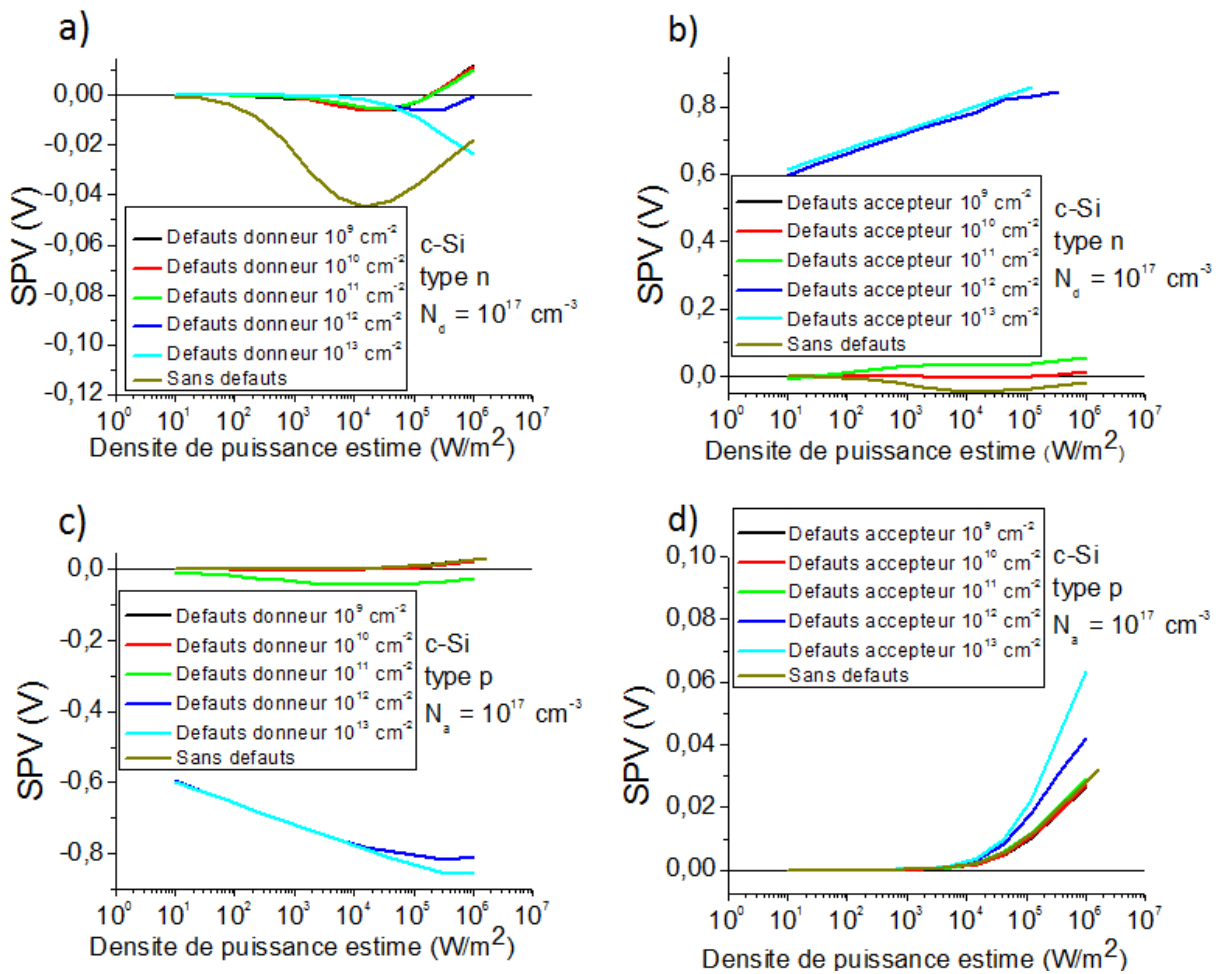


Figure 36 : Courbes de SPV en fonction de la densité de puissance d'illumination simulées pour différents types et pics de densité de défauts volumiques dans les cas de : a) c-Si dopé n 10^{17} cm^{-3} avec des défauts de type donneur, b) c-Si dopé n 10^{17} cm^{-3} avec des défauts de type accepteur, c) c-Si dopé p 10^{17} cm^{-3} avec des défauts de type donneur, d) c-Si dopé p 10^{17} cm^{-3} avec des défauts de type accepteur. Les pics de densités volumiques de défauts présentés sur chaque graphe varient d'une absence de défaut à des densités surfaciques allant de 10^9 cm^{-2} à 10^{13} cm^{-2} . Les défauts simulés sont considéré comme étant au milieu du gap.

Ces simulations de courbes de SPV en fonction de la densité de puissance ont été utilisées afin d'obtenir des courbes simulées ajustées aux courbes expérimentales des Figure 31 et Figure 32. Ces courbes d'ajustements ainsi que les paramètres qui ont été utilisés dans les simulations sont présentés dans la Figure 37 et le Tableau 6. Pour ces simulations, sur les 5 paramètres permettant de définir les défauts, qui sont le type, l'épaisseur de la couche, la

densité volumique au pic, la largeur de gaussienne et le niveau énergétique dans le gap, trois ont été considérés comme constants. Le premier de ces paramètres considérés constant est le type de défaut, qui a été choisi à partir des observations sur la Figure 36 et de la pente des courbes expérimentales. Ainsi pour les deux courbes vues sur l'échantillon c-Si dopé n, des défauts accepteurs ont été choisis car ils sont les seuls permettant d'avoir de fortes valeurs de SPV positives. De la même façon, pour les courbes de l'échantillon c-Si dopé p, des défauts donneurs ont été choisis afin d'avoir un SPV négatif. Pour les paramètres d'épaisseur des défauts et de largeur de la gaussienne à mi-hauteur, des valeurs tirées de la littérature ont été utilisées comme références pour choisir leur valeurs constantes [24,25]. Ces valeurs tirées de la littérature sont de 100 nm et 100 meV respectivement et représentent dans la simulation des équivalents expérimentaux à la profondeur affectée par les défauts de surface et la largeur des pics de défauts [25]. Les paramètres laissés comme variables sont donc la densité volumique pic de défauts et la position énergétique dans le gap. Pour les courbes a, b et c de la Figure 37, l'ajustement a été fait avec le paramètre de densité volumique pic sans avoir à modifier le niveau d'énergie des défauts qui a été placé de façon standard au milieu du gap (0,56 eV/BV). Comme vu précédemment dans la Figure 36, le changement de la courbe SPV se passe majoritairement sur un ordre de grandeur de la densité de défauts surfaciques. L'ajustement aux courbes expérimentales a donc été réalisé en variant la densité de défauts sur cet ordre de grandeur.

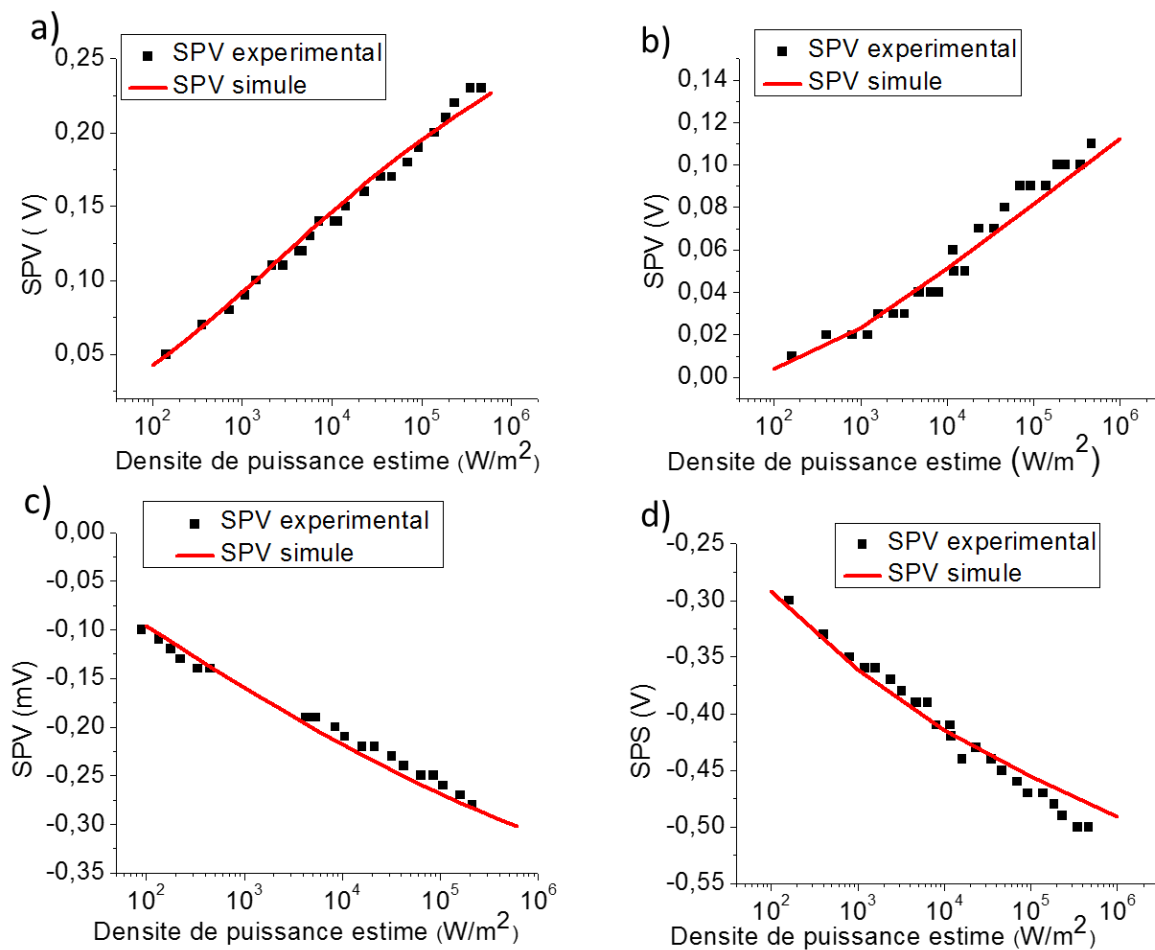


Figure 37 : Courbes de SPV expérimentales (carrés noirs) ajustées par des courbes simulées avec le programme Kelscan (tracé rouge) dans les cas des échantillons suivants : a) c-Si dopé n à 10¹⁷ cm⁻³ avec oxyde natif, b) c-Si dopé n à 10¹⁷ cm⁻³ désoxydé par HF, c) c-Si dopé p à 10¹⁷ cm⁻³ avec oxyde

natif et d) c-Si dopé p à 10^{17} cm^{-3} désoxydé par HF.

La courbe d est légèrement différente des autres car elle a nécessité la modification du deuxième paramètre (niveau d'énergie des défauts dans le gap) afin de l'ajuster, notamment sa pente logarithmique. Le niveau d'énergie des défauts qui a permis d'ajuster la courbe est de 0,70 eV/BV mais cette valeur reste qualitative car des valeurs plus hautes auraient permis le même résultat. La nécessité d'utiliser ce deuxième paramètre, pour ajuster la courbe, provient probablement de ses importantes valeurs absolues de SPV ($> 300 \text{ mV}$), signe de la présence d'une importante courbure de bandes et donc d'une densité de défauts plus élevée que dans les autres cas. Il est possible que l'équilibre de charge expérimentale ne puisse être atteint que dans le cas où le niveau d'énergie des défauts dépasse les 0,56 eV/BV. Il est aussi possible que plusieurs défauts de niveaux d'énergie différents, dont l'un surpasse les 0,56 eV/BV, soient présents. Le niveau d'énergie utilisé dans la simulation pour ce dernier cas est alors un compromis car le modèle utilisé dans le programme Kelscan ne permet de définir qu'un seul niveau d'énergie des défauts pour chaque type (accepteur ou donneur).

En comparant les valeurs de densité surfacique des défauts extraites des courbes d'ajustement, on voit que, comme conclu dans la discussion de la Figure 32, l'effet de la désoxydation par HF sur le silicium monocristallin dopé n est une diminution de la densité de défauts accepteurs de surface qui est passée de $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à $5,64 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. De la même façon, sur le silicium monocristallin de type p, la désoxydation a augmenté le nombre de défauts donneurs avec une densité surfacique passant de $7,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

	Type et concentration (cm^{-3}) de dopage	Etat de la surface	Type de défaut	Densité volumique pic de défaut ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$)	Niveau des défauts dans le gap (eV/BV)	Densité surfacique (cm^{-2})
a	$n 10^{17}$	oxyde natif	Accepteur	6×10^{17}	0,56	6×10^{11}
b	$n 10^{17}$	Désoxydé par HF	Accepteur	$5,64 \times 10^{17}$	0,56	$5,64 \times 10^{11}$
c	$p 10^{17}$	oxyde natif	Donneur	$7,6 \times 10^{17}$	0,56	$7,6 \times 10^{11}$
d	$p 10^{17}$	Désoxydé par HF	Donneur	10^{18}	0,70	10^{12}

Tableau 6 : Paramètres des défauts de surface utilisés dans Kelscan afin de simuler les courbes de la Figure 37. Afin de limiter les variables de calcul, des valeurs tirées de la littérature ont été utilisées pour l'épaisseur de la couche de défaut ($0,1 \mu\text{m}$) et de largeur de la gaussienne ($0,1 \text{ eV}$).

En conclusion, nous avons montré que la technique de KPFM pouvait permettre de mesurer les états de surface sur les semi-conducteurs de façon qualitative. Deux méthodes sont montrées : par la comparaison de la valeur de CPD expérimentale à la valeur théorique sans états de surface et par le signe de la valeur de SPV. Ces deux méthodes permettent de

connaître la nature des défauts de surface mais celle par CPD est limitée par l'incertitude sur le travail de sortie de la pointe. La méthode par SPV n'est pas limitée par cette incertitude mais nécessite la présence d'une illumination. L'obtention de courbes composées de plusieurs valeurs de SPV par l'utilisation d'une illumination à puissance contrôlée permet de mieux cerner les états de surface et leur densité. L'analyse de ces courbes nécessite l'utilisation de simulations numériques des structures en fonction des paramètres des états/défauts afin de réaliser des ajustements. Actuellement, cet ajustement est effectué manuellement et nécessite souvent plusieurs heures de calcul.

Dans les travaux futurs, l'analyse des paramètres de défauts de surface par simulation nécessitera d'être optimisée et automatisée afin de réduire le temps de calcul de la densité.

3.5. Conclusion

Dans le chapitre 3, nous avons montré la sensibilité de la technique de KPFM aux états présents à la surface d'échantillons de silicium.

Nous avons montré la possibilité d'étudier l'influence de ces états avec la mesure de CPD. La présence de cette influence empêche une mesure du dopage de l'échantillon par KPFM à l'air libre. Les états de surface semblent autant liés aux dopants eux-mêmes (car l'effet observé reste significatif peu importe le dopage de l'échantillon) qu'à des composés extérieurs (états extrinsèques) en raison du changement du CPD mesuré d'un jour à l'autre et de par l'influence observé du traitement de surface. La connaissance précise du travail de sortie de la pointe est nécessaire pour déterminer le type d'états de surface majoritaires.

Nous avons aussi montré que la mesure de SPV permettait de se défaire du travail de sortie de la pointe. Le type majoritaire des défauts peut être déterminé par le signe de SPV et les résultats sont cohérents avec les conclusions tirées des valeurs de CPD. Les échantillons avec un dopage important ($\geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) ont montré des valeurs de SPV négligeables probablement du fait que la photogénération était insuffisante pour affecter la distribution d'états formant la courbure de bandes de surface.

Des mesures de SPV en fonction de la puissance lumineuse permettent d'avoir des informations supplémentaires à partir de la pente des courbes. Nous avons montré que l'analyse et l'ajustement de ces courbes avec de la simulation numérique permettaient d'extraire des informations sur les états de surface, comme leur densité surfacique et une estimation de leur position énergétique dans le gap. Nous proposons comme perspective de développer cette analyse par ajustement des résultats expérimentaux afin de déterminer de façon rapide la densité de défauts de surface, variable lorsque l'environnement de mesure est non contrôlé. Cette détermination rapide serait faite à partir d'un protocole combinant des mesures SPV par KPFM et des ajustements suivant une procédure de variation des paramètres optimisée. Ce protocole pourrait servir de méthode de vérification des états de surface.

Cette étude est un exemple de ce qui peut être mesuré par KPFM à la surface des matériaux semi-conducteurs de structure simple et homogène. Dans le chapitre 4, nous allons nous concentrer sur ce qui peut être mesuré par la technique KPFM sur des échantillons de structure plus complexe comprenant une jonction donnant lieu à un effet photovoltaïque.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] P. De Wolf, R. Stephenson, T. Trenkler, T. Clarysse, T. Hantschel, W. Vandevorst, Status and review of two-dimensional carrier and dopant profiling using scanning probe microscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 18 (2000) 361–368. <https://doi.org/10.1116/1.591198>.
- [2] N. Duhayon, P. Eyber, M. Fouchier, T. Clarysee, W. Vandevorst, D. Alvarez, S. Schoemann, M. Ciappa, M. Stangoni, W. Fichtner, P. Formanek, M. Kittler, V. Raineri, F. Gianazzo, D. Goghero, Y. Rosenwaks, R. Shikler, S. Saraf, S. Sadewasser, N. Barreau, T. Glatzel, M. Verheijen, S. Mentink, M. von Sprekelsen, T. Maltezopoulos, R. Wiesendanger, L. Hellemans, Assessing the performance of two-dimensional dopant profiling techniques, *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 22 (2004) 385–393. <https://doi.org/10.1116/1.1638775>.
- [3] P. De Wolf, E. Brazel, A. Erickson, Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 4 (2001) 71–76. [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(00\)00174-8](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(00)00174-8).
- [4] P. Eyben, P. Bisiaux, A. Schulze, A. Nazir, W. Vandevorst, Fast Fourier transform scanning spreading resistance microscopy: a novel technique to overcome the limitations of classical conductive AFM techniques, *Nanotechnology*. 26 (2015). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/35/355702>.
- [5] P. Tomaszewski, Jan Czochralski and his method, Oficyna Wydawnicza ATUT, Wroclaw, Poland, 2003.
- [6] S. Lerouge, 16 - Sterilization and cleaning of metallic biomaterials, in: M. Niinomi (Ed.), *Metals for Biomedical Devices (Second Edition)*, Second Edition, Woodhead Publishing, 2019: pp. 405–428. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102666-3.00016-X>.
- [7] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, Growth of native oxide on a silicon surface, *Journal of Applied Physics*. 68 (1990) 1272–1281. <https://doi.org/10.1063/1.347181>.
- [8] B. Stegemann, P. Balamou, T. Lussy, K. Gad, D. Vossing, M. Kasemann, H. Angermann, Passivation of Crystalline Silicon Wafers by Ultrathin Oxide Layers: Comparison of Wet-chemical, Plasma and Thermal Oxidation Techniques, in: 2018: pp. 2779–2782. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2018.8548154>.
- [9] A. Abbadie, J. Hartmann, P. Holliger, M. Semeria, P. Besson, P. Gentile, Low thermal budget surface preparation of Si and SiGe, *Applied Surface Science*. 225 (2004) 256–266. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.018>.
- [10] B.N. Reddy, P.N. Kumar, M. Deepa, A Poly(3,4-ethylenedioxyppyrrrole)-Au@WO₃-Based Electrochromic Pseudocapacitor, *ChemPhysChem*. 16 (2015) 377–389. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402625>.
- [11] H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai, N. Nakagiri, Potential shielding by the surface water layer in Kelvin probe force microscopy, *Applied Physics Letters*. 80 (2002) 1459–1461. <https://doi.org/10.1063/1.1455145>.

- [12] L. Kronik, Y. Shapira, Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications, *Surface Science Reports*. 37 (1999) 1–206. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00002-3).
- [13] L. Polak, R.J. Wijngaarden, Two competing interpretations of Kelvin probe force microscopy on semiconductors put to test, *Phys. Rev. B*. 93 (2016) 195320. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.195320>.
- [14] N.E. Grant, J.D. Murphy, Temporary Surface Passivation for Characterisation of Bulk Defects in Silicon: A Review, *Phys. Status Solidi RRL*. 11 (2017) 1700243. <https://doi.org/10.1002/pssr.201700243>.
- [15] L. Polak, R.J. Wijngaarden, Preventing probe induced topography correlated artifacts in Kelvin Probe Force Microscopy, *Ultramicroscopy*. 171 (2016) 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.09.014>.
- [16] O. Apek, L. Kronik, M. Leibovitch, Y. Shapira, Quantitative assessment of the photosaturation technique, *Surface Science*. 409 (1998) 485–500. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00277-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00277-5).
- [17] Silvaco Inc., ATLAS user's manual, 2012.
- [18] Y. Huang, S. Aharon, A. Rolland, L. Pedesseau, O. Durand, L. Etgar, J. Even, Influence of Schottky contact on the C-V and J-V characteristics of HTM-free perovskite solar cells, *EPJ Photovoltaics*. 8 (2017). <https://doi.org/10.1051/epjpv/2017001>.
- [19] D. Macdonald, A. Cuevas, Recombination in compensated crystalline silicon for solar cells, *Journal of Applied Physics*. 109 (2011) 043704-043704–8. <https://doi.org/10.1063/1.3555588>.
- [20] B.B. Paudyal, K.R. McIntosh, D.H. Macdonald, Temperature dependent carrier lifetime studies on Ti-doped multicrystalline silicon, *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 124510. <https://doi.org/10.1063/1.3139286>.
- [21] Y. Huang, A. Gheno, A. Rolland, L. Pedesseau, S. Vedraïne, O. Durand, J. Boucle, J.P. Connolly, L. Etgar, J. Even, A new approach to modelling Kelvin probe force microscopy of hetero-structures in the dark and under illumination, *Optical and Quantum Electronics*. 50 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1305-z>.
- [22] H. Dember, Über eine photoelektromotorische Kraft in Kuperoxydulkristallen, *Physikalische Zeitschrift*. 32 (1931) 554–556.
- [23] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices /2nd edition/*, 1981.
- [24] A. Saunders, G. Wright, Interface States in Silicon/Silicon-Oxide System Observed by Thermally Stimulated Charge Release, *Electronics Letters*. 6 (1970) 207-. <https://doi.org/10.1049/el:19700148>.
- [25] R.C. Newman, Defects in silicon, *Rep. Prog. Phys.* 45 (1982) 1163–1210. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/45/10/003>.

Table des matières du chapitre 4

CHAPITRE 4 : DISPOSITIFS A NANOFILS : ETUDE SOUS LUMIERE PAR SONDE DE KELVIN	83
4.1. DISPOSITIFS A NANOFILS : POTENTIEL ET CARACTERISATION	83
4.2. NANOFILS EN SILICIUM A JONCTION RADIALE PIN	85
4.3. PREPARATION EXPERIMENTALE	86
4.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX	87
4.4.1. <i>I-V macroscopique</i>	88
4.4.2. <i>KPFM et I-V sous illumination</i>	89
4.4.2.1. <i>Effet du laser de déflexion des systèmes AFM</i>	89
4.4.2.2. <i>SPV et I-V sous illumination</i>	90
4.4.2.3. <i>SPV sur nanofils isolés</i>	94
4.4.3. <i>Kelvin Probe macroscopique</i>	97
4.4.3.1. <i>Spectroscopie de SPV : mode 'pointe vibrante'</i>	97
4.4.3.2. <i>Comparaison avec le mode de SPS en lumière modulée</i>	100
4.5. CONCLUSION	101
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4	103

Chapitre 4 : Dispositifs à nanofils : Etude sous lumière par sonde de Kelvin

Dans le chapitre 3, nous avons présenté une analyse des valeurs de potentiel de surface (CPD) et de photovoltage de surface (SPV) mesurables par KPFM sur des wafers en silicium cristallin pour différentes conditions de surface. Ces résultats ont ensuite été analysés par simulation afin de quantifier les états de surface sur les échantillons de silicium selon leur condition de surface.

Dans ce chapitre, la technique KPFM est appliquée sur un échantillon comportant des dispositifs photovoltaïques de structures en jonctions radiales PIN en silicium amorphe hydrogéné réalisées sur des nanofils de silicium cristallin fortement dopé. Le but de cette étude est la caractérisation des propriétés électriques de ces nanofils de façon individuelle. Les possibilités et limites de la technique KPFM pour la mesure sur des nanostructures seront étudiées.

Les résultats qui seront présentés au cours de cette étude comportent :

- des mesures I-V sous simulateur solaire pour une pré-étude de l'état des dispositifs avec contact avant de l'échantillon,
- des mesures KPFM sur des nanofils avec contact avant,
- des mesures couplées KPFM et I-V sous l'AFM pour comparaison des résultats,
- des mesures KPFM sur des nanofils sans contact avant.

4.1. Dispositifs à nanofils : potentiel et caractérisation

Les nanostructures possèdent, de par leur très petite échelle, des propriétés particulières pouvant être radicalement différentes des propriétés macroscopiques. Ces propriétés sont une source d'intérêt pour la communauté scientifique qui y voit de grands espoirs afin de développer des technologies innovantes ou d'améliorer les technologies existantes en réduisant par exemple la quantité de matériau mise en jeu [1–3].

Dans le domaine du photovoltaïque, l'utilisation de nanostructures allant des nanofils jusqu'aux boîtes quantiques fait l'objet de recherches afin de développer des nouvelles technologies et d'augmenter les rendements qu'il est possible d'atteindre [4–7]. L'un des objectifs de ces recherches est d'utiliser des nanostructures en combinaison avec différents matériaux en vue de surpasser la limite de Shockley-Queisser (SQ) [8] qui détermine le rendement maximum de conversion de cellules photovoltaïques à simple jonction P-N.

Parmi ces nanostructures, les nanofils sont des structures pratiquement définies sur une dimension (longueur bien plus importante que leur section) ce qui leur offre d'intéressantes propriétés optiques et électroniques [9–11]. Du point de vue optique, les nanofils possèdent, grâce à leur forme et à leur dimension, d'excellentes propriétés de piégeage optique de la lumière et d'anti réflexion. Ces deux propriétés permettent aux nanofils d'avoir une bien meilleure absorption optique qu'une couche planaire de volume équivalent [12,13]. De même, leur faible dimension facilite la collecte des charges créées par la lumière et limite les

perdes. En effet, dans le cas des jonctions radiales en particulier cela permet d'avoir une bonne collecte même pour des matériaux présentant des longueurs de diffusion limitées.

En utilisant ces structures, plusieurs groupes de recherche ont réussi à fabriquer des cellules solaires de rendement significatif. Pour la technologie reposant sur du silicium amorphe hydrogéné, Qian et al ont fait état de cellules à nanofils présentant une jonction radiale PIN pouvant atteindre des rendements de 9,2% [3,14]. La technologie en silicium cristallin a atteint un rendement record bien supérieur, Lin et al ont mentionné un rendement de 17,1% [15] pour des structures de jonction radiales PN. Enfin avec la technologie III-V, Otnes et al ont présenté des cellules à nanofils en InP de structure PIN axiale ayant un rendement de 15% [16].

Les excellentes propriétés des nanostructures et donc des nanofils provenant de leurs faible dimension ainsi que de leur forme sont aussi la cause de problèmes pouvant fortement limiter le rendement des dispositifs finalisés. Les effets de surface sont d'autant plus marqués que le rapport surface sur volume de ces structures est grand. La caractérisation de ces problèmes afin de pouvoir les résoudre est une étape nécessaire. Elle n'est cependant pas aisée car les techniques de caractérisation standard sont incapables d'effectuer des mesures à l'échelle de ces nanostructures. La réalisation de ces caractérisations nécessite en effet des techniques adaptées possédant une résolution latérale à l'échelle nanométrique.

Parmi les exemples de techniques de caractérisation utilisées sur les nanofils, on retrouve couramment la microscopie électronique à balayage (MEB) qui est utilisée afin d'observer la forme des nanofils ainsi que l'arrangement des réseaux de nanofils. La technique de microscopie électronique en transmission à balayage (METB) peut être utilisée afin de mesurer la structure cristallographique le long du nanofil [17].

Une autre technique de caractérisation consiste à utiliser une nano pointe afin de prendre contact sur le haut des nanofils, permettant ainsi de réaliser diverses mesures électriques telles que des caractéristiques courant-tension (I-V). Si cette prise de contact est réalisée dans un MEB, il est possible d'utiliser le faisceau d'électrons de ce dernier afin d'effectuer des mesures EBIC sur les nanofils [16]. Une telle configuration permet de caractériser diverses propriétés comme les caractéristiques de transport [18], la longueur de diffusion [19] et le dopage [20].

Finalement, on peut utiliser des mesures par des techniques AFM avec par exemple la mesure par AFM à pointe conductrice (c-AFM) dont le principe est similaire à la technique de contact avec une nano pointe mais permettant la réalisation de cartographies du réseau de nanofils [21]. D'autres mesures par la technique de sonde de Kelvin à force atomique (KPFM) peuvent être utilisées afin de mesurer le type de dopage et les états de surface des nanofils [22–24].

Ces techniques de caractérisation par KPFM sont souvent utilisées sur des nanofils isolés et couchés, qui ne sont plus dans une configuration électrique et optique de fonctionnement. De plus, la grande majorité des systèmes AFM ne permettent pas la réalisation de mesures à l'obscurité en raison de la présence du laser de contrôle de déflexion de la pointe utilisant une longueur d'onde dans le visible, qui peut créer des paires électron-trou dans la plupart des matériaux semi-conducteurs utilisés pour des applications photovoltaïques. Ceci a pour conséquence d'empêcher toute mesure quantitative par l'absence de référence à l'obscurité.

En utilisant, les capacités de l'équipement TRIOS, avec en particulier son laser de contrôle de déflexion dans l'infrarouge, des mesures de KPFM sur des nanofils toujours intégrés dans un réseau vont pouvoir être réalisées.

4.2. Nanofils en silicium à jonction radiale PIN

L'échantillon utilisé dans ce chapitre a été fabriqué par le LPICM (Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, à l'Ecole Polytechnique à Palaiseau), un laboratoire de recherche en science des matériaux, chimie, optique et électronique qui développe des composants électriques et optoélectroniques. Cet échantillon est un ensemble de cellules à nanofils en silicium amorphe hydrogéné. Le rendement de conversion sous AM1.5 pour cet échantillon a été mesuré inférieur à 5%, le record de rendement pour ce type d'échantillons étant de 9,2 % [3].

La structure de cet échantillon est présentée dans la Figure 38.a). Il est constitué de jonctions P-I-N composées de couches fines de silicium amorphe de type n et intrinsèque recouvrant de façon radiale des nanofils en silicium de type p [1,3,13,25,26]. Cet échantillon a été fabriqué à partir d'un substrat en verre (rectangle noir vide) qui possède à sa surface une couche d'oxyde conducteur transparent, en anglais 'transparent conductive oxide' (TCO), de type oxyde de zinc dopé par aluminium (AZO pour Aluminum Zinc Oxide, ZnO:Al) servant de contact arrière (couche rouge). Une couche d'étain de quelques nanomètres a été évaporée sur la surface et un traitement de plasma d'hydrogène (H_2) a été appliqué afin de former des gouttes d'étain à la surface. Ces particules d'étain servent de catalyseur à la croissance des nanofils qui a lieu par la technique VLS (Vapor-Liquid-Solid) assistée par plasma, le silicium étant apporté par décomposition de SiH_4 gazeux, et se dissout dans les gouttes d'étain avant de se solidifier. Les nanofils ainsi obtenus peuvent se présenter sous la forme d'aiguilles de largeur de quelques dizaines de nanomètres et de hauteur de l'ordre du micron (structure en bleu). Ces nanostructures ont ensuite été recouvertes par des couches conformes de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque puis de type n (couches en orange clair et foncé) pour former une jonction PIN. Un contact avant a été réalisé en déposant une couche d'oxyde conducteur d'un mélange indium-étain (ITO, Indium Tin Oxide) sur les nanofils (couche en vert), qui va les relier électriquement pour former un dispositif macroscopique.

La Figure 38.b) est une photo sur laquelle on voit l'échantillon finalisé couvert de nanofils (surface grise) et présentant aussi des zones circulaires où l'ITO a été déposé, formant localement des dispositifs (cercles marron/vert). Les nanofils non recouverts d'ITO se terminent par leur couche de silicium amorphe hydrogéné dopé n, ainsi exposée à l'air. La partie basse de l'échantillon est dépourvue de nanofils et présente la couche de AZO formant le contact arrière de l'échantillon.

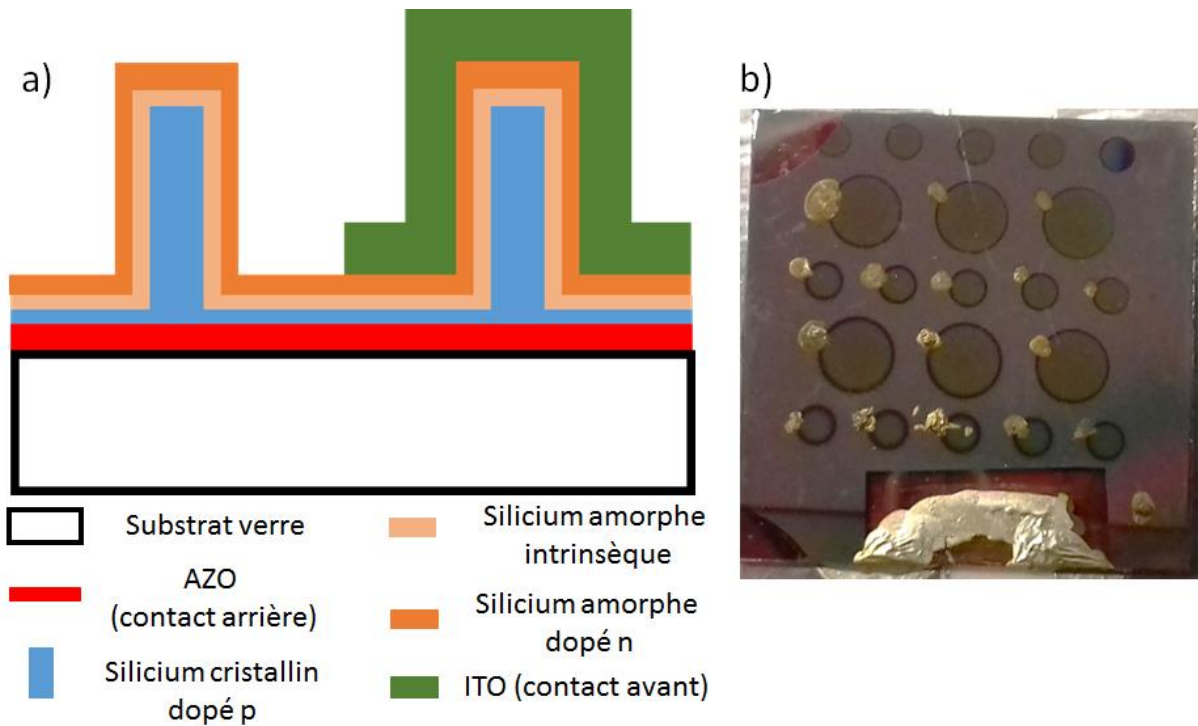


Figure 38 : a) Schéma simplifié de la structure des dispositifs à nanofils. Le contact arrière est pris sur la couche de AZO (rouge) qui est reliée à tous les nanofils. Le contact avant est assuré par l'ITO présent sur certains groupes d'une dizaine de million de dispositifs. La jonction en nanofil est formée par le cœur en silicium dopé p (bleu) et les deux couches conformes en silicium amorphe intrinsèque (orange clair) et dopé n (orange). b) Photo de l'échantillon. La partie basse présente la couche de AZO nue où un contact est pris à l'aide d'une laque à l'argent. Le reste de l'échantillon est couvert de nanofils (surface grise) avec certaines zones circulaires (marron/vert) possédant une couche d'ITO et formant des dispositifs complets.

4.3. Préparation expérimentale

L'échantillon, bien que large (2,5x2,5 cm²), n'a pas nécessité de préparation par clivage pour être installé sous le microscope AFM.

Afin de vérifier les caractéristiques des dispositifs macroscopiques formés par les zones circulaires couvertes d'ITO reliant en parallèle un groupe de nanofils ainsi que d'offrir un point de comparaison aux mesures KPFM, des mesures courant-tension (I-V) vont être appliquées de façon macroscopique sur les différents dispositifs. Ces mesures seront effectuées en appliquant un contact électrique sur les dispositifs par une pointe métallique et un micro positionneur. Cependant en raison de la structure en nanofils des dispositifs et aussi de la faible épaisseur du contact avant en ITO, les risques d'endommagement de l'échantillon au niveau du contact et la création d'un court-circuit pendant la mesure sont importants. Afin d'éviter cet endommagement, une surface conductrice à la laque d'argent a été déposée sur le bord de la zone en ITO comme vu dans la Figure 38.b) précédente. Le but de ce dépôt est de protéger les nanofils et la couche d'ITO mais aussi d'augmenter la surface de contact avec la pointe macroscopique afin d'avoir le meilleur contact possible pendant les mesure I-V.

A la différence du simulateur solaire, l'appareil de mesure AFM TRIOS n'offre qu'un

espace restreint ne permettant pas de faire loger le levier du micro positionneur et la pointe nécessaire à former le contact électrique pour la mesure I-V. Il est donc nécessaire d'utiliser un levier modifié afin de pouvoir atteindre le contact sur les dispositifs. La forme modifiée du porte pointe est visible dans la Figure 39.a) et se compose d'une extension par une tige métallique rigide accrochée et reliée électriquement au levier initial sur lequel est accrochée la pointe. Ce micro positionneur sera installé sur le TRIOS comme montré dans la Figure 39.b) avec la pointe au bout du micro positionneur insérée sous l'AFM à travers l'espace laissé par les objectifs optiques utilisés pour l'illumination de l'échantillon selon la direction verticale et de côté.

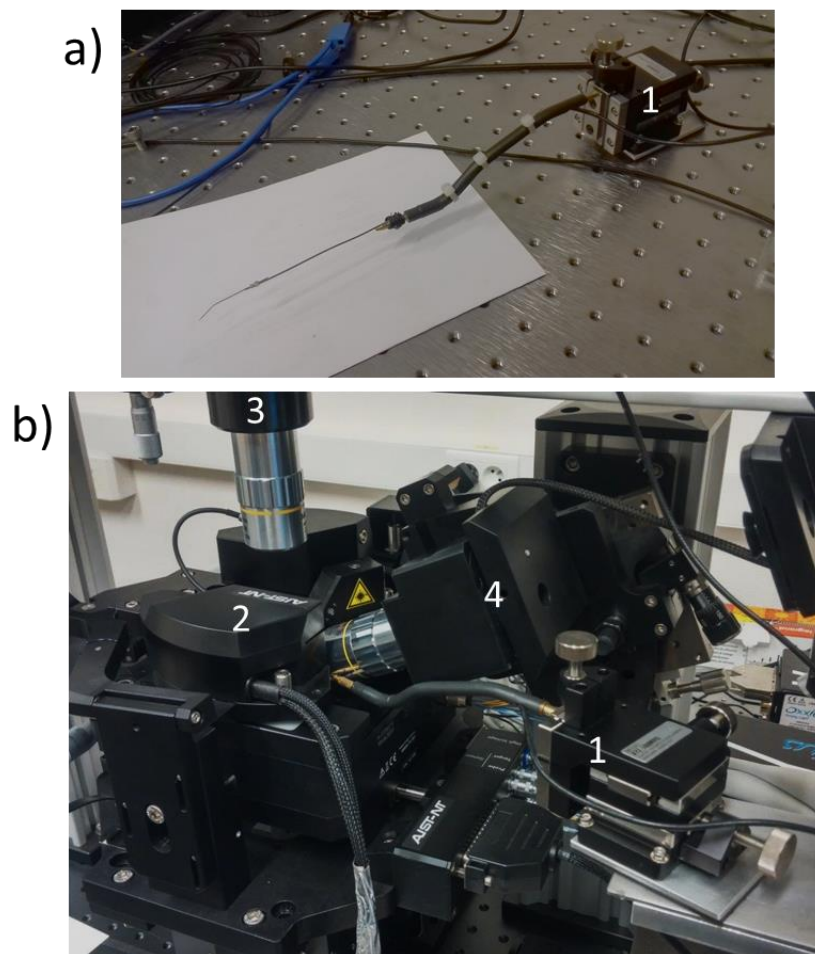


Figure 39 : a) photo du micro positionneur utilisé pour les mesures I-V sous AFM et possédant une tige allongée afin d'atteindre l'échantillon, b) photo de l'AFM TRIOS avec le micro positionneur installé. 1 : micro positionneur, 2 : AFM, 3 : Objectif pour illumination par le haut, 4 : objectif pour illumination par le côté.

4.4. Résultats expérimentaux

Dans cette section nous présenterons les résultats de caractérisation obtenus sur l'échantillon de jonctions P-I-N en structure à nanofils. Les caractérisations ont été réalisées dans un premier temps sur des dispositifs finalisés et par la suite sur des structures à nanofils

isolés et uniques. Les mesures réalisées comportent :

- des mesures I-V effectuées sous simulateur solaire avec une illumination AM1.5G
- des mesures I-V effectuées sous AFM (plateformes TRIOS et "enviroscope")
- des mesures de KPFM effectuées avec la plateforme TRIOS et son illumination laser 488 nm.

4.4.1. I-V macroscopique

L'étude a commencé avec les mesures macroscopiques courant-tension sur les dispositifs à nanofils finalisés avec un contact avant en ITO, ceci afin d'obtenir une première référence sur les propriétés des dispositifs mais aussi pour permettre de choisir les dispositifs d'intérêt pour les mesures suivantes. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure 40 et le Tableau 7. La Figure 40.a) indique les différents dispositifs mesurés sous simulateur solaire (pg1 à pg6) avec une prise des contacts se faisant sur l'ITO, sur la zone recouverte de pâte à l'argent au bord des plots, et sur la zone recouverte de pâte à l'argent sur la surface de ZnO:Al en face arrière à travers un accès sur le bord inférieur de l'échantillon. Les courbes de la Figure 40.b) ainsi que le Tableau 7 montrent les résultats des mesures I-V obtenus sur les dispositifs mesurés ainsi que les facteurs de forme (FF) et les rendements calculés. Le dispositif pg5 n'a pas été montré car défectueux et ne possédant ni photocourant ni V_{OC} . Le dispositif pg2 semble avoir un grand courant de fuite et un V_{OC} plus faible que les autres. Pour les mesures qui vont suivre nous avons décidé de travailler sur les dispositifs pg1 et pg6.

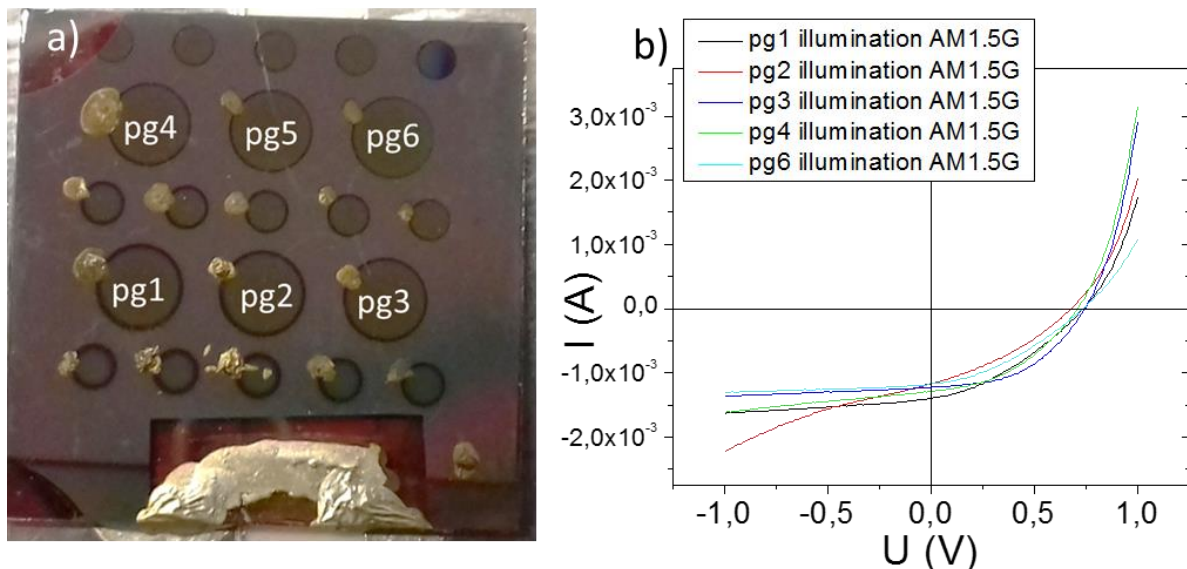


Figure 40 : a) Photo de l'échantillon avec localisation des dispositifs mesurés, b) Courbes I-V sous illumination AM1.5G des dispositifs recouverts d'ITO, la courbe du dispositif pg5 n'est pas incluse car le dispositif est défectueux (comportement d'une résistance).

Tableau 7 : Valeurs de V_{OC} , I_{SC} , FF et de rendement des dispositifs pg1 à pg6 montrés dans la Figure 40.

Dispositif	V_{OC} (V)	I_{SC} (mA)	FF (%)	Rendement (%)
pg1	0,740	1,40	35,1	2,89
pg2	0,680	1,17	33,6	2,13
pg3	0,740	1,23	47,8	3,46
pg4	0,710	1,30	41,3	3,03
pg5	0	0	0	0
pg6	0,740	1,16	36,0	2,46

4.4.2. KPFM et I-V sous illumination

4.4.2.1. Effet du laser de déflexion des systèmes AFM

Après les mesures sous simulateur solaire, les caractérisations électriques se sont poursuivies sous un système AFM. Rappelons que la plupart des équipements AFM du commerce disposent d'un laser servant à mesurer la déflexion du cantilever de la pointe AFM. Au cours des mesures KPFM sous le système AFM, l'échantillon sera donc constamment sous l'illumination de ce laser. Celui-ci peut avoir l'effet d'une illumination parasite et ainsi générer une phototension (V_{OC}) non négligeable dans les dispositifs. Dans le cas de l'AFM de la plateforme TRIOS la longueur d'onde du laser utilisé est de 1310 nm, ce qui ne génère pas de porteurs de charge dans les semi-conducteurs couramment utilisés pour fabriquer des cellules solaires. Le silicium amorphe de l'échantillon, par exemple, n'absorbe que des longueurs d'ondes inférieures à 800 nm et n'interagit pas avec le laser du TRIOS. Il peut cependant exister des possibilités d'absorption causées par des états dans la bande interdite liés à des défauts et menant à l'apparition d'un faible V_{OC} (voir chapitre 2 section 2.2.3.2.1).

L'effet de l'illumination parasite des lasers AFM a été mesuré en réalisant des mesures I-V sous le système AFM du TRIOS mais aussi sous un système AFM appelé "enviroscope" (Veeco), possédant un laser de longueur d'onde 690 nm. Les résultats sont présentés dans la Figure 41 qui montre les courbes I-V obtenues à l'obscurité sous l'AFM TRIOS éteint et sans laser (cercles noirs), sous l'AFM TRIOS avec son laser infrarouge de longueur d'onde 1310 nm allumé (ligne bleue) et enfin sous l'Enviroscope avec son laser rouge de longueur d'onde 690 nm allumé (ligne rouge). Les courbes sont en échelle de courant logarithmique permettant de facilement observer les faibles niveaux de courant ainsi que la valeur de V_{OC} . On conclut de ces courbes que le laser de l'AFM Enviroscope, de longueur d'onde 690 nm absorbée par l'échantillon, se comporte comme une illumination parasite et génère des niveaux de I_{SC} et V_{OC} très significatifs. En comparaison, les courbes obtenues à l'obscurité et sous le laser de l'AFM TRIOS sont presque superposées et ont toutes deux des valeurs de V_{OC} et de I_{SC} quasi nulles, à l'incertitude de mesure près, montrant que ni le laser de l'AFM ni l'environnement de mesure ne créent de photo génération parasite.

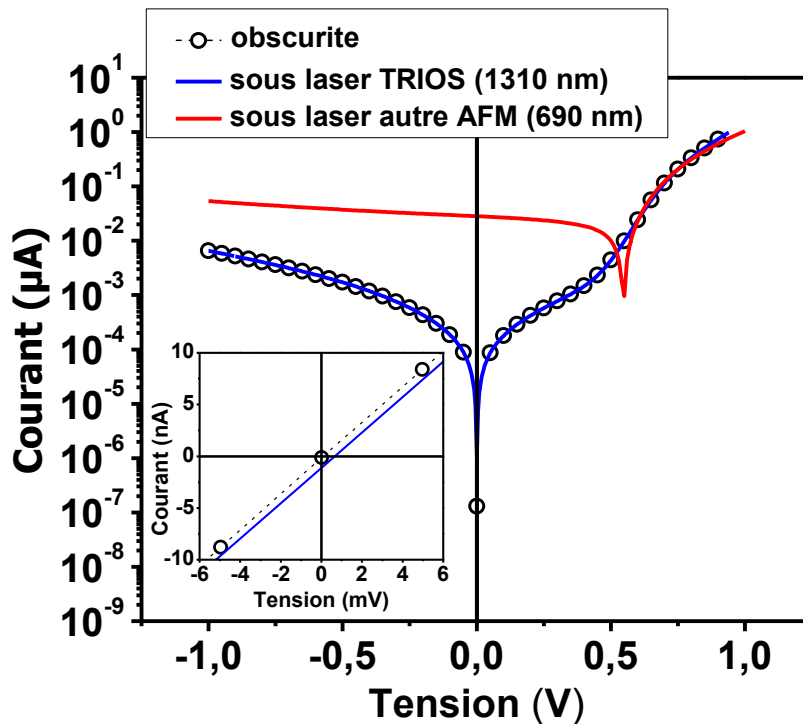


Figure 41 : Courbes I-V en échelle semi-log fait sur le dispositif pg1 sous AFM dans trois conditions : pas de laser (cercle noir), sous l'AFM TRIOS et son laser à 1310 nm (ligne bleu) et l'AFM Enviroscope et son laser à 690 nm (ligne rouge). Le graphe dans le coin bas-gauche présente en échelle linéaire les courbes sans laser et sous laser 1310 nm autours de la tension nulle.

Cette absence d'interaction entre le laser de l'AFM et de l'échantillon est un point crucial car il s'agit d'un prérequis pour mesurer les propriétés de l'échantillon à l'obscurité. Notre système AFM remplit cette condition et peut donc réaliser des mesures quantitatives fiables.

4.4.2.2. SPV et I-V sous illumination

Les mesures KPFM ont été effectuées en premier sur des dispositifs finalisés avec ITO comme contact avant avec l'objectif de comparer les valeurs de SPV avec celles de V_{OC} obtenues précédemment. Ces cartographies sont restées limitées à des petites tailles en raison de la très forte topographie apportée par les structures en nanofils sur l'échantillon. A cause de cette topographie, les paramètres de gain et de vitesse de scan n'étaient plus suffisants pour permettre le suivi de la surface sans endommager la pointe par des chocs avec les nanofils et le paramètre de taille de scan a dû être lui aussi limité. En raison de ces contraintes, la taille des zones scannées n'a pas dépassé les $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

La Figure 42 montre des cartographies pour les signaux de CPD (a et c), hauteur (b et e) et amplitude d'oscillation (c et f) obtenus sur des nanofils couverts d'ITO ainsi que le tracé des valeurs présentes sur un nanofil signalé par un trait rouge sur chaque image. Malgré l'utilisation de paramètres aux limites expérimentales de l'équipement pour le gain (à la limite du gain critique) et la vitesse de scan (vitesse minimum de 0,1 ligne par seconde) ainsi

que d'une faible taille de scan (1,5-3 μm de côté), la forte topographie de l'échantillon n'a pas permis de se trouver dans des conditions de distance constante en tout point du scan. Pour être plus précis, cette condition n'a pu être suivie qu'au sommet des nanofils. En effet, on peut voir aux Figure 42.c et Figure 42.f que la valeur d'amplitude d'oscillation, qui traduit la distance et l'interaction avec la surface, n'est à sa valeur d'asservissement (≈ 17500) qu'au sommet des nanofils mais pas au bord, où une variation de hauteur de plusieurs centaines de nanomètres est présente, comme le montre l'image b) et le tracé e) du profil de hauteur.

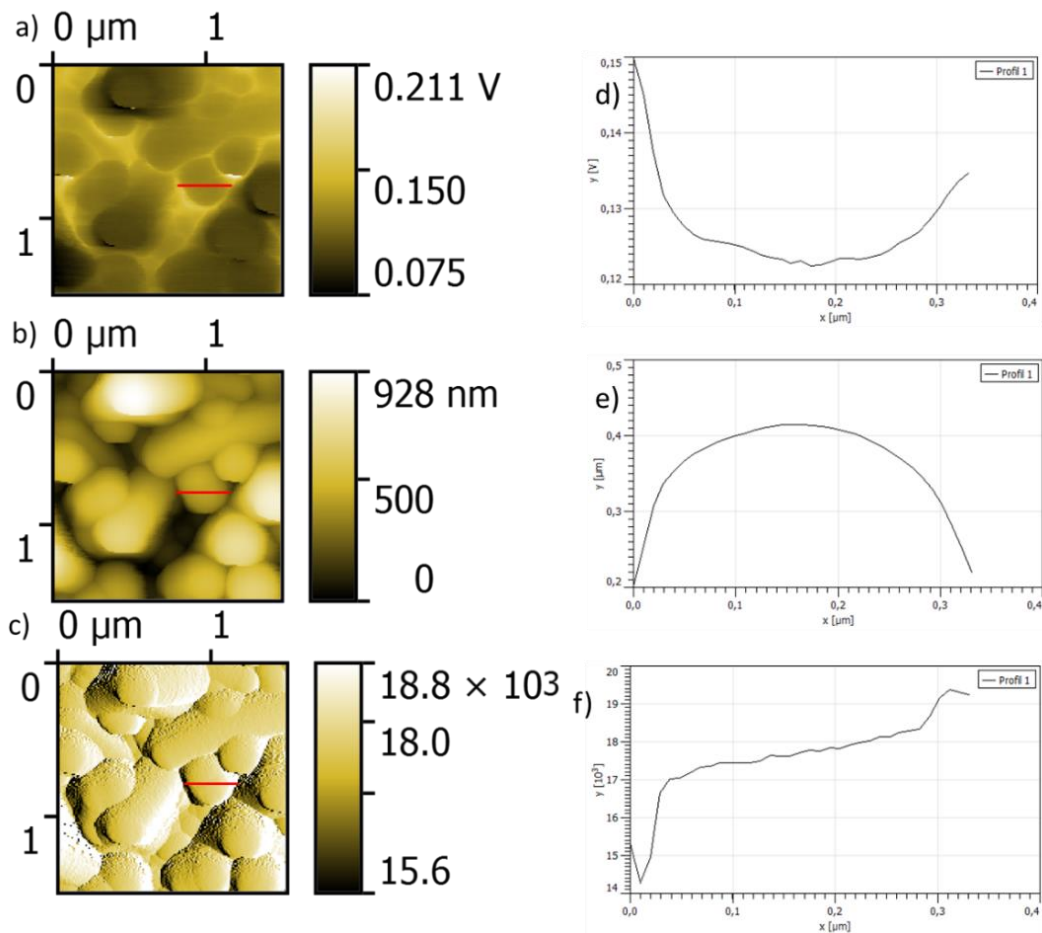


Figure 42 : Images des valeurs de a) CPD, b) topographie et c) amplitude d'oscillation de la pointe obtenues lors d'un scan KPFM sur $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$, effectué sur des nanofils couverts d'ITO. Les tracés d à f montrent les profils de CPD, de hauteur et d'amplitude de résonance vue au sommet d'un nanofil représenté par la ligne rouge sur les scans.

Les valeurs de SPV sont calculées en comparant la valeur de CPD mesurée sous illumination à celle mesurée à l'obscurité. Cependant, avec la problématique vue précédemment sur les artefacts de mesure présents au bord des nanofils, la valeur de CPD utilisée pour calculer la valeur de SPV ne peut être la moyenne calculée à partir de toute la cartographie, comme cela a été fait dans le chapitre 3, mais uniquement celle des zones exemptes d'artefacts que sont les sommets des nanofils (et/ou coté des nanofils penchés). De plus si l'on considère que chaque nanofil est un dispositif photovoltaïque alors il est

nécessaire de calculer la valeur de SPV non pas pour l'image entière mais pour chaque nanofil. De ce fait, la mesure de SPV s'est faite de deux manières différentes. La première est par la réalisation de plusieurs scans successifs sur la même zone, chacun pour une illumination différente. Un tel exemple est présenté à la Figure 43 montrant deux cartographies réalisées respectivement à l'obscurité (a) et sous illumination (b). La cartographie sous illumination a été réalisée sur une plus grande zone pour s'assurer de ne pas perdre la zone vue à l'obscurité à cause de la dérive. L'effet de cette dérive peut se voir grâce au carré rouge pointillé sur l'image de la Figure 43.b) représentant la surface de la cartographie à l'obscurité (a) et qui aurait dû se trouver au centre en l'absence de dérive. La réalisation d'une cartographie plus grande permet de retrouver l'ensemble des nanofils observés sur la cartographie à l'obscurité et ainsi de calculer leurs valeurs de SPV. Avec cette méthode, les valeurs de SPV calculées sur les différents nanofils d'une même image peuvent être considérées comme étant liées à une unique densité de puissance sans aucune dispersion car inchangée pendant tout le scan.

Cette méthode possède cependant des restrictions en raison de sa longue durée. En effet, avec cette méthode il est nécessaire de réaliser un scan de CPD pour chaque densité d'illumination souhaitée en plus du scan de la référence à l'obscurité. En raison de la durée de chaque scan ($\approx 1h30$) il n'est pas possible de réaliser plus de 5 scans dans une même journée ce qui nous a limité à 4 valeurs de densité de puissance. Les mesures KPFM sont cependant très sensibles aux effets de dérive, qui rendent la mesure sur une même zone et les mêmes nanofils difficile même sur une durée de quelques heures. De plus les états de surface et l'environnement influencent les valeurs de CPD obtenues et varient d'un jour à l'autre. La présence de ces deux effets rend la possibilité de réaliser des mesures fiables sur plusieurs jours successifs très incertaine. Afin de ne pas être affecté par ces problèmes, les valeurs de SPV d'une même zone ont toujours été obtenues dans une même journée.

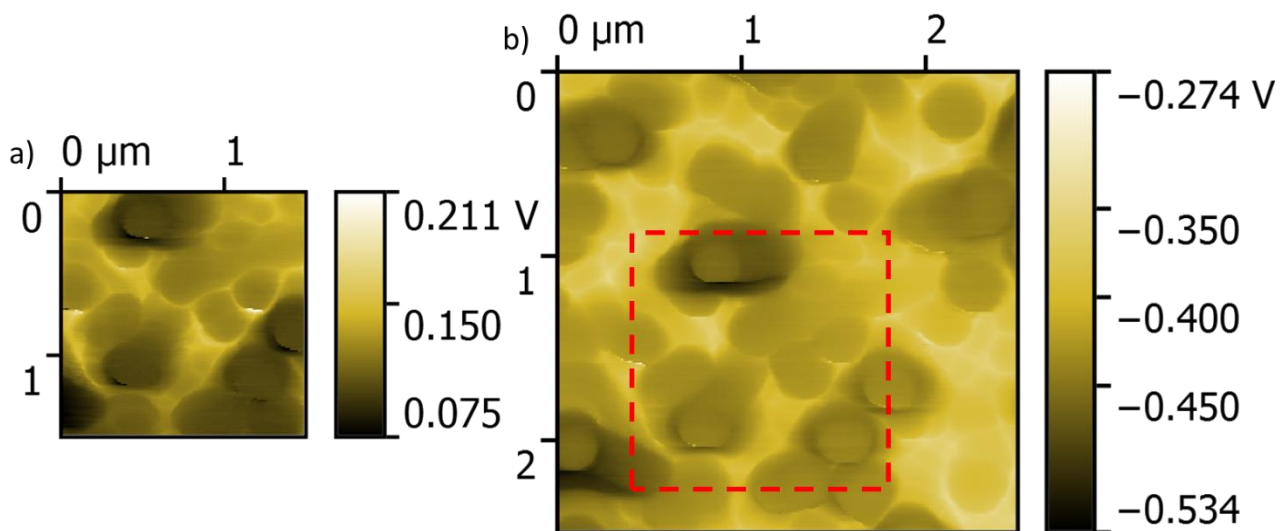


Figure 43 : Exemple de scans de CPD effectués a) à l'obscurité et b) sous un laser 488 nm à 20 mW de puissance. Le cadre rouge dans le scan b) montre la zone vue à l'obscurité qui n'est pas au centre du scan en raison de la dérive temporelle.

La deuxième méthode de mesure de SPV des nanofils est une mesure locale individuelle du CPD sur le sommet des nanofils d'intérêt. Elle est effectuée avec le protocole

suivant :

1- Réalisation d'une cartographie de topographie pour localiser la position des nanofils dans la zone de recherche et choisir ceux d'intérêt.

2- Positionnement de la pointe sur le sommet d'un des nanofils vu sur la cartographie de topographie puis réalisation d'une mesure de CPD (en utilisant l'option de calibration du CPD du mode KPFM).

3- Modification de la puissance lumineuse pour une nouvelle mesure de CPD.

4- Refaire l'étape 3 pour chaque puissance souhaitée.

5- Répéter les étapes 2 à 4 pour chaque nouveau nanofil mesuré.

Cette méthode présente l'avantage d'être plus rapide à réaliser que la précédente et n'a donc pas la limite sur le nombre de valeurs de densité de puissance de la méthode précédente.

A partir des deux protocoles précédents, des valeurs moyennes de SPV en fonction de la puissance d'illumination ont été obtenues sur les dispositifs finalisés de pg1 et pg6. Elles ont été comparées avec les valeurs de V_{OC} des dispositifs obtenues par mesures I-V sous l'AFM réalisées en utilisant le montage avec micro positionneur montré dans la Figure 39 qui a permis de prendre le contact sur la plage d'Ag au bord de l'ITO du dispositif. Ces mesures ont été faites avec le même protocole d'illumination que celui utilisé lors des mesures KPFM. Les résultats sont présentés dans la Figure 44 sur laquelle on peut voir les valeurs de SPV et V_{OC} en fonction de la puissance lumineuse utilisée. Dans le cas des deux dispositifs, les valeurs de SPV et V_{OC} ont toujours un écart inférieur à 10%. Pour le dispositif pg6, cet écart devient même inférieur à l'incertitude de mesure en potentiel des deux techniques de I-V et KPFM pour des puissances supérieures à 0,1 mW. Pour les faibles puissances, cet écart peut être expliqué par une incertitude expérimentale sur la puissance du laser pouvant atteindre les 50 %.

Ces résultats sont une preuve que la mesure de SPV par KPFM est capable de refléter quantitativement la valeur de V_{OC} d'un dispositif PV. Ce cas est décrit par la formule (2.28) du chapitre 2 qui est rappelée ci-dessous :

$$SPV = \Delta CPD + V_{OC},$$

avec ΔCPD : la variation de potentiel liée à la modification de la courbure des bandes en surface, et V_{OC} : la tension de circuit ouvert de la jonction PN enterrée.

Dans les cas observés sur les dispositifs pg1 et pg6, où les valeurs de SPV expérimentales sont pratiquement égales à celle de V_{OC} , on peut conclure qu'il n'y a pas de changement significatif de la courbure de bandes de surface sous illumination. Cela n'est observé que dans deux conditions, la première étant celle où il n'y a pas de courbure de bandes de surface à l'obscurité (pas d'états de surface), et la deuxième étant celle où la courbure de bandes en surface ne varie pas pour l'illumination utilisée.

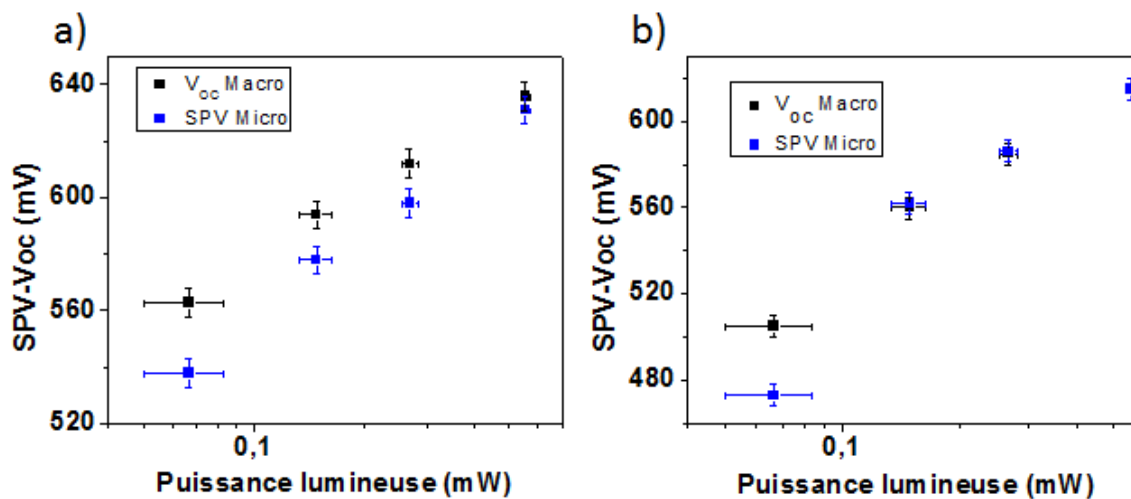


Figure 44 : Courbes SPV et Voc mesurées sous l'AFM pour le même protocole d'illumination sur a) le dispositif pg1 et b) le dispositif pg6.

Après avoir montré que les mesures de SPV sur dispositifs finalisés (avec ITO) permettaient d'obtenir les valeurs de V_{OC} , nous nous sommes intéressés aux nanofils se trouvant en dehors des plots d'ITO.

4.4.2.3. SPV sur nanofils isolés

La Figure 45 montre les résultats de mesure obtenus avec le même protocole d'illumination que celui utilisé précédemment sur les dispositifs finalisés. Les points rouges montrent les valeurs de SPV mesurées sur le plot d'ITO pg1 et sont utilisés comme référence pour les autres courbes. Les valeurs de SPV mesurées étant liées au V_{OC} du dispositif, un ajustement de la courbe a été réalisé à partir de la formule utilisé dans le chapitre 3 (3.1). Le facteur d'idéalité qui a été extrait de la courbe par cet ajustement est de 1,6.

Les premières mesures de SPV sur les nanofils sans ITO montrées par la courbe a) ont été faites dans les mêmes conditions que sur les plots d'ITO (illumination par le haut et même type de pointe AFM). Les valeurs de SPV (carrés noirs) et le facteur d'idéalité extrait de l'ajustement de cette courbe sont beaucoup plus faibles que celles vues sur les plots d'ITO. Le facteur d'idéalité, en particulier, est inférieur à 1 ce qui ne peut être expliqué que si des effets, autres que ceux photoélectriques comme les recombinaisons, affectent la mesure.

La pointe utilisée jusqu'à maintenant au cours des mesures de KPFM est une pointe de type Arrow-EFM. Au vu de la forme de la pointe et de l'orientation de l'illumination, présentés par une des images à droite des courbes mais aussi par le schéma a) de la Figure 45, il est attendu qu'un effet d'ombrage bloquant l'illumination sur la surface sous la pointe soit présent lors de la mesure et affecte les résultats. Afin de minimiser cet effet d'ombrage, un autre type de pointe (ATEC-EFM) possédant une géométrie différente a été utilisée avec la même illumination par le dessus, comme présenté par le schéma b) de la Figure 45. Les résultats de mesures sous cette configuration sont présentés par la courbe b). Les valeurs de SPV mesurées sous cette configuration sont 40% plus élevées que celles de la précédente

mais n'atteignent que 70% des valeurs de SPV mesurées sur ITO. De plus, le facteur d'idéalité, extrait par un ajustement de la courbe de SPV, est ici de 1,3, soit proche des valeurs attendues pour une jonction PIN en silicium amorphe [27,28]. Ces observations mènent à conclure que l'influence de l'effet d'ombrage a été atténué à défaut d'être totalement supprimé.

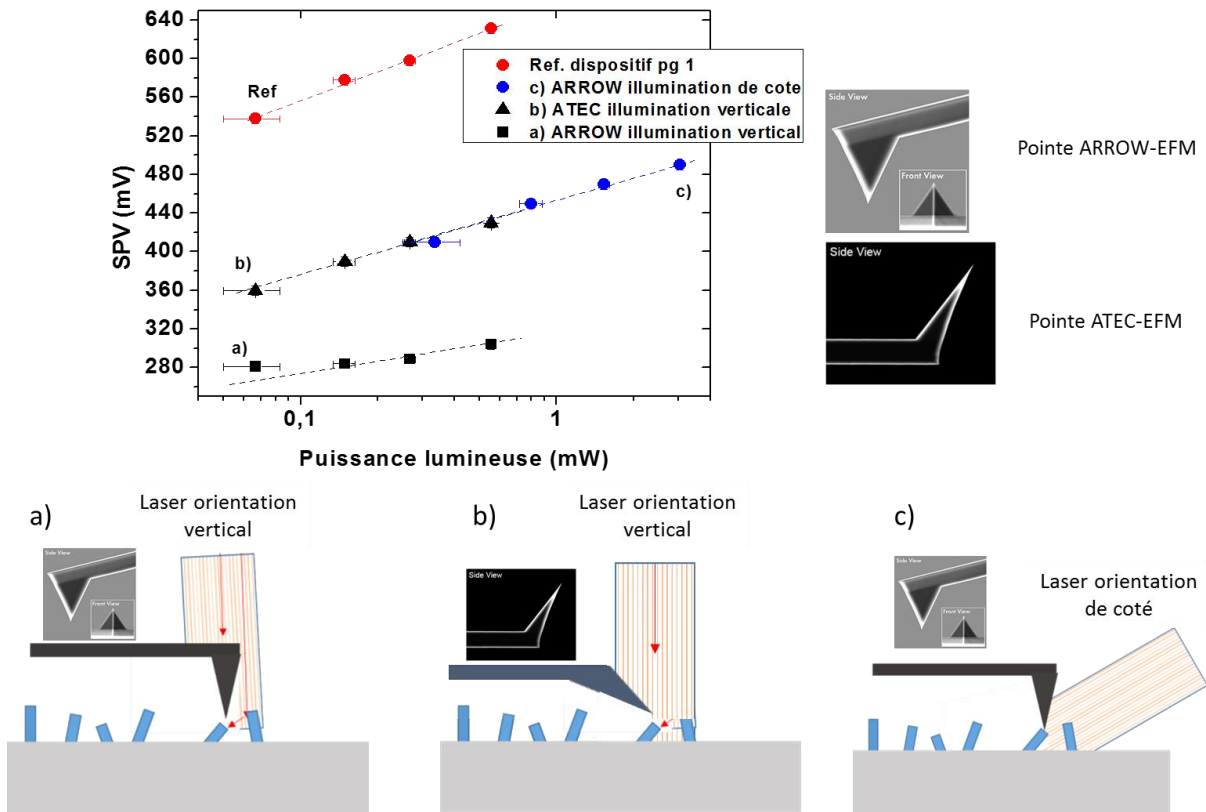


Figure 45 : Courbes de SPV mesurées sur nanofils non recouverts d'ITO pour plusieurs orientations d'illumination et modèles de pointe, et courbe SPV de référence mesurée sur le dispositif à nanofils pg1. a) courbe SPV mesurée avec une illumination verticale et une pointe ARROW-EFM, b) courbe SPV mesurée avec une illumination verticale et une pointe ATEC-EFM, c) courbe SPV mesurée avec une illumination de côté et une pointe ARROW-EFM. Les deux types de pointes utilisées, ARROW-EFM et ATEC-EFM sont présentés par les images à droite des courbes. Les schémas sous le graphe représentent la configuration respective de mesure sous illumination des courbes a, b et c.

Dans le même objectif, une configuration de mesure utilisant la pointe de départ ARROW-EFM mais une illumination par le côté de l'échantillon comme présenté par le schéma c) de la Figure 45 a été utilisée. Les valeurs de SPV mesurées avec cette configuration sont présentées par la courbe c) qui est décalée sur l'abscisse en raison d'un chemin optique avec moins de perte de puissance. Ce décalage rend la comparaison des valeurs de SPV avec celles de référence plus difficile. Il est cependant facilement visible que ces points semblent être sur le prolongement de la courbe b). Le facteur d'idéalité extrait par le fit des valeurs de SPV, est de 1,4 soit très proche de la valeur précédente et aussi proche des valeurs observées dans la littérature. Il peut donc être conclu que cette configuration permet aussi de réduire l'effet d'ombrage.

Il est à noter que les mesures que nous présentons avec des pointes différentes ont

été réalisées sur la même zone d'analyse à quelques mm du dispositif pg1. Avec l'utilisation de ces deux types de pointes, qui ont des structures très différentes, avec en particulier des positions du bout de la pointe très différentes, les zones et les nanofils scannés peuvent cependant être éloignés d'une distance allant jusqu'à 100 microns maximum, ce qui est peu au regard de la taille de l'échantillon.

La Figure 46 présente deux courbes de SPV en fonction de la puissance d'illumination obtenues pour les conditions de mesure du schéma de la Figure 45.c) (pointe ARROW-EFM et illumination par le côté). Les valeurs de SPV de ces deux courbes ont été obtenues en moyennant les valeurs de SPV mesurées au sommet d'une dizaine de nanofils localisés sur deux zones éloignées de plusieurs millimètres. Ces 2 zones se trouvent respectivement à côté des dispositifs pg1 et pg6 et sont désignées par les carrés rouge et noir de la Figure 46.a). Les barres d'erreur verticales en chaque point sont une indication de la dispersion des valeurs de SPV utilisées pour calculer leur valeur moyenne. Le facteur d'idéalité, n , a été estimé par un ajustement sur ces courbes. On voit avec ces deux courbes que les valeurs de SPV et leurs variations avec la puissance lumineuse restent proches pour les nanofils d'une même zone. En revanche, pour les nanofils de zones différentes, des écarts significatifs sont observés. Il est possible que, contrairement à ce que l'on pensait, les nanofils sans ITO ne soient pas totalement isolés électriquement les uns des autres mais reliés localement par la couche de silicium amorphe dopée n de surface. Les valeurs de SPV mesurées sur des nanofils proches seraient, en réalité, représentatives d'un groupe local de nanofils.

Concernant les différences observées avec les nanofils plus éloignés, le silicium amorphe n'est pas assez conducteur pour assurer une connexion significative entre des nanofils éloignés de plusieurs millimètres. Il est cependant aussi possible que des fluctuations macroscopiques de conditions de fabrication (température, pression de gaz,...) puissent modifier les propriétés électroniques et contribuer aux différences de V_{OC} et SPV observées.

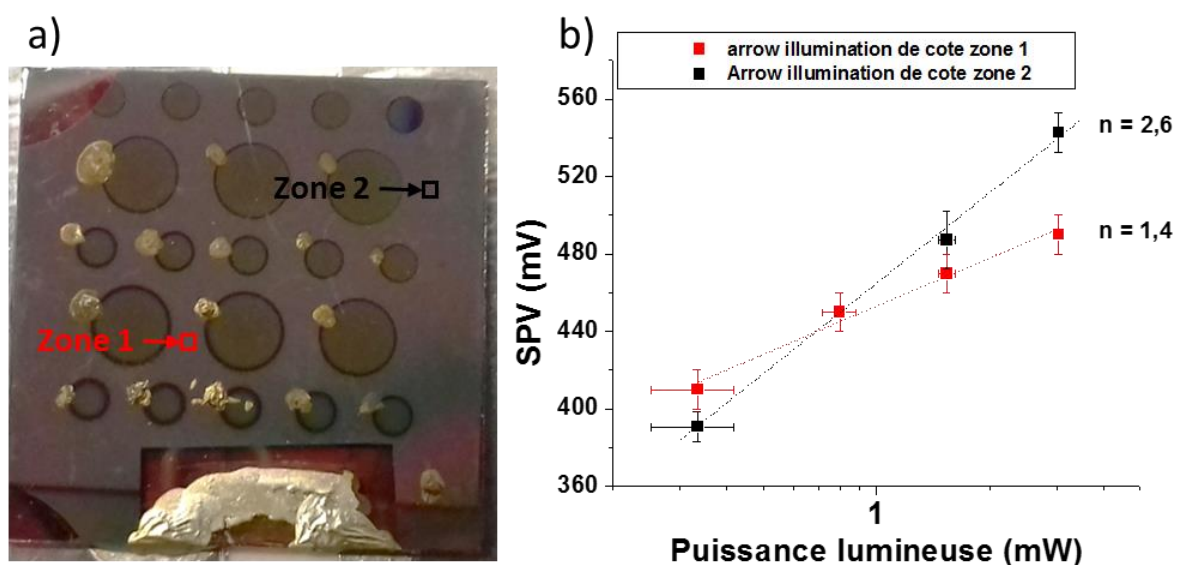


Figure 46 : a) photo de l'échantillon avec position des zones de nanofils sans ITO mesurées, b) courbes SPV mesurées sur ces zones avec une pointe ARROW-EFM et une illumination de côté sur les deux zones désignées, éloignées de plusieurs millimètres.

4.4.3. Kelvin Probe macroscopique

La mesure de sonde de Kelvin (KP) macroscopique a été utilisée ici pour compléter les mesures de KPFM, principalement avec les possibilités du système de KP Technology de réaliser des mesures de spectroscopie de phototension de surface (SPS) dans le visible et des mesures de CPD sous une obscurité complète. Nous avons d'abord comparé les mesures sur des dispositifs finalisés avec ITO avec celles réalisées sur nanofils isolés comme cela a été fait pour les mesures KPFM. La mesure SPS a de plus été appliquée et comparée avec les modes de 'pointe vibrante' et lumière modulée décrits dans le chapitre 2.

4.4.3.1. Spectroscopie de SPV : mode 'pointe vibrante'

Le principal intérêt du système de KP Technology est de pouvoir réaliser facilement des mesures de spectroscopie de photovoltage de surface (SPS) grâce à son monochromateur. Ces mesures de SPS sont intéressantes, suite aux importantes différences observées lors des mesures de KPFM de SPV entre les dispositifs finalisés et les cellules nanofils isolées sous l'illumination d'un laser de longueur d'onde 488 nm présente dans la Figure 45. Elles ont pour but de mieux comprendre l'origine de ces différences. Les résultats de ces mesures de SPS sont montrés à la Figure 47 sous la forme de trois graphes comparant plusieurs courbes de SPS obtenues sur différentes zones de l'échantillon. Toutes ces courbes ont été réalisées pour un intervalle de longueur d'onde allant de 400 nm à 1000 nm.

La Figure 47.a) présente deux courbes de SPS obtenues pour des mesures faites respectivement sur un dispositif (pg1) et hors d'un plot d'ITO. Sur le dispositif, il est observé que la valeur de SPV est nulle uniquement pour des longueurs supérieures à 800 nm, ce qui montre l'absence de photogénération significative par des processus d'absorption via des niveaux de défauts dans la bande interdite. Cette observation va dans le sens d'une absence d'états d'interface en très grande densité dans les nanofils de ce dispositif, comme les comparaisons entre SPV et Voc de la Figure 44 pouvaient le suggérer. Le pic de SPV est observé pour une longueur d'onde de 630 nm et une chute de SPV est observée pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm. Ces facteurs pourraient être l'observation d'un effet combiné de l'augmentation de l'absorption en surface avec la diminution de la longueur d'onde, qui permettrait d'absorber plus de lumière dans la faible épaisseur des couches de matériaux absorbants, mais aussi la présence de centres de recombinaison très près de cette surface qui causeraient la perte d'une partie des photo charges lorsque la génération a lieu en surface, en raison d'une plus grande densité de porteurs au niveau de ces centres recombinants. Sur les nanofils sans couches d'ITO, la courbe de SPS obtenue n'est jamais nulle même pour des grandes valeurs de longueurs d'onde, correspondant à des énergies de photon inférieures au gap. Ceci est la preuve que des états sont présents dans le gap pour ces nanofils, et plus précisément sur la couche de silicium amorphe dopé n en surface des nanofils, car il s'agit de la seule interface de ces nanofils qui diffère si l'on compare aux nanofils avec ITO discutés précédemment. Ces états seraient une possible explication de l'apparition de valeurs de SPV positives pour une illumination "subgap" (800-1000 nm). Pour une illumination "overgap" (<800 nm), la valeur de SPV mesurée est inférieure à celle mesurée sur le dispositif avec ITO, et de plus elle commence à chuter pour des longueurs

inférieures à 650 nm au lieu des 500 nm dans le cas avec ITO. Concernant la valeur de SPV positive observée pour l'illumination "subgap" (>800 nm) et en raison du dopage de type n de la couche de surface, les états dans le gap à l'origine de cette valeur doivent être de type accepteur. Cela n'empêche pas la présence d'états de type donneurs. Concernant la partie "overgap", les résultats semblent mener à deux possibilités permettant d'expliquer la différence sur les valeurs de SPV expérimentales. La première est la présence de plusieurs types d'états de surface, tant accepteurs que donneurs. Des défauts donneurs, en plus de ceux accepteurs, responsables du signal de SPV "subgap", pourraient expliquer la valeur de SPV plus faible pour l'illumination "overgap". La deuxième possibilité serait que l'absence de la couche d'ITO modifierait le profil des bandes dans la jonction et diminuerait le V_{OC} généré.

Quoi qu'il en soit, ces mesures montrent bien une différence significative entre les valeurs de SPV mesurées sur les nanofils avec ITO et ceux sans ITO, surtout dans le cas d'une longueur d'onde à 488 nm.

Afin d'obtenir plus d'information sur l'origine des valeurs de la courbe de SPS non nulle pour les longueurs d'onde "subgap", un traitement de surface par HF, afin de retirer l'un des plots d'ITO, a été appliqué. Suite à ce traitement, des mesures SPS ont été réalisées dans les minutes qui suivent le traitement puis 3 jours après. Ces résultats de mesure sont présentés dans la Figure 47.b), qui montre les courbes de SPS obtenues sur la zone de ce plot d'ITO aux deux moments suivant le traitement par HF mais aussi avant son retrait pour comparaison. Les trois courbes correspondent donc à une mesure sur le plot d'ITO avant le nettoyage (cercle noir), à une mesure faite dans la demi-heure suivant le traitement par HF sur les dispositifs à nanofils sans ITO (carré bleu) et enfin une mesure faite 3 jours après le traitement sur les mêmes nanofils (triangle rouge). Avant le retrait du plot d'ITO, la courbe de SPS est celle vue précédemment sur ITO de la Figure 47.a). Juste après le retrait de l'ITO, on observe que la valeur de SPV mesurée a fortement diminué et la forme de la courbe de SPV pour une illumination photo générant dans les nanofils est devenue semblable à celle observée sur les nanofils sans ITO vue précédemment. En revanche, la valeur de SPV pour une illumination "subgap" reste presque nul. Trois jours après le retrait de l'ITO, la valeur de SPV a légèrement augmenté pour toutes les longueurs d'onde. On observe l'apparition d'une valeur de SPV "subgap" non nulle, comme vu précédemment sur les nanofils sans ITO, mais cette valeur lui reste toutefois inférieure. Cette valeur de SPV est probablement due à des états de surface qui sont apparus progressivement à la surface du silicium amorphe des nanofils en contact avec l'atmosphère. Ces états expliqueraient non seulement les valeurs de SPV "subgap" mais aussi l'augmentation des valeurs de SPV sur toute la courbe SPS.

De ces mesures, on peut conclure que la couche d'ITO semble être une nécessité pour avoir une bonne valeur de V_{OC} . Les états de surface qui créent une valeur non nulle de SPV "subgap" vue sur les nanofils sans ITO apparaissent progressivement au contact avec l'atmosphère et peuvent donc être liés à des composés adsorbés ou à l'interface avec l'oxyde natif.

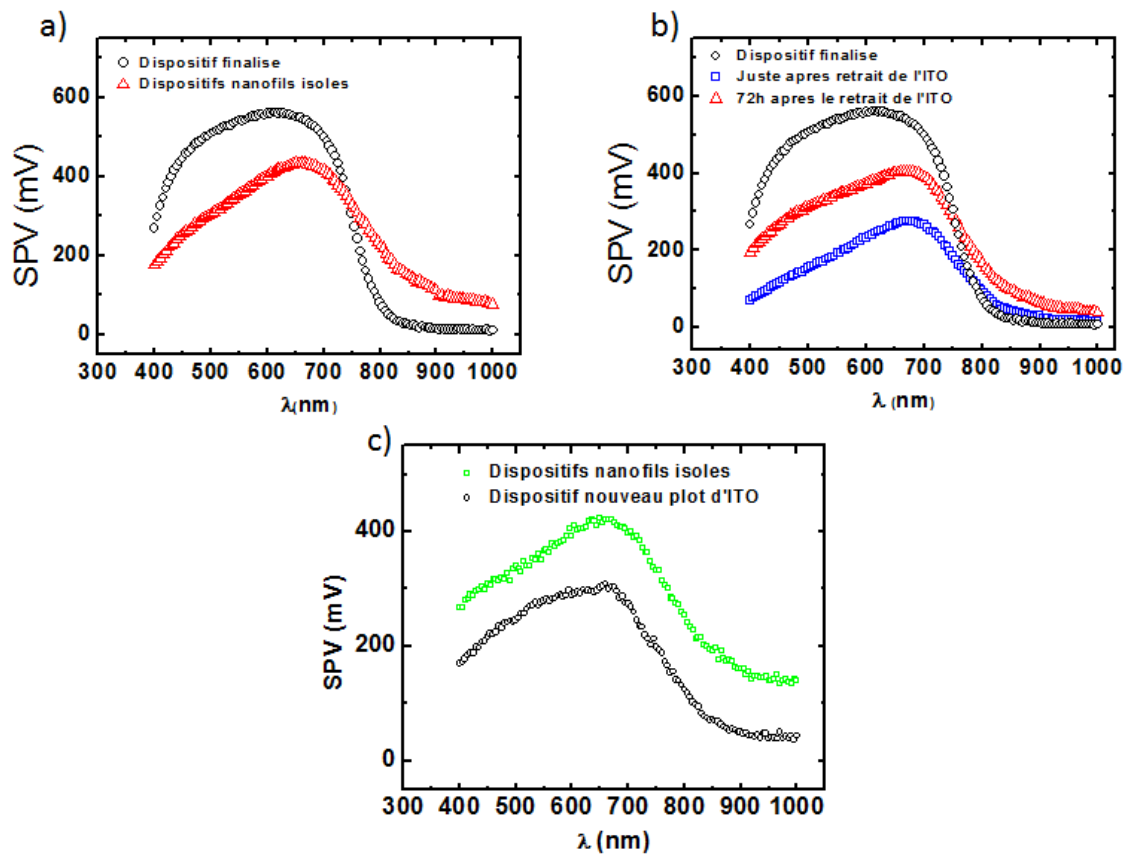


Figure 47 : Courbes de SPS mesurées sur les dispositifs à nanofils à jonction PIN sur la gamme de longueur d'onde de 400 nm à 1000 nm et dans plusieurs cas : a) sur un dispositif avec couche d'ITO déposée à la fabrication et sur les nanofils sans couche d'ITO, b) sur un dispositif avec ITO et sur la même zone juste après le retrait de l'ITO avec un nettoyage par HF et 72h plus tard, c) sur une zone sans ITO et après dépôt d'un nouveau plot d'ITO.

Afin de vérifier l'influence des états de surface des nanofils, apparus avec le temps, sur la mesure de SPS, de nouveaux dépôts d'ITO ont été réalisés sur l'échantillon. Ces dépôts ont été réalisés sur des zones de nanofils nues, sans traitement préalable, afin de conserver les états de surface des nanofils. Les résultats de mesure sur ces nouveaux plots d'ITO sont présentés dans la Figure 47.c), qui compare la courbe de SPS obtenue sur des nanofils hors des plots d'ITO (carrés verts) à celle obtenue sur un des nouveaux plots d'ITO déposés. La courbe de SPS hors plot d'ITO possède une forme similaire à celle mesurée dans les graphes a) et b) mais montre une valeur de SPV "subgap" un peu plus importante, qui montrerait la présence d'une plus grande densité d'états de surface. La courbe de SPS sur le nouveau plot d'ITO présente pour des longueurs d'onde entre 500 nm et 650 nm une forme se rapprochant de celle d'un plot d'ITO avec un niveau de SPV peu variable. Pour les longueurs d'onde "subgap" la valeur de SPV observée est non nulle et atteint plusieurs dizaines de millivolts, bien que ces valeurs restent plus faibles que sur les nanofils sans ITO. Enfin, la valeur maximum de SPV observée est bien plus faible que celle observée sur les plots d'ITO déposés pendant la fabrication de l'échantillon, de même pour les valeurs de V_{OC} . La cause de la chute des valeurs de SPV et donc de V_{OC} observée lors des mesures après retrait de

l'ITO semble due à une interaction qui a lieu lorsque la couche de silicium amorphe est exposée à l'atmosphère. L'une des possibilités serait la formation de la couche d'oxyde natif qui n'a pas été retirée avant le dépôt des nouveaux plots et qui forme donc une interface avec le silicium amorphe même après ce dépôt. Cet oxyde empêche la formation d'une interface directement entre le silicium amorphe et l'ITO à la différence des nanofils recouverts d'ITO dès la fabrication de l'échantillon.

4.4.3.2. Comparaison avec le mode de SPS en lumière modulée

Les résultats de mesure obtenus avec ce mode modulé sont présentés dans la Figure 48, où ils sont comparés à des résultats de mesure obtenus avec le mode de mesure de la section précédente. Les résultats de mesure du mode vibrant ont été faits le même jour et sur les mêmes zones de l'échantillon que ceux du mode de lumière modulée. La répétition de ces mesures déjà montrée dans la Figure 47 s'explique par la prise en compte des variations d'états de surface de l'échantillon d'un jour à l'autre, ce qui nécessite des résultats obtenus le même jour pour permettre leur comparaison sans incertitude expérimentale supplémentaire. Les résultats sont séparés en deux graphes, avec celui de gauche qui montre les courbes de SPS sous leurs valeurs absolues en mV, et celui de droite qui montre les courbes de SPS normalisées à la valeur maximale de SPV de chaque courbe. Les courbes obtenues avec le mode de pointe vibrante (courbes noire et bleue) sont proches de celles montrées précédemment. Les courbes obtenues avec le mode de lumière modulée (courbes rouge et verte) montrent des valeurs de SPV bien plus faibles que celles obtenues avec l'autre mode de mesure, ne dépassant pas les 150 mV. Ceci peut s'expliquer par la dépendance temporelle des phénomènes mis en jeu. En mode modulé, on ne laisse pas obligatoirement le temps au signal d'atteindre sa valeur de régime permanent pendant des demi-périodes d'illumination et d'obscurité. Les valeurs peuvent correspondre à des états hors équilibre intermédiaires aux états stationnaires à l'obscurité et sous illumination. La valeur de SPV ainsi obtenue peut différer de celle de la mesure stationnaire.

La valeur de SPV maximale mesurée sur les nanofils sans ITO avec la couche de a-Si dopé n en surface est plus faible que celle vue sur ceux avec ITO, ce qui est en accord avec les résultats du mode à pointe vibrante. En revanche, la valeur de SPV en illumination "subgap" (>800 nm) est très faible même sans ITO, ce qui diffère de la valeur de SPV significative observée en mode vibrant. La raison de ce SPV "subgap" nul est liée au caractère transitoire de la mesure, plus précisément, il est probablement l'observation d'états de surface ayant piégé des charges et n'ayant pas le temps de les libérer au cours d'une demi-période de modulation. De la même façon, les valeurs de SPV aux faibles longueurs d'onde (<500 nm) sont très similaires sur et hors plots d'ITO.

En comparant les courbes normalisées montrées sur le graphe de droite, on peut observer que les deux courbes du mode modulé et la courbe sur nanofils avec ITO du mode vibrant sont très similaires. La seule différence visible se trouve sur la plage 450-600 nm où la valeur de SPV en mode modulé est légèrement plus faible, peu importe la présence ou l'absence d'ITO.

De ces observations, on peut conclure que les différences de SPV mesurées en mode de pointe vibrante hors ITO aux longueurs d'onde inférieures à 500 nm et aussi aux longueurs

d'onde "subgap" sont probablement dues à des états de surface agissant comme des pièges et possédant des temps caractéristiques de piégeage/dépiégeage longs. L'effet de ces derniers est visible au cours des mesures en régime stationnaire de pointe vibrante au cours desquelles ces pièges ont le temps de capturer des charges sous illumination et de les libérer à l'obscurité. La mesure par lumière modulée, quant à elle, ne perçoit pas les changements liés à ces états, car elle ne leur laisse pas le temps de libérer les charges piégées. Ils sont donc constamment dans un état intermédiaire et la variation du potentiel durant les demi-périodes d'obscurité ne permet pas d'atteindre la valeur du potentiel d'obscurité d'équilibre. Cet effet est connu sous le nom de photo-mémoire et est décrit dans la page 137 de la revue de Kronik et Shapira [29].

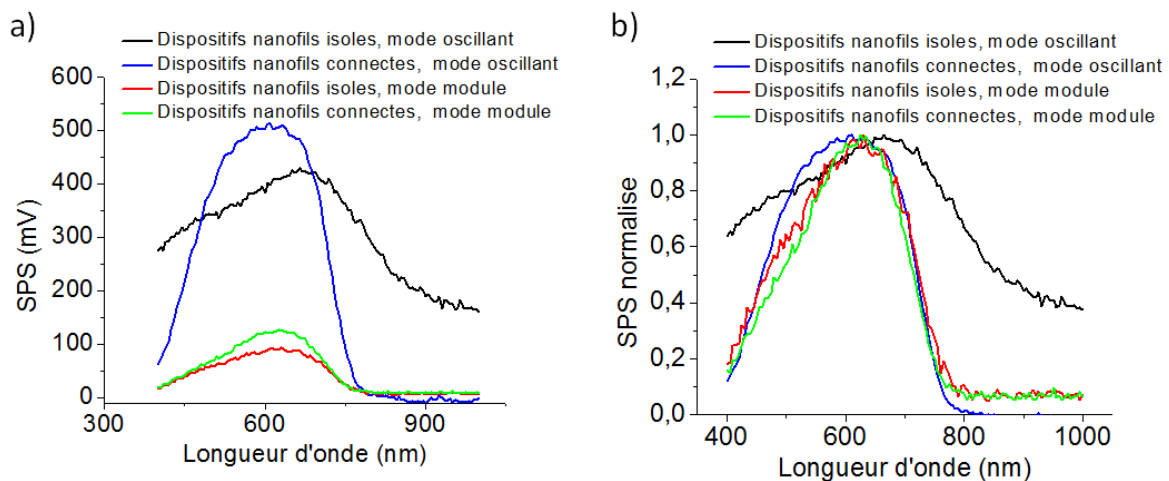


Figure 48 : Courbes SPS faites par KP avec les deux modes de pointe vibrante (courbes noir et bleu) et lumière modulé (courbes verte et rouge) sur les nanofils en a-Si:H avec contact avant en ITO (courbes bleu et verte) et sans contact avant (courbes noir et rouge). Le graphe a) montre les courbes de SPS avec leurs valeurs absolues en mV, le graphe b) montre les courbes de SPS normalisées.

De ces observations par mesure de KP, nous pouvons conclure que les valeurs de SPV plus faibles mesurées sur les nanofils sans ITO de la Figure 45 sont causées, au moins partiellement, par la présence d'états de surface sur le silicium amorphe. Il a cependant été observé que ces états de surface ont des temps caractéristiques bien plus grands que ceux des charges à la jonction PIN. Il serait donc possible d'atténuer voir de supprimer leur effet à travers des mesures temporelles de SPV. La résolution temporelle à atteindre avec la mesure de KPFM est de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes afin d'atteindre des résultats similaires aux mesures de KP qui ont fait disparaître l'effet de ces états avec une fréquence de modulation lumineuse inférieure à 100 Hz.

4.5. Conclusion

Dans le chapitre 4, nous avons présenté la mesure de dispositifs photovoltaïques à base de nanofils par la technique KPFM.

Nous avons montré que la technique de KPFM est capable de ressentir le potentiel de

circuit ouvert de dispositifs photovoltaïques sous illumination. L'utilisation d'une longueur d'onde "subgap" pour le laser de suivi de déflexion de la pointe AFM nous a permis d'éviter son interaction avec le dispositif. Sur des nanostructures de type nanofils, la technique KPFM permet de faire des mesures à l'échelle du nanofil. Nous avons montré sur des dispositifs recouverts d'ITO, que la mesure de KPFM permet de mesurer la même valeur de V_{OC} que celle donnée par la mesure I-V macroscopique. Nous avons vu avec la mesure de KPFM que tous les nanofils d'un dispositif (à l'échelle de quelques millimètres) présentent la même valeur de V_{oc} , ce qui confirme le caractère equipotentiel (à cette petite échelle) sur l'ITO.

Nous avons montré sur les dispositifs à nanofils sans contact avant, que la mesure de KPFM reste possible, à la différence de la mesure I-V. Nous avons montré que les mesures sont sensibles à un effet d'ombrage qui peut être atténué par certaines géométries de pointe AFM ou/et par une illumination de côté. Nous avons vu que les valeurs de SPV mesurées directement sur le silicium amorphe des nanofils sont influencées par des états de surface. Cette influence a été confirmée par des mesures spectroscopiques de KP. Des perspectives sont proposées sur la mise en place d'une mesure de SPV dépendant du temps, pour déterminer et soustraire l'effet de ces états de surface pour permettre une mesure de la valeur de V_{oc} des dispositifs sans contact avant. Nous avons vu que même sans contact avant, les nanofils semblaient localement reliés entre eux sur quelques micromètres, probablement par la couche de silicium amorphe dopé en surface.

Cette étude a montré la possibilité des techniques à sonde locale de mesurer localement les propriétés photovoltaïques de nano dispositifs. Dans le chapitre 5, nous allons montrer les limites et possibilités de ces techniques pour mesurer des inhomogénéités structurelles présentes en profondeur dans l'échantillon.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] S. Misra, L. Yu, M. Foldyna, P. Roca i Cabarrocas, High efficiency and stable hydrogenated amorphous silicon radial junction solar cells built on VLS-grown silicon nanowires, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 118 (2013) 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.036>.
- [2] B. Kayes, H. Atwater, N. Lewis, Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells, *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 114302–114311. <https://doi.org/10.1063/1.1901835>.
- [3] S. Misra, L. Yu, M. Foldyna, P. Roca i Cabarrocas, New Approaches to Improve the Performance of Thin-Film Radial Junction Solar Cells Built Over Silicon Nanowire Arrays, *IEEE Journal of Photovoltaics*. 5 (2015) 40–45. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2366688>.
- [4] Q. Zhao, A. Hazarika, X. Chen, S.P. Harvey, B.W. Larson, G.R. Teeter, J. Liu, T. Song, C. Xiao, L. Shaw, M. Zhang, G. Li, M.C. Beard, J.M. Luther, High efficiency perovskite quantum dot solar cells with charge separating heterostructure, *Nat Commun*. 10 (2019) 2842. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10856-z>.
- [5] Z. Yang, J.Z. Fan, A.H. Proppe, F.P.G. de Arquer, D. Rossouw, O. Voznyy, X. Lan, M. Liu, G. Walters, R. Quintero-Bermudez, B. Sun, S. Hoogland, G.A. Botton, S.O. Kelley, E.H. Sargent, Mixed-quantum-dot solar cells, *Nat Commun*. 8 (2017) 1325. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01362-1>.
- [6] P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga, M. Hines, Intraband relaxation in CdSe quantum dots, *Phys. Rev. B*. 60 (1999) R2181–R2184. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.R2181>.
- [7] A. Kechiantz, A. Afanasev, Intermediate band embedded outside of the depletion region, in: *Intermediate Band Embedded Outside of the Depletion Region*, 27th European Photovoltaics Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany, 2018: pp. 412–417.
- [8] W. Shockley, H. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of P-N junction solar cells, *Journal of Applied Physics*. 32 (1961) 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [9] E.C. Garnett, P. Yang, Silicon Nanowire Radial p–n Junction Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9224–9225. <https://doi.org/10.1021/ja8032907>.
- [10] E. Garnett, P. Yang, Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells, *Nano Lett.* 10 (2010) 1082–1087. <https://doi.org/10.1021/nl100161z>.
- [11] M.D. Kelzenberg, S.W. Boettcher, J.A. Petykiewicz, D.B. Turner-Evans, M.C. Putnam, E.L. Warren, J.M. Spurgeon, R.M. Briggs, N.S. Lewis, H.A. Atwater, Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications, *Nature Mater.* 9 (2010) 239–244. <https://doi.org/10.1038/nmat2635>.
- [12] R.A. Street, P. Qi, R. Lujan, W.S. Wong, Reflectivity of disordered silicon nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 163109. <https://doi.org/10.1063/1.3005585>.

- [13] S. Misra, L. Yu, W. Chen, M. Foldyna, P. Roca i Cabarrocas, A review on plasma-assisted VLS synthesis of silicon nanowires and radial junction solar cells, *Journal of Physics D-Applied Physics*. 47 (2014) 393001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/39/393001>.
- [14] S. Qian, S. Misra, J. Lu, Z. Yu, L. Yu, J. Xu, J. Wang, L. Xu, Y. Shi, K. Chen, P. Roca i Cabarrocas, Full potential of radial junction Si thin film solar cells with advanced junction materials and design, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 043902. <https://doi.org/10.1063/1.4926991>.
- [15] X.X. Lin, X. Hua, Z.G. Huang, W.Z. Shen, Realization of high performance silicon nanowire based solar cells with large size, *Nanotechnology*. 24 (2013) 235402. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/23/235402>.
- [16] G. Otnes, E. Barrigón, C. Sundvall, K.E. Svensson, M. Heurlin, G. Siefer, L. Samuelson, I. Åberg, M.T. Borgström, Understanding InP Nanowire Array Solar Cell Performance by Nanoprobe-Enabled Single Nanowire Measurements, *Nano Lett.* 18 (2018) 3038–3046. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00494>.
- [17] R. de Lépinau, A. Scaccabarozzi, G. Patriarche, L. Travers, S. Collin, A. Cattoni, F. Oehler, Evidence and control of unintentional As-rich shells in GaAs_{1-x}P_x nanowires, *Nanotechnology*. 30 (2019) 294003. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab14c1>.
- [18] A.A. Talin, F. Léonard, A.M. Katzenmeyer, B.S. Swartzentruber, S.T. Picraux, M.E. Toimil-Molares, J.G. Cederberg, X. Wang, S.D. Hersee, A. Rishinaramangalum, Transport characterization in nanowires using an electrical nanoprobe, *Semicond. Sci. Technol.* 25 (2010) 024015. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/25/2/024015>.
- [19] A. Darbandi, S.P. Watkins, Measurement of minority carrier diffusion lengths in GaAs nanowires by a nanoprobe technique, *Journal of Applied Physics*. 120 (2016) 014301. <https://doi.org/10.1063/1.4955136>.
- [20] O. Salehzadeh, X. Zhang, B.D. Gates, K.L. Kavanagh, S.P. Watkins, p-type doping of GaAs nanowires using carbon, *Journal of Applied Physics*. 112 (2012) 094323. <https://doi.org/10.1063/1.4759368>.
- [21] D. Mikulik, M. Ricci, G. Tutuncuoglu, F. Matteini, J. Vukajlovic, N. Vulic, E. Alarcon-Llado, A. Fontcuberta i Morral, Conductive-probe atomic force microscopy as a characterization tool for nanowire-based solar cells, *Nano Energy*. 41 (2017) 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.016>.
- [22] E. Koren, Y. Rosenwaks, J.E. Allen, E.R. Hemesath, L.J. Lauhon, Nonuniform doping distribution along silicon nanowires measured by Kelvin probe force microscopy and scanning photocurrent microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 092105. <https://doi.org/10.1063/1.3207887>.
- [23] I. Amit, D. Englander, D. Horvitz, Y. Sasson, Y. Rosenwaks, Density and Energy Distribution of Interface States in the Grain Boundaries of Polysilicon Nanowire, *Nano Lett.* 14 (2014) 6190–6194. <https://doi.org/10.1021/nl5024468>.
- [24] X. Sun, X. Wang, P. Wang, B. Sheng, M. Li, J. Su, J. Zhang, F. Liu, X. Rong, F. Xu, X. Yang, Z. Qin, W. Ge, B. Shen, Identifying a doping type of semiconductor nanowires by photoassisted kelvin probe force microscopy as exemplified for GaN nanowires, *Opt. Mater. Express*. 7 (2017) 904. <https://doi.org/10.1364/OME.7.000904>.

- [25] J. Tang, J.-L. Maurice, W. Chen, S. Misra, M. Foldyna, E.V. Johnson, P. Roca i Cabarrocas, Plasma-Assisted Growth of Silicon Nanowires by Sn Catalyst: Step-by-Step Observation, *Nanoscale Research Letters*. 11 (2016). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1681-5>.
- [26] L. Yu, B. O'Donnell, M. Foldyna, P. Roca i Cabarrocas, Radial junction amorphous silicon solar cells on PECVD-grown silicon nanowires, *NANOTECHNOLOGY*. 23 (2012). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/19/194011>.
- [27] D.J. Szostak, B. Goldstein, Photovoltage profiling of hydrogenated amorphous Si solar cells, *Journal of Applied Physics*. 56 (1984) 522–530. <https://doi.org/10.1063/1.333941>.
- [28] R. Kind, R.A.C.M.M. van Swaij, F.A. Rubinelli, S. Solntsev, M. Zeman, Thermal ideality factor of hydrogenated amorphous silicon *p-i-n* solar cells, *Journal of Applied Physics*. 110 (2011) 104512. <https://doi.org/10.1063/1.3662924>.
- [29] L. Kronik, Y. Shapira, Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications, *Surface Science Reports*. 37 (1999) 1–206. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00002-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00002-3).

Table des matières du chapitre 5

CHAPITRE 5 : CONTACTS PASSIVANTS POLY-SI/SiO_x/C-SI ETUDIÉS PAR C-AFM ET KPFM	107
5.1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE.....	107
5.2. STRUCTURE A CONTACT PASSIVANT DE TYPE POLY-SI/SiO _x /C-SI	109
5.3. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.....	110
5.3.1. <i>Installation pour des mesures électriques en mode 'transverse' ou 'latéral'</i>	<i>111</i>
5.3.2. <i>Désoxydation de surface</i>	<i>112</i>
5.4. MESURES PAR C-AFM	113
5.4.1. <i>Effet d'oxyde de surface</i>	<i>114</i>
5.4.2. <i>Protocole de réalisation de mesure de courant :</i>	<i>117</i>
5.4.3. <i>Conduction de surface.....</i>	<i>118</i>
5.4.4. <i>Mesure de photocourant</i>	<i>122</i>
5.5. MESURE PAR KPFM.....	125
5.5.1. <i>Résultats de mesure</i>	<i>125</i>
5.5.2. <i>Comparaison avec des modélisations</i>	<i>130</i>
5.6. MESURE COMPARATIVE C-AFM/KPFM SUR POLY-SI (I).....	134
5.7. CONCLUSION	138
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5	140

Chapitre 5 : Contacts passivants poly-Si/SiO_x/c-Si étudiés par c-AFM et KPFM

Dans le chapitre 4 nous avons montré les possibilités de mesure de la technique KPFM à l'échelle nanométrique et notamment ses limites lorsqu'il s'agit de mesures quantitatives de potentiel en circuit ouvert. Le chapitre 5 se concentre sur l'analyse des structures dites à contact passivant de type poly-Si/SiO_x/c-Si par les techniques d'AFM à pointe conductrice (c-AFM) et de sonde de Kelvin (KPFM). Il s'agira en particulier d'essayer de mettre en évidence les mécanismes de conduction électrique à travers cet empilement, et plus précisément la fine couche d'oxyde de silicium (SiO_x). Ces mécanismes sont actuellement toujours en cours d'étude du fait des différents procédés de fabrication du poly-Si, de ses températures de recuit ainsi que des différences pouvant exister en termes d'épaisseur et de qualité pour la couche de SiO_x.

L'approche c-AFM sera utilisée en particulier pour cartographier le courant local sous différentes conditions de polarisation et d'éclairement. Un point important de cette étude concernera la préparation de surface des échantillons. L'approche KPFM complétera ces mesures par des analyses de potentiel de contact, celui-ci étant, rappelons-le, sensible aux propriétés électroniques de surface et de sous-surface [1].

5.1. Contexte de l'étude

Cette étude est réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le CEA-INES, l'IPVF et le GeePs sur des échantillons développés dans la thèse d'Audrey Morisset. Cette thèse avait pour but d'optimiser le processus de fabrication de contacts passivants par la technique de Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) avec pour finalité leur intégration sur le contact arrière d'une cellule de silicium monocristallin comme montré dans la Figure 49 [2]. Le but de ces structures à contact passivant est de supprimer les zones de surdopage ou de contact direct entre les contacts métalliques et l'absorbeur en silicium monocristallin. L'oxyde passive sa surface et diminue fortement les pertes par recombinaison au niveau des contacts métalliques.

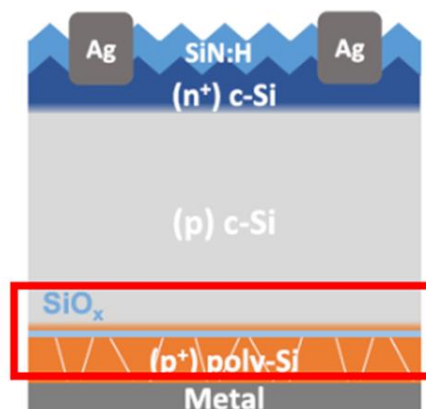


Figure 49 : Schéma de cellule solaire avec substrat de c-Si dopé p possédant en face arrière la structure de contact passivant étudié dans ce chapitre [1].

Comme il a été souligné en introduction de ce chapitre, l'objectif de cette étude est d'obtenir une meilleure compréhension de la structure et des propriétés de conduction des empilements poly-Si/SiO_x/c-Si. En effet, il a été montré par plusieurs études sur des structures poly-Si/SiO_x [3–6] que la conduction à travers cette couche de passivation pouvait être liée à :

- un effet tunnel des charges à travers la couche d'oxyde de passivation de faible épaisseur (< 2 nm) [7].

- un transport des charges par des zones de contact direct correspondant à des ouvertures nanométriques dans la couche de SiO_x, dites « pinholes », qui apparaissent durant le recuit de cristallisation du poly-Si [8,9].

Feldmann et al. ont montré par le biais de mesures de résistance en fonction de la température [4] que le mécanisme de conduction électrique majoritaire présent dans les structures (n)poly-Si/SiO_x/(n)c-Si pouvait changer en fonction de la température du recuit de cristallisation subi par l'échantillon. Par l'analyse de la dépendance du courant en fonction de la température, il a conclu que le mécanisme de transport est une conduction de type tunnel pour des structures ayant subi un recuit à des températures inférieures à 800 °C. Pour des températures de recuit supérieures à 800°C, il a conclu à une conduction par contact direct, indiquant qu'à ces hautes températures une altération de l'intégrité de la couche d'oxyde de passivation semble se produire menant à l'apparition d'ouvertures dans celle-ci.

Une autre étude visant à analyser par TEM la section poly-Si/SiO_x/c-Si [9] a permis d'observer après recuit à haute température ($\geq 900^\circ\text{C}$) que la couche d'oxyde pouvait posséder des zones présentant des variations locales de l'épaisseur. Ces zones de dimension estimée à 5 nm ont montré une épaisseur plus faible voire même une absence d'oxyde causant un contact direct entre les couches de poly-Si et de c-Si.

Enfin une étude s'appuyant sur de la gravure sélective par voie humide [10] a permis d'observer optiquement pour la première fois la présence des pinholes et d'estimer leur densité dans l'oxyde. La densité de ces zones semble dépendre à la fois de la température de recuit et de l'épaisseur de la couche d'oxyde de passivation. Une température de recuit élevée augmente la densité de pinholes et une épaisseur d'oxyde trop importante réduit leur nombre. A titre d'information, dans cette étude le poly-Si était synthétisé par LPCVD, la température de recuit était de 1050°C et les densités de pinholes variaient dans la gamme de $4,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ à $1,6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

La présence de ces pinholes ajoute des nouvelles conditions et exigences à prendre en compte et notamment au niveau de l'optimisation de l'oxyde de passivation. Bien que la cristallisation de la couche de silicium amorphe hydrogéné soit possible à partir de 700°C, cette température ne permet pas d'atteindre l'optimum de la passivation. Cet optimum a été observé à des températures de l'ordre de 850°C [2,11,12] alors que pour des températures supérieures, on observe une altération de la couche d'oxyde et de son effet de passivation [13].

La recherche de ce compromis impose le développement de méthodes et de protocoles de caractérisations permettant d'étudier les propriétés et la densité de ces pinholes. Les techniques de gravure sélective par voie chimique utilisées par Wietler et al. [10] et Kale et

al. [14], bien que permettant de mesurer la densité de pinholes, utilisent un protocole destructif qui grave préférentiellement le poly-Si et le c-Si.

L'objectif des caractérisations dans ce chapitre sera donc d'utiliser les techniques de c-AFM et/ou KPFM afin de mettre en évidence les pinholes, d'estimer leur densité et autres propriétés par le biais d'un protocole de mesure qui sera plus simple à mettre en place que ceux précédemment cités.

5.2. Structure à contact passivant de type poly-Si/SiO_x/c-Si

Rappelons que les échantillons étudiés dans ce chapitre sont des contacts passivants développés au CEA-Ines par Audrey Morisset [2]. Ces échantillons ont une structure planaire (p⁺)poly-Si/SiO_x/(n)c-Si telle que présentée dans la Figure 50.

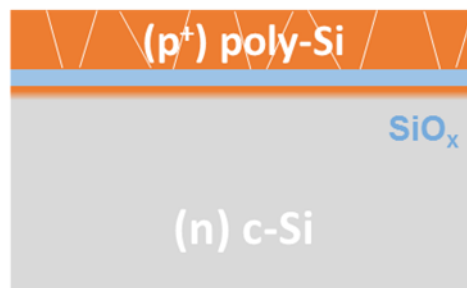


Figure 50 : Schéma de structure des échantillons mesurés

Le silicium monocristallin (c-Si) utilisé comme substrat absorbeur est un wafer Czochralski (Cz) de 275 μm d'épaisseur, d'orientation (100) et possédant un dopage de type n ($\rho = 2\text{-}3 \Omega\cdot\text{cm}$).

Pour la majorité des échantillons, la couche de passivation est un oxyde de silicium (SiO_x) fabriqué sur le substrat, après un nettoyage chimique RCA, par un rinçage ozoné et d'eau distillée permettant la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur 1,3 nm. Pour des raisons de comparaison, sur certains échantillons l'oxyde a été obtenu par procédé thermique menant à une couche d'oxyde de 4 nm d'épaisseur, et sur d'autres échantillons le nettoyage RCA a été effectué mais pas le dépôt de l'oxyde.

La couche de silicium poly cristallin (poly-Si) est préparée par un processus de dépôt PECVD suivi d'un recuit à haute température. D'abord une couche de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est déposée par PECVD à la surface du c-Si (ou du SiO_x) à une température entre 200°C et 300°C en utilisant comme précurseur gazeux : du silane (SiH₄), de l'hydrogène (H₂) et du diborane (B₂H₆) dilué dans le H₂ pour son dopage. L'échantillon est ensuite soumis à un recuit à haute température ($\geq 600^\circ\text{C}$) pendant 30 minutes afin de cristalliser le silicium amorphe en silicium poly-cristallin. Au cours de ce recuit, il est attendu, selon les résultats de la littérature, que la couche d'oxyde interfaciale s'altère et que son épaisseur devienne inhomogène, voire que des pinholes se forment comme il a été schématisé dans la Figure 51 [9]. Afin de vérifier l'influence de la température sur la formation de ces pinholes et leur impact sur la conductivité électrique de l'échantillon, plusieurs

températures de recuit entre 700°C et 900°C ont été utilisées pour la fabrication des échantillons tests.

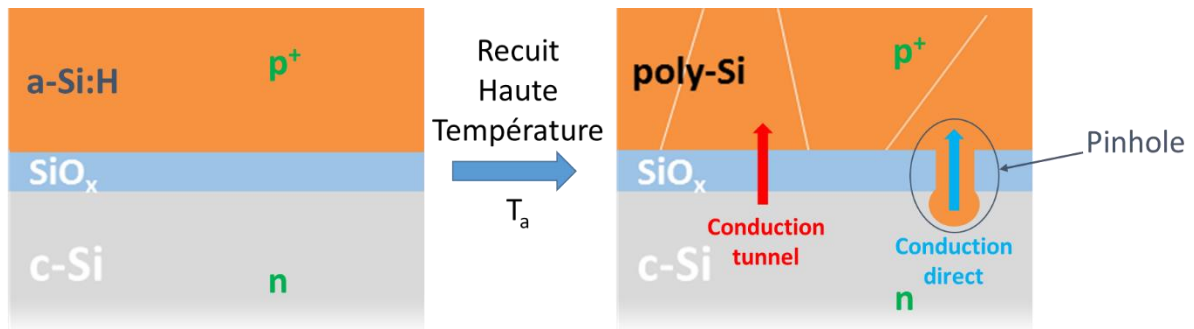


Figure 51 : Schéma montrant l'effet de l'étape de recuit de l'échantillon sur sa structure.

Au cours de cette étude, plusieurs séries d'échantillons ont été caractérisées. Elles sont décrites dans le Tableau 8. Elles correspondent à des développements réalisés par Audrey Morisset [15]. Le temps de recuits de 30 minutes a été utilisé pour tous les échantillons.

Série	Epaisseur du poly-Si (nm)	Dopage du poly-Si	Epaisseur de l'oxyde (nm)	Type d'oxyde	T° recuit (°C)
3359	15 nm	$[B] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1,4 nm	Chimique (...)	700, 800, 900, 700+800, 700+900
	30 nm	$[B] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1,4 nm	Chimique	"
	15 nm	$[B] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	-	Aucun	"
	30 nm	$[B] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	-	Aucun	"
3413	20 nm	$[B] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1,4 nm	Chimique	"
	20 nm	$[B] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	4 nm	Thermique	"
GeePs 52	15 nm	$[B] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	1,4 nm	Chimique	700, 800, 900
	15 nm	$[B] = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	-	Aucun	"
3624	10 nm	intrinsèque	1,4 nm	Chimique	800

Tableau 8 : Tableau résumant les caractéristiques des différentes séries d'échantillons de contact passivant analysés au cours de la thèse.

5.3. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons a suivi la procédure standard utilisée dans le chapitre 3 qui consiste à prédécouper l'échantillon dans le but de réduire sa taille afin qu'il puisse loger sur le porte échantillon de l'AFM. La prise de contact électrique s'effectue par une colle à l'argent reliée au porte-échantillon métallique de l'AFM. Les détails de cette étape sont illustrés dans la section suivante.

5.3.1. Installation pour des mesures électriques en mode 'transverse' ou 'latéral'

Très souvent les mesures électriques par c-AFM nous obligent à analyser les propriétés de conduction des couches selon plusieurs configurations électriques. La pointe AFM qui sonde la surface est implicitement l'une des électrodes dans ce schéma électrique, c'est pourquoi la position de la deuxième électrode sur l'échantillon affectera significativement le circuit électrique formé. Le chemin emprunté par le courant électrique et les interfaces traversées par les charges, dépendront de la position de cette électrode. La Figure 52 illustre la configuration des échantillons ainsi que les schémas pour la prise de contact.

Le schéma a) de la Figure 52 montre la configuration de contact 'transverse' où le contact est pris sur la face arrière de l'échantillon. Dans cette configuration, la polarisation et le déplacement des charges ont lieu entre les faces arrière et avant de l'échantillon et le courant traverse donc l'épaisseur de l'échantillon. Si celui-ci est de structure planaire alors le courant traverse toutes ses couches et interfaces.

Le Schéma b) de la Figure 52 montre la configuration de contact 'latéral' où le contact est pris sur la face avant de l'échantillon. Dans cette configuration, la polarisation et le déplacement des charges ont lieu entre deux zones de la couche de poly-Si, évitant ainsi les autres couches et interfaces.

Expérimentalement, la prise de contact entre l'extension électrique de l'AFM et l'échantillon est réalisée à travers l'un des clips métalliques utilisés pour maintenir immobile la pastille métallique porte-échantillon. La configuration transverse est réalisée simplement en utilisant de la colle à l'argent afin de maintenir l'échantillon sur la pastille tout en formant un contact électrique comme montré sur la Figure 52.c). Il est fait attention à ce que la colle à l'argent ne remonte pas sur les bords de l'échantillon afin d'éviter tout court-circuit.

Dans le cas de la configuration latérale, le montage nécessaire est plus complexe car il requiert non seulement la prise du contact sur la face avant mais aussi la mise en place d'une isolation entre les autres couches de l'échantillon et le porte échantillon afin d'éviter des courts-circuits. Le montage pour cette configuration est présenté sur la Figure 52.d). Le contact sur le poly-Si est réalisé avec de la colle à l'argent déposée afin qu'elle relie électriquement le poly-Si au porte-échantillon. Afin d'éviter des contacts avec les autres couches, celles-ci sont isolées par un adhésif non conducteur, appliqué entre l'échantillon et la pastille métallique et, en particulier, sur le bord de l'échantillon afin de le protéger de la colle à l'argent qui remonte jusqu'à la face avant de l'échantillon pour la prise de contact.

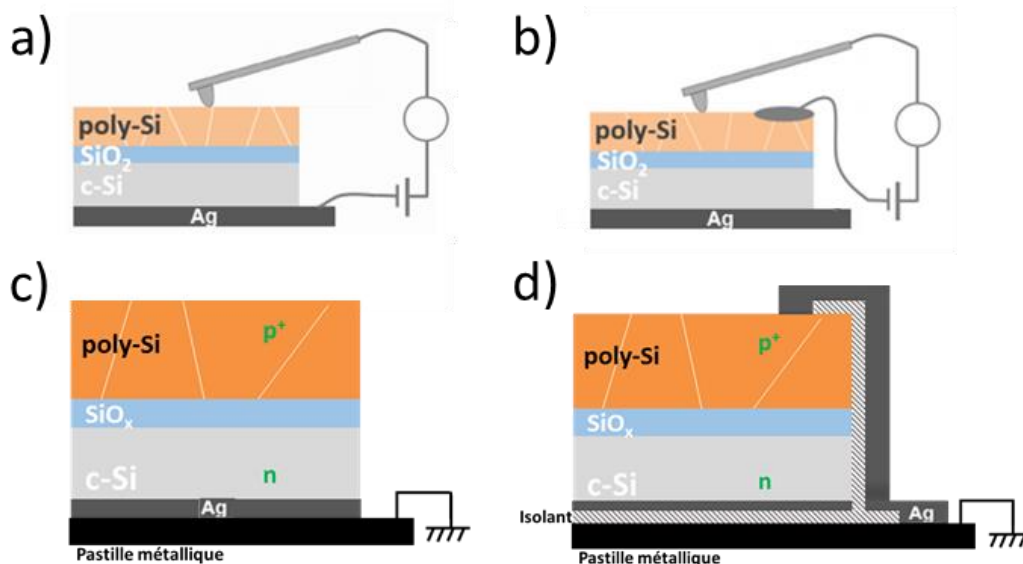


Figure 52 : Schémas de la mesure avec pointe AFM qui inclut une prise de contact électrique sur la face arrière a) pour une mesure en configuration 'transverse' et sur la face avant b) pour une mesure en configuration 'latérale'. Schémas expérimentaux de la prise de contact en configuration transverse c) en contactant avec de la colle à l'argent la face arrière au porte échantillon et latérale d) en contactant la face avant au porte échantillon tout en isolant les autres faces.

5.3.2. Désoxydation de surface

La surface des échantillons étudiés étant composée de silicium polycristallin, il est attendu qu'un oxyde natif se forme à sa surface comme il est habituel pour le c-Si. Bien que l'étape de recuit à haute température ait été effectuée sous atmosphère d'azote, elle a provoqué l'apparition d'un oxyde thermique à la surface du poly-Si. L'effet de cet oxyde a été observé au cours de mesures préliminaires par c-AFM qui ne montraient que des très faibles valeurs de courant (< 100 pA). Des mesures par ellipsométrie ont confirmé qu'un oxyde pouvant atteindre 3 nm d'épaisseur était présent sur le poly-Si suite au recuit thermique.

Afin de retirer cet oxyde et permettre la mesure sur la couche de poly-Si, un protocole de désoxydation a été appliqué. Le traitement par voie chimique avec une solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 1%, connue pour son efficacité à retirer les couches d'oxyde sur les semi-conducteurs de type silicium sans endommager leur surface [16,17], a été utilisé comme dans le chapitre 3. Le protocole utilisé pour réaliser cette désoxydation a cependant différé du précédent en raison d'une problématique liée à la présence d'un oxyde interfacial entre le poly-Si et le c-Si.

La méthode par trempe de l'échantillon dans la solution de HF utilisée dans le chapitre 3 n'a pas été utilisée ici essentiellement pour ne pas risquer d'endommager l'oxyde interfacial. Un autre protocole de désoxydation locale a été utilisé afin de garder les bords des échantillons éloignés de la solution de HF. Cette approche a consisté à imbiber un coton-tige avec la solution de HF et à le mettre en contact avec la surface du poly-Si. Ce protocole a ensuite été amélioré en déposant directement des gouttes de solution de HF (1% massique) au centre de l'échantillon pendant une minute et en rinçant ensuite abondamment la surface

de l'échantillon avec de l'eau distillée. Ce dernier protocole permet de retirer l'oxyde sur la partie centrale de l'échantillon en minimisant les risques d'altérer l'oxyde de passivation accessible par les bords de l'échantillon.

5.4. Mesures par c-AFM

La caractérisation des échantillons a débuté par la technique c-AFM qui permet d'analyser la conduction électrique locale à la surface de l'échantillon. Les raisons ayant poussé à l'utilisation de cette technique viennent de la littérature et plus précisément de plusieurs articles ayant effectué ces mesures sur des structures à contact passivant [18,19]. Dans ces articles, les résultats des mesures de conduction montrent la présence de pics de courant très locaux à la surface de l'échantillon. La Figure 53, tirée de l'article de Lancaster et al. [18], présente deux cartographies de courant comparant les courants mesurés sur deux échantillons qui avaient été recuits à deux températures différentes (800 et 950 °C). Les auteurs sont arrivés à la conclusion, de par l'augmentation de la densité de pics de courant avec la température de recuit, que ceux-ci pouvaient être des observations de conduction à travers les pinholes. Ces études ont estimé, à partir de la dimension des pics de courant, que les pinholes auraient un diamètre de l'ordre de 10 à 40 nm. Ces valeurs, bien que plus importantes que les valeurs données par Peibst et al. suite à des mesures de TEM [9], pourraient s'expliquer par un effet de convolution bien connu qui est lié à la morphologie de la pointe AFM.

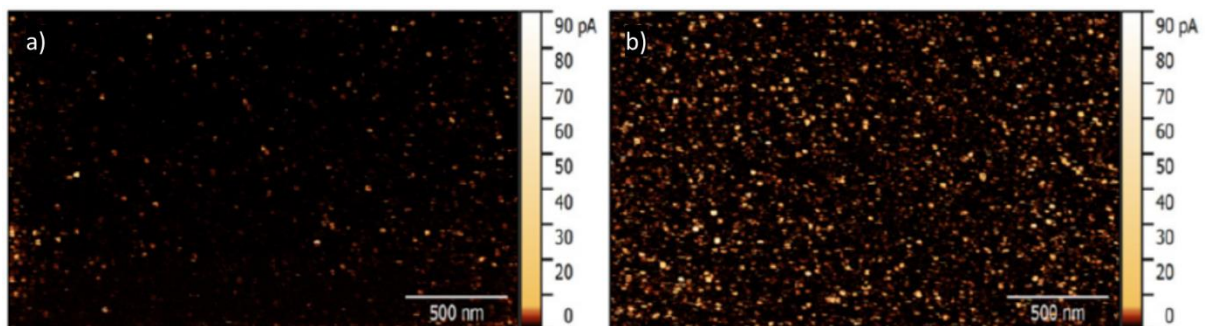


Figure 53 : Scans c-AFM réalisés sous une polarisation de 1,7 V des structures avec oxyde passivant a) recuit à 800°C et b) recuit à 950°C [18]

En s'inspirant des exemples de ces articles, des mesures préliminaires ont été réalisées afin de tester et d'optimiser le protocole de préparation des échantillons et les paramètres expérimentaux. Ces mesures ont été faites sur l'un des échantillons de la série 3359, ayant subi des recuits successifs à 700°C puis à 800 °C. La température de recuit de 800°C est suffisamment élevée selon la littérature pour notre épaisseur d'oxyde afin de permettre l'apparition de pinholes. Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure 54 qui illustre une cartographie de courant réalisée sous une polarisation de 1 V. On y observe la présence de spots de courant de taille 100 nm avec des valeurs de courant surpassant les 10 pA (et pouvant atteindre les 100 pA). Ces valeurs sont similaires à celles observées dans la figure précédente [18].

Des valeurs de courant de cet ordre correspondent à des résistances locales supérieures au $G\Omega$. De telles valeurs de résistance ne sont pas attendues pour la jonction pn de l'échantillon sous une polarisation directe. De la même manière, pour des contacts de taille nanométrique, la résistance de contact attendue sur une couche de poly-Si fortement dopé devrait être inférieure au $M\Omega$. La présence d'une résistance de l'ordre du $G\Omega$ suggère que la surface de poly-Si est moins conductrice, probablement en raison de la présence d'un oxyde. Les mêmes mesures effectuées sous une polarisation inverse (négative) de 1 V (non illustré) ont montré des résultats très similaires en termes de pics de courant. Cela vient confirmer que la mesure de courant est une observation de la résistance de surface et non celle de la jonction passivée dont les propriétés de conduction ne sont pas symétriques selon la polarisation. Ces observations laissent planer un questionnement sur le lien entre ces pics de courant et les pinholes de l'oxyde passivant auquel les mesures suivantes répondront.

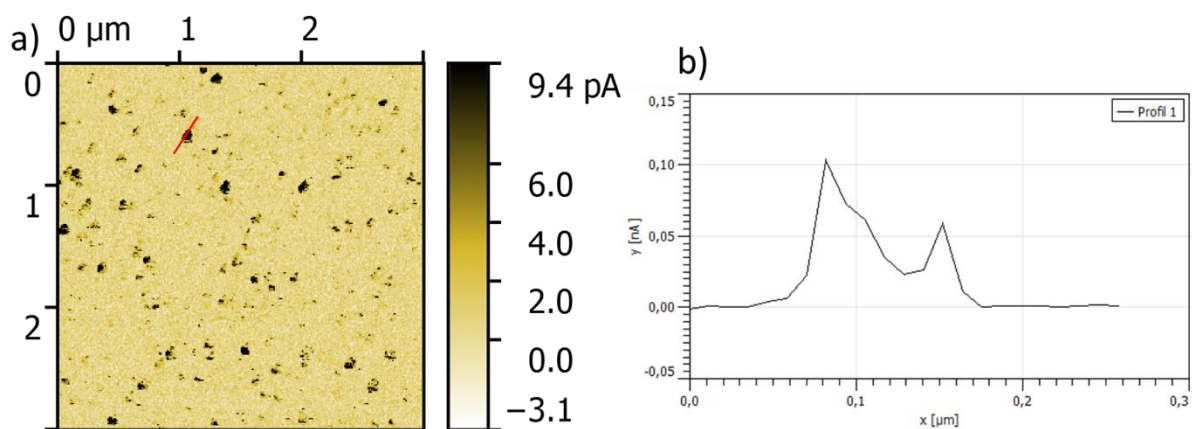


Figure 54 : a) Scan c-AFM sur échantillon après recuit 700°C et 800°C sous polarisation directe 1 V et b) valeur de courant mesuré sur la ligne rouge tracé sur le scan.

5.4.1. Effet d'oxyde de surface

Afin de confirmer la potentielle présence d'un oxyde en surface, une désoxydation de surface suivie par une mesure c-AFM a été faite. Cette mesure peut être vue dans la Figure 55 qui compare deux cartographies de courant faites pour les mêmes conditions de polarisation (1V direct) et sur un même échantillon de la série 3413 (oxyde chimique de 1,4 nm, recuit à 700°C et 800°C) dans les conditions a) tel qu'il a été reçu et b) après avoir subi une désoxydation de surface par traitement HF. La comparaison de ces deux scans montre une différence significative entre les valeurs de courant. Dans l'état tel qu'il a été reçu, l'échantillon montre des courants de l'ordre du pA, qui est la limite de mesure de l'équipement, avec la présence de quelques pics de courant atteignant les centaines de pA. Après désoxydation, les courants mesurés montrent des valeurs de l'ordre du nA avec des pics de plusieurs centaines de nA. Il reste cependant des zones où le courant mesuré atteint la valeur de la précision basse du calibre utilisé (100 pA pour le calibre 10 μA utilisé).

Nous observons donc qu'à la suite du protocole de désoxydation, le courant de surface a fortement augmenté avec des pics de courant passant de l'ordre de 100 pA à 100 nA soit 3 ordres de grandeurs d'augmentation. De plus, les zones montrant des très faibles courants (< 10 pA) sont négligeables. Il est enfin à noter que la réalisation d'une cartographie

après désoxydation sous une polarisation négative de 1V (non présentée) montre des courants plus faibles d'une décade comparée à la polarisation positive. Cette différence de conduction entre la polarisation positive (directe) et négative (inverse) montre qu'il existe un effet de redressement, ce qui est attendu pour une jonction pn. La désoxydation de surface permet donc d'avoir accès à une valeur de courant qui n'est plus limitée par cette couche d'oxyde surfacique mais représentative d'un transport à travers la jonction pn, et qui permet donc de renseigner indirectement sur le contact passivant.

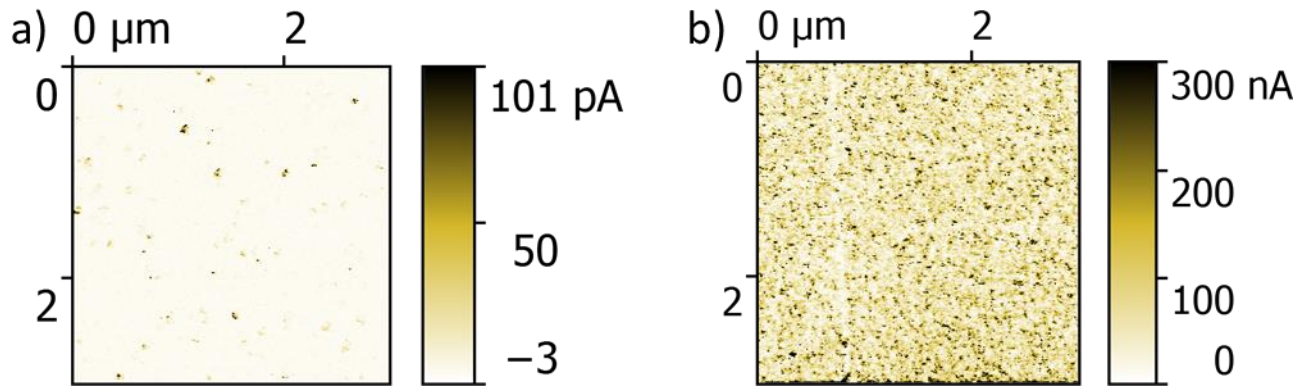


Figure 55 : Scans c-AFM sous une polarisation de 1V d'un échantillon de la serie 3413 recuit à 700°C et 800°C dans ses états a) non désoxydé et b) désoxydé par HF.

Suite à la désoxydation, un problème lié aux calibres de mesure du module c-AFM du TRIOS est apparu. En effet, les valeurs de courant mesurées sur les échantillons après retrait de l'oxyde sont devenues plus importantes que la limite de saturation du calibre (1 pA –100 nA) ce qui a nécessité l'utilisation du calibre supérieur (100 pA-10 μ A). Ce changement de calibre impacte la précision de mesure des courants de fond avec notamment une perte d'information. Afin de régler ce problème, le module Résiscope a été adapté à l'équipement TRIOS et sa capacité à réaliser des mesures sur une fourchette en courant de 8 décades (1 pA- 100 μ A) (voir chapitre 2) a été utilisée pour les mesures suivantes.

Après le nettoyage par HF qui a permis de retirer l'oxyde de surface, les mesures de courant ont permis d'observer avec plus de précision les variations de conduction de surface. La réalisation des mesures de courant a cependant rapidement montré un problème concernant la répétabilité des mesures. En effet, comme il est montré sur la Figure 56, des mesures successives sur la même zone de scan font apparaître une chute du courant. Cette chute affecte toute la gamme du courant, autant les courants de fond, qui perdent une décade, passant de valeurs de 10-100 pA à 1-10 pA, que les pics de courant qui peuvent perdre jusqu'à deux décades passant de valeurs de l'ordre de 10 nA à 100 pA.

Ces observations semblent être dues à l'application locale d'une tension et d'un courant qui génère une modification de la surface. Cet effet a été observé et utilisé par plusieurs groupes dans le cas de recherches sur la « nanolithographie » par AFM sur des surfaces de semi-conducteurs [20,21]. Cet effet prend la forme d'une oxydation anodique sous la pointe polarisée formant une couche d'oxyde sur les zones qui ont été scannées [22]. Les conséquences de cet effet sont donc comparables à une accélération de la réoxydation de surface.

Cet effet a pour conséquence la modification de la surface scannée avec la présence de la couche d'oxyde nouvellement formée. Cette modification de la surface rend impossible toute comparaison quantitative, voir même qualitative au vu de l'importance des changements sur la conduction de surface observés, des valeurs et de la position des pics de courant entre les cartographies de cette même zone. La comparaison des cartographies de courant se fera donc en réalisant des scans sur des zones différentes, exemptes de tout passage de pointe AFM antérieur.

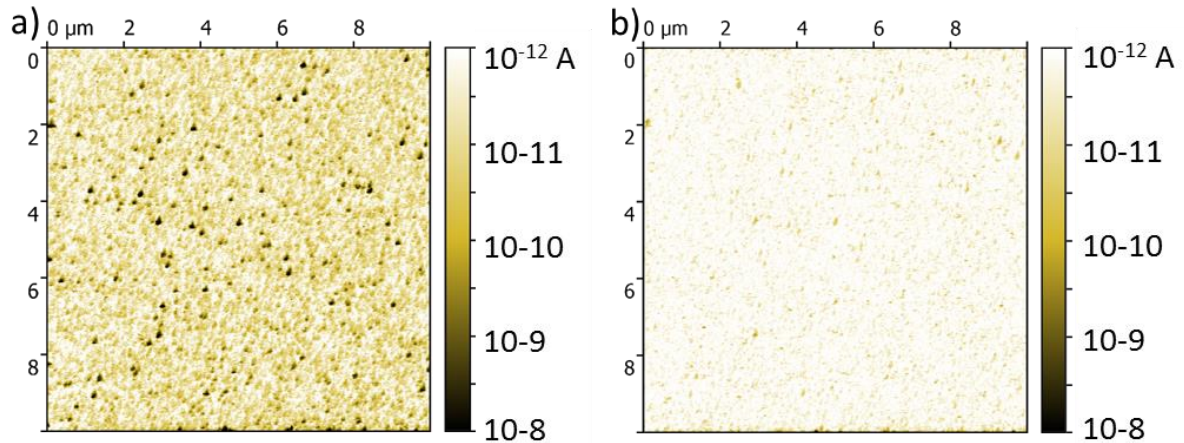


Figure 56 : Scans successifs utilisant le module Résiscope sur la même zone de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ d'un échantillon de la série GeePs 52 recuit à 900°C et désoxydé par HF, et réalisé sous une polarisation de 1 V en inverse. a) 1^{ère} mesure, b) 2^{ème} mesure

La Figure 587 montre les courbes de distribution de courant mesurées avec le module Résiscope sur un échantillon de la série GeePs 52 recuit à 800°C . Ces mesures ont été réalisées sur l'échantillon sans préparation de surface ainsi que sur l'échantillon après désoxydation par traitement par HF. Les mesures après traitement par HF ont été répétées à plusieurs reprises à plusieurs intervalles de temps après désoxydation : 30 minutes, 2 heures et 5 heures. L'échantillon est resté à l'air libre entre les différents intervalles de mesure et chaque fois la cartographie a été réalisée sur une nouvelle zone afin d'éviter la réoxydation anodique induite par le passage de la pointe. Un intervalle inférieur à 30 minutes n'a pu être réalisé en raison des contraintes techniques du temps d'installation de l'échantillon et de la réalisation de la mesure.

La courbe de distribution obtenue sur l'échantillon n'ayant pas reçu de désoxydation de surface montre une majorité de valeurs de courant dans la gamme des pA mais aussi la présence de zones de courant atteignant les 100 pA. Cette observation est en accord avec les observations faites sur l'échantillon non désoxydé de la Figure 54 venant d'une série précédente. Les valeurs de courant de l'ordre du pA sont une observation du bruit de mesure du module Résiscope adapté à l'AFM ainsi que sa limite basse de mesure.

Les courbes de distributions obtenues après désoxydation à plusieurs intervalles de temps montrent une évolution avec le temps. Après 30 min, la courbe ressemble à une distribution gaussienne centrée sur la valeur de 300 pA et de largeur de près d'une décade. Cette courbe n'est cependant pas une gaussienne parfaite car elle présente un accotement

à sa droite pour les hautes valeurs de courants de l'ordre de 1-10 nA. Ces hautes valeurs de courant correspondent aux pics de courant visibles sur toutes les cartographies de courant faites jusqu'à maintenant. Les courbes obtenues après 2 et 5 h montrent des distributions de courant qui se sont fortement décalées vers les valeurs de courants plus faibles comparées à celle obtenue pour 30 minutes. Les gaussiennes de ces distributions sont centrées à 50 et 40 pA, respectivement, pour les intervalles de 2 et 5 h et les valeurs de courant des pics ont elles aussi chuté à des valeurs de quelques nA. Ces observations montrent qu'après la désoxydation de surface ayant permis le retrait de l'oxyde thermique, apparu pendant le recuit, la surface ne reste pas dans le même état bien longtemps. Le décalage entre les distributions de courants au fil du temps signifie qu'une couche moins conductrice apparaît et se développe à la surface de l'échantillon. La forte variation de conduction au cours des premières heures, sa stabilisation à des valeurs de conduction supérieures à celles précédant la désoxydation ainsi que le fait que l'échantillon est à l'air libre mène à la conclusion que cette couche isolante est très probablement un oxyde natif qui se forme en surface du poly-Si [23].

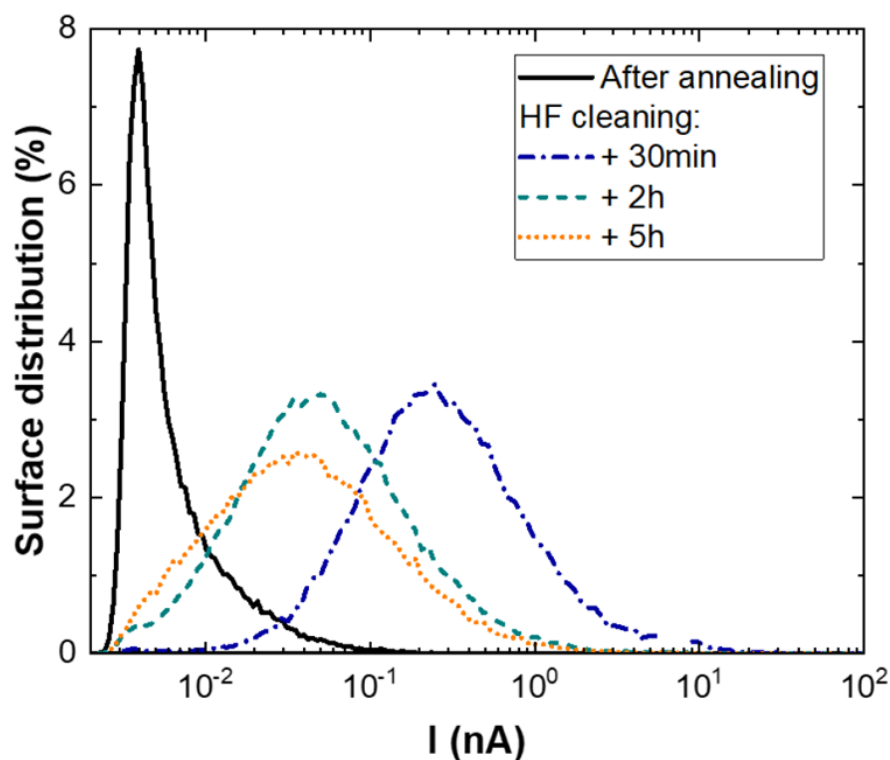


Figure 57 : Distributions de courant extraites de scans utilisant le module Résiscope sur un échantillon de la série GeePs 52 recuit à 800°C réalisés avant et après désoxydation pour des temps d'attente de 30 minutes, 2 et 5 heures. Polarisation 1 V en inverse.

5.4.2. Protocole de réalisation de mesure de courant :

Afin de déterminer l'influence de la température de recuit sur les propriétés de conduction des échantillons, il est nécessaire de les comparer dans le cas de mesures

effectuées avec des conditions expérimentales similaires. La reformation de l'oxyde de surface soit par des processus natifs à l'air libre soit en raison d'une stimulation de la surface par la pointe AFM affecte cependant l'état expérimental des échantillons. Afin de permettre la comparaison des résultats expérimentaux, ces phénomènes ont donc été pris en compte par la mise en place d'un protocole de mesure limitant l'incertitude sur l'état des échantillons lors des mesures. Ce protocole est décrit ci-dessous :

1- Clivage/découpe de l'échantillon pour atteindre une surface de $1 \times 1 \text{ cm}^2$

2- Application du traitement chimique par HF et collage de l'échantillon sur le porte-échantillon

3- Attente d'un délai de 4 heures après le traitement HF avant de commencer les mesures c-AFM/Résiscope

4- Réalisation d'une cartographie de courant sous faible polarisation inverse (0,1V à 0,5V selon le type de pointe utilisé) avec une force de contact appliquée d'environ 100 nN

5- Changement de zone de scan pour chaque nouvelle cartographie. Cette procédure sert à éviter le problème de l'oxydation causé par le passage de la pointe AFM sous polarisation

Ce protocole sera aussi utilisé pour les mesures sous illumination présentées dans la section suivante.

5.4.3. Conduction de surface

Après les mesures montrant l'effet de l'oxyde natif en surface, le protocole proposé à la fin de la partie précédente a été appliqué à des échantillons de la même série (GeePs 52) ayant subi des recuits à des températures différentes.

Des échantillons ayant subi les mêmes recuits avaient déjà été analysés à l'Ines par Audrey Morisset par la technique dite C-V électrochimique (ECV). Cette technique permet, par des mesures capacitives en milieu aqueux et en parallèle d'une gravure électrochimique, de mesurer la concentration de porteurs libres en fonction de la profondeur de gravure sur une surface de taille millimétrique. Les concentrations en trous obtenues par ces mesures sur les échantillons de la série 3359 en fonction de leur température de recuit sont présentées dans la Figure 58 tirée de la thèse d'Audrey Morisset [15]. Les courbes de concentration en trous en fonction de la profondeur de gravure montrent qu'une diffusion de bore a lieu pendant le recuit, depuis le poly-Si fortement dopé à travers l'oxyde et pénétrant dans le substrat. Cette diffusion est fortement affectée par la température de recuit avec la présence d'un gradient de dopage dans le c-Si s'étendant sur quelques nanomètres après le recuit à 700°C, alors qu'il dépasse les 100 nm après le recuit à 900 °C. En observant la concentration dans la couche de poly-Si, on observe qu'elle reste stable sur son épaisseur mais que dans le cas du recuit à 900°C, la valeur mesurée est légèrement plus faible que celle des deux autres échantillons. On observe donc que cette diffusion peut modifier la distribution de porteurs libres autant dans le substrat en c-Si que dans le poly-Si fortement dopé.

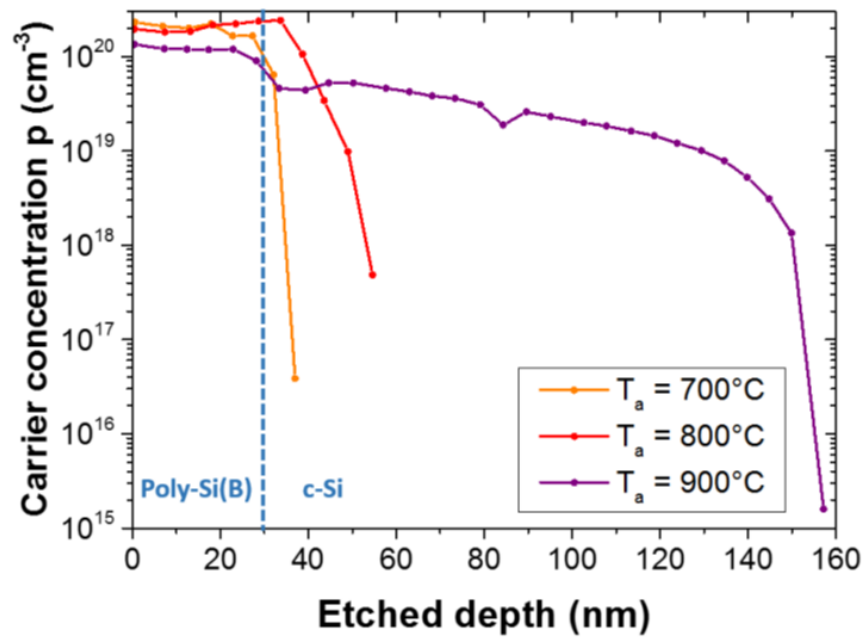


Figure 58 : Mesures ECV de concentration en trous selon la profondeur réalisées sur 3 échantillons de la série 3359 avec oxyde de passivation et recuit à des températures respectives de 700°C (courbe orange), 800°C (courbe rouge) et 900°C (courbe bleue). Le trait en pointillé bleu correspond à la position de la couche d'oxyde de passivation.

Ces échantillons ont été d'abord comparés sous conditions de polarisation inverse et à l'obscurité, ce qui permet de mesurer le courant de fuite. Comme il est montré dans la Figure 59, ces trois échantillons ont montré un comportement très similaire avec la présence de pics de courant ($\gg 100$ pA) dispersés de façon uniforme sur la surface, d'un courant de fond plus faible de plusieurs décades (< 100 pA) mais aussi de zones isolantes ayant un courant égal au bruit de la mesure Résiscope (~ 1 pA). Sur la cartographie a) de la Figure 59 réalisée sur l'échantillon avec une température de recuit de 700 °C, le courant de fond est de quelques pA, tout juste supérieur à la limite de mesure du système, et les pics de courant de quelques nA à plusieurs centaines de nA. Sur les cartographies b) et c) de la Figure 59 réalisées sur les échantillons recuits à 800 °C et 900 °C, les courants de fond sont plus importants, atteignant les dizaines de pA. Les courants pics sont peu différents et atteignent les 100 nA. La densité de ces pics de courant, surpassant les 100 pA, sur les trois échantillons, est assez similaire et de l'ordre de quelques dizaines par micron carré. La densité de ces pics estimée par le programme d'analyse de scan peut cependant varier significativement d'un facteur deux voire davantage en fonction des paramètres d'analyse utilisés comme le seuil de courant minimum et le nombre minimum de pixels des pics. Cette influence des paramètres d'analyse représente une incertitude plus grande que la différence de densité observée entre les échantillons. Il est cependant possible de conclure que la valeur de densité de pics sur ces trois échantillons est de l'ordre de 10^9 à 10^{10} cm^{-2} , peu importe la température de recuit.

Cette observation va à l'encontre de l'article de Lancaster et al. [18] qui montre des densités de pics de courant augmentant avec la température de recuit. Il est cependant à noter qu'à la différence de cet article, la surface des échantillons mesurés ici a été désoxydée par HF et les niveaux de courant observés sont beaucoup plus importants. Pour rappel, les conclusions

liées aux Figure 54 et Figure 55 indiquaient que seules les mesures de courant après désoxydation avaient un lien visible avec le comportement redresseur de la jonction pn qui contient le contact passivant. Les mesures sans désoxydation semblent être davantage liées à la conduction à travers l'oxyde de surface plutôt qu'à celle du contact passivant.

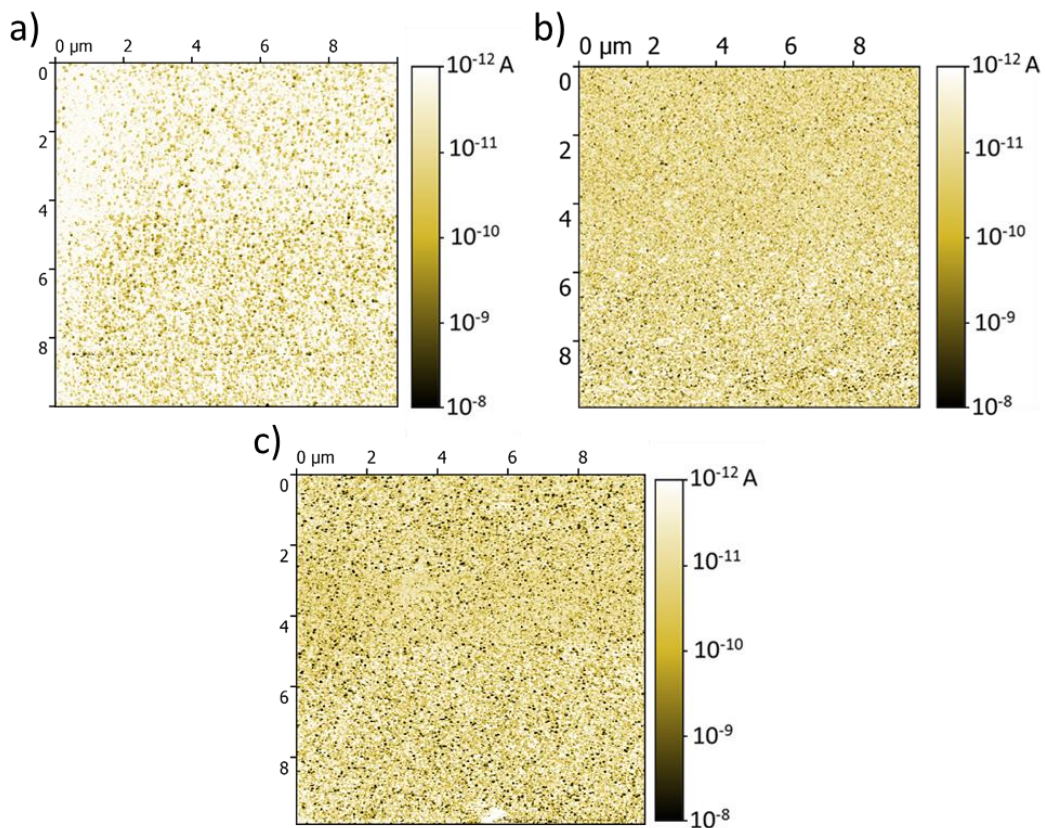


Figure 59 : Cartographies obtenues par Résiscope, réalisées à l'obscurité sous une polarisation de 1 V en inverse sur les échantillons de la série GeePs 52, après recuit à : a) 700 °C, b) 800 °C et c) 900 °C. Mesures réalisées avec le protocole décrit en 5.4.2.

Ces observations nous ont incités à mener d'autres mesures c-AFM, et plus particulièrement en analysant un échantillon avec oxyde passivant mais aussi un échantillon dépourvu de cet oxyde. Ces deux échantillons appartiennent à la série GeePs 52 (voir Tableau 8) et ont tous deux reçu un recuit à 800°C. Tous deux ont été mesurés dans une configuration transverse, où la masse du circuit électrique est prise sur la face arrière de l'échantillon, ce qui fait que le courant traverse l'échantillon sur son épaisseur et passe par la jonction passivée. C'est cette configuration qui a été utilisée depuis le début des mesures c-AFM. A titre de comparaison, l'échantillon avec oxyde de passivation a aussi été analysé selon une configuration latérale où la masse du circuit est prise sur la face avant de l'échantillon. Pour cette configuration de mesure latérale, le courant est censé passer entre les deux contacts sur la face avant, et plus spécifiquement par la couche de poly-Si fortement conductrice.

Les cartographies réalisées pour ces deux échantillons et les différentes configurations électriques sont présentées dans la Figure 60. Les scans a, b et c) présentent tous dans leur distribution de courant la présence d'un courant de fond autour de 10 pA ainsi que des pics de courant de plusieurs nA. Le pic de valeurs de courant vers 1 pA, causé par la limite de mesure basse du Résiscope, correspond à des zones peu conductrices

probablement plus oxydées.

La présence de ces pics de courant en nombre important pour les trois configurations, et surtout sur les configurations b) et c), suggère que ces pics de conduction ne reflètent pas préférentiellement une conduction par pinholes. Pour la configuration b), l'absence d'oxyde, de passivation ou natif, est équivalente à une absence de pinholes. Les pics de courant mesurés ne peuvent donc pas être une observation de conduction à travers les pinholes. Pour la configuration c) l'analyse électrique illustre majoritairement la conduction latérale dans la couche de poly-Si, le courant mesuré ne traversant ni la jonction passivée ni des pinholes. Ces trois scans nous amènent donc à penser que les courants observés par c-AFM ne sont pas limités par le passage du courant entre le poly-Si et le c-Si, mais plutôt reliés à des inhomogénéités de surface.

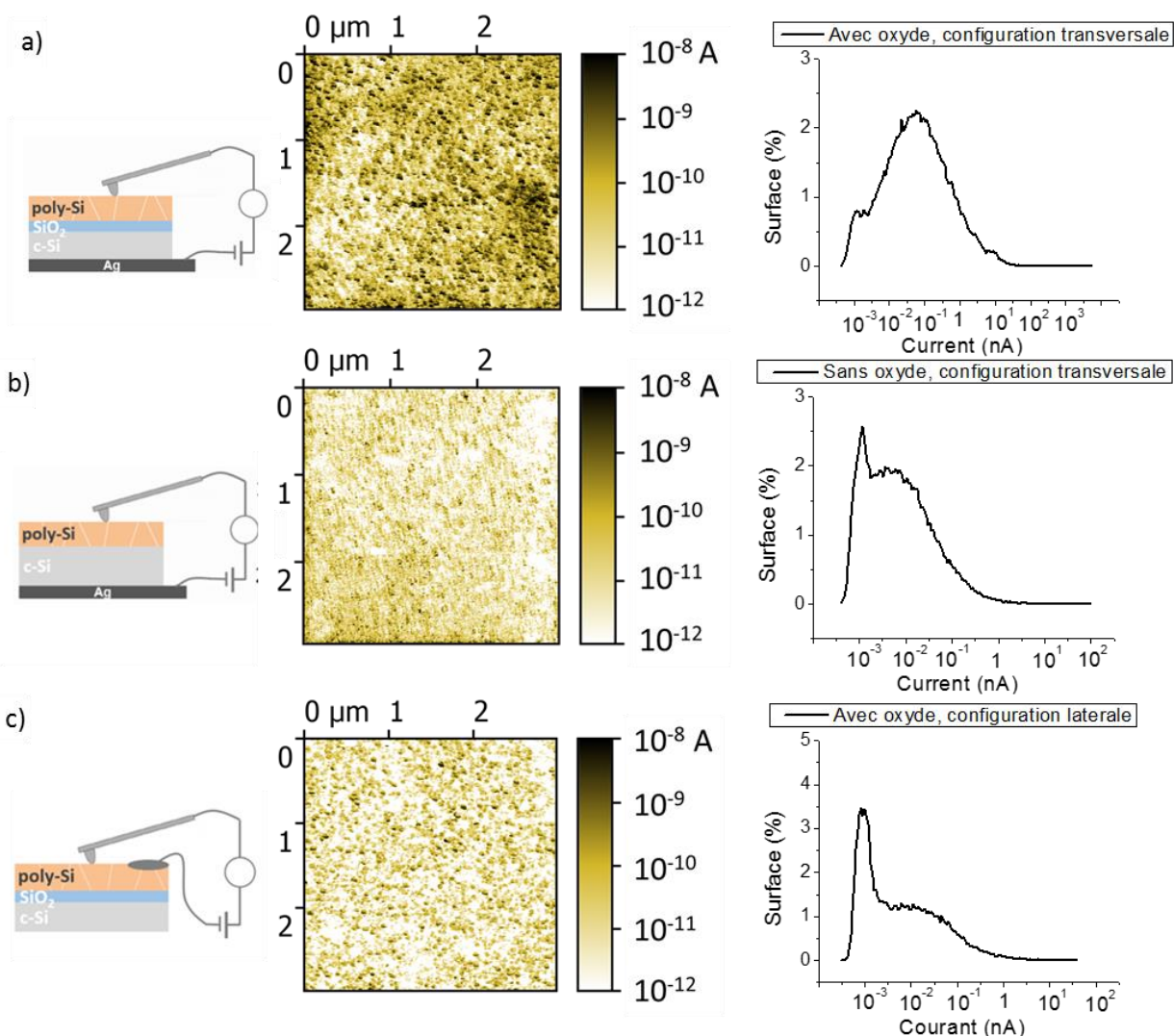


Figure 60: Cartographies et distributions de courants obtenues à l'obscurité et sous polarisation de 1V en inverse sur des échantillons de la série GeePs 52 dans les cas a) avec oxyde de passivation de 1,4 nm en configuration transversale, b) sans oxyde de passivation en configuration transversale, c) avec oxyde de passivation de 1,4 nm en configuration latérale.

Les mesures c-AFM/Résiscope effectuées à l'obscurité ont montré que les courants mesurés sur la surface étaient fortement affectés par la présence d'un oxyde de surface qui

écranait fortement la mesure.

De ce fait, et en considérant que les valeurs de courant mesurées par Lancaster et al. [18] sur leurs échantillons étaient similaires à celles vues dans le cas d'échantillons oxydés, il est possible que ce qui a été observé soit la conduction à travers une couche d'oxyde de surface et non la conduction à travers des pinholes. De plus, les traitements thermiques appliqués par Lancaster et al. varient non seulement en température (800°C et 950°C) mais aussi en temps d'application (60 min et 3 min), alors on ne peut pas conclure qu'une température de recuit plus élevée mène à un oxyde thermique plus épais [24]. L'épaisseur de l'oxyde thermique, qui semble présent sur leurs échantillons, reste une inconnue.

Il est cependant à remarquer que les densités de pics de courant observées par c-AFM dans les articles de Lancaster et Zhang [18,19] ainsi qu'au cours de nos mesures sont du même ordre de grandeur, et toujours de valeurs supérieures à 10^9 cm^{-2} .

Les résultats de Wietler et al. [10] s'appuyant sur des mesures optiques suite à une gravure chimique sélective et contrôlée du silicium, ont montré que, non seulement la densité de pinholes dans l'oxyde de passivation variait fortement avec la température, mais que cette densité de pinholes était de l'ordre de 5×10^6 à 10^8 cm^{-2} , soit plus faible de plusieurs ordres de grandeur aux densités des pics de courant évaluées dans les cartographies de la Figure 59. Cette forte différence entre la densité de pinholes vue par Wietler et al. et la densité de pics de courant mesurés par c-AFM semble être l'indication que les pics de courant vu par c-AFM sont l'observation d'inhomogénéités de conduction parmi lesquelles *se dissimulent* les pinholes. Cette observation ne va pas à l'encontre de l'idée que certains pics de courant puissent être liés à de la conduction à travers les pinholes mais cette conduction semble minoritaire au vu de la différence entre les densités de pinholes et celles des pics de courant effectivement observées.

En conclusion, les pics de courant observés par c-AFM illustrent des chemins de courant en majorité non liés à des pinholes. La couche de poly-Si fortement dopé p est propice à la conduction latérale, de même que sa morphologie nanocristalline, et l'oxyde natif qui se reforme en surface sont les raisons les plus probables des inhomogénéités de conduction et des pics de courant.

5.4.4. Mesure de photocourant

Des mesures de photocourant ont été réalisées sur les mêmes échantillons de la série GeePs 52. Ces nouvelles mesures avaient plusieurs finalités, parmi lesquelles de montrer la faisabilité de cette cartographie sous éclairage, et de vérifier plus particulièrement si la photoconduction dans ces structures est dépendante ou non de la présence d'un oxyde de passivation. Les propriétés photoconductrices sont ici un moyen de comparer la capacité des échantillons à séparer et collecter les photo-charges, propriétés qui sont directement impactées par la qualité de la passivation.

Les mesures de photocourant ont été effectuées avec les échantillons sous l'illumination du laser de longueur d'onde 785 nm de la plateforme TRIOS, qui est absorbée sur une profondeur au-delà de l'oxyde de passivation ($\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$). Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons recuits à différentes températures. Le module Résiscope a continué à être utilisé afin d'avoir la plus grande dynamique de mesure et d'éviter les

problèmes de saturation que nous avons pu rencontrer avec le module électrique fourni avec le TRIOS. Pour ces mesures, nous avons appliqué une faible polarisation de 0,1 V en inverse.

Ces mesures sont présentées dans la Figure 61, qui montre les cartographies de courant Résiscope réalisées sur les 6 échantillons de la série GeePs 52, 2 passivés et 2 autres non passivés avec des températures de recuit de 700°C et 800°C. La partie haute des cartographies a été faite à l'obscurité, et la partie basse sous illumination du laser à 785 nm à une puissance nominale de 10 mW. Le courant qui y est mesuré est donc la somme du photocourant et du courant de fuite d'obscurité.

Les scans a-b montrent les mesures sous les deux conditions d'obscurité et d'éclairage en fonction de la température de recuit et pour des échantillons possédant un oxyde de passivation. La différence de courant observée entre les deux zones correspond au photocourant collecté sous illumination. On observe que la cartographie a) liée au recuit à 700°C montre le moins de photocourant de fond et que ce photocourant se présente par une augmentation du nombre de zones de courant à valeurs modérées entre 1 et 100 pA. Sur la cartographie b) de l'échantillon recuit à 800°C, un photocourant significatif apparaît sous la forme d'une augmentation du courant de fond homogène. Ce résultat montre que l'échantillon recuit à 800°C semble posséder de meilleures propriétés photovoltaïques, tout du moins pour le photocourant.

Les scans c-d montrent les mesures sous les mêmes conditions en fonction de la température de recuit des échantillons sans oxyde de passivation. Sur la cartographie c), la différence de courant entre la partie basse et haute est faible, ce qui rend la séparation des deux zones peu visible. On arrive à observer une très légère augmentation du nombre de pics de courant mais celle-ci reste dans la marge des incertitudes de mesure. La cartographie d) montre la présence d'un photocourant, mais celui-ci est faible.

Il apparaît cependant évident que le photocourant des échantillons non passivés recuits à 700°C ou 800°C est bien plus faible que sur les échantillons avec l'oxyde de passivation. La différence la plus importante a été observée pour la température de recuit de 800°C.

Le Tableau 9 présente les valeurs de plusieurs propriétés mesurées sur les échantillons avec oxyde de passivation recuit à 700°C ou à 800°C. Ces valeurs sont le photocourant moyen par pixel (\bar{I}_{ph}), tirée des cartographies de la Figure 61, ainsi que la durée de vie effective des porteurs minoritaires (τ_{eff}) et la tension de circuit ouvert implicite (implied V_{OC}), iV_{OC} , déduits des mesures de décroissance de photocourant induit à l'aide de l'instrument WCT-120 de la société Sinton [15]. On peut voir que les valeurs de durée de vie et de iV_{OC} de l'échantillon recuit à 800°C sont supérieures à celles de celui recuit à 700°C ce qui confirme les précédentes observations du photocourant moyen obtenues par cartographie de courants par C-AFM/Résiscope.

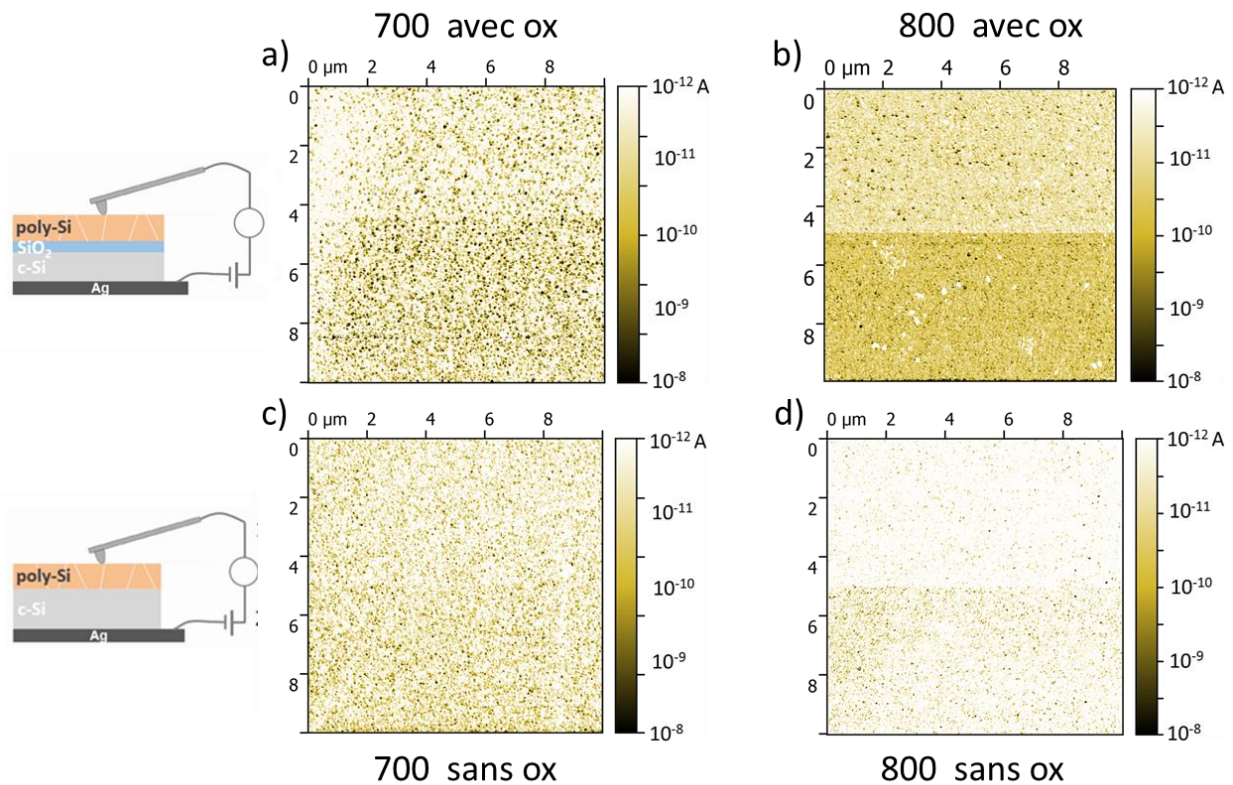


Figure 61 : Cartographies de courant obtenues par Résiscope avec la moitié haute du scan sous obscurité et la moitié basse du scan sous illumination laser à 785 nm et 10 mW réalisées sur les 4 échantillons de la série GeePs 52. Les cartographies a-b ont été réalisées sur les échantillons avec oxyde de passivation ayant subi un recuit à 700°C, et 800°C et les cartographies c-d sur les échantillons sans oxyde de passivation ayant aussi subi un recuit à 700°C et 800°C. La polarisation utilisée est de 0,1 V en inverse.

Ta (°C)	700	800
\bar{I}_{ph} (pA/pixel)	45	360
τ_{eff} (μs)	530	1290
iV_{OC} (mV)	660	690

Tableau 9 : Valeurs de photocourant moyen par pixel (\bar{I}_{ph}), de durée de vie des porteurs (τ_{eff}) et de la tension de circuit ouvert implicite (implied V_{OC}), iV_{OC} obtenues sur les échantillons avec oxyde de passivation recuits à 700°C et 800°C. Les valeurs de photocourant ont été extraites des cartographies a) et b) de la Figure 61. Les valeurs de durée de vie et de iV_{OC} ont été obtenues par mesure de décroissance de photocourant à l'aide du système WCT-120 de la société Sinton sur ces même échantillons.

5.5. Mesure par KPFM

Les mesures par c-AFM ont permis de montrer que les courants mesurés en surface étaient liés à des inhomogénéités de conduction en surface, dans la couche de poly-Si dopé, et que les chemins de conduction en lien avec la présence de pinholes étaient, de fait, probablement « cachés » par ces inhomogénéités. Dans cette section, nous nous intéressons à l'approche par KPFM qui a pour but de cartographier le potentiel de contact, et qui est particulièrement sensible à la courbure des bandes et au niveau de dopage. Kale et al. [14] ont notamment utilisé cette approche après gravure chimique du poly-Si et du SiO_x pour mettre en évidence des inhomogénéités de potentiel à la surface du c-Si.

La démarche que nous allons suivre dans cette étude est de garder les structures complètes, moyennant une désoxydation de surface, et de voir si les propriétés électroniques de surface et/ou de sous-surface sont accessibles par l'analyse par KPFM.

Les mesures par KPFM ont donc suivi le cheminement des mesures par c-AFM avec d'abord des mesures sur l'échantillon tel qu'il a été reçu puis avec une désoxydation de surface. Les mesures par KPFM étant sans contact, l'influence de l'oxyde thermique de surface a aussi pu être vérifiée. Comme pour les mesures par c-AFM nous étudierons aussi le cas de structures sans oxyde de passivation entre le poly-Si et le c-Si.

Pour toutes les mesures par KPFM présentées dans cette partie, la masse du circuit électrique a été appliquée en face arrière de l'échantillon. Le mode de mesure utilisé est le KPFM-AM qui présente la meilleure résolution en potentiel et permet donc de mieux percevoir les petites inhomogénéités de potentiel.

5.5.1. Résultats de mesure

Les premières mesures de KPFM ont été effectuées sur un échantillon à contact passivant sans préparation de surface. L'échantillon choisi est celui qui a reçu un recuit à la température de 800°C car il s'agit selon la littérature d'une température où les pinholes apparaissent en quantité significative pour des épaisseurs d'oxyde de passivation similaire au nôtre. La Figure 62 présente les cartographies de topographie et de CPD mesurées sur cet échantillon. On y voit sur le scan a) une topographie relativement plane avec une variation de hauteur de quelques nanomètres sur une surface de plusieurs microns et une rugosité de l'ordre du nanomètre. Le scan b) de CPD montre, quant à lui, un potentiel de surface très homogène avec une variation de l'ordre de l'incertitude de mesure d'environ 5 mV. Les valeurs de CPD les plus basses se trouvant à gauche de l'image sont dues à un artefact de mesure causé par l'activation de la polarisation avant chaque ligne du scan de CPD. Cette cartographie ne montre aucune inhomogénéité qui pourrait être liée à la couche de poly-Si ou à la présence de pinholes. Rappelons que pour l'échantillon n'ayant pas subi de désoxydation de surface, le CPD mesuré intègre celui de l'oxyde thermique en surface qui avait déjà montré une forte influence pour la mesure par c-AFM. L'influence de cette couche sur la mesure par KPFM n'est pas bien répertoriée dans la littérature mais certaines études montrent que la présence d'un oxyde natif a des effets d'écrantage en surface [25]. L'effet de l'oxyde thermique est ici attendu comme étant similaire, voire supérieur en raison de sa plus grande épaisseur.

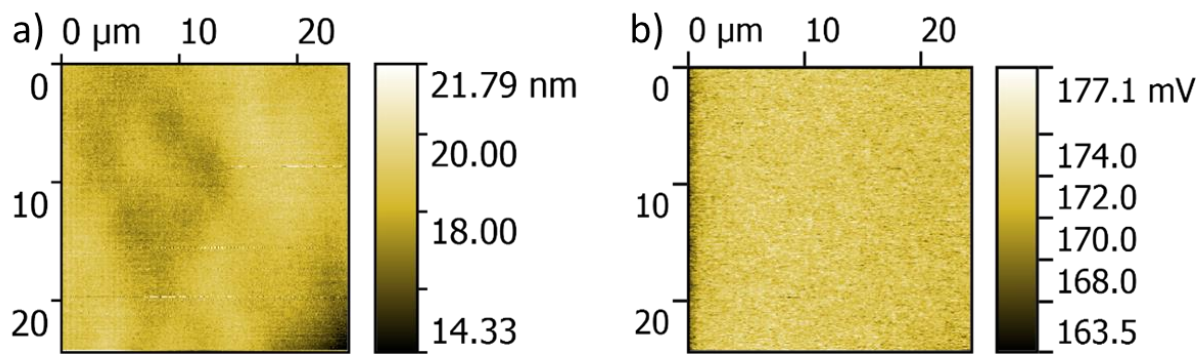


Figure 62 : Cartographies : a) de topographie et b) de CPD sur l'échantillon GeePs 52 recuit à 800°C avec oxyde de passivation sans préparation de surface.

Afin de limiter l'effet de cet écrantage, l'échantillon a été désoxydé par HF juste avant de réaliser une nouvelle mesure par KPFM. Ce nettoyage a été réalisé de la même manière que lors des mesures de c-AFM avec le dépôt d'une goutte de HF au centre de l'échantillon, suivi d'un rinçage par de l'eau distillée. La mesure de KPFM a été réalisée immédiatement dans la foulée afin de profiter de l'effet du nettoyage par HF de la surface. Ce nettoyage par HF protège temporairement la surface de l'effet de réoxydation mais aussi de l'humidité de par sa nature hydrophobe [26,27].

Les résultats des mesures de KPFM sont présentés sur la Figure 63. La cartographie a) représente la topographie de surface qui montre une rugosité égale voire inférieure à celle de la figure précédente sans nettoyage HF. Cela confirme que le traitement par HF n'a pas attaqué fortement et de façon inhomogène la couche de poly-Si. Aucune particule de grande taille n'est observée sur la surface bien que quelques petites particules soient visibles de par les lignes claires indiquant un mauvais suivi de surface. La cartographie b) montre la variation de CPD à la surface de l'échantillon. On y distingue des points noirs, dispersés sur la surface, qui représentent des chutes localisées de la différence de potentiel de surface, équivalant à une augmentation du travail de sortie de surface selon la formule de calcul du CPD (chapitre 2). Nous utiliserons le terme de 'puits' afin de décrire ultérieurement ces chutes localisées de CPD. La ligne noire sur la cartographie de CPD localisable en bas à gauche montre le profil du scan représenté par le tracé c). Ce tracé montre le profil de CPD et sa variation sur plusieurs puits de potentiel. On y voit notamment que ces puits correspondent à des variations de potentiel allant de 5 à 25 mV sur des largeurs de quelques centaines de nanomètres.

La présence de particules en surface aurait pu être une explication possible à ces puits de potentiel mais l'absence de celles-ci sur l'image de topographie (Figure 63.a) contredit cette possibilité. Les pinholes sont a priori de bons candidats pour expliquer les inhomogénéités de potentiel que sont les puits de potentiel mis en évidence par les mesures de CPD. La largeur de ces puits de potentiel varie de 500 nm jusqu'à 1 micron, ce qui est cependant bien supérieur à la taille des pinholes observés dans la littérature [9]. Le nombre de puits de potentiel mis en évidence par une analyse de seuillage dépasse les deux cents, ce qui correspond à une valeur de densité surfacique de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

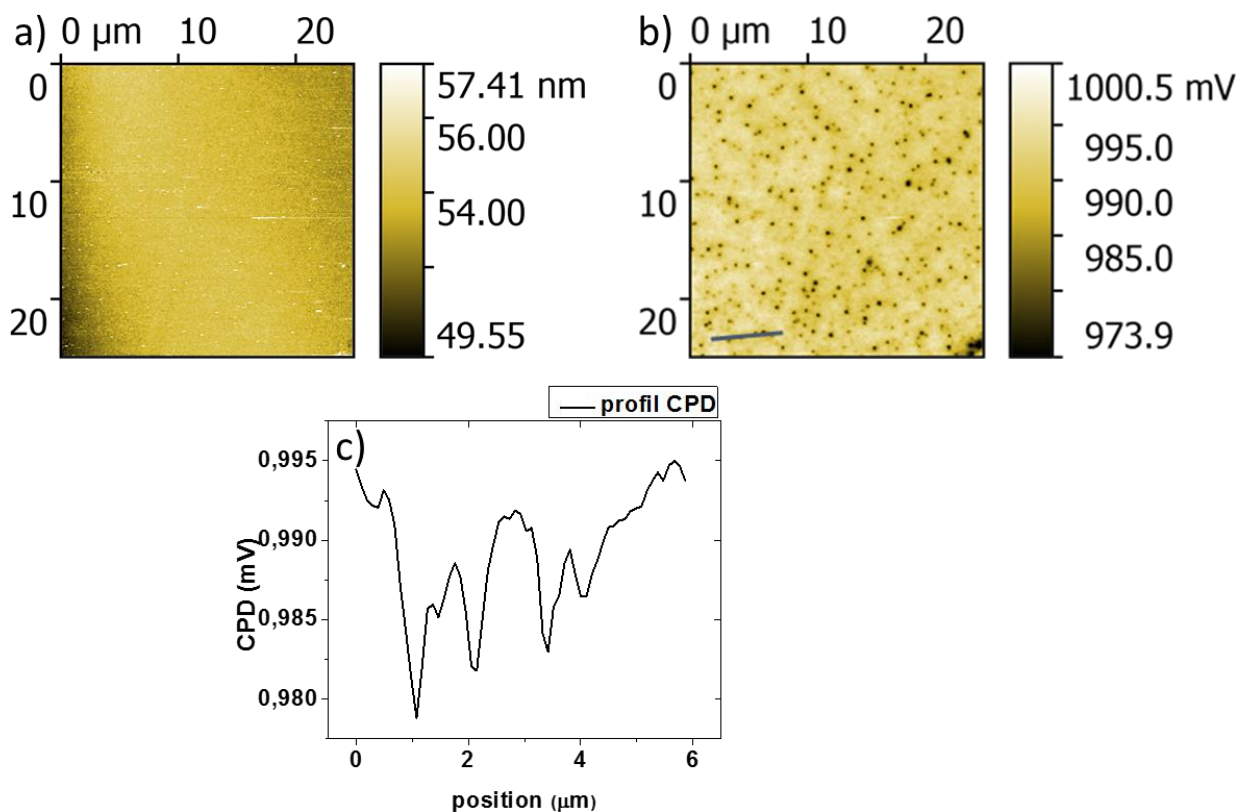


Figure 63 : Cartographies obtenues sur l'échantillon GeePs 52 recuit à 800°C avec oxyde de passivation : a) topographie, b) CPD. Le profil de CPD le long du trait noir présent sur la cartographie b) est montré en c). Les mesures ont été effectuées après traitement de désoxydation de la surface par HF.

L'écart très important entre la largeur des puits de potentiel évaluée par KPFM et le diamètre des pinholes observé par TEM [9] peut s'expliquer par plusieurs arguments en lien avec la mesure de KPFM-AM. Rappelons de fait que la mesure se fait en mode « lift » à 10-30 nm au-dessus du poly-Si d'épaisseur 15 nm, et que le pinhole se forme dans l'oxyde de passivation en-dessous. Signalons aussi que le mode de mesure AM (amplitude modulation) est connu pour avoir une moins bonne résolution latérale (20-100 nm) que le mode FM (frequency modulation).

Dans le but d'affiner la mesure des puits de CPD, des mesures utilisant le mode KPFM-FM ont été réalisées. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure 64. Les cartographies de CPD a) et b) ont été obtenues sur la même zone de 25x25 μm^2 avec les modes de mesure respectifs KPFM-AM et KPFM-FM. On observe sur les deux cartographies des puits de CPD se trouvant aux mêmes positions. La différence de résolution entre les deux modes se perçoit clairement avec des puits larges sur la cartographie a) et qui apparaissent sous la forme de deux puits séparés sur la cartographie b). Les profils de CPD c) et d) montrent les valeurs de CPD suivant les lignes rouges présentes sur les cartographies a) et b). Le profil c) montre avec le mode AM des chutes de CPD au niveau des puits de 25-30 mV alors que le même profil d), réalisé avec le mode FM, montre des chutes de CPD pouvant atteindre 50 mV pour les mêmes puits. La différence observée résulte de l'effet des capacités parasites venant du cantilever, qui causent un moyennage du CPD mesuré bien plus important pour le mode AM. Concernant la largeur des puits de CPD, les puits observés

possèdent des largeurs à mi-hauteur entre 450 et 500 nm pour des mesures en mode AM (profil c)) et entre 350 et 400 nm pour le mode FM (profils d)). Les largeurs mesurées par les deux modes montrent des différences d'environ 100 nm, qui peuvent être expliquées par la plus faible résolution latérale du mode KPFM-AM, causée par les interactions à longue portée des forces électrostatiques avec l'ensemble de la pointe et le cantilever, comparée au mode KPFM-FM, qui évite ce problème avec le gradient de force électrostatique [28].

Malgré ce problème, les valeurs mesurées des largeurs à mi-hauteur des puits sont bien supérieures à la résolution du mode KPFM-FM et peuvent donc être considérées comme exacte. Les puits de CPD observés sont donc bien plus larges que les pinholes. Le lien entre pinholes et puits reste donc à confirmer, mais la taille de puits plus importante mène à penser qu'ils ne peuvent être qu'une observation indirecte des pinholes, liées à des inhomogénéités apparues en conséquence de la présence des pinholes.

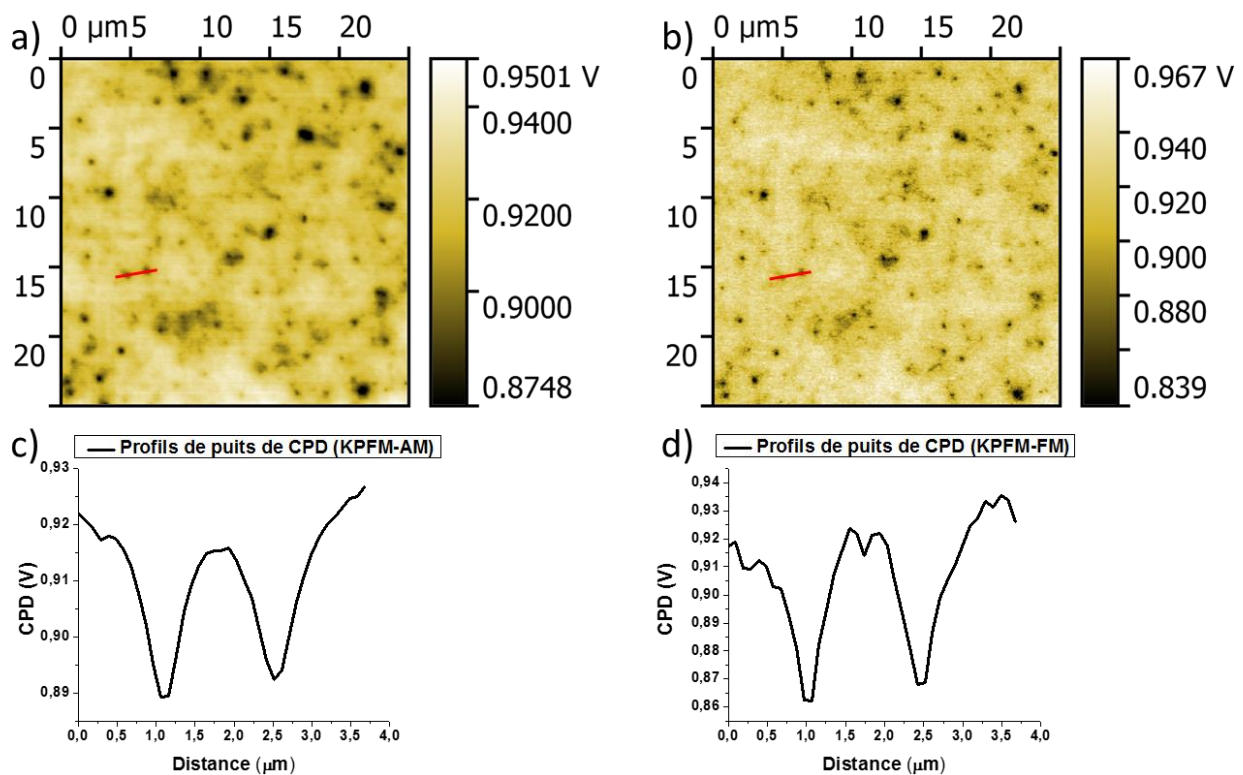


Figure 64 : Cartographies de CPD sur l'échantillon GeePs 52 recuit à 800°C avec oxyde de passivation : a) mode KPFM-AM, b) mode KPFM-FM. c) et d) représentent les profils de CPD le long des traits rouges présents sur les cartographies, respectivement en mode AM et FM. Les mesures ont été effectuées après traitement de désoxydation de la surface par HF.

Afin de vérifier le lien entre ces puits de potentiel et les éventuels pinholes de l'oxyde passivant, des mesures de KPFM supplémentaires ont été réalisées sur d'autres échantillons de la série GeePs 52. Les échantillons supplémentaires choisis sont au nombre de 3 et différent de l'échantillon déjà mesuré (Figure 63) de par leur température de recuit et/ou de la présence de l'oxyde interfacial de passivation. Rappelons que ces échantillons ont été au préalable désoxydés en surface avant les mesures de KPFM. Les résultats de ces mesures sont montrés dans la Figure 65. La cartographie a) est le scan de CPD de la Figure 63 et sert

de comparaison avec sa densité de puits de $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$. La cartographie b) a été réalisée sur l'échantillon avec oxyde de passivation recuit à 900°C et montre elle aussi la présence de puits de potentiel. Le nombre de puits observé est plus faible que sur l'échantillon recuit à 800°C . On peut compter treize puits sur ce scan, ce qui correspond à une densité surfacique de $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Les cartographies c) et d) ont été réalisées sur les échantillons sans oxyde de passivation recuits à 800°C et à 900°C . Ces deux scans montrent des résultats similaires avec un potentiel de surface homogène ainsi que l'absence de puits de potentiel, peu importe la température de recuit. Cette absence de puits de potentiel pour ces échantillons sans oxyde de passivation montre que les puits sont liés à la couche d'oxyde et il est donc légitime de suggérer qu'ils sont corrélés à l'existence de pinholes dans l'oxyde de passivation. Toutefois, si l'on attribue les puits à des pinholes, notre observation d'une densité de puits plus faible pour l'échantillon recuit à 900°C par rapport à celui recuit à 800°C n'est pas en accord avec les conclusions de certains articles de la littérature, qui suggèrent que l'augmentation de la température de recuit, entre 800°C et 1050°C , favorise la création de pinholes [10,18].

Les échantillons avec et sans oxyde de passivation diffèrent dans leur fabrication de par l'étape de dépôt de cette couche d'oxyde chimique de passivation. Toutes les autres étapes de fabrication ont été réalisées avec les mêmes paramètres. Bien qu'il soit possible que la structure de la couche de poly-Si diffère entre les échantillons en fonction de la présence d'une interface avec l'oxyde de passivation ou avec le substrat en silicium, les cartographies de topographie n'ont révélé aucune différence visible.

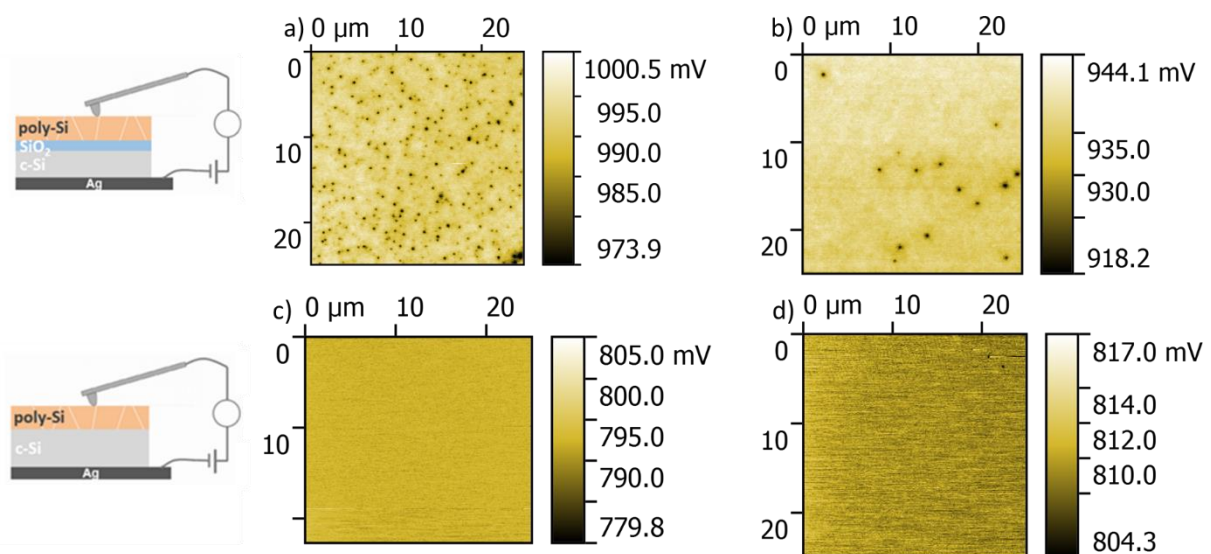


Figure 65 : Cartographies de CPD effectuées sur plusieurs échantillons de la série GeePs 52 : a) recuit à 800°C avec oxyde passivant, b) recuit à 900°C avec oxyde passivant, c) recuit à 800°C sans oxyde passivant, d) recuit à 900°C sans oxyde passivant. Toutes les mesures ont été effectuées après traitement de désoxydation de la surface par HF.

En plus des échantillons préparés à l'INES, les mesures par KPFM ont aussi été réalisées sur une structure poly-Si/SiO_x/c-Si de l'institut allemand ISFH (Institut für Solarenergieforschung in Hameln). L'échantillon étudié se caractérise par une couche de poly-Si de 100 nm fortement dopé de type P fabriquée par LPCVD (low pressure chemical vapor deposition). Il est à noter que cet échantillon a été fabriqué par le même groupe qui

a mis en place la gravure sélective chimique qui a permis de révéler la présence de pinholes [10].

L'application de la mesure de KPFM sur ces échantillons a permis d'obtenir les cartographies montrées dans la Figure 66. On peut voir sur l'image de topographie a), la rugosité de la couche de poly-Si qui est bien plus importante que sur les échantillons de l'INES. La cartographie b) du CPD montre la présence de nombreux puits de potentiel, ce qui va dans le sens de nos observations et en particulier le lien qui pouvait exister entre les inhomogénéités du potentiel de surface et les pinholes. La présence de pinholes ayant déjà été confirmée par gravure sélective sur des échantillons similaires de l'ISFH, l'observation de puits de CPD était ici attendue.

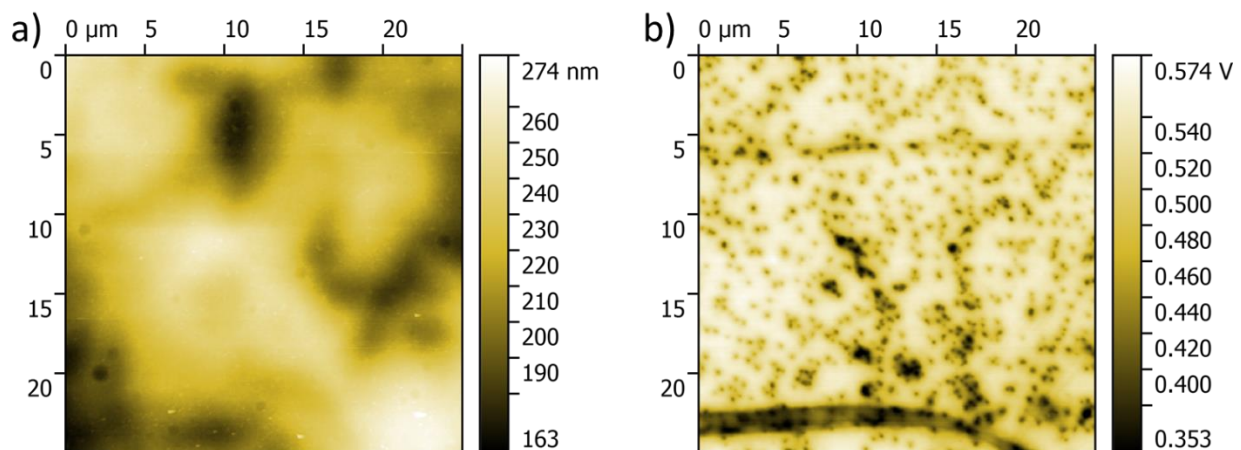


Figure 66 : Cartographies de a) topographie et b) CPD mesurées sur un échantillon à contact passivant de l'ISFH. La couche de poly-Si préparée par LPCVD est d'épaisseur 100 nm.

5.5.2. Comparaison avec des modélisations

Il a été conclu dans la section précédente que les puits de CPD observés avec les mesures KPFM sont très probablement des inhomogénéités directement liées à la présence de pinholes.

Cette conclusion provient principalement de deux raisons :

- leur absence sur les échantillons dénués de couche d'oxyde de passivation,
- la bonne correspondance entre les valeurs de densité de ces puits de CPD et celles obtenues dans la littérature avec les techniques de gravure chimique sélective [10].

Cependant, les caractéristiques de ces puits, principalement leur largeur bien supérieure à celle déterminée pour les pinholes par des mesures de TEM [9], vont à l'encontre d'une observation directe des pinholes. Ces puits de CPD sont plus probablement l'observation d'inhomogénéités locales liées à l'apparition des pinholes au cours du recuit à haute température et des modifications structurales qu'ils ont apportées.

Pour rappel, la valeur de CPD du KPFM est une mesure de différence de potentiel de contact entre la pointe et la surface et peut être définie par leurs travaux de sortie selon l'équation (2.31) rappelée ci-dessous :

$$CPD_{KPFM} = \frac{(W_{sonde} - W_{surf})}{q}$$

Selon cette équation et en considérant que le travail de sortie de la pointe est constant, les variations de CPD équivalentes à l'opposé des variations du travail de sortie de l'échantillon à sa surface. Les puits de CPD observés sur les cartographies correspondent donc à des augmentations localisées du travail de sortie.

Afin d'estimer les variations de dopage qui peuvent causer les chutes de potentiel observées expérimentalement, des simulations de mesure de sonde de Kelvin ont été menées en utilisant le programme Kelscan, présenté dans le chapitre 3. La Figure 67.a) présente deux tracés de puits de CPD, l'un expérimental, l'autre simulé avec une référence du potentiel nul prise aux extrémités des puits. La courbe verte a été extraite d'un puits de CPD présent sur une cartographie expérimentale et montre une largeur de puits d'environ $0,9 \mu\text{m}$. La courbe composée de carrés pleins noirs a été obtenue par la simulation avec le programme Kelscan. Les paramètres expérimentaux de la sonde de mesure utilisée pour ces simulations ont été choisis pour être les plus proches de la réalité (largeur de pointe de 20 nm et distance pointe-échantillon de 30 nm). La structure et les valeurs de dopage utilisées pour obtenir la courbe simulée sont montrées dans la Figure 67.b). La structure considérée est constituée de 7 couches avec la première et la dernière couche (1 et 7) représentant les extrémités du puits de CPD avec des concentrations de dopants de 10^{20} cm^{-3} similaire à la concentration en dopants de la couche de poly-Si des échantillons expérimentaux. Les couches 2 à 6 constituant le puits de CPD présentent une structure symétrique avec des valeurs de dopage de la couche centrale 4 de $2,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ entourée de couches de dopage $1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (couches 3 et 5) puis $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (couches 2 et 6). Les couches constituant le puits font une largeur de 150 nm chacune. Rappelons que la relation entre le dopage et le travail de sortie du semi-conducteur est de type logarithmique, et la simulation permet de conclure que la présence d'un gradient avec un dopage maximum 2,2 fois supérieur à celui de la zone alentour permettrait d'expliquer les puits de CPD observés.

La raison expliquant l'utilisation d'une structure multicouche est qu'il est impossible de suivre le profil du puits expérimental avec une seule couche de dopage unique. La résolution latérale dans le cas de la simulation est proche du rayon de courbure de la pointe, soit 20 nm ce qui est largement inférieur à la largeur de puits de potentiel observée expérimentalement. En effet, comme il a été montré dans la partie 5.5.1 (Figure 64), l'importante largeur des puits de potentiel expérimentaux n'est pas due à la résolution latérale du KPFM. De ce fait, l'origine de cette taille doit être liée aux inhomogénéités observées, considérée dans la simulation comme un gradient de dopage. L'utilisation de plusieurs couches avec une variation graduelle du dopage, a donc été nécessaire pour suivre le puits expérimental et représenter le gradient de dopage au niveau de sa largeur mais aussi de sa pente en dopage.

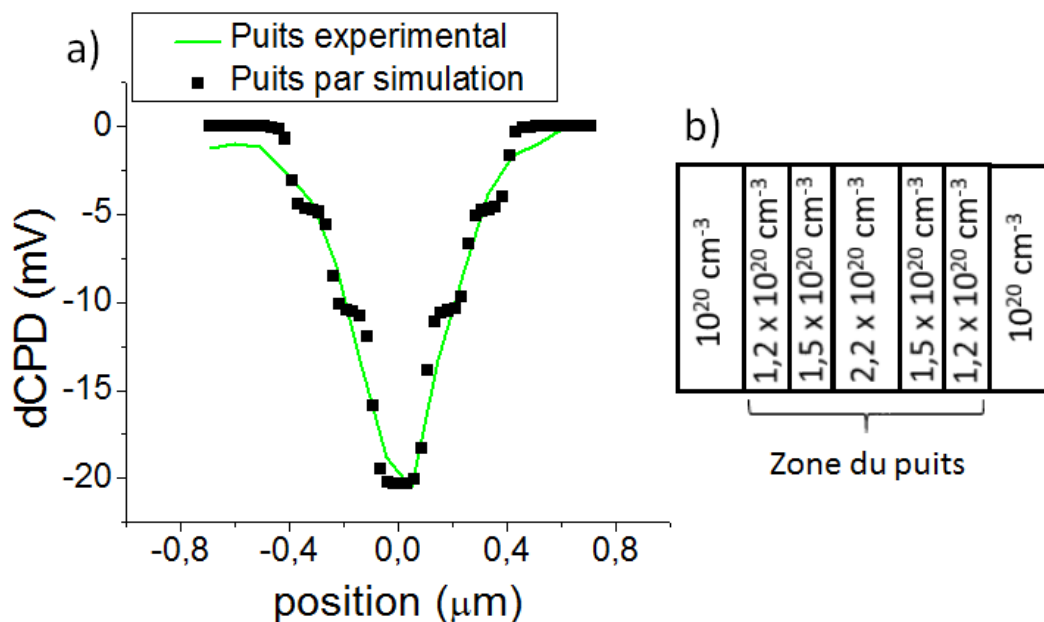


Figure 67 : a) Tracés de puits de CPD, l'un extrait d'une cartographie expérimentale (courbe verte) et l'autre obtenu par simulation par le programme Kelscan à partir de la structure et des valeurs de dopage montrées en b).

Bien que la simulation précédente montre que les puits de CPD observés expérimentalement peuvent se corréliser avec la présence locale de pics de dopage, l'existence et l'origine de ces derniers restent à démontrer. L'étape de fabrication au cours de laquelle de telles inhomogénéités ont pu apparaître est celle du recuit à haute température qui permet la cristallisation de la couche de a-Si:H en poly-Si, et est aussi à l'origine de la diffusion significative des dopants dans le c-Si. Rappelons aussi qu'à l'interface entre poly-Si et c-Si existe un oxyde de passivation qui « subit » le recuit thermique et voit apparaître des pinholes. Bien que ce processus de fabrication soit difficilement modélisable nous nous sommes intéressés aux simulations « process » que propose Silvaco[29]. De fait nous avons simulé le processus de diffusion des dopants pour le cas simple d'une structure poly-Si/SiO_x/c-Si où le poly-Si est la source des dopants bore et avec la présence de pinholes introduits dans le code de Silvaco. Ces pinholes se situent dans la couche de SiO_x et sont déclarés comme des pinholes « remplis » par du poly-Si en contact direct avec la couche dopante de poly-Si et le c-Si.

Les résultats de ces simulations se trouvent dans l'annexe I) et un exemple est présenté dans la Figure 68. La Figure 68.a) est une image du gradient de concentration en dopant bore après recuit thermique à 800°C pendant 30 minutes. On y distingue la structure simulée qui se compose d'un substrat en c-Si dopé n (10^{15} cm^{-3}) de couleur bleue uniforme, d'une couche d'oxyde d'épaisseur 1,4 nm possédant un pinhole de largeur 10 nm indiqué avec une flèche « pinhole » et d'une couche supérieure en poly-Si fortement dopé p (10^{19} cm^{-3}) en rouge. La Figure 68 illustre en b) un tracé de la concentration en dopants accepteurs (bore) à la surface de la couche de poly-Si au-dessus du pinhole et en c) un tracé du CPD à partir des valeurs du travail de sortie extraites de la simulation. On constate au travers de ces deux tracés que la concentration en bore à la surface de la couche de poly-Si, juste au-dessus du pinhole, est plus faible qu'aux alentours ce qui cause localement l'apparition d'un pic de CPD. Notons cependant que le signe de variation du CPD est ici opposé à celui mesuré

expérimentalement par KPFM et aux observations présentées de la Figure 67. Ce constat est aussi valable pour des simulations de diffusion réalisées à 700°C et 900°C. La raison évidente est que la simulation du process de recuit à haute température montre une diffusion de bore depuis la couche fortement dopée de poly-Si à travers le pinhole, supposé existant a priori, vers le silicium cristallin, ce qui conduit à une légère diminution de la concentration de dopants au-dessus du pinhole alors que dans la Figure 67 les puits s'expliquaient par une augmentation locale de la concentration de dopants. Soulignons malgré tout que, dans les résultats de la littérature qui traitent des interfaces poly-Si/c-Si, certaines études pointent du doigt une accumulation de dopants à l'interface [29,30]. Il s'agirait d'un problème de cristallisation du poly-Si, et en particulier d'alignement de ses grains avec le plan du c-Si qui a été constaté pour du poly-Si très fortement dopé ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

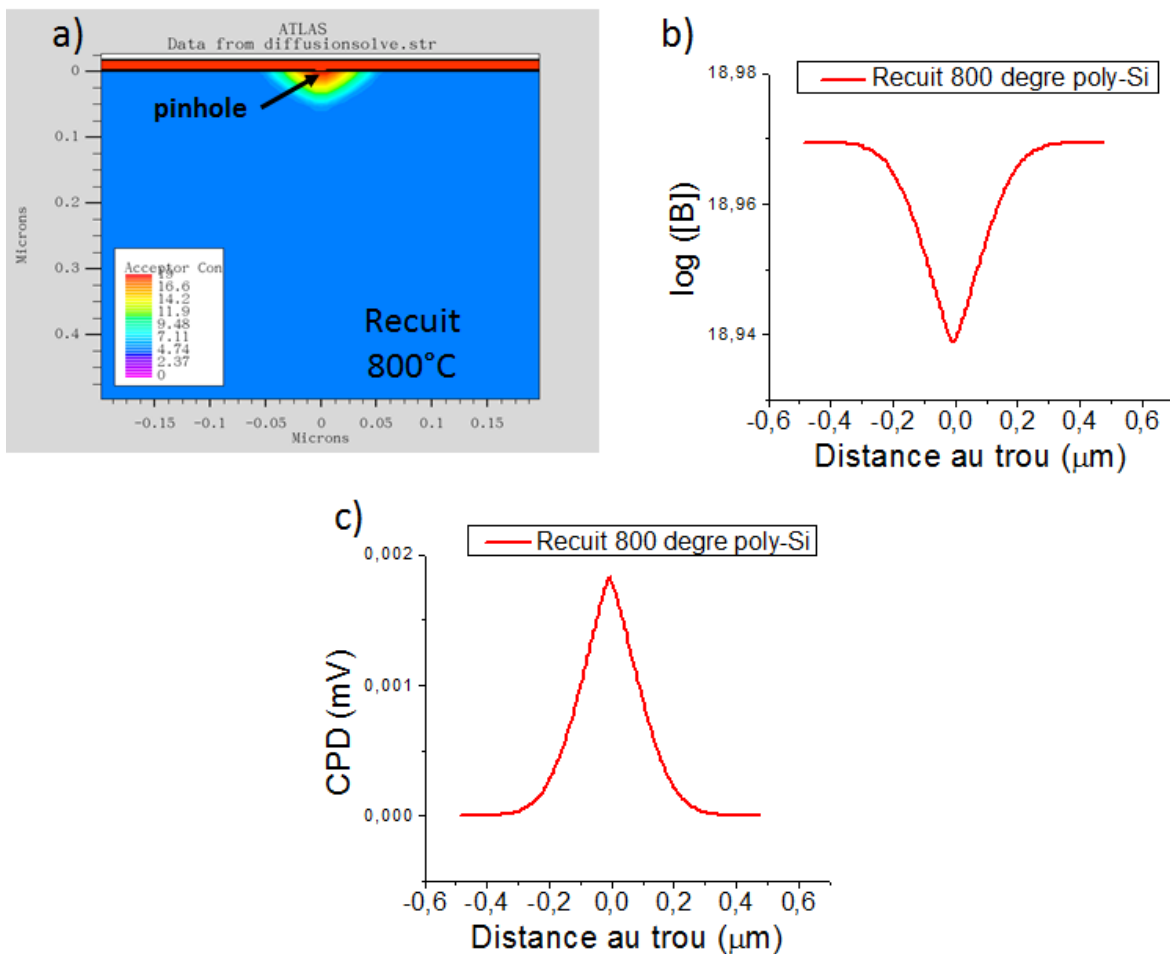


Figure 68 : Simulations de diffusion dans le cas d'une structure similaire au contact passivant avec une couche en poly-Si dopé p (10^{19} cm^{-3}) et la présence d'un pinhole de 10 nm dans la couche d'oxyde : a) image de la structure montrant le gradient de dopants accepteurs de bore, b) tracé de la concentration en dopants bore à la surface de la couche de poly-Si autour d'un pinhole dans l'oxyde après diffusion, c) tracé de la valeur de CPD à la surface du poly-Si autour du pinhole. Le paramètre de temps de diffusion simulé est de 30 minutes comme pour le recuit des échantillons. La valeur de température lors de la diffusion est de 800°C.

5.6. Mesure comparative c-AFM/KPFM sur poly-Si (i)

Les résultats de la partie 5.4 de ce chapitre ont montré que les mesures de c-AFM étaient principalement sensibles à des inhomogénéités en surface de la couche de poly-Si. Aucun lien avec les pinholes n'a pu être confirmé, ce qui démontre que la technique c-AFM est inadaptée pour certains échantillons notamment lorsque les couches étudiées possèdent une très bonne conduction latérale.

Les résultats de la partie 5.5 ont confirmé que, sur ces mêmes échantillons, les mesures de KPFM permettent de mettre en évidence des inhomogénéités visibles uniquement lorsqu'un oxyde de passivation est présent dans la structure, ce qui rend très probable leur lien avec les pinholes. La raison pourrait être une augmentation locale de la concentration de dopants apparue en conséquence de la formation des pinholes et de la présence d'effets d'accumulation au interfaces poly-Si/c-Si de ces derniers.

Dans cette nouvelle sous-section nous nous sommes intéressés aux structures poly-Si/SiO_x/c-Si constituées cette fois d'un poly-Si intrinsèque, l'idée étant de minimiser la conduction latérale qui était fortement présente pour les échantillons précédents. La technique c-AFM a donc de nouveau été choisie et couplée aux mesures de KPFM dans le but d'y mener des mesures corrélatives pour les mêmes zones cartographiées.

L'échantillon étudié est celui de la série 3624, dont la structure est décrite dans le Tableau 8. Les mesures de c-AFM sont présentées dans la Figure 69 qui montre la topographie en a) et la cartographie de courant en b) obtenues par mesure de c-AFM à l'aide du Résiscope sous une polarisation de 0,1 V en inverse. Au premier abord, la plus faible conductivité de la couche de poly-Si ne semble pas avoir modifié la densité des chemins de conduction et des pics de courant. Ceci nous amène donc à cartographier la même zone avec l'approche KPFM.

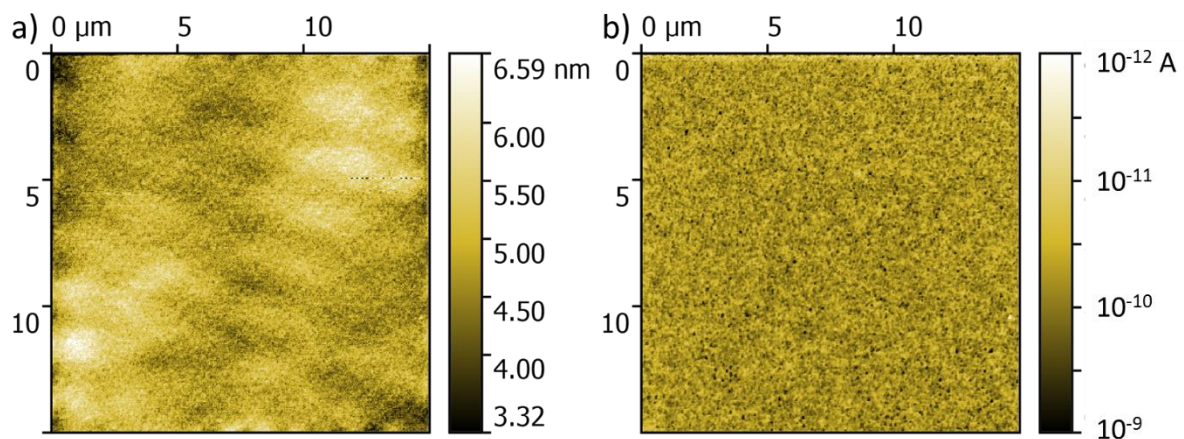


Figure 69 : Cartographies : a) de hauteur, et b) de courant réalisées par c-AFM à l'aide du Résiscope sur l'échantillon de contact passivant avec une couche de poly-Si intrinsèque recuit à 800°C. Les cartographies ont été réalisées après désoxydation de la surface par HF et avec une polarisation appliquée de 0,1 V en inverse.

La principale problématique rencontrée afin de comparer deux cartographies obtenues par différentes techniques est de pouvoir s'assurer de mesurer la même zone.

Cette problématique est ici minimisée puisque les mesures de c-AFM/Résiscope et de KPFM sont réalisées sur la même plateforme TRIOS. Ces deux mesures sont cependant réalisées en utilisant différents modes de fonctionnement de l'AFM. La mesure de courant par Résiscope est faite avec le mode contact où l'on asservit la déflexion de la pointe alors que la mesure de potentiel par KPFM se fait en mode non contact où la pointe oscille et l'on asservit l'amplitude d'oscillation. Ces deux modes différents rendent nécessaire l'utilisation de pointes compatibles avec ces modes. Il est possible d'utiliser deux pointes différentes, chacune adaptée à un mode en particulier, mais apparaît alors le problème de repositionnement de la pointe avec l'apparition d'une dérive allant de plusieurs microns à plusieurs centaines de microns. La raison de cette dérive vient des pointes AFM elles-mêmes, que ce soit du fait d'un écart de position du bout de pointe pour des pointes de même structure ou de structures de pointes totalement différentes, avec pour exemple celles utilisées dans le chapitre 3. Dans notre cas, des pointes de types CDT-FMR (revêtement diamant) et PtSi-FM (revêtement PtSi), utilisables par les deux techniques de mesure ont été choisies.

Ces mesures corrélatives ont été réalisées en faisant d'abord la mesure de courant puis la mesure de potentiel sur la même zone et avec la même pointe. Les mesures présentées sont réalisées avec une pointe CDT-FMR. Les cartographies obtenues sont présentées dans la Figure 70 avec en a) la cartographie de courant montrant un grand nombre de pics de courant de valeurs surpassant les 100 pA et en b) la cartographie de CPD montrant des dizaines de puits de potentiel.

La comparaison de ces deux cartographies permet de corréler localement plusieurs inhomogénéités de courant et de potentiel, entourées par des cercles colorés sur les images, aux mêmes positions, ce qui nous laisse penser que la conduction en ces points est liée aux pinholes. Il est cependant à noter que de nombreuses autres inhomogénéités, autant de courant que de potentiel, ne sont pas communes aux deux cartographies, ce qui nous renvoie aux conclusions de la section précédente avec les inhomogénéités de conduction dans la couche de poly-Si.

Les pics de courant observés montrent une largeur à mi-hauteur de 100-150 nm, ce qui est proche du rayon de courbure de la pointe CDT-FMR utilisée, qui est de 100 nm. Cette grande largeur est potentiellement un artefact de mesure dû à un effet de convolution avec la pointe AFM, ce qui peut laisser penser que la largeur des pics de courant est encore inférieure. La largeur à mi-hauteur des puits de CPD observés est de 200-250 nm, soit plus faible que la valeur observée sur les échantillons avec le poly-Si dopé p.

Bien qu'il soit possible de discerner les puits de potentiel sur la cartographie de CPD de la Figure 70.b), celle-ci présente à plusieurs reprises des sauts de mesure sur les lignes, où le CPD n'est pas bien suivi. Ces artefacts sont d'autant plus observés avec la répétition des alternances de mesures par Résiscope et par KPFM, jusqu'à atteindre un résultat où la cartographie de CPD est devenue illisible.

La cause de ces artefacts semble liée à l'apparition d'une instabilité de la fréquence de résonance de la pointe, propriété utilisée pour le mode non contact de la mesure de KPFM. L'instabilité sur les fréquences de résonance peut être expliquée par une usure de la pointe et de son cantilever lors de son utilisation en mode contact (mesure par Résiscope) avec des forces d'appui atteignant la centaine de nN. En plus de ce problème, il est possible que la mesure de courant ait d'autres effets sur la surface, comme par exemple un

changement de composition en raison d'une oxydation induite par la sonde [20,21] ou un chargement électrique de celle-ci lors de l'application d'une polarisation [30].

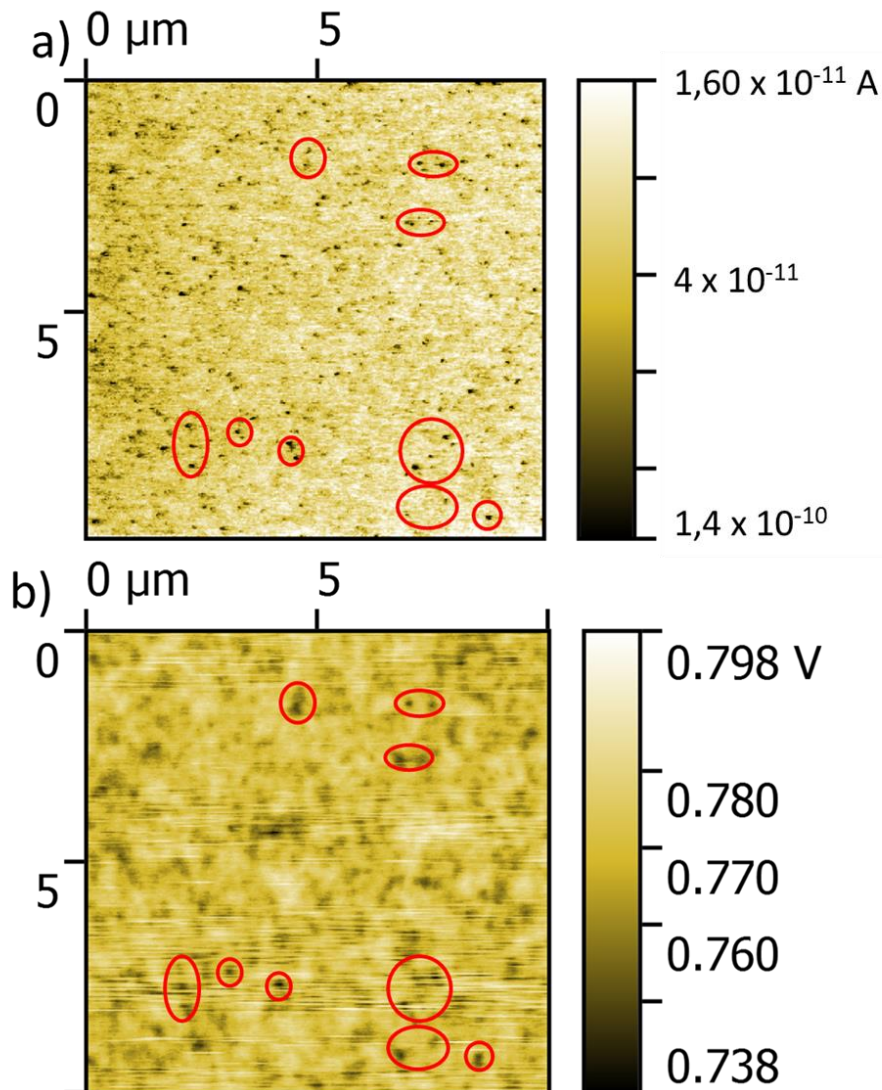


Figure 70 : Cartographies : a) de courant, et b) de CPD, réalisées sur la même zone successivement par mesure de c-AFM/Résiscope puis de KPFM sur l'échantillon de la série 3624 avec une couche de poly-Si intrinsèque recuit à 800°C. Les cercles de couleur entourent des points de pics de courant et puits de potentiel présents aux mêmes positions sur les deux cartographies.

Malgré le problème d'instabilité des fréquences de résonance des pointes suite à une mesure en mode contact, des comparaisons ont pu être menées. Cependant la précision des mesures de KPFM s'en est trouvée réduite. Afin d'optimiser ces mesures corrélatives, un changement du protocole a été mis en place, avec en particulier la réalisation des mesures de KPFM avant celle de c-AFM.

Pour ce nouveau protocole, les mesures ont été réalisées avec une pointe PtSi-FM qui possède un meilleur rayon de courbure. Les cartographies obtenues en réalisant les mesures de KPFM avant les mesures de c-AFM sont présentées dans la Figure 71. La cartographie a) de CPD est ici exempte des artefacts vus sur la Figure 70.b) et on y voit clairement les puits de CPD. Ces puits ont une largeur à mi-hauteur de 200 nm comme pour le protocole

précédent. La cartographie b) de courant montre la présence de pics de courant avec des largeurs à mi-hauteur autour de 75-100 nm. Cette largeur est supérieure au rayon de la pointe PtSi-FM (20 nm) et peut donc être considérée plus fiable que pour les mesures avec la pointe AFM en diamant.

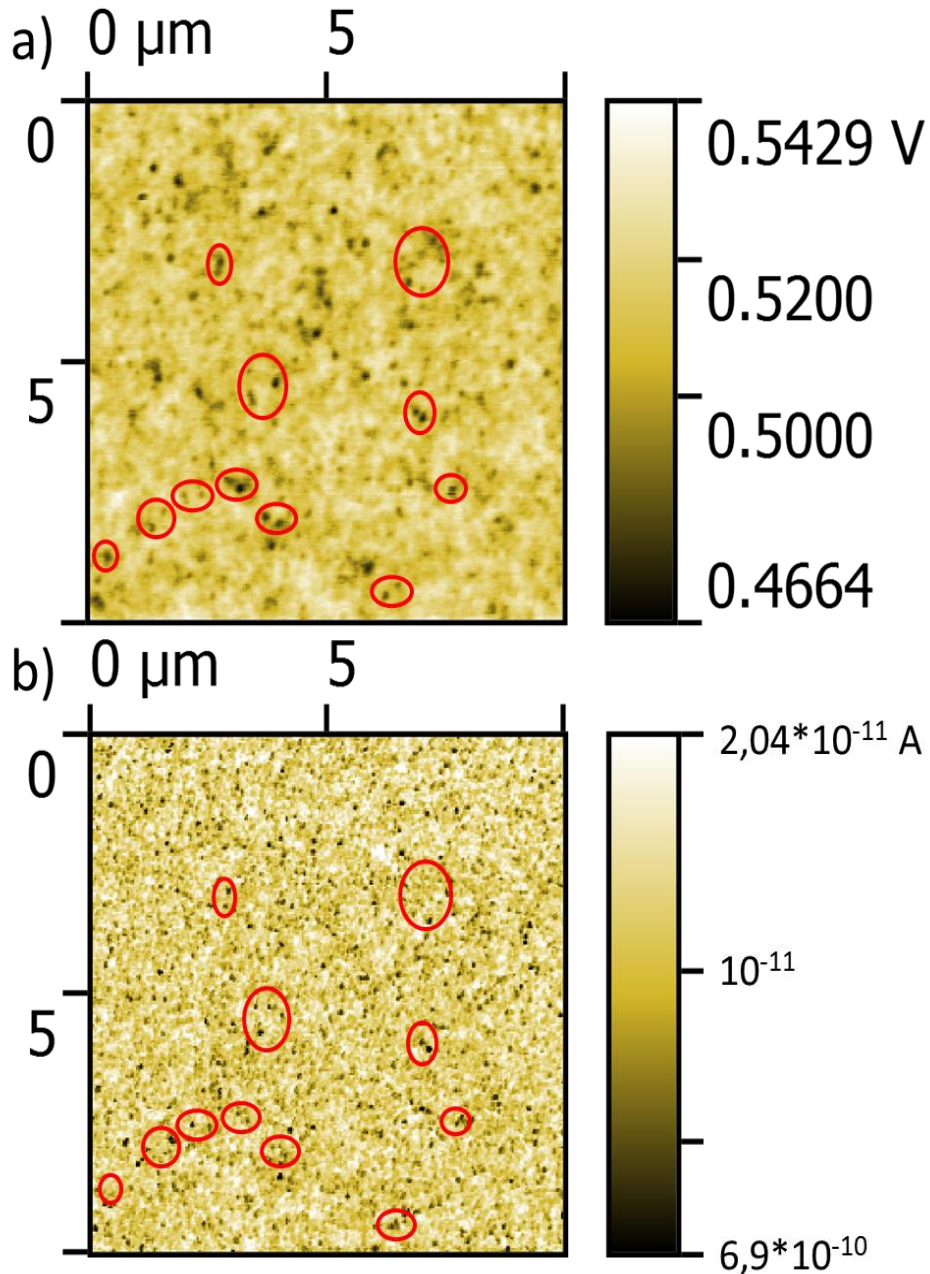


Figure 71 : Cartographies : a) de CPD, et b) de courant réalisées sur la même zone successivement par mesure de KPFM puis de c-AFM/Résiscope sur l'échantillon de la série 3624 avec une couche de poly-Si intrinsèque recuit 800°C. Les cercles de couleur entourent des points de pics de courant et puits de potentiel présents aux mêmes positions sur les deux cartographies.

Des simulations de diffusion ont aussi été effectuées dans le cas d'une structure avec une couche de poly-Si 'intrinsèque'. Ces simulations sont présentées dans l'annexe II. Le cas

considéré pour cette simulation n'est pas celui d'une couche de poly-Si parfaitement intrinsèque sans aucun dopant mais plutôt celui d'un faible dopage de type n à 10^{13} cm^{-3} qui peut apparaître à la suite d'une contamination résiduelle ou de formation de défauts.

Dans le cas de ce dopage, la diffusion qui a lieu lors du recuit se fait cette fois majoritairement du substrat vers le poly-Si. Elle conduit à l'apparition d'un pic de dopage au-dessus du trou dans l'oxyde (pinhole) de plus d'un ordre de grandeur. La présence de ce pic de dopage fait diminuer localement la résistance de la couche ce qui pourrait permettre d'expliquer la présence des pics courant observés au-dessus de la position de pinhole. En revanche, la variation du potentiel local est, là encore, dans le sens opposé à celle vue expérimentalement.

5.7. Conclusion

Dans le chapitre 5, nous avons présenté l'étude d'une série d'échantillons dits à contacts passivants, de structure poly-Si/SiO_x/c-Si, à travers les techniques de caractérisation de c-AFM et de KPFM.

Nous avons montré que la technique de c-AFM était sensible aux chemins de conduction en surface. Les mesures sans traitement de surface préalable (comme vu dans la littérature) n'ont permis de voir que la faible conduction de l'oxyde de surface. Une désoxydation de la surface du poly-Si a été nécessaire pour optimiser la mesure électrique de la structure et obtenir des courants significatifs suivant le comportement de diode de l'échantillon. Les mesures étant réalisées dans des conditions sous air ambiant, un phénomène de réoxydation a aussi été observé, au cours des heures suivant le traitement de surface. La comparaison entre échantillons a nécessité un protocole strict afin que leur état de surface soit comparable. Les pics de courant mesurés sur ces échantillons sont restés similaires en termes de niveau du courant et de densité surfacique indépendamment de la température de recuit ou de la présence, ou non, de l'oxyde de passivation. Les mesures réalisées selon des configurations électriques différentes (transverse ou latérale) n'ont, elles aussi, pas montré de différence sur les pics de courant. Finalement, il a été conclu que les variations de courant mesurées étaient en majorité liés à la couche de poly-Si de surface, et que les chemins de conduction liés à la présence de pinholes étaient indiscernables en raison notamment de la forte conduction latérale dans le poly-Si.

Nous avons montré par la suite les possibilités offertes par la technique de KPFM afin d'observer les pinholes. Comme avec les mesures de c-AFM, une préparation de surface par désoxydation avec du HF a été nécessaire pour observer des inhomogénéités du potentiel de surface (appelés puits de CPD) sur la couche de poly-Si. La largeur de ces puits de potentiel (350-400 nm) est bien plus grande que celle des pinholes décrits dans la littérature (5 nm). La densité surfacique de ces inhomogénéités varie avec la température de recuit des échantillons et elles sont uniquement observables sur les échantillons ayant un oxyde de passivation. De fait, il a été conclu que ces inhomogénéités sont liées à la présence des pinholes mais n'en seraient qu'une observation indirecte. Les densités surfaciques de ces inhomogénéités, calculées à partir des mesures, se trouvent être dans la gamme de valeurs obtenues par d'autres études qui utilisaient la gravure chimique sélective.

Enfin, la combinaison des deux techniques de c-AFM et de KPFM, appliquées successivement sur des structures de type poly-Si/SiO_x/c-Si avec du poly-Si intrinsèque, a permis de corrélérer pour la première fois des puits de CPD avec des pics de courant, ce qui peut aussi suggérer une conduction par pinholes.

Toutefois, des études complémentaires devront être menées pour mieux comprendre et interpréter les corrélations entre les observations par les techniques de c-AFM et de KPFM et l'existence des pinholes. Tout d'abord, il est à noter que de nombreuses autres inhomogénéités, autant de courant que de CPD, ne sont pas communes aux cartographies de c-AFM et de KPFM, ce que nous attribuons à l'existence d'inhomogénéités dans le poly-Si non liées aux pinholes. En outre, les simulations de processus de diffusion de dopants à travers une couche de SiO_x supposée présenter *a priori* un pinhole montrent que cette diffusion conduit à une variation locale du CPD autour du pinhole de sens opposé à celui observé sur les cartographies par KPFM. Dans le cas d'une couche de poly-Si fortement dopée au bore, un pinhole préexistant favoriserait une légère diminution locale de la concentration de bore en surface dans le poly-Si, alors que les puits de CPD détectés par la technique KPFM montrent plutôt l'existence de zones localisées de plus forte concentration en bore. Une explication pourrait provenir de l'accumulation de bore dans certaines zones, pouvant être liée à la microstructuration du poly-Si se formant pendant l'étape de recuit, et de la formation concomitante de pinholes dans ces zones. Une simulation complète de la formation de pinholes dans la couche de SiO_x pourrait être menée pour mieux comprendre ces phénomènes.

Bibliographie du chapitre 5

- [1] M. Soliman, Y. Ding, L. Tetard, Nanoscale subsurface imaging, *J. Phys.: Condens. Matter*. 29 (2017) 173001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa5b4a>.
- [2] A. Morisset, R. Cabal, B. Grange, C. Marchat, J. Alvarez, M.-E. Gueunier-Farret, S. Dubois, J.-P. Kleider, Highly passivating and blister-free hole selective poly-silicon based contact for large area crystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 200 (2019) 109912. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109912>.
- [3] D. Tetzlaff, J. Kruegener, Y. Larionova, S. Reiter, M. Turcu, F. Haase, R. Brendel, R. Peibst, U. Hoehne, J.-D. Kaehler, T.F. Wietler, A simple method for pinhole detection in carrier selective POLO-junctions for high efficiency silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 173 (2017) 106–110. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.041>.
- [4] F. Feldmann, G. Nogay, P. Loper, D.L. Young, B.G. Lee, P. Stradins, M. Hermle, S.W. Glunz, Charge carrier transport mechanisms of passivating contacts studied by temperature-dependent J-V measurements, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 178 (2018) 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.01.008>.
- [5] A.S. Kale, W. Nemeth, H. Guthrey, E. Kennedy, A.G. Norman, M. Page, M. Al-Jassim, D.L. Young, S. Agarwal, P. Stradins, Understanding the charge transport mechanisms through ultrathin SiO_x layers in passivated contacts for high-efficiency silicon solar cells, *Applied Physics Letters*. 114 (2019) 083902. <https://doi.org/10.1063/1.5081832>.
- [6] N. Folchert, M. Rienaecker, A.A. Yeo, B. Min, R. Peibst, R. Brendel, Temperature-dependent contact resistance of carrier selective Poly-Si on oxide junctions, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 185 (2018) 425–430. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.046>.
- [7] H. Steinkemper, F. Feldmann, M. Bivour, M. Hermle, Numerical Simulation of Carrier-Selective Electron Contacts Featuring Tunnel Oxides, *IEEE Journal of Photovoltaics*. 5 (2015) 1348–1356. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2455346>.
- [8] R. Peibst, U. Roemer, K.R. Hofmann, B. Lim, T.F. Wietler, J. Kruegener, N.-P. Harder, R. Brendel, A Simple Model Describing the Symmetric I-V Characteristics of p Polycrystalline Si/n Monocrystalline Si, and n Polycrystalline Si/p Monocrystalline Si Junctions, *IEEE Journal of Photovoltaics*. 4 (2014) 841–850. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2310740>.
- [9] R. Peibst, U. Roemer, Y. Larionova, M. Rienaecker, A. Merkle, N. Folchert, S. Reiter, M. Turcu, B. Min, J. Kruegener, D. Tetzlaff, E. Bugiel, T. Wietler, R. Brendel, Working principle of carrier selective poly-Si/c-Si junctions: Is tunnelling the whole story?, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 158 (2016) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.045>.
- [10] T.F. Wietler, D. Tetzlaff, J. Kruegener, M. Rienaecker, F. Haase, Y. Larionova, R. Brendel, R. Peibst, Pinhole density and contact resistivity of carrier selective junctions with polycrystalline silicon on oxide, *Applied Physics Letters*. 110 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4986924>.

- [11] A.S. Kale, W. Nemeth, S.P. Harvey, M. Page, D.L. Young, S. Agarwal, P. Stradins, Effect of silicon oxide thickness on polysilicon based passivated contacts for high-efficiency crystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 185 (2018) 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.011>.
- [12] R. Brendel, R. Peibst, Contact Selectivity and Efficiency in Crystalline Silicon Photovoltaics, *IEEE J. Photovoltaics*. 6 (2016) 1413–1420. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2598267>.
- [13] F. Feldmann, M. Simon, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, S.W. Glunz, Efficient carrier-selective p- and n-contacts for Si solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 131 (2014) 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.039>.
- [14] A.S. Kale, W. Nemeth, S.U. Nanayakkara, H. Guthrey, M. Page, M. Al-Jassim, S. Agarwal, P. Stradins, Tunneling or Pinholes: Understanding the Transport Mechanisms in SiO_x Based Passivated Contacts for High-Efficiency Silicon Solar Cells, in: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), IEEE, Waikoloa Village, HI, 2018: pp. 3473–3476. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2018.8547211>.
- [15] A. Morisset, Integration of poly-Si/SiO_x contacts in silicon solar cells : Optimization and understanding of conduction and passivation properties, PhD Thesis, 2019. <http://www.theses.fr/2019SACLS443/document>.
- [16] D. Monk, D. Soane, R. Howe, Determination of the etching kinetics for the hydro-fluoric-acid silicon dioxide system, *Journal of the Electrochemical Society*. 140 (1993) 2339–2346. <https://doi.org/10.1149/1.2220820>.
- [17] A. Abbadie, J. Hartmann, P. Holliger, M. Semeria, P. Besson, P. Gentile, Low thermal budget surface preparation of Si and SiGe, *Applied Surface Science*. 225 (2004) 256–266. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.018>.
- [18] K. Lancaster, S. Großer, F. Feldmann, V. Naumann, C. Hagendorf, Study of Pinhole Conductivity at Passivated Carrier-selected Contacts of Silicon Solar Cells, *Energy Procedia*. 92 (2016) 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.040>.
- [19] Z. Zhang, Y. Zeng, C.-S. Jiang, Y. Huang, M. Liao, H. Tong, M. Al-Jassim, P. Gao, C. Shou, X. Zhou, B. Yan, J. Ye, Carrier transport through the ultrathin silicon-oxide layer in tunnel oxide passivated contact (TOPCon) c-Si solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 187 (2018) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.07.025>.
- [20] F. Chien, Y. Chou, T. Chen, W. Hsieh, T. Chao, S. Gwo, Nano-oxidation of silicon nitride films with an atomic force microscope: Chemical mapping, kinetics, and applications, *Journal of Applied Physics*. 89 (2001) 2465–2472. <https://doi.org/10.1063/1.1339212>.
- [21] J. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, Understanding scanned probe oxidation of silicon, *Applied Physics Letters*. 73 (1998) 271–273. <https://doi.org/10.1063/1.121777>.
- [22] F. Marchi, Growth of silicon oxide on hydrogenated silicon during lithography with an atomic force microscope, *J. Vac. Sci. Technol. B*. 16 (1998) 2952. <https://doi.org/10.1116/1.590325>.
- [23] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, Growth of native oxide on a silicon surface, *Journal of Applied Physics*. 68 (1990) 1272–1281. <https://doi.org/10.1063/1.347181>.

- [24] T. Tuan Yaakub, J. Yunas, R. Latif, A. Hamzah, M. Razip Wee, B. Yeop Majlis, Surface Modification of Electroosmotic Silicon Microchannel Using Thermal Dry Oxidation, *Micromachines*. 9 (2018) 222. <https://doi.org/10.3390/mi9050222>.
- [25] H. Sugimura, Y. Ishida, K. Hayashi, O. Takai, N. Nakagiri, Potential shielding by the surface water layer in Kelvin probe force microscopy, *Applied Physics Letters*. 80 (2002) 1459–1461. <https://doi.org/10.1063/1.1455145>.
- [26] E.H. Nicollian, J.R. Brews, *MOS/metal oxide semiconductor/physics and technology*, New York, Wiley-Interscience, 1982. 920 p. (1982).
- [27] A. Licciardello, O. Puglisi, S. Pignataro, Effect of organic contaminants on the oxidation kinetics of silicon at room temperature, *Applied Phys.* 48 (1986) 41–43. <https://doi.org/10.1063/1.96755>.
- [28] S. Sadewasser, T. Glatzel, eds., *Kelvin Probe Force Microscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22566-6>.
- [29] Silvaco Inc., *ATLAS user's manual*, 2012.
- [30] S. Li, Y. Zhou, Y. Zi, G. Zhang, Z.L. Wang, Excluding Contact Electrification in Surface Potential Measurement Using Kelvin Probe Force Microscopy, *ACS Nano*. 10 (2016) 2528–2535. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07418>.

Conclusion générale

La technique de microscopie à force atomique a montré au cours des quatre dernières décennies sa capacité à réaliser des cartographies microniques et submicroniques, et à observer des détails à des échelles nanométriques. Plusieurs extensions ont vu le jour, et en particulier les extensions dites « électriques » qui se sont montrées capables de mesurer divers signaux électriques en complément du signal de topographie. Comme exemples, l'extension de l'AFM à pointe conductrice (c-AFM) permet la mesure locale de courant [1,2] et sur des dispositifs photovoltaïques (PV) celle du photocourant ou de courbes courant-tension (I-V) [3] ; l'extension de sonde de Kelvin (KPFM), elle, permet la mesure du potentiel de surface [4] et sur les dispositifs PV celle du potentiel de circuit ouvert (V_{OC}) [5,6].

« Le travail effectué au cours de cette thèse s'est articulé autour d'une plateforme de microscopie AFM (TRIOS/AIST-NT), et principalement son extension électrique KPFM qui a été appliquée à l'étude de dispositifs photovoltaïques et/ou aux éléments qui le constituent (absorbeur et jonctions) dans le but d'en extraire les propriétés électriques locales. Le travail réalisé peut être séparé en trois études dont les résultats ont été présentés dans les chapitres 3, 4 et 5 de ce manuscrit.

La première de ces études (chapitre 3) s'est concentrée sur l'analyse KPFM de plusieurs wafers de silicium cristallin présentant différentes valeurs de dopage. Le silicium semi-conducteur a fait l'objet d'innombrables études et de ce fait nous l'avons choisi pour nous familiariser dans un premier temps aux mesures KPFM. Cette étude visait notamment à vérifier et à identifier le dopage des échantillons, et à analyser l'impact des états de surface. Dans cette étude les échantillons étudiés possédaient des valeurs de concentration de dopants de type p ou de type n de 10^{15} , 10^{17} et 10^{19} cm^{-3} . Ils ont été caractérisés par KPFM par des mesures de différence de potentiel de contact (CPD) réalisées à l'obscurité mais aussi de photovoltage de surface (SPV) sous illumination. Il est apparu que les mesures de CPD à l'air ne permettent pas d'obtenir la valeur de travail de sortie de volume, liée au dopage de l'échantillon, en raison de la présence d'états de surface, qui sont à l'origine d'une courbure des bandes. Il a été observé par exemple que ces courbures de bandes sont affectées par l'environnement de mesure mais aussi par des traitements de surface, tel que le traitement par acide fluorhydrique (HF en dilution 1%), utilisé communément pour désoxyder la surface du silicium. Les courbures de bandes de surface observées sur les échantillons se sont révélées être de type "déplétion" dans la majorité des cas, quel que soit le type de dopage. Cela a permis avec les mesures de SPV d'avoir une corrélation entre le type de dopage de l'échantillon et le signe de SPV. Enfin, une simulation numérique de la technique KPFM, et notamment la reproduction des valeurs expérimentales de SPV mesurées en fonction de la densité de puissance d'illumination, a permis d'extraire des densités d'états de surface et de confirmer l'influence du traitement de surface par HF.

L'étude suivante (chapitre 4) a concerné des analyses de KPFM sur des dispositifs photovoltaïques à nanofils de silicium. Ces dispositifs se caractérisent par des structures à jonction radiale de type P-I-N fabriquées en déposant des couches minces de silicium amorphe hydrogéné sur des nanofils en silicium cristallin. L'ambition de cette étude était dans un premier temps d'extraire la tension de circuit ouvert d'un dispositif *finalisé* à nanofils

par des mesures de SPV, et dans un deuxième temps d'appliquer la même approche sur des dispositifs à nanofils individuels.

La première phase de cette étude a été validée grâce à des mesures comparatives I-V et de SPV réalisées sous le même éclairage dans la plateforme AFM TRIOS. Rappelons que pour les mesures I-V des micropositionneurs avec des pointes en tungstène ont dû être adaptés à cette plateforme, et qu'il a fallu vérifier que le laser de l'AFM servant à l'analyse de la déflexion de la pointe n'était pas une source parasite d'éclairage. Il s'agissait notamment de s'assurer que les mesures I-V et de KPFM pouvaient bien se réaliser à l'obscurité. C'est ainsi que sur les dispositifs à nanofils finalisés avec contact avant ITO, les mesures comparatives de SPV par KPFM et de V_{OC} par I-V ont donné des valeurs équivalentes avec des écarts inférieurs à 5%.

En ce qui concerne les dispositifs à nanofils dits « individuels » (sans contact ITO en face avant), les mesures de SPV ont montré tout d'abord la présence d'un effet d'ombrage venant de la pointe AFM. Celui-ci a pu être compensé par l'utilisation de pointes AFM à géométrie particulière ainsi que par une orientation oblique de l'illumination. Cependant, il est à noter que les valeurs de SPV sur ces dispositifs individuels n'ont jamais réussi à atteindre les valeurs de SPV (V_{OC}) obtenues sur les dispositifs finalisés. Des mesures de spectroscopie de photovoltage de surface (SPS) ont montré que la présence du contact avant en ITO limitait davantage les états de surface. Ces états semblent provenir de l'interaction des nanofils individuels (sans ITO) avec l'atmosphère ambiante, qui peut être à l'origine de phénomènes d'adsorption et de formation de dipôles en surface.

Enfin, la dernière étude (chapitre 5) s'est focalisée sur la caractérisation de contacts passivants ayant une structure de type poly-Si/SiO_x/c-Si, dans le but de mieux comprendre le(s) mécanisme(s) de transport à travers la couche interfaciale d'oxyde de passivation. Ces structures sont utilisées car présentant une plus faible recombinaison des porteurs qu'un contact simple entre le substrat de c-Si et les électrodes métalliques. Les propriétés de conduction à travers la couche d'oxyde de passivation font cependant l'objet d'encore beaucoup d'interrogations et notamment suite aux mesures de c-AFM [7] qui ne concordent pas avec les études de gravure sélective [8]. Dans ce contexte nous avons appliqué les techniques c-AFM et KPFM à différentes séries d'échantillons. Ces séries ont, la majorité du temps, gardé la même structure de poly-Si(p+)/SiO_x/c-Si(n) avec des températures de recuit pouvant varier de 700 à 900°C. Dans un but de comparaison, des structures analogues sans la couche d'oxyde de passivation (SiO_x), de même que des structures poly-Si(i)/SiO_x/c-Si(n) avec du poly-Si intrinsèque au lieu du poly-Si très fortement dopé p, ont aussi été développées et étudiées.

Le premier constat concerne les mesures de c-AFM qui ont été réalisées sur des échantillons où le poly-Si n'avait pas été désoxydé en surface. Ces mesures ont permis d'obtenir des cartographies de courant montrant des pics autour du pA de façon similaire aux résultats de la littérature [8]. Des mesures réalisées après désoxydation de la surface par HF ont permis d'obtenir des cartographies avec des pics de courant 1000 fois supérieurs. Il s'agit, encore une fois, d'une preuve de la présence d'une couche d'oxyde de surface sur les échantillons. Les mesures étant réalisées sous air ambiant, un phénomène de réoxydation a aussi été observé les heures suivant le traitement de surface. Outre ce phénomène de réoxydation, il

a été aussi constaté une oxydation anodique qui apparaît suite à des scans de c-AFM. Ces différents effets de réoxydation de surface qui affectent la conduction de surface ont nécessité la mise en place d'un protocole de mesure afin de permettre une étude comparative des échantillons. Ainsi les mesures de c-AFM réalisées avec ce protocole ont permis de révéler une forte densité de pics de courant ($\sim 10^{10}$ pics/cm²) qui semble indépendante de la structure (avec ou sans SiO_x), de la température de recuit de l'échantillon ou du positionnement de la prise de contact électrique sur l'échantillon (mesure en configuration transverse ou latérale). Il est à noter que cette densité de pics ($\sim 10^{10}$ pics/cm²) se révèle être deux ordres de grandeur supérieure à la densité de pinholes révélés par gravure chimique en voie humide par certains auteurs dans la littérature ($< 10^8$ pinholes/cm²) [8]. Nous pouvons en conclure que les pics de courant observés par la technique de c-AFM ne sont pas uniquement représentatifs de pinholes.

Des mesures de KPFM ont été réalisées sur ces mêmes échantillons. Des cartographies homogènes du CPD ont été observées pour les échantillons non désoxydés en surface et/ou les échantillons sans oxyde de passivation entre le poly-Si et le c-Si. Après désoxydation de la surface du poly-Si, seuls les échantillons avec oxyde de passivation ont montré la présence d'inhomogénéités de CPD sous forme de zones circulaires ($\varnothing \leq 1 \mu\text{m}$) se caractérisant par une chute du CPD que nous avons appelé puits de potentiels. Les densités surfaciques de ces puits sur les différents échantillons sont ici de l'ordre de 10^6 à 10^7 cm^{-2} similaire aux résultats obtenus pour des pinholes par gravure en voie humide [8]. Ces valeurs de densités de puits ainsi que leur absence sur des échantillons dépourvus d'oxyde de passivation, nous ont menés à l'hypothèse qu'elles puissent être des observations indirectes, en surface, des pinholes présents plus profondément dans l'échantillon.

Enfin, des échantillons à contact passivant constitués de poly-Si intrinsèque en lieu et place du poly-Si fortement dopé nous ont permis de réaliser des mesures corrélatives c-AFM/KPFM montrant notamment qu'une partie des pics de courant observés par c-AFM étaient corrélés spatialement avec les inhomogénéités de CPD par KPFM. La majorité des pics de courant semblent cependant indépendants des pinholes et seraient principalement liés à la conduction de surface de la couche de poly-Si.

Afin de comprendre le lien entre les puits de potentiel et les pinholes, des simulations de processus de diffusion ont été réalisées. Des premières simulations réalisées avec le programme Kelscan ont confirmé que des accumulations de dopant dans le poly-Si au-dessus des pinholes pouvaient expliquer la présence des puits de potentiel observés. Des simulations, utilisant le simulateur de « process » de silvaco [9], ont ensuite été réalisées en définissant des structures poly-Si(p+)/SiO_x/c-Si(n) et poly-Si(i)/SiO_x/c-Si(n) avec de trous nanométriques introduits volontairement dans le SiO_x. Les résultats de ces simulations ont cependant été contradictoires montrant à l'inverse un pic de CPD au-dessus du pinhole causé par une légère chute locale de la concentration en dopants bore dans le poly-Si conséquence des phénomènes de diffusion commun auxquels on s'attendait. Il est à noter que cette simulation « process » est une simulation par défaut de la structure finale, puisqu'elle ne permet pas de simuler la cristallisation de la couche de a-Si:H en poly-Si suite

au recuit haute température, ni la formation des pinholes qui doit résulter d'un processus physico-chimique bien plus complexe. Cela amène comme perspective à approfondir la simulation « process » en y intégrant l'aspect joint de grains et ségrégation du bore dans le poly-Si, ainsi que les aspects dégradation de la couche SiO_x en fonction de la température qui amènerait à la création de pinholes.

Perspectives

Plusieurs perspectives se dégagent de cette thèse, principalement sur de possibles améliorations des protocoles et méthodes de caractérisation avec l'équipement AFM TRIOS.

D'abord, les mesures de SPV accompagnées de simulation peuvent être utilisées afin de rapidement déterminer la densité d'états de surface. Pour cela, la simulation avec le logiciel Kelscan doit être optimisée afin d'automatiser et accélérer l'ajustement aux valeurs expérimentales.

Les valeurs de SPV sur des structures présentant une jonction enterrée de type pn sont liées d'une part à la tension de circuit ouvert développée par la structure, et d'autre part à la courbure de bande de surface. Il serait potentiellement possible de distinguer ces deux contributions en utilisant la mesure temporelle de SPV avec le KPFM, en distinguant les composantes rapides (<1 ms), qui contiennent la valeur de V_{OC} , des composantes lentes (>100 ms) qui ne peuvent être liées qu'aux états de surface. La réalisation de cette mesure nécessite une amélioration logicielle de la plateforme TRIOS afin de permettre une mesure continue de CPD. En l'état actuel, la valeur de CPD n'est suivie que pendant les scans qui alternent la mesure de topographie et de CPD. La mesure temporelle nécessite donc la mise en place de l'asservissement et du suivi du CPD en continu, ce qui pourrait se faire par le biais d'une mesure de type approche-retrait à l'échelle d'un pixel. Enfin, la mise en place d'une atmosphère contrôlée au niveau de l'échantillon permettrait de contrôler et de minimiser les effets de l'air. Cet ajout est délicat à mettre en œuvre en raison de la structure ouverte de l'équipement et nécessiterait l'utilisation d'une cellule porte-échantillon du constructeur permettant d'appliquer une atmosphère en gaz inerte. Il facilitera les mesures électriques en limitant les courbures de bandes provenant de la présence de composés gazeux adsorbés en surface mais aussi en diminuant les effets d'oxydation lors des mesures c-AFM.

Bibliographie de la conclusion générale

- [1] S. Morita, T. Ishizaka, Y. Sugawara, T. Okada, S. Mishima, S. Imai, N. Mikoshiba, Surface conductance of metal-surfaces in air studied with a force microscope, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*. 28 (1989) L1634–L1636. <https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L1634>.
- [2] M. Salmeron, G. Neubauer, A. Folch, M. Tomitori, D.F. Ogletree, P. Sautet, Viscoelastic and electrical properties of self-assembled monolayers on gold (111) films, *Langmuir*. 9 (1993) 3600–3611. <https://doi.org/10.1021/la00036a041>.
- [3] D. Mikulik, M. Ricci, G. Tutuncuoglu, F. Matteini, J. Vukajlovic, N. Vulic, E. Alarcon-Llado, A. Fontcuberta i Morral, Conductive-probe atomic force microscopy as a characterization tool for nanowire-based solar cells, *Nano Energy*. 41 (2017) 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.016>.
- [4] M. Nonnenmacher, M.P. O’Boyle, H.K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, *Applied Physics Letters*. 58 (1991) 2921–2923. <https://doi.org/10.1063/1.105227>.
- [5] A. Doukkali, S. Ledain, C. Guasch, J. Bonnet, Surface potential mapping of biased pn junction with kelvin probe force microscopy: application to cross-section devices, *Applied Surface Science*. 235 (2004) 507–512. <https://doi.org/10.1016/j.ap-susc.2004.03.249>.
- [6] E.M. Tennyson, J.L. Garrett, J.A. Frantz, J.D. Myers, R.Y. Bekele, J.S. Sanghera, J.N. Munday, M.S. Leite, Nanoimaging of Open-Circuit Voltage in Photovoltaic Devices, *Advanced Energy Materials*. 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501142>.
- [7] K. Lancaster, S. Großer, F. Feldmann, V. Naumann, C. Hagendorf, Study of Pinhole Conductivity at Passivated Carrier-selected Contacts of Silicon Solar Cells, *Energy Procedia*. 92 (2016) 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.040>.
- [8] T.F. Wietler, D. Tetzlaff, J. Kruegener, M. Rienaecker, F. Haase, Y. Larionova, R. Brendel, R. Peibst, Pinhole density and contact resistivity of carrier selective junctions with polycrystalline silicon on oxide, *Applied Physics Letters*. 110 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4986924>.
- [9] Silvaco Inc., ATLAS user’s manual, 2012.

Table des matières des annexes

ANNEXE 1 : MODELISATION	149
I. SIMULATION DE DIFFUSION PENDANT LE RECUIT DE STRUCTURES (POLY-Si(P+)/SiO _x /C-Si(N)).....	149
II. SIMULATION DE DIFFUSION PENDANT LE RECUIT DE STRUCTURES (POLY-Si(I)/SiO _x /C-Si(N))	152
BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE 1	153
ANNEXE 2 : PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	154

Annexe 1 : modélisation

I. Simulation de diffusion pendant le recuit de structures (poly-Si(p+)/SiO_x/c-Si(n))

Afin de vérifier le gradient de dopage auquel on peut s'attendre suite au recuit à haute température subi par les échantillons de contact passivant (chapitre 5), des simulations de diffusion des dopants ont été réalisées à travers le programme Silvaco. Pour ces simulations, une structure 2D, similaire à la Figure 51.a et représentant la structure finale des échantillons, a été utilisée pour observer la diffusion en présence d'une ouverture dans l'oxyde. Les dimensions et caractéristiques des couches de cette structure sont celles de la série GeePs 52 avec, pour rappel, une couche de poly-Si d'épaisseur 15 nm et de dopage type p (B) de 10^{20} cm^{-3} , une couche d'oxyde de passivation d'épaisseur 1,4 nm et un substrat en silicium de dopage de type n de 10^{15} cm^{-3} . Le pinhole est représenté par un trou dans la couche d'oxyde ayant un diamètre de 10 nm. Concernant les conditions du processus de diffusion, la simulation a reproduit le recuit subi par les échantillons avec une durée de 30 minutes et une température de 800°C.

Ces simulations ont permis d'obtenir les images 2D a, b et c de la Figure A.72 montrant la distribution des dopants suite à la diffusion qui a eu lieu pendant des recuits à 700°C, 800°C et 900°C, respectivement. Les graphes d et e de la Figure A.72 sont des tracés de profil de dopage en bore en profondeur au niveau d'un pinhole et à travers l'oxyde lui-même respectivement. On observe la présence d'une diffusion des dopants qui a lieu principalement à travers le pinhole, la diffusion à travers l'oxyde de passivation étant, selon la simulation, inexistante pour des températures de recuit de 800°C ou inférieures. Les valeurs de dopage en bore dans la couche de poly-Si montrent de niveaux plus faibles que la valeur initiale pour les trois températures de recuits. La valeur de dopage initiale étant importante, pour rappel de 10^{20} cm^{-3} , et les valeurs après simulation étant croissantes avec la température, il semble possible que le programme de simulation ait limité le dopage par les valeurs de solubilité en solution. En comparant avec la littérature [31], on observe que les valeurs de dopage du poly-Si après simulation sont bien les limites de solubilités du dopant bore dans le silicium pour les températures de diffusion considérées. Cette observation amène un questionnement sur le dopage réel du poly-Si à température ambiante dans les échantillons expérimentaux. Dans le cas des simulations, il apparaît une autre question de l'effet de cette limite de solubilité sur le gradient de dopage observé dans la couche de poly-Si près du pinhole et s'il peut être considéré comme représentatif de l'effet de la diffusion.

Si l'on observe les profondeurs de diffusion du tracé d, on a : à 700°C, une diffusion de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ de dopants à une profondeur de 10 nm de l'interface poly-Si/c-Si; à 800°C, une diffusion de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à une profondeur de 26 nm de l'interface poly-Si/c-Si; à 900°C, une diffusion de 10^{15} cm^{-3} à une profondeur de 128 nm. Si l'on compare ces valeurs avec celles du graphe ECV de la Figure 58 on voit qu'elles sont très similaires. Cela irait dans le sens d'une présence de pinholes dans ces échantillons, pour les trois températures de recuit, et en densités suffisantes pour que les dopants diffusés soient significatifs.

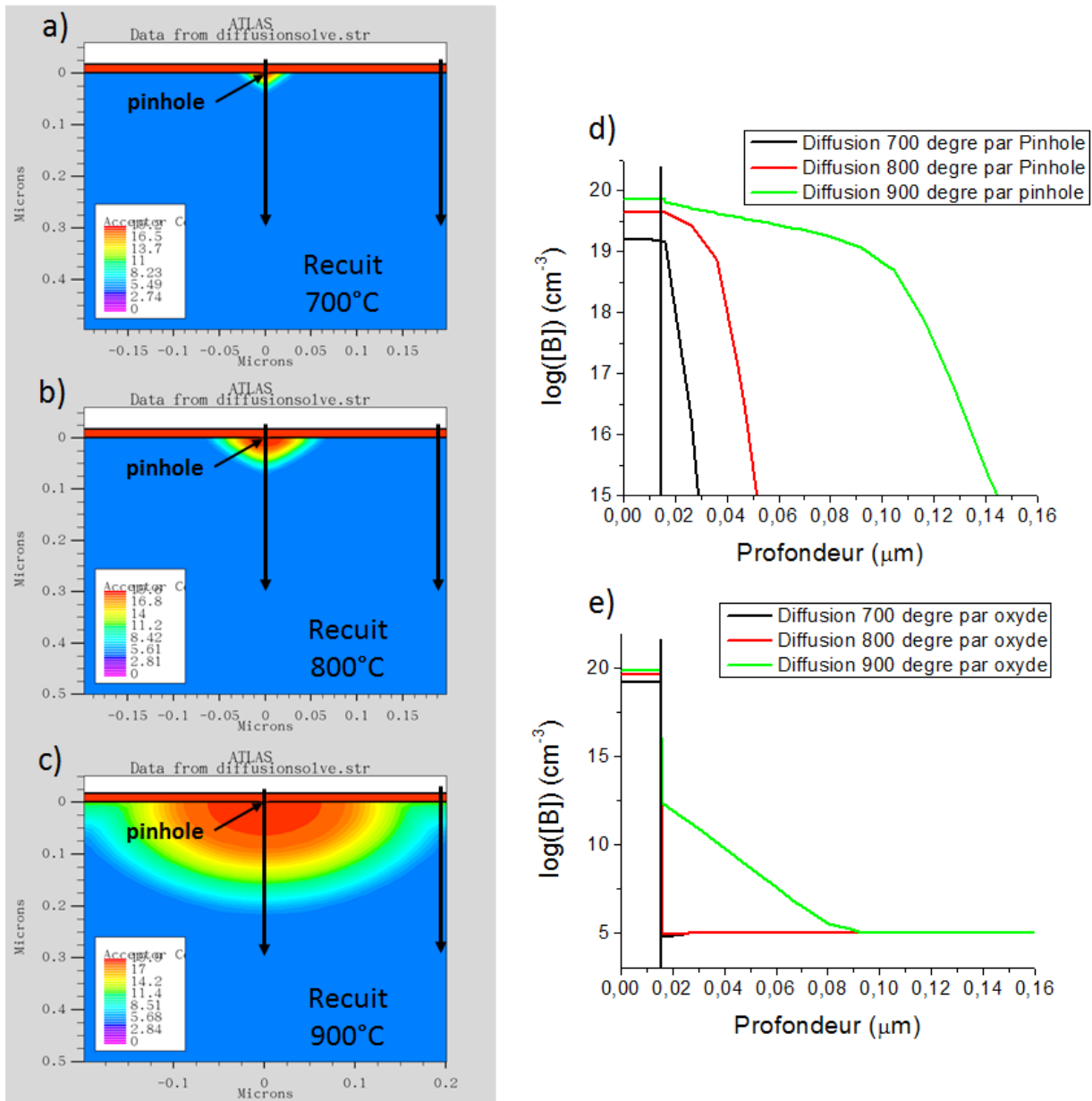


Figure A.72 : Simulations de diffusion dans le cas d'une structure similaire au contact passivant avec une couche en poly-Si dopé p (10^{20} cm^{-3}) et la présence d'un trou de 10 nm dans la couche d'oxyde. Le paramètre de temps de diffusion simulé est de 30 minutes comme pour le recuit des échantillons. Les valeurs de températures utilisées sont, elles aussi, celles des recuits des échantillons. Cartographies de concentrations de dopants après diffusion à 700°C (a), 800°C (b), 900°C (c); profils de concentration de bore après diffusion à travers le pinhole (d) et à travers l'oxyde de passivation loin du pinhole (e).

Les simulations effectuées utilisent le modèle de Fermi afin de calculer la diffusion qui a lieu pendant le recuit. Ce modèle prend en compte uniquement la diffusion des dopants selon les paramètres des matériaux des différentes couches sans tenir compte des interfaces et des possibles effets de ségrégation qui peuvent avoir lieu. Cela se voit dans la Figure A.73 où l'on observe une diffusion de dopants à une interface poly-Si/c-Si de façon linéaire sans aucun effet d'accumulation. Ce résultat diffère fortement de ceux de plusieurs études expérimentales [1,2], pour lesquelles on constate la présence d'une accumulation

de dopants à l'interface poly-Si/c-Si montrant ainsi l'importance des effets d'interface non pris en compte.

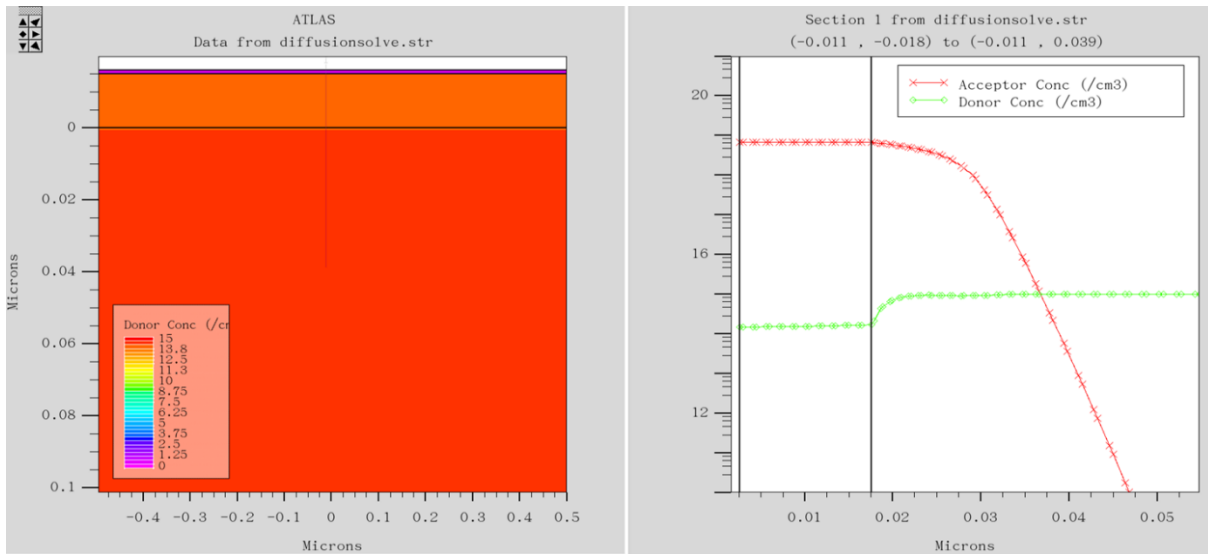


Figure A.73 : Simulation de la diffusion à une interface poly-Si/c-Si sous une température de 800°C et pendant 30 minutes. Le dopage initial du poly-Si est de type p à 10^{19} cm^{-3} et le dopage initial du c-Si est de type n à 10^{15} cm^{-3} .

Une influence de la limite de solubilité du bore dans la couche de poly-Si a été observée sur les simulations de la Figure 71, avec pour conséquence la limitation du dopage dans le poly-Si selon la température de recuit considéré ce qui affecte le gradient de dopage apparu suite à la diffusion. Afin de résoudre ce problème, des nouvelles simulations avec un niveau de dopage en bore de 10^{19} cm^{-3} , inférieur à ces limites de solubilité, ont été réalisées. Les résultats de ces simulations sont montrés dans la Figure A.74 en fonction des trois températures de recuit. On peut y observer des diffusions similaires à celle de la Figure 71. Des tracés horizontaux montrent la présence de gradient de dopage présentant des minima juste au-dessus de la position du trou dans l'oxyde. La largeur de ces gradients varie avec la température avec quelques dizaines de nanomètre à 700°C, environ 400 nm à 800°C et plus de 1 micron à 900°C. Pour les températures de 800°C et plus, ces largeurs sont de l'ordre des puits de potentiel observés expérimentalement. Il est cependant à noter que les gradients de dopage et ceux de travail de sortie associés, causeraient ici une variation de CPD positive, opposée à celle observée expérimentalement. Une autre observation est que la valeur de dopage moyen à 700°C est très inférieure à celle indiquée initialement, ce qui montre que l'effet de limite de solubilité semble encore s'appliquer dans le cas de cette température.

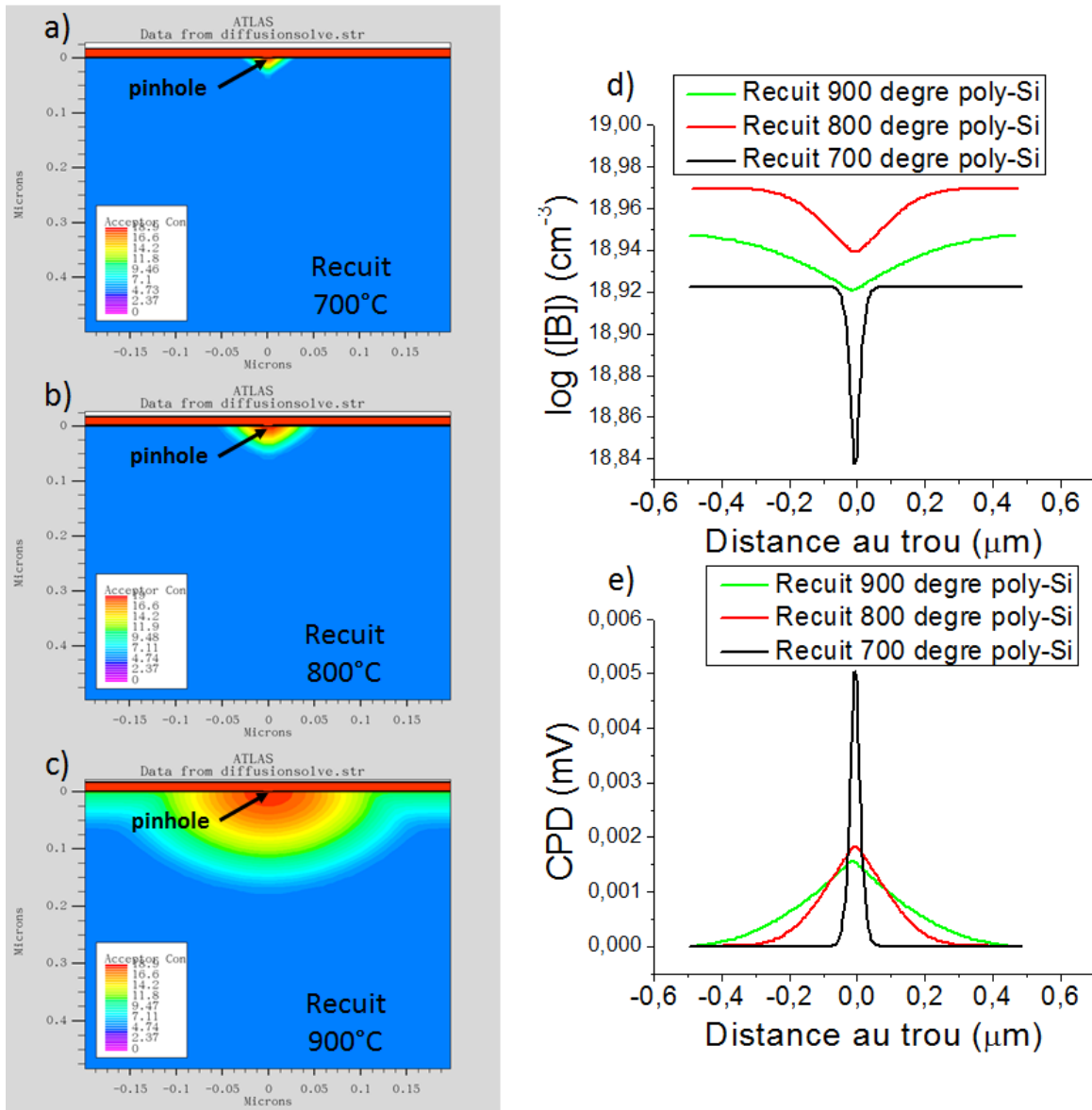


Figure A.74 : Simulations de diffusion dans le cas d'une structure similaire au contact passivant avec une couche en poly-Si dopé p (10^{19} cm^{-3}) et la présence d'un trou de 10 nm dans la couche d'oxyde. Le paramètre de temps de diffusion simulé est de 30 minutes comme pour le recuit des échantillons. Les valeurs de température utilisées sont, elles aussi, celles des recuits des échantillons: a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C. La figure d) montre le profil de dopage en bore à la surface de la couche de poly-Si autour d'un trou dans l'oxyde après diffusion pour les trois températures de recuit, et la figure e) montre le profil de CPD à la surface du poly-Si autour d'un trou dans l'oxyde.

II. Simulation de diffusion pendant le recuit de structures (poly-Si(i)/SiO_x/c-Si(n))

Les simulations ont aussi été effectuées dans le cas d'une structure possédant une couche de poly-Si de faible dopage, ceci afin de représenter l'échantillon expérimental avec une couche de poly-Si intrinsèque. La simulation permet d'avoir une couche de poly-Si parfaitement intrinsèque, cependant ce cas n'est pas probable expérimentalement en raison des possibles contaminations lors de la croissance de la couche ou de formation de défauts. En raison de cette contamination possible, nous avons considéré un dopage résiduel de type n d'un niveau de 10^{13} cm^{-3} . Dans ce cas, après une diffusion de 30 minutes à 800°C, on peut

voir sur la Figure A.75 l'apparition d'un dopage n plus important au-dessus du trou dans l'oxyde, qui forme un gradient s'étendant sur une largeur d'environ 100 nm. Ce dopage local plus important mène à la présence d'une résistivité locale plus faible pouvant potentiellement expliquer les pics de courant observés expérimentalement dans la partie 5.6. La présence de ce gradient de dopage est aussi à l'origine d'un gradient de la valeur de $|E_F - E_C|$, qui est lié au travail de sortie de par la constante d'affinité électronique du silicium, à la surface du poly-Si. Ce gradient de travail de sortie ne peut cependant pas expliquer les puits de CPD car étant en sens opposé.

Concernant l'autre cas où la couche poly-Si intrinsèque est considérée comme ayant un léger dopage (10^{13} cm^{-3}) de type p, les résultats de simulation sont similaires (augmentation local du dopage total et sens de variation du CPD) avec comme seule différence notable, la variation de la valeur $|E_F - E_C|$, au-dessus du pinhole, bien plus grande car le dopage local passe du type p à un type n.

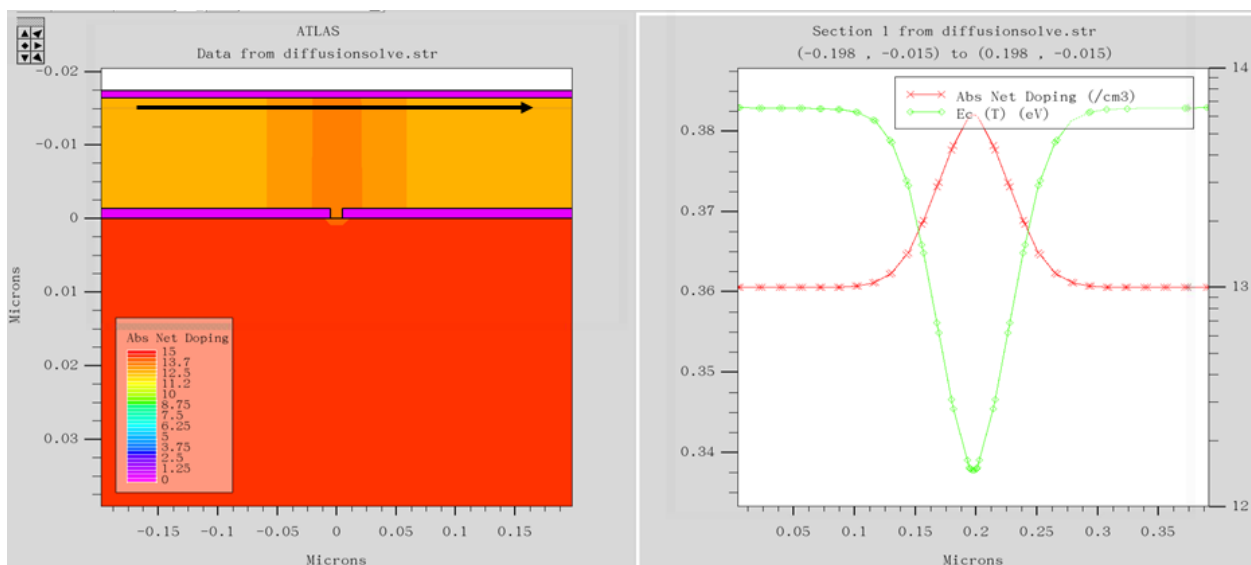


Figure A.75 : Simulations de diffusion dans le cas d'une structure similaire au contact passivant avec une couche en poly-Si dopé n à 10^{13} cm^{-3} , simulant un dépôt intrinsèque avec une faible contamination, et la présence d'un trou de 10 nm dans la couche d'oxyde. Le paramètre de temps de diffusion simulé est de 30 minutes comme pour le recuit des échantillons. La valeur de température de diffusion utilisée est de 800°C . A gauche, concentration en dopant phosphore dans la structure après diffusion, à droite, tracé suivant la flèche noire en surface du poly-Si de la valeur $|E_F - E_C|$ (courbe verte, ordonnée de gauche) et du dopage en phosphore (courbe rouge, ordonnée de droite), après diffusion.

Bibliographie de l'annexe 1

- [1] P. Ashburn, B. Soerowirdjo, Arsenic profiles in bipolar transistors with polysilicon emitters, *Solid-State Electronics*. 24 (1981) 475–476. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(81\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0038-1101(81)90047-2).
- [2] B. Garben, Investigation of Boron Diffusion from Polycrystalline Silicon, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2152. <https://doi.org/10.1149/1.2108359>.

Annexe 2 : publications scientifiques

Articles de revues (PRJ) et proceedings (PRP):

PRJ1) A. Morisset, R. Cabal, B. Grange, **C. Marchat**, J. Alvarez, M.-E. Gueunier Farret, S. Dubois, J.P. Kleider. *Conductivity and Surface Passivation Properties of Boron-Doped Poly-Silicon Passivated Contacts for c-Si Solar Cells*, *Physica Status Solidi A* (2018) 1800603. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800603>

PRJ2) A. Morisset, R. Cabal, B. Grange, **C. Marchat**, J. Alvarez, M.-E. Gueunier-Farret, S. Dubois, J.-P. Kleider. *Highly passivating and blister-free hole selective poly-silicon based contact for large area crystalline silicon solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200 (2019) 109912. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109912>

PRJ3) **C. Marchat**, J. P. Connolly, J.-P. Kleider, J. Alvarez, L. J. Koduvelikulathu, and J. B. Puel. *KPFM surface photovoltage measurement and numerical simulation*, *EPJ Photovoltaics* 10, (2019) 3. <https://doi.org/10.1051/epjpv/2019002>

PRP4) A. Morisset, R. Cabal, B. Grange, **C. Marchat**, J. Alvarez, M. -E. Gueunier-Farret, S. Dubois, J. -P. Kleider, *Improvement of the conductivity and surface passivation properties of boron-doped poly-silicon on oxide*, *Proceeding of SiliconPV2018, March 19 - 21th, 2018 (Lausanne, Switzerland)*. *AIP Conference Proceedings*, 1999 (2018) 040017-23. <https://doi.org/10.1063/1.5049280>

PRP5) **C. Marchat**, A. Morisset, J. Alvarez, R. Cabal, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Connolly, J.-P. Kleider, *C-AFM and KPFM Characterization of poly-Si/SiOx/c-Si Passivated Contact Structure*, *Proceeding of the 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EU PVSEC 2019)*, Sep. 9th - 12th, 2019 (Marseille, France) (2019) 22-24. <https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20192019-1AO.2.6>

PRJ6) **C. Marchat**, L. Dai, J. Alvarez, S. Le Gall, J.-P. Kleider, S. Misra, P. Roca I Cabarrocas, *Local V_{OC} Measurements by Kelvin Probe Force Microscopy Applied on P-I-N Radial Junction Si Nanowires*, *Nanoscale Res. Lett.* 14 (2019) 398. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3230-5>

PRP7) J. Alvarez, **C. Marchat**, A. Morisset, L. Dai, J.-P. Kleider, R. Cabal, P. Roca I Cabarrocas. *Electrical Scanning Probe Microscopy Approaches to Investigate Solar Cell Junctions and Devices*, In *Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XVII*; International Society for Optics and Photonics, 11288 (2020) 112880U. <https://doi.org/10.1117/12.2540422>

Conférences internationales (I) :

II) A. Morisset, R. Cabal, B. Grange, **C. Marchat**, Jose Alvarez, M. -E. Gueunier-Farret, S. Dubois, J. -P. Kleider, *Improvement of the conductivity and surface passivation properties of*

boron-doped poly-silicon on oxide, SiliconPV2018, 8th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics, March 19 - 21th, 2018 (Lausanne, Switzerland). – **Poster**

I2) Clement Marchat, Letian Dai, Soumyadeep Misra, Alexandre Jaffre, Jose Alvarez, Alexandra Levchenko, Sylvain Le Gall, James Connolly, Martin Foldyna, Jean-Paul Kleider, Pere Roca i Cabarrocas, *Local Open-Circuit Voltage Characterization of Thin-Film Radial Junction PIN Solar Cells by Kelvin Probe Force Microscopy*, MRS 2018 Spring Meeting, Symposium CM01—Exploring Nanoscale Physical Properties of Materials via Local Probes, April 2-6th, 2018 (Phoenix, USA). – **Oral**

I3) A. Morisset, B. Grange, R. Cabal, C. Marchat, J. Alvarez, M.-E. Gueunier-Farret, S. Dubois, J.-P. Kleider, Conductivity and surface passivation of boron-doped poly-silicon passivated contacts for crystalline silicon solar cells, E-MRS 2018 Spring Meeting, Symposium I—Materials research for group IV semiconductors: growth, characterization and technological developments, June 18-22nd, 2018 (Strasbourg, France). – **Oral (Graduate Student Award)**

I4) C. Marchat, A. Morisset, J. Alvarez, R. Cabal, M. E. Gueunier-Farret, J. P. Kleider, Passivated Selective Contact Structure Characterization by C-AFM and KPFM of the Conduction by Pinholes, ICANS 28 : Amorphous and nanocrystalline semiconductors, Aug. 4th-9th, 2019 (Palaiseau, France). – **Poster**

I5) A. Bojar, C. Marchat, J. Alvarez, P. Schulz, J. P. Kleider, Halide Perovskite Thin Films Characterisation by Force Microscopy Techniques, ICANS 28 : Amorphous and nanocrystalline semiconductors, Aug. 4th-9th, 2019 (Palaiseau, France). – **Poster**

I6) C. Marchat, A. Morisset, J. Alvarez, R. Cabal, M.E. Gueunier-Farret, J.P. Connolly, J.-P. Kleider, C-AFM and KPFM Characterization of poly-Si/SiO_x/c-Si Passivated Contact Structure, EU PVSEC 2019, 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Sep. 9th-12th, 2019 (Marseille, France). – **Oral**

I7) T. Desrue, A. Morisset, E. Bruhat, A. Veau, M. Hayes, P. Bellanger, R. Cabal, S. Dubois, A. Kaminski-Cachopo, Q. Rafhay, N. Ait-Abdelkader, Y. Kalboussi, J.-P. Kleider, J. Alvarez, M.-E. Gueunier-Farret, C. Marchat, D. Blanc-Pelissier, P. Schutz, C. Chevalier, M. Lemiti, M.-R. David, V.H. Nguyen, G. Borvon, F. Torregrosa, Functionalized Oxides for Bifacial Solar Cells with Passivated Contacts: First Results of the OXYGEN Project, EU PVSEC 2019, 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Sep. 9th-12th, 2019 (Marseille, France). – **Poster**

I8) J. Alvarez, C. Marchat, A. Morisset, L. Dai, J.-P. Kleider, R. Cabal, P. Roca I Cabarrocas, Electrical Scanning Probe Microscopy Approaches to Investigate Solar Cell Junctions and Devices, SPIE OPTO PHOTONIC WEST, Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XVII, Feb. 1st -6th, 2020 (San Francisco, USA). – **Invited Oral**

Conférences nationales (N):

N1) C. Marchat, A. Morisset, J. Alvarez, R. Cabal, S. Dubois, J.-P. Kleider, Cartographie du photo-courant sur des jonctions à contact passivant en silicium poly-cristallin sur oxide,

JNPV 2017, Journées Nationales du photovoltaïque 2017, Dec 5th – 8th, 2017 (Dourdan). – **Poster**

N2) J.-P. Kleider, **C. Marchat**, D. Mencaraglia, Y. Huang, A. Roland, *Numerical analysis of kelvin probe force microscopy*, J. Connolly, J. Alvarez, M.-E. Gueunier-Farret, JNPV 2017, Journées Nationales du photovoltaïque 2017, Dec 5th – 8th, 2017 (Dourdan). – **Poster**

N3) **C. Marchat**, L. Dai, S. Misra, A. Jaffré, J. Alvarez, A. Levtchenko, S. Le Gall, J. P. Connolly, M. Foldyna, J.-P. Kleidr, P. R. i Cabarrocas, *Caractérisation du potentiel de circuit-ouvert d'une cellule solaire Si à jonction radiale PIN en couche mince par la technique de Kelvin Probe Force Microscopy*, JNPV 2018, Journées Nationales du photovoltaïque 2018, Dec 4th – 7th, 2018 (Dourdan). – **Poster**

N4) J.-P. Kleider, J. Connolly, J. Alvarez, M.-E. Gueunier-Farret, **C. Marchat**, Y. Huang, J.B. Puel, V. Donchev, L. Joseph, *Parametric analysis of KPFM by numerical simulation*, JNPV 2018, Journées Nationales du photovoltaïque 2018, Dec 4th – 7th, 2018 (Dourdan). – **Poster**

Titre : Caractérisation électrique et optoélectronique de nouveaux matériaux et composants photovoltaïques à partir de techniques AFM.

Mots clés : Microscopie à sonde de Kelvin, Microscopie conductrice à force atomique, Cellule solaire, Silicium, Nanostructure, Tension de circuit ouvert

Résumé : Cette thèse s'intéresse à la caractérisation des propriétés électriques des dispositifs photovoltaïques (PV) par deux techniques de microscopie à sonde locale : la microscopie à force atomique à pointe conductrice (c-AFM) et la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM).

Elle commence par une étude sur le silicium cristallin, et plus spécifiquement sur l'influence des états de surface sur la mesure KPFM. Cette dernière a été réalisée à l'obscurité et sous éclairage dans le but de d'extraire le photovoltage de surface (SPV). Cette étude expérimentale a été complétée avec de la simulation numérique.

Dans une deuxième étude nous avons caractérisé des dispositifs PV à nanofils. Il s'agit de jonctions radiales PIN en silicium amorphe hydrogéné réalisées sur des nanofils de silicium cristallin fortement dopé qui ont été étudiées par KPFM et SPV. Nous avons ainsi pu

montrer que sur des dispositifs à nanofils recouverts d'ITO, la mesure de SPV permet de mesurer la tension de circuit-ouvert (V_{OC}). Cette même mesure appliquée sur des nanofils uniques (sans contact ITO en face avant) est fortement influencée par l'ombrage de la pointe AFM et par les états de surface de la couche en silicium amorphe.

Enfin nous nous sommes intéressés aux contacts passivants (poly-Si/SiO_x/c-Si). Les caractérisations KPFM ont révélé des cartographies de potentiel de surface très homogènes en l'absence de la couche enterrée de SiO_x, alors que de nombreuses zones de diamètre inférieur au micron présentent des valeurs de potentiel de surface plus faibles lorsque la couche de SiO_x est incorporée dans la structure. Ces résultats semblent compatibles avec la présence d'inhomogénéités structurelles (pinholes) dans la couche de SiO_x.

Title : Electric and optoelectronic characterization of novel photovoltaic materials and device at the nanoscale by AFM.

Keywords : Kelvin probe force microscopy, Conductive atomic force microscopy, Solar cell, Silicon, Nanostructure, Open circuit voltage

Abstract : This thesis focuses on the characterisation of electrical properties of photovoltaic devices by using two scanning probe techniques: conductive atomic force microscopy (c-AFM) and Kelvin probe force microscopy (KPFM).

It starts with a study on crystalline silicon (c-Si), and in particular the influence of surface states on the KPFM measurement. The latter was performed in the dark and under light to extract the surface photovoltage (SPV). This study was completed by numerical simulations that allow to extract surface state densities.

A second study was focused on nanowire PV devices. These were PIN radial junctions based on hydrogenated amorphous silicon deposited on highly doped c-Si nanowires. We have shown that on nanowire devices that are covered with ITO,

SPV measurements could mirror the value of open-circuit voltage (V_{OC}), while the same measurements performed on single nanowires without ITO top coating are strongly affected by the shadowing of the AFM tip and by the surface states of the amorphous silicon layer.

Finally, we were interested in passivating contacts for c-Si solar cells and analysed poly-Si/SiO_x/c-Si structures. When the SiO_x interlayer is absent, the KPFM scans exhibit very homogeneous surface potential while numerous areas (with diameter less than 1 micron) of lower surface potential are revealed, when the SiO_x buffer layer is introduced. These results seem compatible with the presence of structural inhomogeneities (pinholes) in the SiO_x layer that were revealed by other studies.

