

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

École Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie des
Semi-conducteurs pour l'Énergétique



Mémoire de Projet de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Génie des Matériaux

EFFET DE LA PASSIVATION PAR DOUBLE COUCHE SiO_2/SiN_x SUR LES CELLULES SOLAIRES EN SILICIUM CRISTALLIN DE TYPE N

Réalisé par :

ALLOUN Maliza

LAMRI Salma Yasmine

Encadré par :

Pr.LARIBI Merzak (ENP)

Dr.LABDELLI Boutaleb (CRTSE)

Soutenu publiquement le 9 juillet 2023, devant le jury composé de :

Pr.DAIMELLAH Abderrahmane

ENP

- Président

Dr.MERMOUL Soumia

ENP

- Examineur

ENP 2023

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

École Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie des
Semi-conducteurs pour l'Énergétique



Mémoire de Projet de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Génie des Matériaux

EFFET DE LA PASSIVATION PAR DOUBLE COUCHE SiO_2/SiN_x SUR LES CELLULES SOLAIRES EN SILICIUM CRISTALLIN DE TYPE N

Réalisé par :

ALLOUN Maliza

LAMRI Salma Yasmine

Encadré par :

Pr.LARIBI Merzak (ENP)

Dr.LABDELLI Boutaleb (CRTSE)

Soutenu publiquement le 9 juillet 2023, devant le jury composé de :

Pr.DAIMELLAH Abderrahmane

ENP

- Président

Dr.MERMOUL Soumia

ENP

- Examineur

ENP 2023

ملخص

في السنوات الأخيرة، تم إيلاء اهتمام كبير لإنتاج طبقات عازلة قائمة على السيليكون، بما في ذلك ترسيب الأغشية الرقيقة من ثاني أكسيد السيليكون و نتريد السيليكون. في الواقع، أصبحت عملية الترسيب في تصنيع الأجهزة الإلكترونية شبه الموصلة، أساسية لجودة وخصائص هذه الأغشية الرقيقة الضرورية للعمل السليم والموثوقية للخلايا الشمسية. سنهتم بشكل خاص بتأثير تباين نسبة غازات السلائف الخاصة بترسيب البخار الكيميائي بمساعدة البلازما على الطبقة المزدوجة SiO_2/SiN_x من السيليكون أحادي البلورية من النوع n . بواسطة العديد من تقنيات التوصيف، سوف نطلع على تأثير الطبقة المزدوجة على الخصائص الكهربائية، الفيزيائية، الكيميائية والبصرية لرقائق الطاقة الشمسية من أجل تحسين خصائصها الإجمالية.

الكلمات المفتاحية

الخلايا الشمسية، ترسيب الكيميائي في الطور البخاري بمساعدة البلازما، سيليكون أحادي البلورية من النوع n ، باعث $n+$ ، التلدين الحراري السريع، نتريد السيليكون، ثاني أكسيد السيليكون.

Abstract

In recent years, a great emphasis has been placed on the production of silicon-based dielectric layers, in particular the deposition of silicon dioxide and silicon nitride thin films. In fact, the deposition process has now become a key factor in the manufacture of semiconductor electronic devices, due to the quality and properties of these thin films, which are essential for the smooth operation and reliability of solar cells. We investigate the effect of varying the precursor gas ratio inherent in plasma-enhanced chemical vapor deposition on the SiO_2/SiN_x double layer of n-type CZ-silicon. Then, using a variety of characterization methods, we'll visualize the influence of the double layer on the electrical, physicochemical and optical properties of wafers, in order to enhance their overall properties.

Keywords

Photovoltaic cells, plasma-enhanced chemical vapor deposition, n-type monocrystalline silicon, n+ emitter, rapid thermal processing, silicon nitride, silicon dioxide.

Résumé

Ces dernières années, une large attention est portée vers la production des couches diélectriques à base de silicium, notamment le dépôt de couches minces de dioxyde de silicium et de nitrure de silicium. En effet, le processus de dépôt est devenu indispensable dans la fabrication de dispositifs électroniques à semi-conducteurs pour la qualité et les propriétés de ces couches minces, cruciales au bon fonctionnement et la fiabilité des cellules solaires. Nous nous intéressons particulièrement à l'effet de la variation du rapport des gaz précurseurs propre au dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma sur la double couche SiO_2/SiN_x du silicium monocristallin de type n. Par la suite, grâce à de nombreuses méthodes de caractérisation, nous allons visualiser l'influence de la double couche sur les propriétés électriques, physico-chimiques et optiques de plaquettes afin d'optimiser leurs propriétés globales.

Mots clés

Cellules photovoltaïques, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), silicium monocristallin de type n, émetteur n+, recuit thermique rapide (RTP), nitrure de silicium, dioxyde de silicium.

Dédicaces

On dit souvent que toutes les bonnes choses ont une fin, c'est avec beaucoup de nostalgie que je déclare mon parcours à l'Ecole Nationale Polytechnique arrivant à son terme.

Je dédie ce travail à ma mère FERD Djamila, je tiens à te remercier pour ta présence et ton soutien incommensurable, ta tendresse et ta compréhension durant toute ma scolarité. Me voici aujourd'hui arrivé là où tu as toujours aspiré me voir, le fruit de nombreux sacrifices que tu as fait pour nous, qui m'ont permis de réaliser les études pour lesquelles je me destine.

Mon très cher père, Mohamed, pour m'avoir appris à ne dépendre que de moi-même, quelle que soit la situation dans laquelle je me trouve, toujours présent pour me guider vers le droit chemin.

A mes petits bouts de chou, Ma sœur et mon frère, Mirina et Samy avec qui j'aime partager des barres de rires, votre présence dans ma vie n'a fait que me combler de bonheur et de réconfort.

Aux membres de ma famille, mes grands-parents, mes tantes et mes oncles bien aimés, merci pour votre soutien et vos encouragements tout au long de mes études.

A mon adorable binôme Salma, ma confidente et amie, cette aventure que nous avons partagée afin de venir à bout de notre projet restera à jamais ancrée en moi. On a toujours su se relever malgré les obstacles, avec un éclat de rire. Je t'admire pour ton courage et ta volonté infailible.

A mes amies bienveillantes, Besma, Kamilia, Ouidad, Wiam, Hanane, Kenza et mes amis CAPistes, ce fut un plaisir de vous avoir connu et d'avoir autant partagé avec vous. Comme une seconde famille, Polytech nous a fait grandir. Je suis reconnaissante à toute personne ayant fait partie de ma vie durant ce long chemin, les liens que nous avons tissés sont éternels.

A la mémoire de mes grands-parents, « Abderrahmane et Malika » que dieu les accueille dans son vaste paradis, pour toujours gravés dans nos cœurs.

- Maliza

Dédicaces

Pour être honnête, je ne peux pas dédier un travail à une personne à qui il appartient déjà. Les mots ne peuvent être à la hauteur de ma gratitude pour les femmes qui m'ont forgée. Oui, tout le monde dédie, en premier lieu, son travail à sa mère et ses grands-parents, mais pas de la même manière dont je ressens chaque mot que je leur écris. Alors merci maman, merci Mimissa et merci Manino.

Je dédie aussi ce travail à un grand homme, mon grand-père, qui portait mon cartable chaque matin et chaque soir en me ramenant de l'école. Même s'il n'est plus, il vivra à jamais dans mon cœur.

À mon père grâce à qui je n'ai jamais manqué de rien, à son éternel sens du respect, à la confiance mutuelle que nous nous accordons et qui s'exprime à travers les actes.

À mon petit frère que je n'ai jamais jaloué selon ma mère (même si j'en doute) et qui ne manque pas une occasion de me disputer sur des sujets de fond et de société (Mangas, jeux vidéo et bien évidemment, documentaires sur les crashes d'avion).

À la plus pure de mes connaissances et accessoirement partenaire de crime, Maliza, aux meilleurs moments passés ensemble et aux futurs qui, si dieu le veut, s'ajouteront durant les années à venir. Ainsi qu'à son incroyable famille qui m'a accueillie les bras ouverts à maintes reprises.

À mes très chers amis de l'ENB dont l'acronyme représente bien plus qu'une tournure de phrase. C'est un état d'esprit, une philosophie de vie. Aux soirées à thèmes pittoresques, aux duels marxistes contre capitalistes, aux fêtes d'anniversaires surprises qui ne sont pas vraiment des surprises parce que l'intéressé est toujours au courant. Une dédicace spéciale au Comité de l'année 2021, parce que ce sont des amours, parce qu'ils le méritent, parce que si c'était à refaire sans eux avec un milliard en prime, je ne le referais pas.

À toutes mes amies du lycée Hassiba, au carrefour des chemins de la vie, déjà huit ans ensemble et pourquoi pas bientôt dix. Et à toutes les amitiés qui resteront à jamais dans mon cœur.

- Salma

Remerciements

En tout premier lieu, nos remerciements sont dirigés vers le bon dieu, tout-puissant, de nous avoir donné la volonté d'avancer et de se rapprocher de nos rêves malgré les difficultés, afin d'arriver au bout de notre parcours à l'École Nationale Polytechnique, au terme de cinq ans de dur labeur, nous permettant de vous présenter ce modeste travail, notre projet de fin d'étude.

Ce mémoire n'aurait pu aboutir sans la participation d'un grand nombre de personnes pour qui nous témoignons de notre grande gratitude.

Nous tenons donc à remercier infiniment notre encadrant au niveau du Centre de Recherche en Technologies des Semi-Conducteur (CRTSE), Mr.LABDELLI avec qui nous avons eu l'honneur de travailler, pour la confiance et l'accompagnement accordés tout au long de notre stage. Nous remercions aussi l'ensemble du personnel du CRTSE pour leur aide et le temps qu'ils nous ont consacré afin de mener à bien notre projet. Tout particulièrement Mr.DJEMA, Mr.MAOUDJ, Mr.MANSERI, et Mr.DERKAOUI. qui nous ont fourni toutes les informations et tout le matériel d'élaboration et de caractérisation nécessaires.

Notre sincère gratitude s'adresse tout naturellement à notre encadrant académique et chef de département, Mr.LARIBI, pour sa disponibilité, son suivi et tous les conseils qu'il nous a attribués pendant la période du projet de fin d'étude et au cours de ces trois dernières années. Sans oublier nos enseignants du département de métallurgie, pour qui nous seront éternellement reconnaissantes des efforts déployés tout au long de notre formation. Nous adressons une pensée émue et un hommage à notre professeur Mr.BOUABDALLAH, un homme au grand cœur, que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.

Nous exprimons aussi notre profonde reconnaissance pour les très estimés membres de notre jury, Mr.DAIMELLAH et Mme.MERMOUL pour avoir accepté de lire et d'examiner notre mémoire de fin d'étude.

Enfin, un grand merci à nos familles et à nos amis, qui nous ont toujours soutenues et épaulées pour la concrétisation de ce travail, et à toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des acronymes

Liste des symboles

Introduction Générale 15

I Etat de l'art 17

1 Le silicium pour les cellules photovoltaïques 19

1.1	Généralités sur les cellules solaires	19
1.1.1	Histoire du photovoltaïque	20
1.1.2	L'énergie solaire en Algérie	20
1.1.3	Schéma de principe d'une cellule solaire	20
1.1.4	Notions sur le Spectre Solaire	23
1.1.5	Coefficient d'absorption	24
1.1.6	Mécanismes de recombinaison	24
1.1.7	Durée de vie des porteurs minoritaires	25
1.1.8	Types de cellules photovoltaïques	26
1.2	Silicium cristallin dans la technologie solaire	28
1.2.1	Introduction aux propriétés du silicium	28
1.2.2	L'efficacité quantique externe	29
1.2.3	Intérêt du silicium type n	30
1.3	Phénomènes de passivation et de diffusion dans le silicium	32
1.3.1	Diffusion thermique dans les solutions solides	32
1.3.2	Passivation du silicium par une double couche SiO_2/SiN_x	32
1.4	Conclusion	36

2 Méthodes de caractérisation 38

2.1	Caractérisation de la double couche SiO_2/SiN_x	38
2.1.1	Spectrophotométrie	38
2.1.2	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	39
2.1.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	40
2.1.4	Profilomètre	41
2.1.5	Ellipsométrie spectroscopique	42
2.1.6	Microscopie électronique à Balayage	42
2.1.7	Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)	44
2.2	Caractérisation de la jonction nn+	45
2.2.1	Résistivimètre	45
2.2.2	Electrochemical C-V Profiler	46
2.2.3	Effet Hall	47
2.2.4	Quasi-Steady State Photoconductance (QSSPC)	49

2.3	Conclusion	49
II	Volet Pratique	50
3	Techniques expérimentales	52
3.1	Préparation des échantillons	53
3.1.1	Amincissement des plaquettes	53
3.1.2	Nettoyage des plaquettes	54
3.2	Diffusion thermique et création de l'émetteur	55
3.3	Oxydation thermique	55
3.4	Dépôt de la couche SiN_x par PECVD	57
3.5	Recuit Thermique Rapide (RTP)	58
3.6	Conclusion	59
4	Résultats et interprétations	61
4.1	Caractérisation de la double couche SiO_2/SiN_x	62
4.1.1	Réflectance	62
4.1.2	Profilométrie	64
4.1.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	65
4.1.4	Spectroscopie des ions secondaires (SIMS)	67
4.1.5	Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)	69
4.1.6	Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	73
4.2	Caractérisation de la jonction nn+	77
4.2.1	Résistance carrée	77
4.2.2	Electrochemical Capacitance-Voltage Profiler	79
4.2.3	Effet Hall	80
4.2.4	Quasi-Steady State Photoconductance (QSSPC)	81
4.3	Conclusion	85
	Conclusion Générale	87
	Bibliographie	88

Table des figures

1.1	Données historiques de 2013 à 2020 des parts du marché des technologies photovoltaïques selon PV Tech.	19
1.2	Potentiel solaire de l'Algérie comparé à d'autres pays.	20
1.3	(a) Schéma de principe de la conversion photoélectrique et (b) Représentation d'une cellule de silicium cristallin moderne.	21
1.4	Interaction lumière-semi-conducteur.	21
1.5	Formation d'une région de charge d'espace, lorsque des semi-conducteurs de type n et de type p sont réunis pour former une jonction. La partie colorée représente la région de charge d'espace.	22
1.6	Caractéristiques I-V d'une cellule solaire en silicium cristallin à l'obscurité et sous éclairage.	22
1.7	Différents spectres solaires : le spectre de corps noir d'un corps noir à 6000 K, le spectre AM0 extra-terrestre et le spectre AM1.5	23
1.8	Coefficients d'absorption de différents semi-conducteurs en fonction de la longueur d'ondes.	24
1.9	Processus de recombinaison dans les semi-conducteurs.	25
1.10	Types et rendement de cellules en silicium.	26
1.11	Représentation schématique du gap direct et du gap indirect.	28
1.12	Représentation de (a) une cellule unitaire du réseau diamant de <i>Si</i> monocristallin, (b) la structure de bande du silicium massif cristallin.	29
1.13	L'efficacité quantique externe d'une cellule solaire à base de silicium cristallin tracé par Pc1D.	29
1.14	Résultats de l'analyse de la perte d'énergie libre de la cellule PERC efficace à 26%.	30
1.15	Structure d'une cellule solaire de type n avec un émetteur en alliage d'aluminium en face arrière.	31
1.16	Cellule solaire bifaciale n-PERT.	31
1.17	Illustration de la structure d'une cellule solaire IBC	31
1.18	Diagramme de bandes du système <i>Si-SiO₂</i>	34
1.19	Représentation schématique du modèle de Deal et Grove	35
1.20	Structure de liaison idéalisée des interfaces entre le silicium et le nitrure de silicium	35
2.1	Spectrophotomètre Cary500 disponible au CRTSE.	39
2.2	Schéma du principe de fonctionnement du XPS (B. V. = bande de valence, B. C. = bande de conduction).	40
2.3	Représentation schématique de principe du FTIR.	41
2.4	Représentation d'un profilomètre	41
2.5	Analyse de la hauteur de marche et de l'épaisseur d'un profilomètre.	42
2.6	Représentation schématique de la réflexion d'une onde électromagnétique sur un échantillon (principe de l'ellipsométrie).	42

2.7	Composants et fonctionnement d'un Microscope électronique à Balayage.	43
2.8	Représentation schématique de la pulvérisation de la surface et des émissions secondaires résultantes d'un échantillon soumis à un bombardement d'ions primaires incidents.	44
2.9	Représentation schématique de la mesure quatre pointes (4PP).	45
2.10	Résistivité en fonction du dopage et du type de dopant.	46
2.11	Schéma explicatif des principaux composants utilisés pour la gravure électrochimique d'un échantillon quelconque.	47
2.12	Distribution des porteurs de charge pour deux cellules de type N et de type P dans une jonction semi-conducteur/électrolyte.	47
2.13	Schéma d'un matériau semi-conducteur soumis à un champ électrique longitudinal $e * E_x$ et à un champ magnétique transversal $B * e_z$. De ce système résulte la force de Lorentz $F * e_y$	48
3.1	Méthodologie de travail au cours du projet	53
3.2	Recette d'oxydation SiO_2 par four Tempress	56
3.3	Recette d'oxydation SiO_2 par four Semco	56
3.4	Réacteur SEMCO-Engineering utilisé pour le dépôt PECVD présent au CRTSE	57
3.5	Recette du recuit thermique rapide (RTP)	58
4.1	Réflectance en fonction de la longueur d'onde	62
4.2	Histogramme représentant les réflectances pondérées (en %) et épaisseurs $dSiN_x$ mutuelles (en nm)	63
4.3	Préparation des Échantillons N1 et N2 et marche obtenue pour mesure par profilométrie	64
4.4	Profilométrie de l'échantillon N1	65
4.5	Profilométrie de l'échantillon N2	65
4.6	Spectres FTIR de l'absorbance (%) en fonction du nombre d'ondes (cm^{-1})	66
4.7	Spectre FTIR de l'absorbance de l'échantillon N2 en fonction du nombre d'ondes	66
4.8	Spectre FTIR de l'absorbance de l'échantillon N3 en fonction du nombre d'ondes	67
4.9	Spectre FTIR de l'absorbance de l'échantillon N4 en fonction du nombre d'ondes	67
4.10	Profil SIMS des échantillons N2 et N4	68
4.11	Calcul de la profondeur de l'oxygène	69
4.12	Histogramme des concentrations atomiques (en %).	70
4.13	Spectre XPS de l'échantillon N0	71
4.14	Spectre XPS de l'échantillon N2	71
4.15	Spectre de silicium et d'oxygène relatifs aux échantillons N0 et N2	72
4.16	Niveau de coeur N1s pour l'échantillon N2	72
4.17	Cliché MEB de la morphologie de l'échantillon N3	74
4.18	Analyse EDS des échantillons N3 et N4 sous MEB	74

4.19	Présentation des pourcentages atomiques des éléments chimiques présents dans N3 et N4 d'après l'analyse EDS	75
4.20	Cliché par MEB de la surface des échantillons N3 et N4	75
4.21	Cliché transversal par MEB de l'échantillon N4	76
4.22	Cliché transversal par MEB de l'échantillon N3	77
4.23	Résistance carrée moyenne avant et après diffusion de l'émetteur nn+	78
4.24	Analyse ECV d'un échantillon de silicium de type n dopé au phosphore, d'une résistance moyenne de $13 \Omega/\square$ mesurée par la méthode de quatre points.	79
4.25	Échantillon de 1cm monté sur un porte-échantillon	81
4.26	Fenêtre principale de l'interface graphique du Profiler HL59WIN HALL	81
4.27	Comparaison des τ_{eff} après différentes élaborations	84
4.28	Courbes de la tension à circuit ouvert et de la densité de courant de saturation en fonction de la durée de vie des porteurs de charge	84
4.29	Inverse de la durée de vie des porteurs de charge (s) en fonction de leur densité apparente (cm^{-3}).	85

Liste des tableaux

1.1	Description des variables et des équations liées aux cellules photovoltaïques.	23
1.2	Récapitulatif des types de cellules solaires, de leurs avantages et inconvénients	27
1.3	Caractéristiques et performances des technologies cristallines	27
1.4	Propriétés du silicium	28
1.5	Couches de passivation, avantages, inconvénients et méthodes d'élaboration	33
3.1	Techniques expérimentales pour chaque échantillon	52
3.2	Paramètres fixes du PECVD pour le dépôt de SiN_x	58
4.1	Méthodes de caractérisation utilisées pour chaque échantillon	61
4.2	Données de réflectance par spectroscopie des différents échantillons	63
4.3	Caractéristiques des échantillons avec indices de réfraction et épaisseurs des couches SiN_x en nanomètre.	63
4.4	Type de liaison et nombres d'ondes (cm^{-1})	66
4.5	Comparaison des profondeurs pour R=5 et R=6,5	69
4.6	Analyse EDS des échantillons 3 et 4	75
4.7	Valeurs de la résistance carrée des échantillons avant diffusion	77
4.8	Mesures de résistance avant et après diffusion pour chaque échantillon	78
4.9	Calcul de l'uniformité du dopage nn+	79
4.10	Mesure par effet Hall de la mobilité, la concentration et du coefficient Hall de l'échantillon 2-17 comparé à un échantillon de silicium type n non dopé.	81
4.11	Mesures des durées de vie ainsi que des paramètres électriques des plaquettes.	83
4.12	Épaisseur de la double couche SiO_2/SiN_x (nm) obtenue par diverses caractérisations	86

Liste des acronymes

<i>ILD</i>	: Interlayer Dielectric.
<i>MIS</i>	: Métal - Isolant - Semi-conducteur.
<i>MNOS</i>	: Métal - Nitrure - Oxygène - Semi-conducteur.
<i>MEMS</i>	: Micro-Electromechanical Systems.
<i>MNOS</i>	: Métal - Nitrure - Oxygène - Semi-conducteur.
<i>PECVD</i>	: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.
<i>FSF</i>	: Front Surface Field.
<i>PERC</i>	: Cellules Passivated Emitter Rear Cells.
<i>PERT</i>	: Cellules Passivated Emitter Rear Totally-diffused.
<i>PSG</i>	: Phosphorus Silicate Glass.
<i>PV</i>	: Photovoltaïque.
<i>MENA</i>	: Moyen-Orient et Afrique du Nord.
<i>FF</i>	: Facteur de forme.
<i>AM</i>	: Air Mass.
<i>Recombinaison SRH</i>	: Recombinaison Shockley Read Hall.
<i>c-Si</i>	: Cristalin Silicium.
<i>Cz-Si</i>	: Monocrystalline Czochralski silicon.
<i>LID</i>	: Light-Induced Degradation.
<i>IBC</i>	: Interdigitated Back Contact.
<i>ALD</i>	: Atomic Layer Deposition.
<i>SRV</i>	: Surface Recombination Velocity.
<i>XPS</i>	: X-ray Photoelectron Spectroscopy.
<i>FTIR</i>	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy.
<i>4PP</i>	: Four Point Probe.
<i>ECV</i>	: Electrochemical Capacity-Voltage Profiler.
<i>QSSPC</i>	: Quasi-Steady State Photoconductance.
<i>EDI</i>	: Eau déionisée.
<i>MEB</i>	: Microscopie électronique à Balayage.
<i>EDS</i>	: Energy Dispersion Spectroscopy.
<i>RTP</i>	: Rapid Thermal Processing.
<i>RTO</i>	: Rapid Thermal Oxidation.

Liste des symboles

ΔV	: Chute de tension en V .
ΔE	: Énergie Absorbée en J .
h	: Constante de Planck estimée à $6,626 \times 10^{-34} J/s$.
ν	: Fréquence en s^{-1} .
E_g	: Énergie nécessaire pour franchir le gap en J .
J_{CC}	: Densité de courant de court-circuit en mA/cm^2 .
$J(V_a)$: Densité de courant total à un potentiel V_a en mA/cm^2 .
$J_{rec}(V_a)$: Densité de courant de recombinaison à un potentiel V_a en mA/cm^2 .
$J_{gen}(V_a)$: Densité de courant de génération à un potentiel V_a en mA/cm^2 .
J_{ph}	: Densité de courant de photons en mA/cm^2 .
J_0	: Densité de courant de saturation à tension nulle V_a en mA/cm^2 .
V_{OC}	: Tension de court-circuit en V .
k	: Constante de Boltzman estimée à $1,38 \times 10^{-23}$ en J/K .
T	: Température en $^{\circ}C$ ou en K .
e	: Charge élémentaire estimée à $1.6 \times 10^{-19} C$.
J_s	: Courant de saturation en mA/cm^2 .
P_{max}	: Puissance maximale en W égale à la multiplication de la tension et du courant maximaux.
η	: Rendement de conversion.
P_{in}	: Puissance d'entrée en W .
θ	: Angle que fait le soleil avec le zénith en $^{\circ}$.
I	: Intensité lumineuse.
I_0	: Intensité lumineuse en surface.
α	: Coefficient d'absorption en cm^{-1} .
L_d	: Longueur de diffusion des porteurs en cm .
$D_{n,p}$: Coefficient de diffusion des porteurs, électrons ou trous en $cm^2 s^{-1}$.
τ	: durée de vie des porteurs, électrons ou trous, dans le matériau en s .
μ_n, μ_p	: mobilité des porteurs, électrons ou trous en $cm^2 V^{-1} s^{-1}$.
τ_{eff}	: Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires μs .
τ_{surf}	: Durée de vie surfacique des porteurs de charge minoritaires μs .
τ_{bulk}	: Durée de vie en volume des porteurs de charge minoritaires μs .
W	: Épaisseur de la plaquette en mm .
S	: Surface d'une tranche de plaquette en cm .
D_{pmin}	: Coefficient de diffusion des porteurs de charge minoritaires en $cm^2 s^{-1}$.
N_D	: Concentration en dopants type donneur en Atomes/ m^3 .
Δp	: Excès de concentration en porteurs de charge minoritaires (les trous dans le type n) en Atomes/ m^3 .
n_i	: Concentration intrinsèque de porteurs de charge en Atomes/ m^3 .
ρ	: Masse volumique en g/cm^3 .
EQE	: Efficacité quantique externe en %.
I_{ph}	: Photocourant en mA .
λ_0	: Longueur d'onde cm .
ϕ_{ph}	: Flux de photons incident sur la cellule solaire en $Photons/s$.
T_f	: Température de fusion en $^{\circ}C$.

J	: Flux d'atomes traversant une surface en $Atomes/s.m^2$.
D	: Coefficient de diffusion en m^2/s .
t	: Temps en s .
$X_{Si/Ox}$: Fraction atomique du silicium ou de l'oxyde.
$N_{Si/Ox}$: Densité atomique du silicium ou de l'oxyde en $Atomes/m^3$.
A	: Absorbance en %.
T	: Transmittance en %.
R_P	: Réflectance pondérée en %.
R_{min}	: Réflectance minimale en %.
R_{\square}	: Résistance carrée en Ω/\square .
ϵ_0	: Permittivité du vide.
ϵ_r	: Permittivité relative du semi-conducteur.
ϕ	: Potentiel de contact ou potentiel intégré.
F_B	: Force de Lorentz.
B	: Champ magnétique d'induction.
E	: Champ électrique.
F_E	: Force de coulomb.
G_{net}	: Génération Nette.
R	: Rapport des débits de gaz précurseurs NH_3/SiH_4 .
d_{SiN_x}	: Épaisseur du SiN_x en nm.
n	: Indice de réfraction.
$Uni(\%)$: Uniformité d'une plaquette en %.

Introduction Générale

Le nitrure de silicium a été largement utilisé dans l'industrie microélectronique en raison de ses propriétés uniques. Il sert de revêtement antireflet et améliore transmission lumineuse, c'est la principale source d'hydrogène (H) pour la passivation chimique des plaquettes de silicium (Si), et passive physiquement la surface. Les dépôts de nitrure de silicium peuvent être utilisés comme films de passivation, masques de diffusion et les diélectriques inter-couches (ILD) pour les dispositifs métal-isolant-semi-conducteur (MIS) ou métal-nitrure-oxyde-semi-conducteur (MNOS) [1]. Ils peuvent également être appliqués pour les éléments structuraux en optique intégrée, la protection de surface des dispositifs et l'amélioration de la stabilité au rayonnement [2]. SiN_x est une couche de passivation très efficace [3, 4, 5] pour les surfaces de type n et p, ainsi que sur les émetteurs n+ [6]. Dans le domaine de la microélectronique, cette couche $SiN_x : H$ est utilisée comme [7, 8, 9] :

- Diélectrique : inter-couches conductrices, condensateur ;
- Passivation : imperméable à l'humidité ;
- Matériau barrière de diffusion : Na+, K+, Ga ;
- Couche protectrice contre l'oxydation ;
- Membrane (MEMS) ;
- Etch Stop (NaOH et KOH).

Parmi les diélectriques utilisés pour la passivation de la surface du silicium, le dioxyde de silicium (SiO_2) est le plus connu depuis le développement des transistors MOSFET. La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique avec des arrangements atomiques différents) [10] :

- cristalline (ordre cristallographique à longue distance) ;
- vitreuse (ordre à courte distance) ;
- amorphe (absence d'ordre).

L'application d'une couche de SiO_2 entre l'émetteur n+ et la couche antireflet empêche la migration des électrons vers le cadrage d'aluminium, ce qui crée une chute de tension ΔV dans les modules. La production de SiO_2 par PECVD présente la plus faible densité d'états d'interface sur des wafers de silicium. Le PECVD est l'une des techniques qui permet le dépôt de revêtements barrières de haute qualité avec une bonne uniformité et une bonne adhérence au support à l'échelle industrielle. Une autre procédure d'oxydation par voie chimique effectuée à basse température donne lieu à une densité d'états d'interface élevée (de l'ordre de $10^{12} eV^{-1} cm^{-2}$) [11].

La passivation de surface à basse température présente un enjeu crucial pour le traitement des cellules solaires. Dans cette étude, nous donnons d'abord un aperçu général

de l'état de l'art dans ce domaine. Les cellules solaires au silicium à haut rendement contiennent des faibles vitesses de recombinaison de surface grâce à leur bonne passivation de surface. Premièrement, nous allons former une FSF (Front Surface Field) dans les cellules n-PERT (sur des plaquettes de silicium de type n) par la diffusion de phosphore à partir d'une source liquide $POCl_3$ dans un four LYDOP, après la formation de la jonction nn+. Le verre de silicate de phosphore (PSG) que le processus aura engendré est ensuite éliminé par une gravure chimique humide dans la HF (5 - 10%). Dans la deuxième étape, on dépose un diélectrique, le plus connu et utilisé pour la passivation de la surface du silicium étant le dioxyde de silicium (SiO_2). Par la suite, les résultats d'une série d'expériences seront prélevés sur la surface d'oxyde de silicium sur laquelle on aura déposé du nitrure de silicium (SiN_x) via dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Le premier chapitre introduit les cellules solaires photovoltaïques et l'utilisation du silicium cristallin de type n. Il explore également les phénomènes de passivation et de diffusion dans le silicium, en mettant en avant la passivation par une double couche SiO_2/SiN_x . Le second chapitre s'attarde sur les méthodes de caractérisation de la double couche SiO_2/SiN_x et de la jonction nn+ qui seront ultérieurement utilisées dans la partie pratique. Dans le troisième chapitre, la méthodologie ainsi que les expériences et les appareils utilisés seront expliqués pour faire l'élaboration de nos plaquettes. Le dernier chapitre abordera les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisation. Enfin, nous achèverons notre travail par une conclusion et des perspectives.

Première partie

Etat de l'art

Chapitre 1

Le silicium pour les cellules photovoltaïques

Chapitre 1

Le silicium pour les cellules photovoltaïques

1.1 Généralités sur les cellules solaires

Les vecteurs d'énergie renouvelable sont des vecteurs d'énergie qui se reconstituent par des processus naturels à un rythme comparable ou plus rapide que son rythme de consommation par l'homme. Par conséquent, l'énergie hydraulique, éolienne et solaire sont des sources d'énergie renouvelables. L'énergie contenue dans la lumière du soleil, appelée énergie solaire, peut également être convertie en électricité. Si cette dernière est directement convertie à l'aide de dispositifs à base de matériaux semi-conducteurs, on parle alors de photovoltaïque (PV). Le terme photovoltaïque se compose du mot grec (phos), qui signifie lumière, et -volt, qui fait référence à l'électricité, référence directe au physicien italien Alessandro Volta (1745-1827) qui a inventé la batterie. La lumière solaire peut également être convertie en chaleur. Cette application s'appelle l'énergie solaire thermique. L'énergie solaire est une source d'énergie renouvelable qui a une puissance moyenne de $1000 \text{ Watt}/\text{m}^2$ [12]. La figure 1.1 [13] illustre les divers types de cellules photovoltaïques et leurs parts sur le marché.

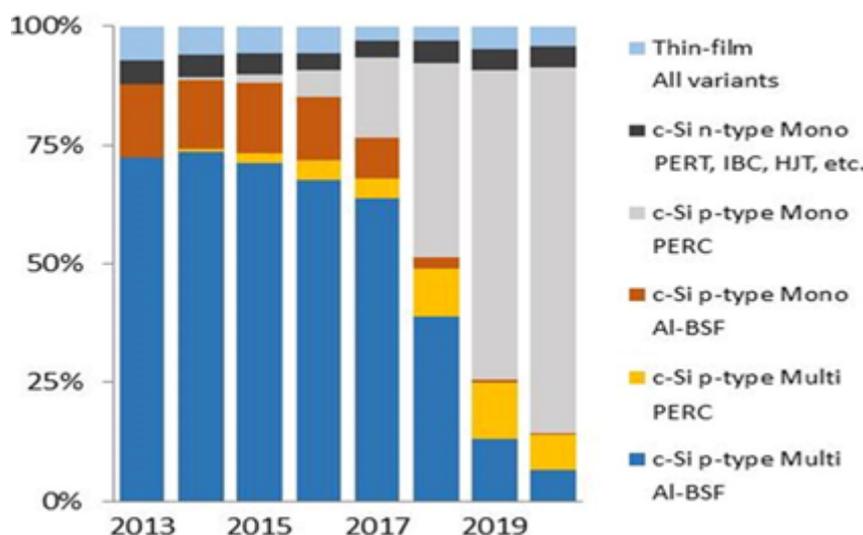


FIGURE 1.1 – Données historiques de 2013 à 2020 des parts du marché des technologies photovoltaïques selon PV Tech.

Le développement de l'énergie solaire photovoltaïque connaît une croissance exponentielle à l'échelle mondiale depuis plus de vingt ans. La filière dominante repose sur les

dispositifs en silicium, ce dernier représentant le deuxième élément le plus abondant sur terre, présent dans la croûte terrestre à une concentration d'environ 28% en poids, principalement sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2), également connu sous le nom de silice, qui est un composant majeur des roches, des minéraux et des sables.

1.1.1 Histoire du photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence par Antoine Becquerel en 1839 mais c'est seulement à partir de la deuxième moitié du 20ème siècle que l'on a réellement commencé à développer cette découverte [14].

- En 1954, les laboratoires Bell présentent la première cellule photovoltaïque qui alimente des appareils électriques domestiques.
- Dès 1958, Vanguard I est le premier satellite alimenté en énergie par des panneaux photovoltaïques.
- En 1960, l'usage du photovoltaïque pour les satellites se généralise.
- En 1970, les panneaux photovoltaïques se développent sur des applications terrestres et maritimes.
- Le premier bâtiment alimenté uniquement par l'énergie solaire voit le jour à Albuquerque au Nouveau-Mexique en 1974.
- En 1983, la première voiture alimentée par de l'énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie.

1.1.2 L'énergie solaire en Algérie

L'Algérie joue un rôle dans la transition énergétique en Afrique, notamment grâce à son potentiel photovoltaïque. Cette dernière dispose du potentiel solaire le plus élevé de la région du MENA « Moyen-Orient et Afrique du Nord » et l'un des plus importants au Monde, la figure 1.2 [15] l'illustrant.

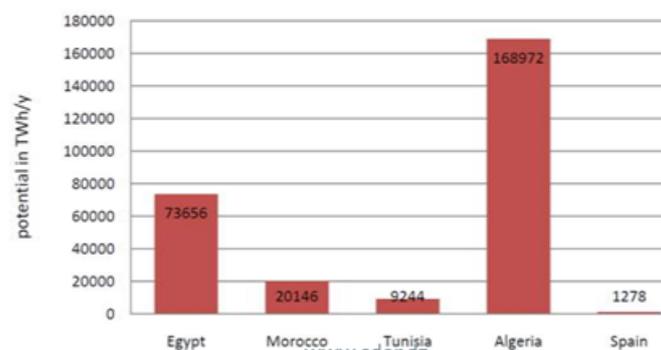


FIGURE 1.2 – Potentiel solaire de l'Algérie comparé à d'autres pays.

1.1.3 Schéma de principe d'une cellule solaire

Explication du phénomène photovoltaïque

La cellule photovoltaïque contient des charges électriques du fait du dopage : négatives dans le type n (excès d'électrons), positives dans le type p (déficit d'électrons appelé

trous). Ces charges créent un champ électrique au niveau de la jonction. L'effet photovoltaïque étant représenté sur la figure 1.3 [16].

- Les photons de la lumière solaire arrachent des électrons aux atomes de silicium et créent des charges positives et négatives.
- Les charges sont mises en mouvement par le champ électrique créé par la jonction, ce qui produit un courant électrique.

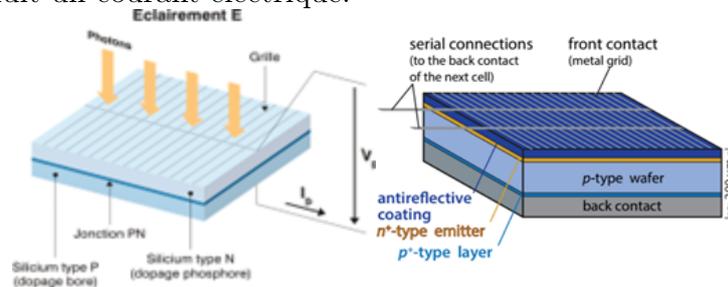


FIGURE 1.3 – (a) Schéma de principe de la conversion photoélectrique et (b) Représentation d'une cellule de silicium cristallin moderne.

Jonctions pn

Les matériaux semi-conducteurs appartiennent à différents groupes du tableau périodique, mais partagent certaines similitudes. Les propriétés du matériau semi-conducteur sont liées à leurs caractéristiques atomiques et changent d'un groupe à l'autre. Les chercheurs peuvent ainsi tirer avantage de ces différences pour améliorer la conception et choisir le matériau optimal pour une application PV.

Se basant sur le principe d'effet photovoltaïque, le semi-conducteur absorbe l'énergie d'un photon $h\nu$, permettant d'exciter un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui le fait participer à la conduction d'électricité (comme illustré dans la figure 1.4). L'énergie nécessaire pour que ce phénomène se produise s'appelle le gap, noté E_g , et ce gap est spécifique à chaque matériau.

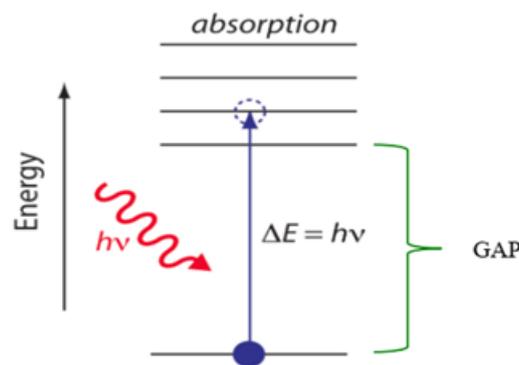


FIGURE 1.4 – Interaction lumière-semi-conducteur.

Les semi-conducteurs contiennent deux zones : la zone n, riche en électrons, et la zone p, riche en trous. La cellule est donc une photodiode ou « jonction pn ».

Dans le semi-conducteur de type n, la grande concentration d'électrons libres chargés négativement est compensée par des atomes donneurs ionisés chargés positivement. Dans le semi-conducteur de type p, les trous sont les porteurs majoritaires et la charge positive des trous est compensée par des atomes accepteurs ionisés chargés négativement. Lorsqu'un semi-conducteur de type p et un semi-conducteur de type n sont réunis, une très

grande différence de concentration d'électrons entre les régions de type n et p provoque un courant de diffusion d'électrons du matériau de type n à travers la jonction dans le type p de matériau. La différence de concentration des trous provoque un courant de diffusion de trous du matériau de type p au type n. En raison de ce processus de diffusion, la région proche de la jonction devient presque complètement dépourvue de porteurs de charge mobiles, cette dernière est appelée zone de déplétion (ou région de charge d'espace).

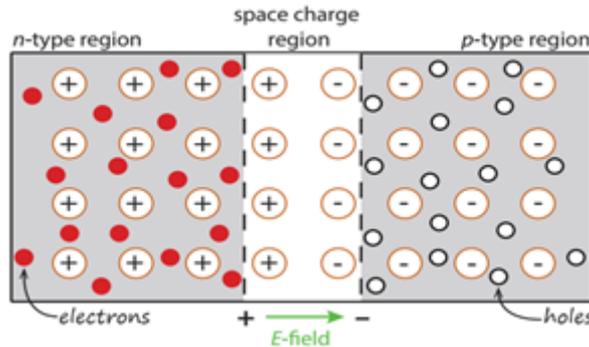


FIGURE 1.5 – Formation d'une région de charge d'espace, lorsque des semi-conducteurs de type n et de type p sont réunis pour former une jonction. La partie colorée représente la région de charge d'espace.

La zone de déplétion autour de la jonction entraîne la formation d'un champ électrique interne qui oblige les porteurs de charge à se déplacer dans le sens opposé au gradient de concentration. Les courants de diffusion continuent à circuler jusqu'à ce que les forces agissant sur les porteurs de charge, à savoir le gradient de concentration et le champ électrique interne, se compensent. Sous éclairage de cette jonction pn, des paires électrons/trous seront créées et ensuite séparées par un champ électrique interne.

Propriétés caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

Le schéma suivant 1.6 représente les caractéristiques I-V d'une cellule solaire en silicium cristallin à l'obscurité et sous éclairage, la puissance générée par cette dernière augmentant au fur et à mesure de son éclairage.

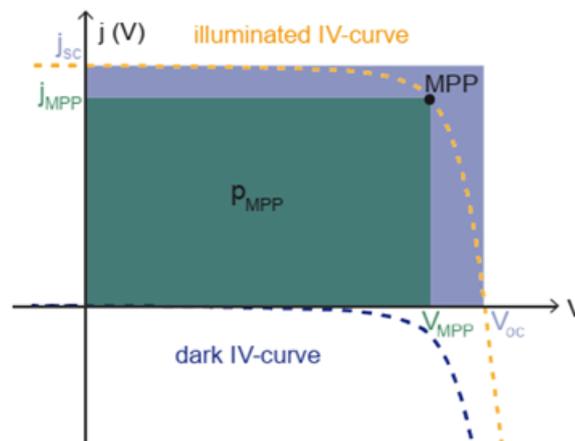


FIGURE 1.6 – Caractéristiques I-V d'une cellule solaire en silicium cristallin à l'obscurité et sous éclairage.

Une vraie cellule solaire montre un comportement non idéal de la jonction pn et

souffre en outre de pertes de puissance induites par la résistance. Le tableau 1.1 résume les propriétés caractéristiques d'une cellule solaire.

TABLE 1.1 – Description des variables et des équations liées aux cellules photovoltaïques.

Variable	Description	Équation
Densité de courant de court-circuit (J_{CC})	Dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement et de la température.	$J(V_a) = J_{rec}(V_a) - J_{gen}(V_a) - J_{ph} = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] - J_{ph}$
Tension de circuit ouvert (V_{OC})	Tension maximale aux bornes d'une cellule.	$V_{OC} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{J_{CC}}{J_s} + 1\right)$
Facteur de forme (FF)	Indique la qualité d'une cellule.	$FF = \frac{P_{max}}{I_{CC} \times V_{OC}}$
Rendement de conversion (η)	Mesure la conversion en puissance.	$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{OC} \times I_{CC}}{P_{in}}$

1.1.4 Notions sur le Spectre Solaire

La lumière est caractérisée par différentes longueurs d'onde. En 1924, Louis de Broglie a confirmé la nature à la fois corpusculaire et ondulatoire de la lumière : présence de corpuscules (photons) et propagation d'ondes avec une fréquence de vibration et une longueur d'onde [17].

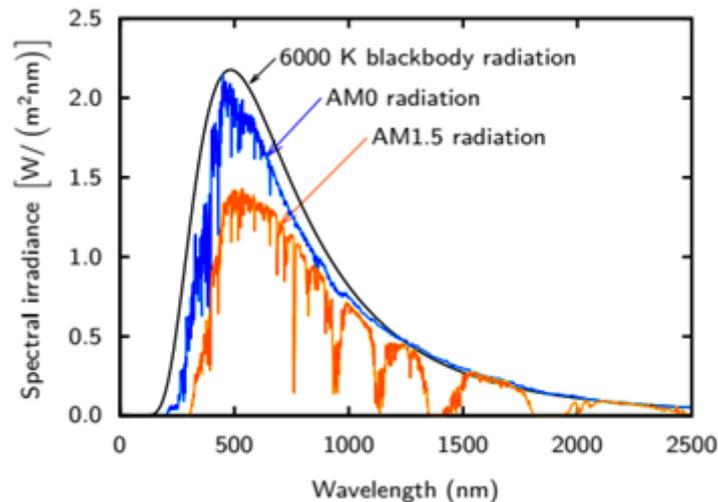


FIGURE 1.7 – Différents spectres solaires : le spectre de corps noir d'un corps noir à 6000 K, le spectre AM0 extra-terrestre et le spectre AM1.5

Lorsque le soleil est à son zénith, la masse d'air optique est égale à l'unité et le spectre est appelé spectre de masse d'air 1 (AM1). Lorsque le soleil fait un angle θ avec le zénith, la masse d'air est donnée par :

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1.1)$$

Il est donc primordial de définir un spectre solaire de référence qui permet une comparaison de toutes les différentes cellules solaires et modules PV. L'industriel standard est le spectre AM1.5, qui correspond à un angle de 48,2 degrés. Alors que le spectre AM1.5 "réel" correspond à une irradiance totale de 827 W.m^{-2} , Le spectre AM1.5 Global est conçu pour les modules plats et possède une puissance intégrée de 1000 W.m^{-2} (100 mW.cm^{-2}).

La puissance générée par un module PV sous cette condition est donc exprimée dans l'unité Watt crête, les cellules solaires au silicium sous un spectre AM1.5 ont un courant maximal possible de 46 mA.cm^{-2} . La quantité de lumière absorbée par un matériau dépend du coefficient d'absorption (α en cm^{-1}) et de l'épaisseur du matériau absorbant suivant l'équation :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.2)$$

Où x est l'épaisseur du matériau à laquelle l'intensité lumineuse est calculée et I_0 est l'intensité lumineuse à la surface.

1.1.5 Coefficient d'absorption

Connaître les coefficients d'absorption des matériaux aide à déterminer quel matériau utiliser dans la conception de cellules solaires. Chaque matériau a son propre coefficient d'absorption, la valeur de la tension de sortie de la photopile est directement proportionnelle au "gap" du matériau.

$$V_{OC} = E_g/e \quad (1.3)$$

Les matériaux avec des coefficients d'absorption plus élevés absorbent plus facilement les photons qui excitent les électrons dans la bande de conduction (figure 1.8).

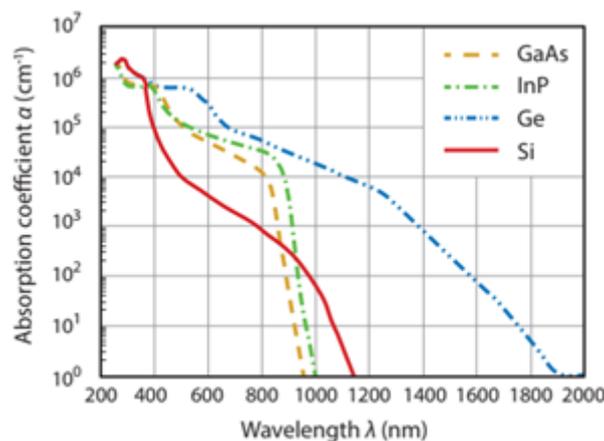


FIGURE 1.8 – Coefficients d'absorption de différents semi-conducteurs en fonction de la longueur d'ondes.

1.1.6 Mécanismes de recombinaison

Dans la jonction pn, on utilise la longueur de diffusion des porteurs de charge (L_d), qui dépend de la qualité du matériau. Elle représente la distance moyenne que les porteurs peuvent parcourir avant de se recombiner, elle dépend aussi de la mobilité (μ) du porteur concerné :

$$L_d = \sqrt{D_{p,n} \times \tau} = \sqrt{\frac{kT \mu_{n,p}}{e} \times \tau} \quad (1.4)$$

Tout électron qui existe dans la bande de conduction est dans un état métastable et finira par se stabiliser à une position d'énergie inférieure dans la bande de valence. Lorsque cela se produit, il doit passer dans un état de bande de valence vide. Par conséquent, lorsque l'électron se stabilise dans la bande de valence, il supprime également efficacement un trou. Ce processus est appelé recombinaison. Il existe trois types de recombinaison de base dans la masse d'un semi-conducteur monocristallin illustrés par la figure 1.9 [18].

Les recombinaisons en volume

Recombinaisons Radiative : L'énergie de cette recombinaison est libérée sous forme de photon. Ce mécanisme de recombinaison est celui qui domine dans les semi-conducteurs à bande interdite directe. La plupart des cellules solaires terrestres sont fabriquées à partir de silicium, qui est un semi-conducteur à bande interdite indirecte, et la recombinaison radiative est extrêmement faible et généralement négligée.

Recombinaison en volume de type Auger : L'énergie excédentaire transférée à une troisième particule (située dans la bande de conduction ou dans la bande de valence) notamment dans le cas d'un dopage élevé[17].

Recombinaison Shokley Read Hall (SRH) : Les niveaux d'énergies discrets dans la bande interdite présentent des sites de forte recombinaison, aussi appelés centres de piégeage [19].

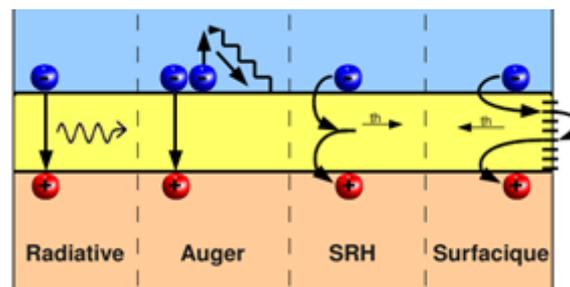


FIGURE 1.9 – Processus de recombinaison dans les semi-conducteurs.

Les recombinaisons surfaciques

Aussi de type SRH, elles sont dues aux liaisons pendantes. Elles dépendent de la qualité du procédé de fabrication, du nettoyage de la pièce et des espèces chimiques présentes, elles peuvent donc être évitées ou minimisées.

1.1.7 Durée de vie des porteurs minoritaires

La durée de vie du porteur minoritaire d'un semi-conducteur dépend du taux de recombinaison (La recombinaison peut être décrite comme le processus inverse de la génération de paires électron-trou), qui dépend de la concentration de porteurs minoritaires, elle tient compte des différents types de recombinaison, c'est un indicateur de l'efficacité d'une cellule solaire, et est donc une considération clé dans le choix des matériaux pour les cellules solaires.

La durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires τ_{eff} est déterminée par

la recombinaison dans la masse et à la surface de la tranche :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{surf}} \quad (1.5)$$

Pour les tranches symétriques avec les mêmes vitesses de recombinaison de surface :

$$\tau_{surf} = \frac{W}{2S} + \frac{1}{D_{pmin}} \left(\frac{W}{\pi} \right)^2 \quad (1.6)$$

Le second terme peut être négligé pour une faible recombinaison de surface conduisant à :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S}{W} \quad (1.7)$$

Le premier terme peut être négligé pour des valeurs S très élevées, où τ_{surf} est limité par la diffusion de porteurs de charge vers les surfaces de la plaquette dans ce cas :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2J_{0e}(N_D + \Delta p)}{e \times W \times n_i^2} \quad (1.8)$$

1.1.8 Types de cellules photovoltaïques

Les différents types de cellules photovoltaïques sont présentés dans le tableau 1.2.

La figure 1.10 représente les différents types de plaquettes en silicium utilisées en photovoltaïque.

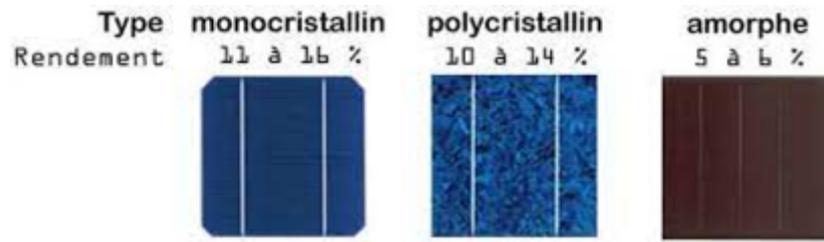


FIGURE 1.10 – Types et rendement de cellules en silicium.

Le tableau 1.3 [20] liste les caractéristiques et performances de diverses cellules solaires.

TABLE 1.2 – Récapitulatif des types de cellules solaires, de leurs avantages et inconvénients

Types de Cellules	Avantages	Inconvénients
Cellule en silicium polycristallin	<ul style="list-style-type: none"> • Bon rendement (environ 100 Wc/m²) • Durée de vie importante (+/- 30 ans) • Moins chères que le monocristallin 	Rendement faible sous un faible éclairement
Cellule en silicium monocristallin	<ul style="list-style-type: none"> • Meilleur rendement que le polycristallin (environ 150 Wc/m²) • Durée de vie importante (+/- 30 ans) 	Plus cher que le polycristallin, rendement faible sous un faible éclairement
Cellule en silicium amorphe	<ul style="list-style-type: none"> • Fonctionnent avec un éclairement faible • Bon marché par rapport aux autres types de cellules • Moins sensibles aux températures élevées 	Rendement faible en plein soleil (environ 60 Wc/m ²), durée de vie courte (+/- 10 ans), performances qui diminuent sensiblement avec le temps

TABLE 1.3 – Caractéristiques et performances des technologies cristallines

Type de cellule	Silicium mono-cristallin (c-Si)	Silicium Multi-Cristallin (c-Si)	Ruban de silicium	Hétérojonctions intrinsèques à couche mince
Plage de rendement module (%)	15-21	13-17	11-15	16,5 - 20
Puissance spécifique moyenne par unité de puissance (kg/Wc)	166	142	133	153
Masse spécifique moyenne par unité de puissance (kg/Wc)	0,08	0,085	-	0,08
Garantie par rendement supérieur à 80 % (années)	25	25	25	-
Garantie du rendement supérieur à 90 % (années)	10	10	-	-
Maturité de la technologie	commercial	commercial	commercial	commercial

1.2 Silicium cristallin dans la technologie solaire

1.2.1 Introduction aux propriétés du silicium

Le silicium est un semi-conducteur avec une bande interdite E_g de 1,12 eV à 25 °C. À la pression atmosphérique, le silicium cristallise dans une structure cubique diamant. La déposition de vapeur en dessous de 500°C aboutit à du silicium amorphe. Si le matériau est réchauffé au-dessus de cette température, la cristallisation se produira. Contrairement à la plupart des composés et des éléments, le silicium se contracte lorsqu'il fond et s'étend quand il se solidifie.

À titre d'illustration, la puissance spécifique de modules monocristallins à haut rendements dépasse les 200 Wc/m^2 . Le gap énergétique est une caractéristique très importante, il présente l'écart entre le maximum de la bande de valence (VB) et le minimum de la bande de conduction (BC) figure 1.11. La bande de valence est occupée par des électrons et la bande de conduction entièrement vide [20].

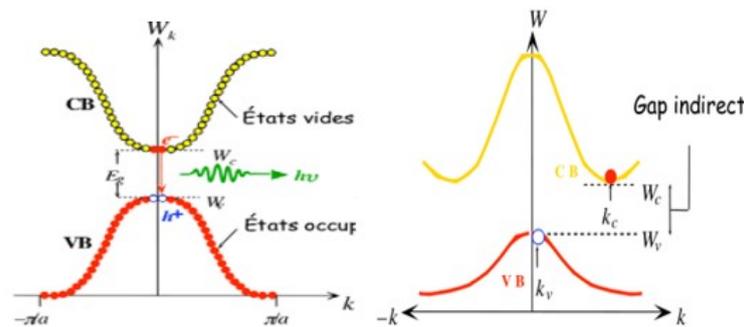


FIGURE 1.11 – Représentation schématique du gap direct et du gap indirect.

La structure du silicium est purement covalente, le numéro atomique du silicium est 14. Dans la configuration de l'état fondamental, deux électrons se trouvent dans la première couche dans l'orbitale 1s. De plus, huit électrons se trouvent dans la deuxième couche, deux dans les orbitales 2s et six dans les 2p. Par conséquent, quatre électrons occupent la troisième couche, qui est la couche externe de l'atome de Si. Seuls ces quatre électrons interagissent avec d'autres atomes, par exemple via la formation de liaisons chimiques (figure 1.12 [13]). On les appelle les électrons de valence. Dans la forme cristalline, chaque atome de *Si* est lié de manière covalente à quatre *Si* voisins atomes. Quelques autres propriétés du silicium sont recensées dans le tableau 1.4.

Le silicium a un indice de réfraction élevé, ce qui entraîne une réflexion importante en surface. Ceci peut être amélioré par la couche antireflet, dont une réflectance de 10% environs.

TABLE 1.4 – Propriétés du silicium

Propriété	Valeur
Masse volumique ρ (à 300K) (g/cm^3)	22.239
E_g (gap) (300K)	1.126
Gain en densité transition liquide, solide (%)	9.1
Conductivité thermique (300K) ($cm^{-1} K^{-1}$)	1.5
Densité (g/cm^3 à 25° C)	2.329
Température de fusion T_f (K)	1687

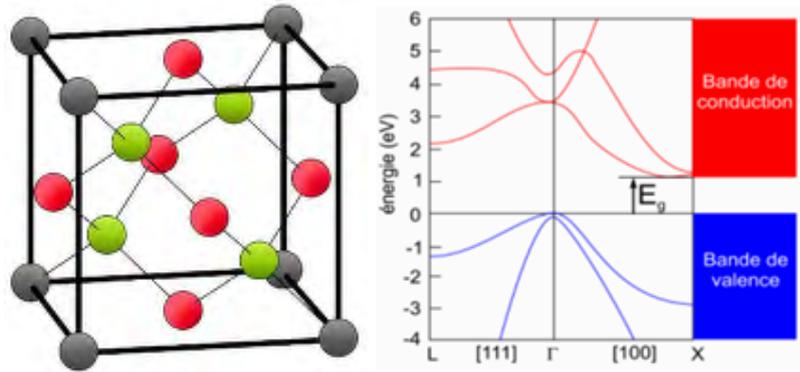


FIGURE 1.12 – Représentation de (a) une cellule unitaire du réseau diamant de *Si* monocristallin, (b) la structure de bande du silicium massif cristallin.

1.2.2 L'efficacité quantique externe

Une technique fondamentale de caractérisation est la réponse spectrale. Elle permet d'apporter des informations sur la capacité de la cellule à produire un photo-courant en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. Il dépend de la longueur d'onde et est généralement mesuré en éclairant la cellule solaire avec une lumière monochromatique de longueur d'onde λ_0 et en mesurant le photocourant I_{Ph} à travers la cellule solaire figure 1.13.

L'efficacité quantique externe est alors déterminée par :

$$EQE(\lambda_0) = \frac{I_{ph}(\lambda_0)}{e\phi_{ph}(\lambda_0)} \quad (1.9)$$

Où e est la charge élémentaire et ϕ_{Ph} est le flux de photons incident sur la cellule solaire. Comme I_{Ph} dépend de la tension de polarisation, la tension de polarisation doit être fixe. Le flux de photons est généralement déterminé en mesurant l' EQE d'une photodiode calibrée sous la même source lumineuse.

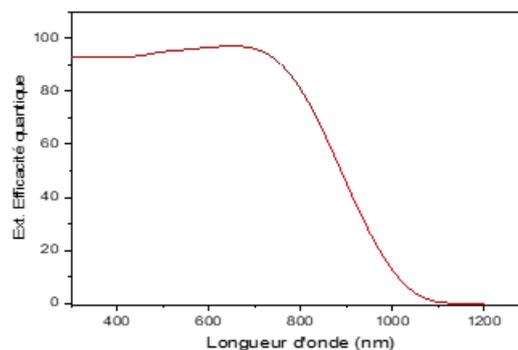


FIGURE 1.13 – L'efficacité quantique externe d'une cellule solaire à base de silicium cristallin tracé par Pc1D.

Une étude de 2013 par Richter et Al [21] décrit une limite d'efficacité de 29,43 % pour les cellules solaires au silicium. On peut résumer les pertes dans les cellules solaires par différentes causes :

1. la non-absorption des grandes longueurs d'onde,
2. la thermalisation de l'excès d'énergie des photons,

3. la réflexion totale,
4. l'absorption incomplète due aux fines épaisseurs,
5. la recombinaison,
6. l'ombrage par couverture d'électrode métallique,
7. facteur de tension ou au facteur de remplissage.

D'après Johannes et Al [22] (figure 1.14), le bilan de puissance et l'analyse de la perte d'énergie libre, sont réalisées à titre d'exemple pour une cellule solaire monocristalline en silicium métallique de type p avec émetteur et arrière passivés (MWT-PERC) sur la base de mesures optiques et électriques et d'une modélisation numérique. La recombinaison des porteurs de charge dans le volume du cristal de silicium et au niveau des surfaces autres que les contacts effectifs est négligeable. Les principaux mécanismes de perte en termes de flux d'énergie libre perdue sont le transport des électrons, la réflexion de la lumière au niveau de la cellule active, la recombinaison aux contacts effectifs de type p et n, le transport des trous, et la réflexion et l'absorption à la métallisation frontale. Étant donné que les pertes sont plutôt également réparties, de nombreux aspects de la cellule doivent être améliorés afin d'optimiser l'efficacité de conversion d'énergie de la cellule.

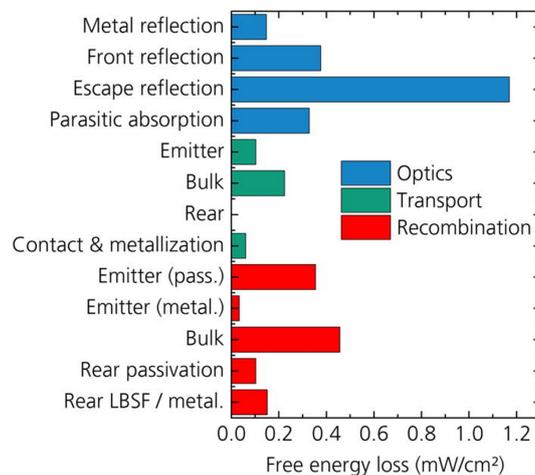


FIGURE 1.14 – Résultats de l'analyse de la perte d'énergie libre de la cellule PERC efficace à 26%.

1.2.3 Intérêt du silicium type n

Le silicium de type n présente plusieurs avantages par rapport au silicium de type p. Premièrement, il a une résistance relativement plus élevée aux impuretés métalliques les plus courantes, par exemple les impuretés de fer. En conséquence, moins d'efforts doivent être faits pour fabriquer un type n de haute qualité. Le silicium de type n de haute qualité peut être traité moins cher que le silicium de type p. Cela permet des longueurs de diffusion de porteurs minoritaires plus élevées pour des plaquettes de *Si* avec des niveaux d'impuretés similaires. Deuxièmement, la dégradation induite par la lumière (LID) n'est pas présente dans les plaquettes de silicium de type n. Cette LID est le résultat de la formation de complexes bore-oxygène et est observée pour les plaquettes de *Si* de type p [23]. Cette dégradation induite par la lumière entraîne une réduction de la puissance de sortie avec 2-3% après les premières semaines d'installation. Aucun effet de ce type n'est présent dans les tranches de type n. Plusieurs concepts de cellules solaires ont été réalisés sur le silicium de type n, notamment, la structure PERT comme l'illustre la figure 1.15.

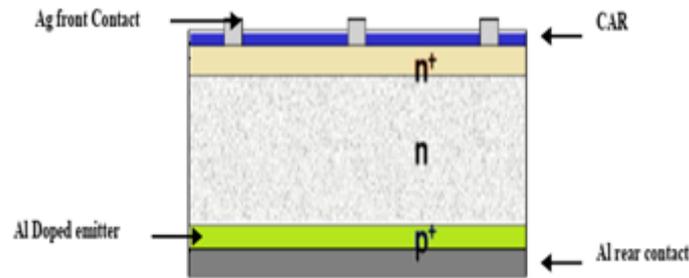


FIGURE 1.15 – Structure d'une cellule solaire de type n avec un émetteur en alliage d'aluminium en face arrière.

La coupe transversale schématique d'une cellule solaire bifaciale n-PERT, figure 1.16 [24], avec émetteur de bore co-diffusé et FSF au phosphore. La formation de contact est réalisée par sérigraphie d'une pâte d'Ag sur la FSF et une pâte Ag/Al sur l'émetteur de bore. L'émetteur est passivé par un empilement de couches $Al_2O_3/SiN_x : H$ tandis que la FSF est passivée par un empilement de couches $SiO_2/SiN_x : H$.

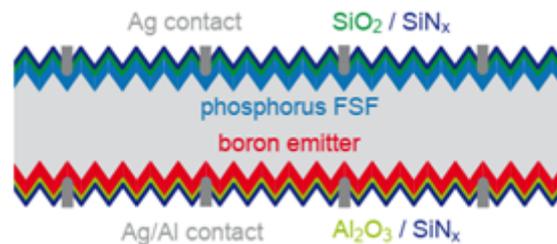


FIGURE 1.16 – Cellule solaire bifaciale n-PERT.

Ici, la couche de SiO_2 a une épaisseur d'environ 7 nm et une couche de $SiN_x : H$ d'une épaisseur de 87 nm est déposée sur la face avant par PECVD. Une cellule solaire avec un champ de surface avant (FSF) phosphoreux et un émetteur arrière allié en Al sérigraphie émerge Figure 1.16 [25, 26]. Un deuxième concept de cellule réussi est la cellule solaire à contact arrière interdigité (IBC). L'idée principale est de n'avoir aucune perte d'ombrage au niveau de la grille de contact métallique avant. Tous les contacts responsables de la collecte des porteurs de charge sur les côtés n et p sont positionnés à l'arrière de la cellule solaire à plaquette cristalline. Un croquis d'une telle cellule solaire est illustré à la figure 1.17. Cela confirme le potentiel élevé des substrats en Si cristallin de type n. Cependant, ces concepts avancés de cellules solaires nécessitent des séquences de processus complexes.

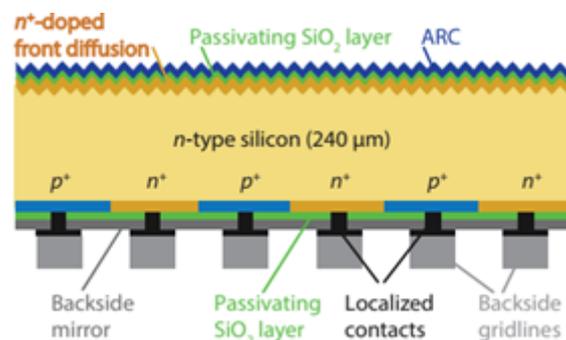


FIGURE 1.17 – Illustration de la structure d'une cellule solaire IBC

1.3 Phénomènes de passivation et de diffusion dans le silicium

Nous allons nous intéresser, en premier lieu, à la physique de la diffusion thermique, compte tenu du phosphore diffusant à l'intérieur de nos plaquettes de silicium de type n afin de former une FSF (Front Surface Field) dans les cellules n-PERT.

Nous allons ensuite nous intéresser à la passivation du silicium via l'oxydation thermique pour former la couche d'oxyde SiO_2 et dépôt PECVD dans l'optique de créer une couche de passivation SiN_x . La double couche SiO_2/SiN_x est plus stable thermiquement que les couches SiN_x , et ce, à cause d'une dégradation de la qualité de la seconde couche après recuit thermique[27].

1.3.1 Diffusion thermique dans les solutions solides

La diffusion est un mécanisme thermiquement activé consistant au déplacement d'atomes par gradient de concentration d'une zone riche en dopant vers une zone pauvre. La diffusion apparaît à l'échelle macroscopique dans les liquides et les gaz. Pour obtenir un transport à longue distance dans les solides, il est nécessaire de viser des températures relativement élevées ($T_f/2$ jusqu'à T_f). Dans le silicium, ces dernières peuvent varier entre 900 et 1300°C. La diffusion est la méthode la plus répandue pour former une jonction [28].

La première loi de Fick permet ainsi de déterminer, en régime permanent, le flux d'atomes J traversant une surface unitaire perpendiculaire au déplacement des atomes X . En admettant que dC/dX représente la variation du nombre d'atomes (ou de la concentration) correspondant à ce flux par unité de temps, à travers la surface considérée, l'on obtient l'équation :

$$J = -D \frac{dC}{dX} \quad (1.10)$$

Tel que D est le coefficient de diffusion dépendant de plusieurs paramètres dont la température, de la taille du dopant et de la viscosité du matériau à doper.

La deuxième loi de Fick, quant à elle, décrit le mouvement des atomes en régime transitoire. L'équation s'écrit ainsi :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dJ}{dX} = -\frac{d(-D \frac{dC}{dX})}{dX} = D \frac{d^2C}{dX^2} \quad (1.11)$$

En considérant les simplifications du milieu isotrope, applicable aux métaux possédant un réseau cristallin cubique, et de la diffusion unidirectionnelle. Il est mathématiquement possible de résoudre ce type d'équations différentielles via la méthode des différences finies en fixant des conditions initiales et des conditions aux limites adéquates.

1.3.2 Passivation du silicium par une double couche SiO_2/SiN_x

En raison de la grande densité de défauts et impuretés présentes sur la surface de semi-conducteurs entraînant des pertes considérables liées à la recombinaison en surface, on fait appel à l'opération de passivation, ou la décontamination. Les pièges d'interface réduisent sensiblement la collection du courant photo-généré et le rendement de la conversion de la cellule solaire. Les couches passivées servent à améliorer les qualités électroniques

de la surface du matériau en neutralisant les effets des défauts électriquement actifs, et augmenter la durée de vie effective. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque, mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO_2), permettant de réduire les liaisons pendantes (résultats d'une rupture de la périodicité du réseau entraînant la formation de défauts [6]), et le nitrure de silicium hydrogéné ($SiN_x:H$). Les différentes couches de passivation sont recensées dans le tableau 1.5.

TABLE 1.5 – Couches de passivation, avantages, inconvénients et méthodes d'élaboration

Couches de passivation	Avantages	Inconvénients	Méthodes d'élaboration
Oxyde de silicium (SiO_2)	Excellente barrière contre l'humidité et les contaminants	Faible résistance mécanique, sensibilité à certains produits chimiques	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD), oxydation thermique
Nitrure de silicium (SiN_x)	Haute résistance mécanique, protection contre la corrosion	Faible isolation électrique, limite de température d'utilisation	CVD, PECVD, pulvérisation cathodique, implantation ionique
Couche de nitrure de silicium hydrogéné ($SiN_x:H$)	Bonne isolation électrique, large bande interdite	Faible résistance mécanique, sensibilité à l'humidité	CVD, PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma)
Couches d'aluminium (Al_2O_3)	Haute résistance chimique, protection contre l'oxydation	Épaisseur limitée, difficulté de dépôt homogène	ALD (dépôt atomic layer), pulvérisation cathodique

Le dioxyde de silice est un composé chimique incolore de formule SiO_2 qui est largement présent dans le milieu naturel. Celui-ci fait partie des principaux constituants du manteau terrestre, peut représenter jusqu'à 60% de la croûte continentale. En outre, il est énormément utilisé comme couche de passivation pour les composés électroniques. Ce dernier peut être formé par une oxydation thermique.

L'oxydation thermique est un processus utilisé dans la passivation des cellules solaires pour former une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) sur la surface du silicium. Il existe deux principales méthodes d'oxydation thermique : l'oxydation thermique humide et l'oxydation thermique sèche.

L'oxydation thermique humide implique l'exposition du silicium par la vapeur d'eau (H_2O) à des températures élevées. L'eau se dissocie en oxygène (O_2) et en hydrogène (H_2) sur la surface du silicium. L'oxygène réagit ensuite avec le silicium pour former une couche d'oxyde de silicium[29].



L'oxydation thermique sèche, quant à elle, se fait en exposant le silicium à de l'oxygène pur (O_2) ou à un gaz contenant de l'oxygène, tel que le dioxyde de carbone (CO_2). L'oxydation thermique sèche peut être réalisée dans une plage de températures plus large, allant généralement de 800° C à 1200° C. L'oxydation thermique sèche produit une couche d'oxyde de silicium plus dense et une interface avec moins de charges électriques que l'oxydation thermique humide. Cela conduit à une meilleure passivation de la surface du

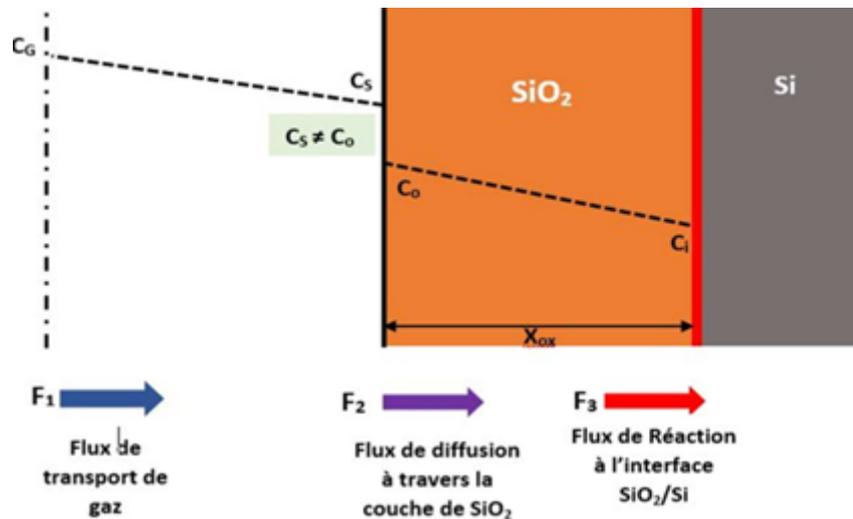


FIGURE 1.19 – Représentation schématique du modèle de Deal et Grove

passivation par SiN_x a été effectuée pour une température de 380°C pour un temps de dépôt PECVD de 2 min sur les deux faces, gardant les mêmes paramètres à part le rapport des gaz précurseurs ($R = \text{NH}_3/\text{SiN}_4$) que l'on a choisi de faire varier pour en examiner l'effet.

L'illustration 1.20 [33] représente le schéma de bandes idéal en prenant en compte les interfaces silicium et nitrure de silicium où l'on suppose que les interfaces ne sont pas chargées. Les différences d'énergie sont indiquées en eV.

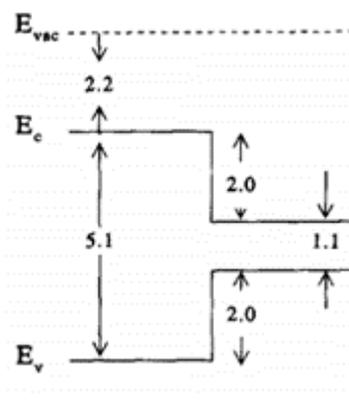


FIGURE 1.20 – Structure de liaison idéalisée des interfaces entre le silicium et le nitrure de silicium

D'autres types de passivation de surface extrêmement efficaces peuvent être cités, notamment par des couches d' Al_2O_3 via la technique de dépôt des couches atomiques ALD (Atomique Layer Deposition). Ces dernières ont révélé des vitesses de recombinaison de surface (SRV) inférieures à 10 cm/s sur des substrats de silicium dopé p. Cela peut s'expliquer par une forte densité de charges négatives fixes et une faible densité de défauts à l'interface $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Par la technique ALD, la SRV varie entre $0,26$ et $0,95 \text{ cm/s}$, sur des substrats de type n et p respectivement de résistivité égale à $1 \Omega\text{cm}$ [21]. Cependant, la couche déposée ne contient pas d'hydrogène pour passiver le volume des substrats de silicium.

1.4 Conclusion

Les enjeux de notre travail ont été explicités dans l'état de l'art. Nous nous sommes intéressées aux jonctions pn et au phénomène de l'effet photovoltaïque pour convertir l'énergie photonique en énergie électrique. Nous avons aussi discuté des avantages du silicium de type n en comparaison avec le type p. Après cela, les divers paramètres électriques (comme le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert) et optiques (tels que l'absorbance variant avec spectre solaire) caractérisant la cellule photovoltaïque et permettant d'améliorer le rendement de conversion ont été avancés en plus des mécanismes de recombinaison des porteurs de charge qui jouent un rôle déterminant dans l'augmentation de la durée de vie effective. Les propriétés du silicium ont été explorées ainsi que les lois qui régissent la physique de la diffusion et de la passivation. Et ce, dans l'optique de faire une diffusion du phosphore pour la formation de champ de surface avant (FSF) sur les plaquettes de type n dans le silicium ; et une passivation par double couche SiO_2/SiN_x . La recherche bibliographique sur les méthodes de dopage et de passivation ayant été abordées, nous pouvons par la suite parcourir les techniques de caractérisations à utiliser dans le second chapitre.

Chapitre 2

Méthodes de caractérisation

Chapitre 2

Méthodes de caractérisation

Pour mieux exploiter les propriétés optiques et électriques de notre plaquette en silicium monocristallin, il est impératif de connaître ses caractéristiques structurales et chimiques. Dans cette partie, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ces travaux afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de la double couche SiO_2/SiN_x élaborée ainsi que celle de l'émetteur nn+, tout en faisant varier le rapport des gaz précurseurs [34].

Les couches de dépôt seront étudiées chimiquement par spectroscopie photoélectrique X, la détermination des teneurs atomiques des différents constituants par la spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires et les liaisons chimiques présentes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. En outre, nous allons assurer l'étude de surface et de structure par microscopie électronique à balayage ainsi que l'épaisseur de la double couche par profilométrie et ellipsométrie. La réflectance sera étudiée par spectrophotométrie et les propriétés électroniques seront établies par diverses méthodes (résistance carrée par méthode des quatre pointes, les concentrations des porteurs de charge par Electrochemical C-V Profiler, les paramètres de Hall et la mobilité par effet Hall et la durée de vie des porteurs de charge par QSSPC).

2.1 Caractérisation de la double couche SiO_2/SiN_x

2.1.1 Spectrophotométrie

Un spectrophotomètre est utilisé pour mesurer l'absorption, la transmission ou la réflexion de la lumière par un échantillon. Il permet d'analyser les propriétés optiques d'un matériau, telles que la couleur, l'opacité, la transmittance et la réflectance. En mesurant la quantité de lumière absorbée ou transmise à différentes longueurs d'onde, un spectrophotomètre fournit des informations précieuses sur la composition chimique, la concentration de substances et d'autres caractéristiques de l'échantillon étudié.

À l'aide d'un spectrophotomètre Cary500 (figure 2.1), nous avons effectué sur nos différents échantillons une mesure de la réflectance en fonction de la longueur d'onde émise.

Le principe de la spectrophotométrie est simple, il suffit que l'appareil réalise une mesure de l'intensité de la lumière qu'il reçoit. En utilisant l'intensité de la lumière émise (notée I_0), et d'après la mesure de l'intensité de lumière transmise (I), cet appareil calcule



FIGURE 2.1 – Spectrophotomètre Cary500 disponible au CRTSE.

l'absorbance notée (A), dont la formule algébrique vaut :

$$A = \log(I_0/I) \quad (2.1)$$

2.1.2 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Cette méthode, également connue sous le nom de spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA), est conçue pour déterminer la composition atomique, quantitative et la chimie des matériaux. Le principe consiste à analyser en énergie cinétique les électrons issus de l'ionisation des éléments d'un solide irradié par un faisceau monochromatique de rayons X, afin d'accéder à la structure électronique des différents éléments constitutifs du matériau. Il s'agit de l'analyse chimique élémentaire de la surface, en se basant sur un échantillon volumique avec une étendue de 5 à 10 nanomètres. Cette manipulation est par ailleurs utilisée pour le profilage de profondeur de pulvérisation, pour la caractérisation des couches minces en fonction de la profondeur. Elle fournit également des informations sur l'état chimique des éléments détectés [35].

Le processus de fonctionnement consiste à irradier un échantillon avec des rayons X monochromatiques. En résultat, on observe l'émission photoélectrique avec des énergies caractéristiques aux éléments à l'intérieur de l'échantillon, qui est de plusieurs microns de profondeur. Ces rayons X pénétrants réussissent à expulser des électrons des 10 premiers nanomètres de notre couche mince, qui ont suffisamment d'énergie pour atteindre le détecteur XPS [36].

La spectroscopie XPS commence en général par examiner l'ensemble de la plage d'énergie et par conséquent identifier les éléments en surface. En second lieu, cette analyse sert aussi à déterminer l'état de liaison pour des résolutions d'énergie plus élevées. À partir de la forme du pic, il est possible de trouver l'état de surface. La recherche de la composition des films minces, se fait finalement grâce à l'analyse du profil de profondeur en ayant une vue détaillée de la composition chimique. En effet, grâce à l'énergie cinétique de l'électron éjecté, on trouve l'énergie de liaison qui est caractéristique de l'élément avec un spectre unique, et des pics correspondent aux énergies de liaison. L'émission de photoélectrons suite à l'interaction rayonnement-matière (Figure 2.2) est le principe sur lequel repose l'analyse par XPS [37] :

Tous les éléments peuvent être détectés, hormis l'hydrogène et l'hélium, mais ses résultats peuvent être complétés par une analyse FTIR. Ces propriétés montrent que le XPS est une technique particulièrement adaptée à l'étude des couches passivation SiO_2/SiN_x .

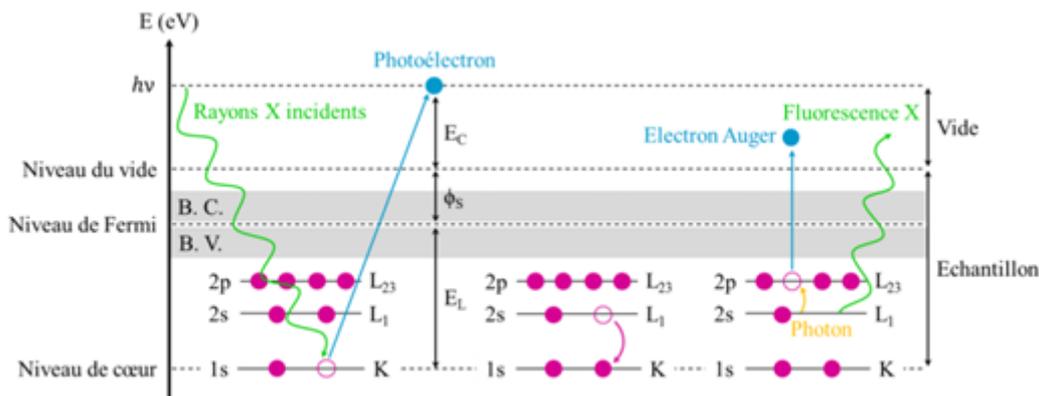


FIGURE 2.2 – Schéma du principe de fonctionnement du XPS (B. V. = bande de valence, B. C. = bande de conduction).

2.1.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette méthode est la plus utilisée quand il s'agit de caractériser des liaisons moléculaires, déterminer des groupements fonctionnels dans un matériau solide ou dans des solutions. Elle permet également d'avoir une large gamme d'informations sur la structure du matériau lui-même. Elle est largement utilisée dans les laboratoires de recherches, et en industrie pour comprendre les structures moléculaires individuelles ou composition de mélange de molécules. Le CRTSE est muni de l'appareil Thermo-Nicolet-Nexus pour l'étude du FTIR, avec résolution de 4cm. Avec de faibles énergies, on arrive à exciter les différents modes de vibration des liaisons qui constituent le matériau. Des bandes d'absorption sont créées à partir de la fréquence de résonance des liaisons qui se déforment sous effet de rayonnement.

Basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge du matériau analysé, elle permet d'effectuer une analyse des fonctions chimiques constituant le matériau grâce aux vibrations caractéristiques. Les atomes qui se trouvent aux deux extrémités d'une liaison vibrent l'un par rapport à l'autre, sous une fréquence d'oscillation. Un interféromètre de Michelson est placé entre la source et l'échantillon, ce qui correspond au montage simple faisceau. Lorsque le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice, une partie d'entre elle se retrouve dirigée vers un miroir fixe, et l'autre partie sur un miroir mobile. Quand il y a recombinaison des faisceaux, il y a apparition d'interférences constructives et destructives qui dépendent de la position du miroir mobile. Après que le faisceau modulé est réfléchi vers un échantillon, il est détourné vers le détecteur pour finalement se transformer en un signal électrique [38]. La position, correspondant à la fréquence et l'intensité de ces bandes d'absorption individuelles, contribue à un spectre global, en créant une empreinte caractéristique de la molécule. La prise en charge de certains mécanismes, et les informations délivrées par cette méthode, permettent de déduire les vitesses de la réaction, et plusieurs autres paramètres cinétiques intéressants.

Cet instrument, dont le schéma de principe est représenté dans la figure 2.3 [39], permet de réaliser une mesure spectrométrique, en effectuant une mesure de l'absorbance de manière instantanée d'un matériau à une longueur d'onde précise, sur une région du spectre. Dans notre cas, cet outil détermine la concentration d'une espèce chimique dans un échantillon, grâce à la mesure de l'intensité de la lumière qui peut passer à travers. Il se compose essentiellement de trois parties importantes : La zone d'excitation, la zone échantillon et la zone de détection.

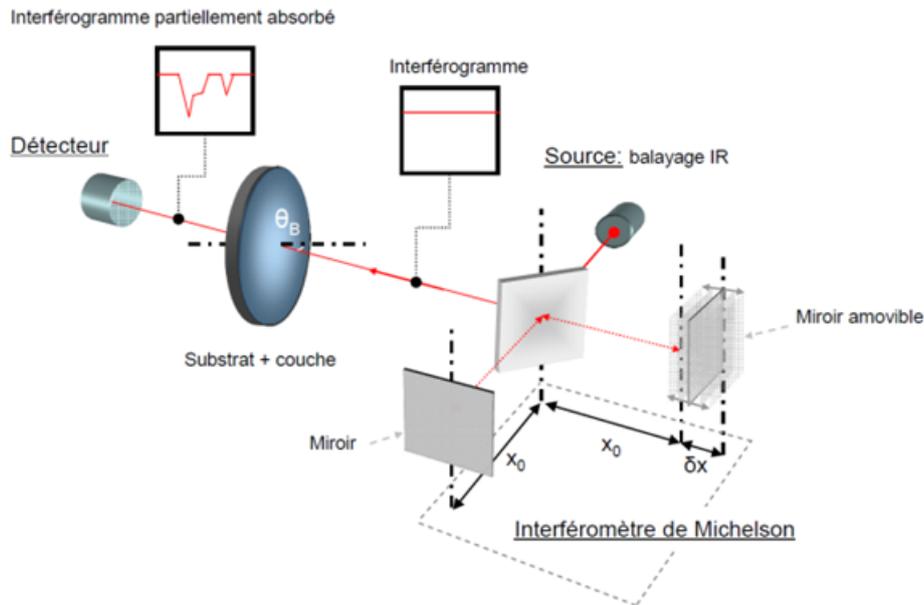


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de principe du FTIR.

2.1.4 Profilomètre

Le profilomètre à stylet Alpha-Step D-600 prend en charge les mesures 2D et 3D des hauteurs de marches et de la rugosité, ainsi que l'arc et les contraintes 2D. Effectivement, cet appareil de mesure sans contact, est utilisé principalement pour analyser, avec une grande précision, l'état de surface, son profilage, sa rugosité, et son contour, quelles que soient sa forme et sa texture. La plupart des profilomètres permettent une mesure de tous les angles grâce à un contrôleur intégré. [40]

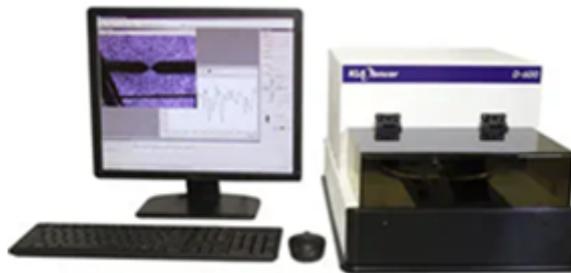


FIGURE 2.4 – Représentation d'un profilomètre

Il est principalement utilisé pour la mesure du relief d'une surface et sa micro-géométrie. Ils sont munis d'une fine pointe en diamant qui lit l'altitude tout en se dépassant sur la surface, récemment complétés par des dispositifs optiques.

La flexibilité et la maniabilité de cet outil ont fait de lui un appareil de mesure par excellence auprès des secteurs de précision :

- Obtention de la courbe de distribution de l'épaisseur.
- Hauteur maximale, minimales et moyennes des marches atomiques.
- Corrélation entre les mesures de rugosité ainsi que les propriétés intrinsèques du matériau.
- Travail sur l'évaluation des wafers couverts de revêtements traités.

- Quantification de l'épaisseur des couches antireflets déposée.

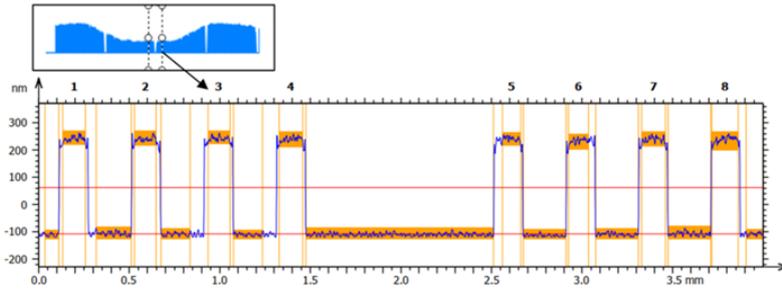


FIGURE 2.5 – Analyse de la hauteur de marche et de l'épaisseur d'un profilomètre.

2.1.5 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie des couches minces représente la mesure du rapport des réflectances complexes d'un échantillon. Le plan d'incidence est défini par la direction de la lumière incidente et la normale à la surface. Les directions parallèles (notée P) et perpendiculaire (notée s) au plan d'incidence orthogonalement à la direction de la propagation de la lumière donnent le repère ellipsométrique par réflexion comme l'illustre la figure ci-dessous.

Les mesures d'ellipsométrie sont des mesures optiques basées sur le changement d'état de polarisation d'une lumière après réflexion sur la surface du matériau (Figure 2.6). [41]

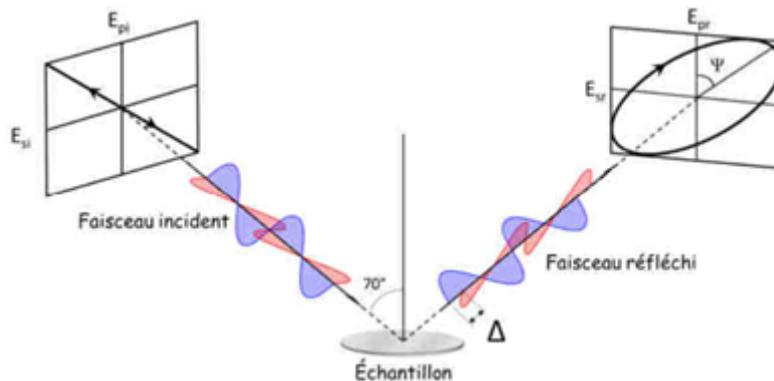


FIGURE 2.6 – Représentation schématique de la réflexion d'une onde électromagnétique sur un échantillon (principe de l'ellipsométrie).

Physiquement, lorsqu'un faisceau lumineux est réfléchi à la surface d'un échantillon, ce dernier conserve sa linéarité tout en subissant une atténuation et un déphasage. L'ellipsomètre utilise un polariseur d'entrée (polariseur) et un polariseur de sortie (analyseur). Les ellipsomètres à modulateurs se servent des harmoniques du signal photométrique afin de quantifier les paramètres ellipsométriques. Parmi les techniques, il y a :

- Polariseur ou analyseur tournant avec lame quart d'onde amovible.
- Modulateur photoélastique.
- Biréfringent tournant.

2.1.6 Microscopie électronique à Balayage

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) est un instrument de laboratoire utilisé pour observer la surface d'un échantillon à une échelle microscopique. Il fonctionne

en envoyant un faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon, ce qui provoque l'émission d'autres électrons à partir de la surface de l'échantillon. Ces électrons sont ensuite détectés et utilisés pour créer une image de bonne résolution de la surface de l'échantillon. Le MEB permet d'obtenir des images détaillées des surfaces des matériaux, y compris des informations sur leur topographie, leur structure cristalline, leur composition chimique et leurs propriétés physiques.

Les principales émissions électroniques résultant d'un rayon d'électrons incident sont :

- **Les électrons rétrodiffusés** : des électrons réfléchis en arrière par l'échantillon et qui sont détectés par un détecteur spécifique appelé détecteur de rétrodiffusion électronique. Ces électrons sont utiles pour l'analyse de la topographie de surface de l'échantillon.
- **Les électrons secondaires** : des électrons éjectés de l'échantillon par le rayon d'électrons incident. Ces électrons ont une énergie cinétique plus faible que les électrons rétrodiffusés et sont donc plus sensibles aux propriétés chimiques de l'échantillon. Les électrons secondaires sont utilisés pour l'imagerie de la surface et l'analyse de la composition chimique.
- **Les électrons Auger** : des électrons émis lorsque des atomes de l'échantillon sont ionisés par le rayon d'électrons incident et que les électrons de niveau supérieur de ces atomes se dés excitent en émettant un électron Auger. Ces électrons sont utilisés pour l'analyse de la composition chimique de l'échantillon.
- **Les rayons X caractéristiques** : ce sont des rayons X émis lorsque des atomes de l'échantillon sont ionisés par le rayon d'électrons incident et que les électrons de niveau inférieur de ces atomes se dés excitent en émettant un rayon X caractéristique.

La figure 2.7 [42] montre le fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

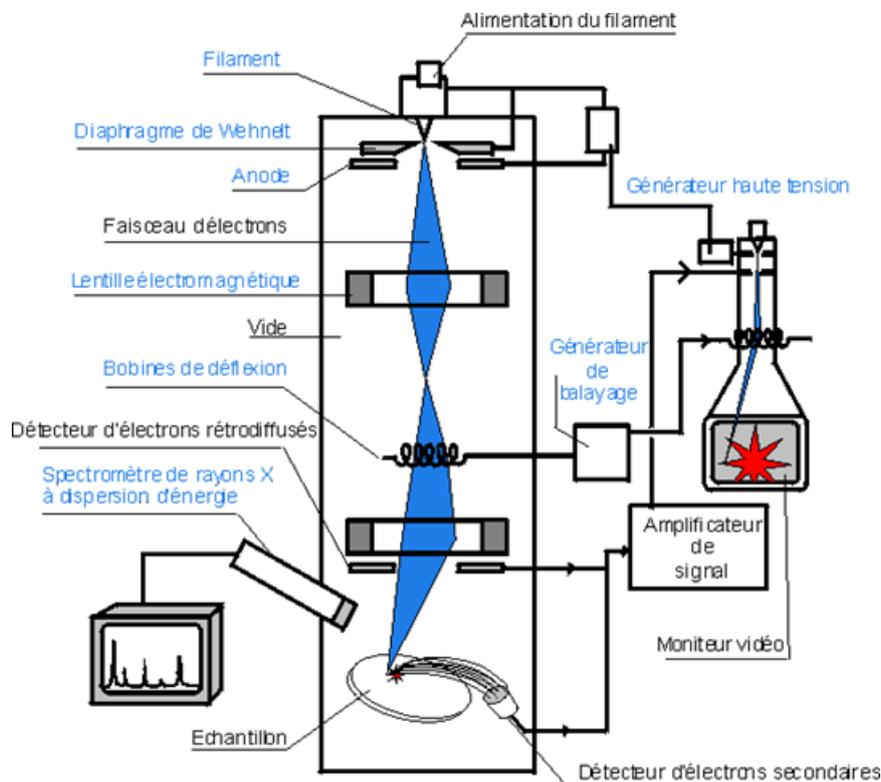


FIGURE 2.7 – Composants et fonctionnement d'un Microscope électronique à Balayage.

Un microscope électronique à balayage est constitué principalement par :

- une colonne maintenue sous un vide secondaire ;
- une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons ;
- un ensemble de lentilles électromagnétiques appelées condenseurs destinées à former un pinceau fin et intense et une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner ;
- un diaphragme objectif ;
- un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage ;
- une platine porte-objet mobile ;
- des détecteurs et un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

2.1.7 Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

Le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique d'analyse de surface qui permet de mesurer la composition isotopique et moléculaire d'un échantillon. En mesurant les masses des ions secondaires éjectés par un échantillon sous bombardement ionique, le SIMS peut déterminer la composition élémentaire de l'échantillon ainsi que la distribution spatiale des différents éléments. Le SIMS peut également être utilisé pour mesurer la concentration de traceurs isotopiques.

Le dispositif de la méthode SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) comprend plusieurs éléments. Tout d'abord, une source ionique génère les ions primaires qui seront accélérés vers la surface de l'échantillon à analyser. Le faisceau d'ions primaires est ensuite dirigé vers l'échantillon par un système de lentilles ioniques. Lorsque les ions primaires interagissent avec la surface de l'échantillon, des ions secondaires sont éjectés. Les ions secondaires sont extraits de l'échantillon par un système d'extraction d'ions et sont ensuite accélérés vers un spectromètre de masse à temps de vol ou à quadropôle, qui sépare les ions en fonction de leur masse. Finalement, les ions sont détectés par un détecteur à ions multicanaux et l'intensité des ions secondaires est enregistrée en fonction de leur masse pour obtenir le spectre de masse de l'échantillon via un spectromètre de masse. Le dispositif de la méthode SIMS peut également être équipé de dispositifs de préparation d'échantillons tels que la pulvérisation d'argon pour enlever la couche superficielle de l'échantillon et améliorer la résolution de l'image ou l'implantation d'ions pour créer des zones d'analyse spécifiques.

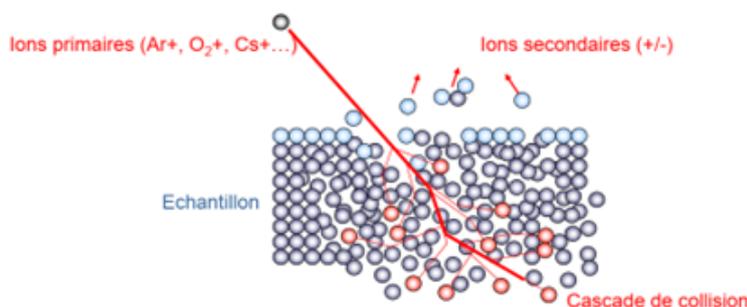


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de la pulvérisation de la surface et des émissions secondaires résultantes d'un échantillon soumis à un bombardement d'ions primaires incidents.

La technique SIMS est subdivisée en SIMS statique et en SIMS dynamique : La SIMS statique est utilisée pour analyser uniquement la première monocouche, avec une densité

d'irradiation faible permettant de préserver l'information moléculaire. En revanche, la SIMS dynamique utilise des densités d'irradiation plus élevées et permet de suivre la composition de la cible jusqu'à une profondeur de quelques micromètres, mais détruit l'information moléculaire [43].

2.2 Caractérisation de la jonction $nn+$

2.2.1 Résistivimètre

La méthode la plus utilisée pour mesurer la résistance par carré R_{\square} est la mesure quatre points (ou 4PP pour « Four point probe »). Cette technique utilise quatre pointes alignées et écartées de la même distance L les unes des autres : les deux pointes extérieures pour injecter le courant et les deux pointes intérieures pour mesurer la tension Figure 2.9. Afin de mesurer la résistivité des plaquettes en silicium, des contacts métalliques doivent

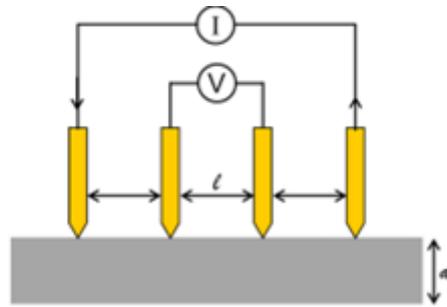


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de la mesure quatre points (4PP).

être ou en carré (méthode des quatre points) sur la surface de notre échantillon [40]. La loi de résistivité est donnée par l'équation :

$$\rho = R_{\square} \times W = R_{\square} \times \frac{S}{L} \quad (2.2)$$

Tel que :

- R_{\square} : Résistance par carré.
- W : épaisseur de la couche.
- S : Surface de l'échantillon.
- L : Longueur de l'échantillon.

Détermination de la résistivité demande donc la connaissance du courant et de la tension, mais également de l'épaisseur de l'échantillon (Dopage est réparti sur tout l'échantillon), selon l'équation suivante [44] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} e = 4.523 \frac{V}{I} e \quad (2.3)$$

En bénéficiant de la mesure de la résistance carrée (Technique de Kelvin), on peut avoir une estimation de la valeur moyenne de la résistivité. La technique des quatre points détient des avantages importants :

- Mise en œuvre rapide et facile.
- Utilise des appareils électriques de base (un voltmètre, une source de courant et un ampèremètre).

- Possibilité de cartographie d'une tranche (grâce à un appareil pour le mapping).

La figure 2.10 [44] démontre que le type de dopant influe sur la résistivité.

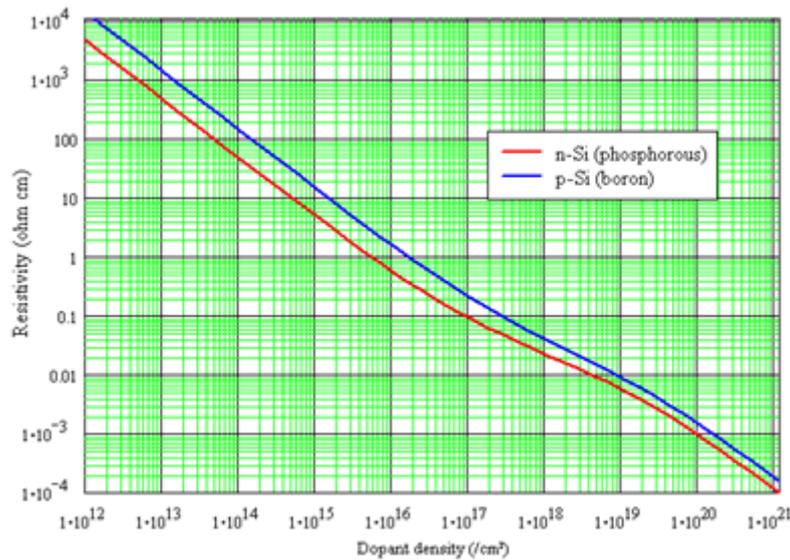


FIGURE 2.10 – Résistivité en fonction du dopage et du type de dopant.

2.2.2 Electrochemical C-V Profiler

L'ECV est une technique qui mesure la concentration de porteurs de charge dans les couches semi-conductrices. Elle utilise un contact Schottky électrolyte-semi-conducteur pour créer une région de déplétion, qui est vidée d'électrons et de trous conducteurs, mais contient des donneurs ionisés et des défauts ou pièges électriquement actifs. La mesure de la capacité fournit des informations sur le dopage et la densité des défauts électriquement actifs. La profilométrie en profondeur est obtenue en gravant électrolytiquement le semi-conducteur.

La cellule électrochimique est représentée schématiquement sur la figure suivante. L'échantillon est pressé contre un joint d'étanchéité dans la cellule électrochimique contenant un électrolyte, dont l'ouverture de l'anneau définit la zone de contact. La région de déplétion est créée en appliquant un potentiel entre le semi-conducteur et l'électrode en platine mesurée par rapport à l'électrode de calomel saturé de référence. Les conditions de gravure sont contrôlées par le circuit de courant entre le semi-conducteur et l'électrode de contre-électrode.[45]

Les ions en solution peuvent attirer ou repousser les porteurs de charge dans la région affectée par le champ électrique en fonction de leur charge. Pour mesurer la concentration de porteurs de charge par des méthodes C-V, il faut créer une région déplétée de porteurs. Pour un semi-conducteur de type p, des ions positifs en solution sont utilisés. Pour un semi-conducteur de type n, des ions négatifs sont nécessaires.[45]

D'après les équations des jonctions métal/semi-conducteur, il existe une relation linéaire entre $1/C^2$ et V , où C représente la capacité de la jonction et V la tension appliquée.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\phi - V)}{eN\epsilon_0\epsilon_r S} \quad (2.4)$$

Avec :

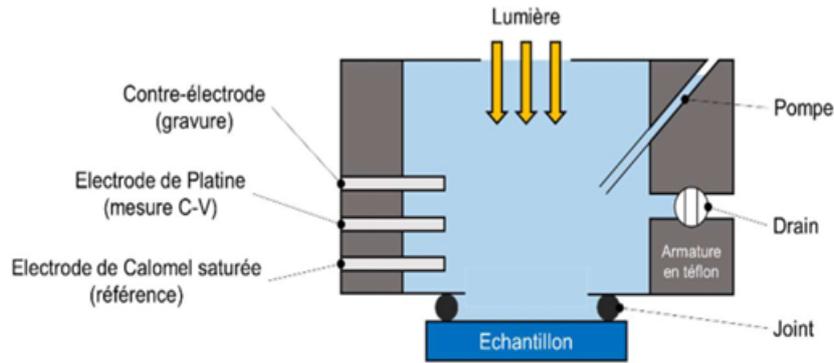


FIGURE 2.11 – Schéma explicatif des principaux composants utilisés pour la gravure électrochimique d'un échantillon quelconque.

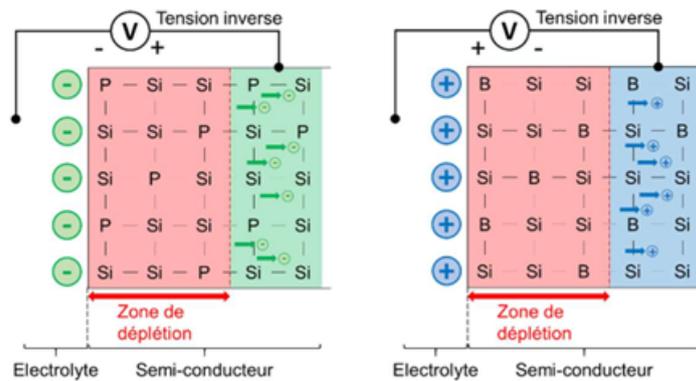


FIGURE 2.12 – Distribution des porteurs de charge pour deux cellules de type N et de type P dans une jonction semi-conducteur/électrolyte.

- ϕ : potentiel de contact ou potentiel intégré
- e : charge de l'électron
- N : concentration de porteurs
- ϵ_0 : permittivité du vide
- ϵ_r : permittivité relative du semi-conducteur
- S : surface de contact ou surface gravée effective

La densité de porteurs de charge à l'extrémité de la couche de déplétion de la jonction est donc donnée par :

$$N = \frac{1}{q\epsilon_0\epsilon_r S} \times \frac{C^3}{dC/dV} \quad (2.5)$$

Ainsi, N est déterminé par la mesure de S , C et $\frac{dC}{dV}$. Les paramètres C et $\frac{dC}{dV}$ sont obtenus en utilisant une tension à haute fréquence modulée lentement. La zone S doit être mesurée avec précision.

2.2.3 Effet Hall

Lorsqu'un courant I traverse un barreau en matériau semi-conducteur (ou conducteur), et si un champ magnétique d'induction B est appliqué perpendiculairement au sens de passage du courant, il en résulte l'apparition d'une force électromagnétique appelée force de Lorentz :

$$F_B = -B \times V_x \quad (2.6)$$

Où V_x est la vitesse de dérive des porteurs.

Cette force génère le déplacement des porteurs de charges négatives accumulées sur l'un des côtés du barreau ainsi qu'un déficit des charges négatives dans le côté opposé. Ce gradient donnant naissance à un champ électrique E responsable d'une force électrique dite force de Coulomb, qui agit sur les électrons.[46]

$$F_E = -e \times E \quad (2.7)$$

Lorsque l'équilibre est atteint et que la somme des forces est nulles, l'on obtient :

$$F_E = -B \times V_x \quad (2.8)$$

Une tension V_H , appelée tension Hall, proportionnelle au champ magnétique et au courant, est générée sur les faces latérales du barreau, nous pouvons donc en déduire que $V_H = E$. Comme la vitesse des électrons est liée au courant électrique par la relation :

$$I = eNSV_x \quad (2.9)$$

Où N est le nombre de porteurs de charge par mètre cube et S la section du barreau. L'on peut en déduire que :

$$V_H = \frac{IB}{eN} \quad (2.10)$$

La tension Hall permet ainsi de mesurer la densité de porteurs de charge dans le matériau, puisque celle-ci est directement proportionnelle à la constante de Hall. Plus encore, la tension de Hall peut également être écrite de la manière suivante : $V_H = IBR_H$ tel que R_H est définie comme coefficient de Hall.

$$R_H = \frac{1}{eN} \quad (2.11)$$

- Lors d'un dopage de type N, les porteurs majoritaires sont des électrons, nous pouvons ainsi écrire $R_H = \frac{1}{en}$;
- Lors d'un dopage de type P, les porteurs majoritaires sont des trous, nous pouvons ainsi écrire $R_H = \frac{1}{ep}$.

Avec p et n les concentrations du matériau en trous et en électrons [47]. La figure 2.13 [48] illustre le phénomène de l'effet. Hall

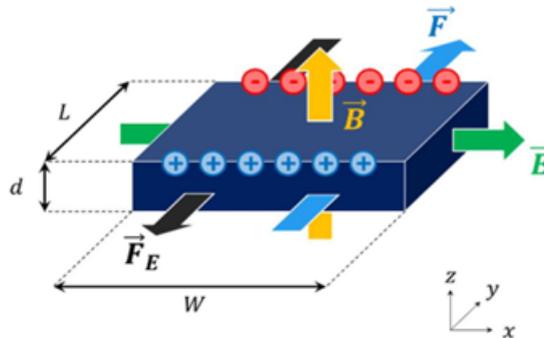


FIGURE 2.13 – Schéma d'un matériau semi-conducteur soumis à un champ électrique longitudinal $e * E_x$ et à un champ magnétique transversal $B * e_z$. De ce système résulte la force de Lorentz $F * e_y$.

2.2.4 Quasi-Steady State Photoconductance (QSSPC)

La durée de vie des porteurs de charges minoritaires d'un matériau est une propriété des plus essentielles et il existe diverses manières de la déterminer. Dans le dispositif IC-PCD, l'échantillon est placé sur une bobine couplée à un pont radiofréquence. Ce circuit RLC est sensible aux variations temporelles de conductivité de l'échantillon. Ainsi, lorsqu'on éclaire l'échantillon par un flash lumineux (lumière polychromatique), on peut suivre temporellement l'évolution de la conductivité et par ce biais le niveau d'injection. Ajuster la constante de temps du flash permet de sonder des matériaux aux durées de vie plus ou moins élevées [47]. On fait ainsi appel à l'un des deux modes :

- **Mode transitoire (Transient Photoconductance)** : Dans ce mode, l'échantillon est parcouru par un flash lumineux très court ($15\mu s$) décroissant rapidement, idéal pour des échantillons aux durées de vies élevées (de quelques dizaines de micro-secondes) par rapport à la constante du temps du flash.

- **Mode Quasi-stationnaire (Quasi-Steady State Photoconductance ou QSSPC)** : Ce dernier mode nous intéresse, car il utilise un flash d'une durée de 7ms et d'une constante de temps (2ms) qui sont extrêmement élevées devant la durée de vie de l'échantillon. Nous pouvons ainsi mesurer les durées de vie très faibles ($< 50\mu s$). [47]

L'équation suivante peut s'écrire en posant comme hypothèse la constance de la concentration en porteurs de charge en cours du temps :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n(t)}{G_{net}(t)} \quad (2.12)$$

Cette mesure ne prend en compte que le taux net de porteurs minoritaires, cela veut dire que les porteurs piégés dans des centres pièges, abordés dans le chapitre sur la physique des semi-conducteurs, ne sont pas pris en compte. Comme mentionné précédemment, la durée de vie reflète le taux de recombinaisons effectives en volume et en surface.

2.3 Conclusion

Le choix des techniques de caractérisation et la compréhension de leur fonctionnement est le but de ce chapitre, nous avons abordé les appareils utilisés pour la caractérisation des travaux expérimentaux. Notre intérêt s'est d'abord porté sur les méthodes de caractérisation dont nous nous sommes servies afin de déterminer l'épaisseur de notre double couche sur les différents échantillons, l'analyse chimique de leur composition, les teneurs atomiques des différents constituants des couches. Par la suite, nous avons procédé à l'explication de l'appareillage utilisé pour notre jonction, dans le but d'étudier également la profondeur de pénétration et les caractéristiques électriques. Bien que ces techniques présentent des résultats indépendants, les procédés cités ci-dessus restent complémentaires. Le dernier chapitre portera essentiellement sur les résultats expérimentaux de nos différentes caractérisations, pouvant ainsi apporter une interprétation fidèle relative à notre travail de recherche.

Deuxième partie

Volet Pratique

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Ce chapitre retrace les différentes techniques que nous avons utilisées au cours de notre projet dont le début est la préparation des échantillons en deux étapes : l'amincissement des plaquettes puis leur nettoyage, succédé par la formation du FSF (Front Surface Field) par diffusion thermique du $POCl_3$, créant ainsi un émetteur nn+ sur la face avant de nos échantillons. Une conséquence directe de la création de l'émetteur étant la formation de PSG (Phosphosilicate Glass), il nous est facile de le retirer par voie chimique en le trempant à nouveau dans du HF. Subséquemment, nous avons procédé à l'oxydation thermique afin de former une couche de SiO_2 . Nous avons ensuite déposé la couche de SiN_x par PECVD sur les deux faces de nos échantillons. Enfin, nous avons appliqué un recuit thermique rapide (RTP). La figure 3.1 représente l'organigramme de la méthodologie de notre travail. Pour résumer notre approche, le tableau 3.1 décrit tous les procédés expérimentaux par lesquels sont passés nos échantillons, Les paramètres variables de nos expériences sont :

- les R représentant les rapports de débits de gaz précurseurs $R = NH_3/SiH_4$ dans l'étape du PECVD dans l'optique de faire varier l'épaisseur de la couche SiN_x ,
- la couche d'oxyde qui n'a pas été déposée pour l'échantillon N1 et qui a été faite pour le reste des échantillons. Et ce, afin de calculer l'épaisseur du SiO_2 en soustrayant l'épaisseur de la double couche du N2 de l'épaisseur du SiN_x du N1 (ces deux derniers possédant approximativement la même couche SiN_x),
- l'émetteur nn+ qui n'a pas été formé dans le lot N et qui a été utilisé pour le lot D dans le but d'étudier l'effet d'un FSF sur les propriétés électriques.

TABLE 3.1 – Techniques expérimentales pour chaque échantillon

Echantillon	Diffusion	Oxydation	$R = NH_3/SiH_4$	RTP
N0	∅	✓	6,5	∅
N1	∅	∅	6,5	✓
N2	∅	✓	6,5	✓
N3	∅	✓	4	✓
N4	∅	✓	5	✓
D1	✓	✓	5	✓
D2	✓	✓	6,5	✓
D3	✓	✓	8	✓
1	✓	✓	4	✓
2	✓	✓	∅	∅
2-17	✓	∅	∅	∅

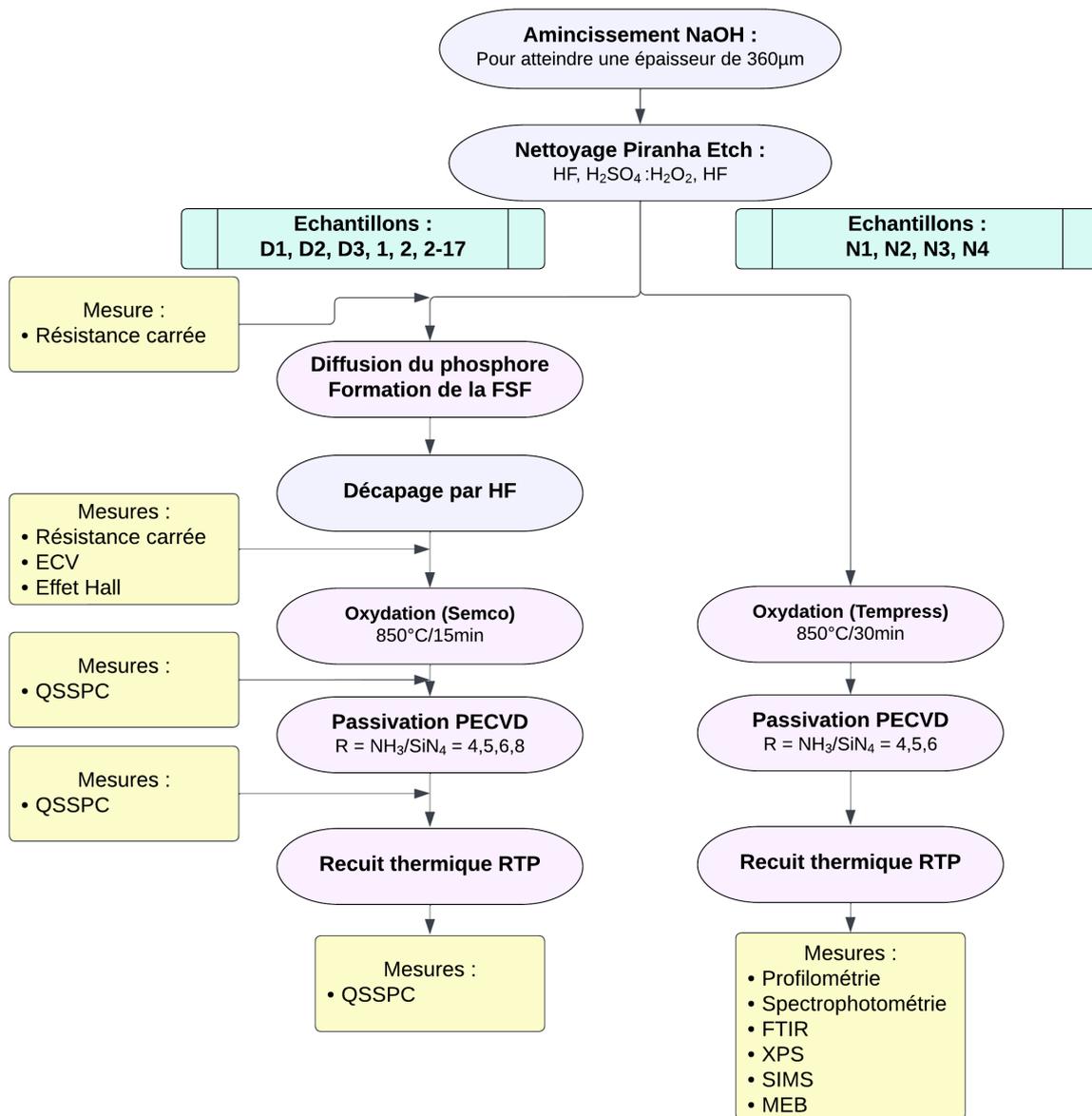


FIGURE 3.1 – Méthodologie de travail au cours du projet

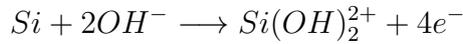
3.1 Préparation des échantillons

Il réside une corrélation indéniable entre le rendement d'un matériau, sa fiabilité et l'état de sa surface. Cette dernière revêt un caractère critique en ce qui concerne la science des semi-conducteurs destinée aux applications de l'industrie électronique. De ce fait, tout échantillon traité au niveau surfacique doit impérativement passer par un nettoyage afin d'obtenir une surface lisse, exempte de défauts surfaciques et de contaminants, améliorant l'adhérence de la surface à d'éventuelles dépositions.

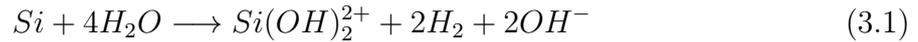
3.1.1 Amincissement des plaquettes

Dans le but d'éliminer les défauts surfaciques à l'échelle millimétrique (rayures), et nanométrique (dislocations, microfissures), nous procédons à une attaque chimique afin d'amincir notre échantillon et éliminer les traits de scie ainsi que les graisses et les effluents de sciage.

La vitesse d'amincissement est relative à plusieurs facteurs, notamment la concentration des espèces chimiques de la solution, sa température et l'agitation dans le contenant. Il existe différents types d'amincissements acides ou basiques, nous avons opté pour un amincissement basique avec $NaOH$ à une concentration de 30%. Et ce, pour des raisons économiques, environnementales et de sécurité. Les réactions chimiques sont décrites de la manière suivante [49] :



La réaction totale s'écrit comme suit :



Cette dernière étant exothermique, le bain a été maintenu à une température de 80°C [50]. Après cela, un premier rinçage à l'eau déminéralisée (EDI) est effectué. La plaquette est ensuite plongée dans une solution HCl (Chlorure d'hydrogène) dilué à 10% afin de neutraliser le pH de la surface. L'échantillon est rincé une nouvelle fois à l'EDI pour éliminer les résidus d' HCl en surface, marquant ainsi la fin du protocole d'amincissement.

Les plaquettes finales en silicium peuvent être décrites comme suit :

- **Forme** : Circulaire ;
- **Épaisseur** : $360\mu m$;
- **Type** : CZ-silicium type n ;
- **Orientation cristallographique** : (1 0 0) ;
- **Diamètre** : 10 *cm*.

3.1.2 Nettoyage des plaquettes

Le nettoyage Piranha, tirant son nom de la férocité légendaire du poisson exotique portant le même nom, est une étape indispensable avant le dépôt de PECVD et l'oxydation sur silicium. Cette solution est utilisée pour le retrait de composés organiques dérivés de l'environnement, notamment sur le silicium des plaquettes de semi-conducteurs.[51]

La solution piranha est un mélange à concentration variable d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), afin de produire de l'acide CARO ou acide peroxy-monosulfurique (H_2SO_5), suivant cette réaction :



Celui-ci est préparé en versant lentement du peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique, dans un espace protégé. Étant donné que la réaction est également exothermique, le mélange commence donc à bouillir pendant plusieurs minutes. En outre, le nettoyage piranha génère un oxyde chimique fort d'épaisseur maximale de 0.8 nm, celui-ci détient un caractère très acide permettant de retirer des contaminants métalliques efficacement, et sa mise en œuvre à haute température lui offre une cinétique d'oxydation élevée.

Ce nettoyage se fait en trois étapes successives [50] :

- L'élimination de l'oxyde natif par attaque de HF pendant 10 secondes via l'équation :



- Oxydation de surface avec notre solution Piranha Etch (acide sulfurique + peroxyde) pendant 15 minutes ;
- Un décapage de l'oxyde par HF à 2% pour 30 secondes, qui permet d'enlever les particules d'oxydes formées par le nettoyage piranha à la surface du silicium ;
- Rinçage avec l'EDI puis séchage de nos plaquettes par pistolet à air[52].

Dans le cadre de notre étude, nous avons travaillé sur un nettoyage de type « Piranha » pour sa mise en œuvre simple et efficace, ainsi que la disponibilité des produits utilisés.

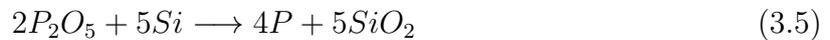
3.2 Diffusion thermique et création de l'émetteur

Pendant la diffusion nous chargeons les substrats de silicium monocristallin dans un four Lydop (Leaktight Yield DOPing) développé par SEMCO-Engineering. Après le chargement des échantillons dans le tube en quartz et la fermeture de ce dernier, une purge est effectuée afin d'enlever les résidus d'éventuels gaz. Une montée en température puis une stabilisation à 820°C est ensuite effectuée succédant à l'entrée du $POCl_3$ dans la chambre de réaction. Cette étape s'appelle le pré-dépôt. Au cours de cette dernière, un verre de phosphore (PSG) est déposé sur la surface des échantillons suivant la réaction [53] :



Cette étape dure 15 minutes avec un débit de N_2 et de O_2 de 200 sccm.

Une fois le dépôt fait, l'on passe à l'étape du Drive-in durant laquelle se passe une redistribution du phosphore et la diffusion de ce dernier dans un certain volume de nos échantillons. Le Drive-in se fait dans une durée d'une heure à une température légèrement supérieure (830°C) et à un débit de N_2 et de O_2 de 1000 sccm. La réaction du Drive-In s'écrit comme suit :



Une descente de la température puis un retour à la pression atmosphérique par injection d'un gaz neutre (N_2) est ensuite fait avant de décharger lentement les échantillons.

Il est à noter qu'avant la formation du PSG du pré-dépôt, une première couche de passivation SiO_2 se forme dès l'entrée de l'oxygène dans la chambre de gaz et croît avec le processus de Drive-in, cette couche permet de protéger le substrat de Si de la chlorure formée avec le PSG.[53]

Après la diffusion thermique, nous avons enlevé le verre de phosphosilicate en trempant nos plaquettes dans du HF dilué à 10% pendant trente secondes avant de les rincer à l'EDI.

3.3 Oxydation thermique

En raison de la grande densité de défauts surfaciques dues aux liaisons pendantes du silicium et entraînant des pertes considérables liées à la recombinaison en surface, on fait appel à l'opération de passivation. Les couches passivées améliorent la qualité électronique de la surface du matériau en neutralisant les effets des défauts électriquement actifs, et augmenter la durée de vie effective. En général, l'oxydation thermique avec oxygène pur est préférée, car la croissance lente de l'oxyde lui confère de bonnes propriétés électroniques et que l'épaisseur de l'oxyde peut y être aisément contrôlée, c'est pour cela que nous avons opté pour cette dernière dans le cadre de notre travail.

Après la diffusion de l'émetteur et le retrait du PSG, nos plaquettes ont subi un processus d'oxydation dans un four à tube de quartz (*Tempress Omega Junior 3*), à haute température (entre 700 et 850°C) sous flux constant d'oxygène [54], la recette utilisée est illustrée dans la figure 3.2. La réaction de la formation de la couche à la surface de la plaquette de silicium est décrite 3.6.

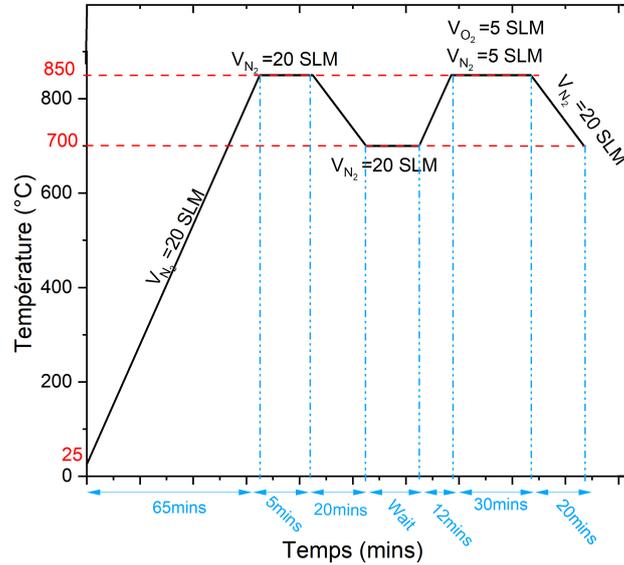


FIGURE 3.2 – Recette d'oxydation SiO_2 par four Tempress

Les paramètres avec lesquels nous avons travaillé sont les suivants : pression atmosphérique, $T_{max}=850^\circ\text{C}$ et $t = 30$ min avec un flux d'oxygène et un flux d'azote égaux de 5 SLM (standard litre/min). Dans la deuxième partie de notre projet, dans l'optique d'étudier l'effet de la passivation sur une jonction nn+, nous avons utilisé le four de Semco-Engineering via les paramètres décrits dans la figure 3.3. Afin d'obtenir approximativement la même épaisseur avec un four différent, nous avons travaillé avec d'autres paramètres de temps (15 minutes) et de débit ($O_2 + N_2 = 5000\text{sccm}$) qui ont été trouvés dans la littérature.

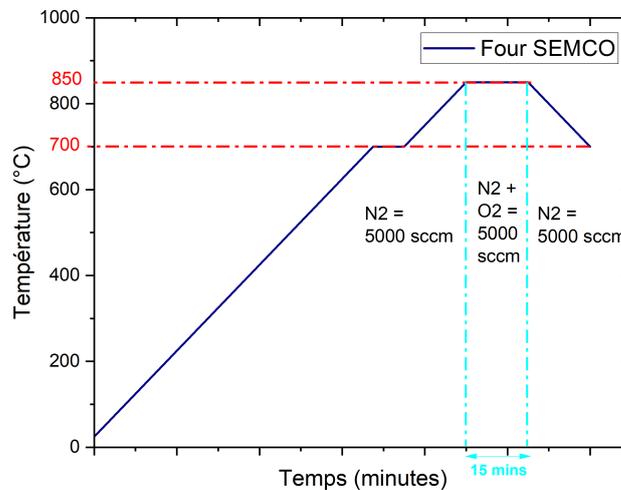
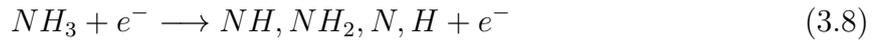
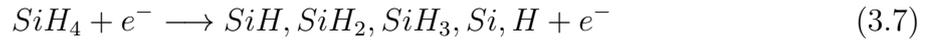


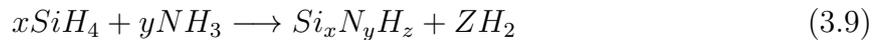
FIGURE 3.3 – Recette d'oxydation SiO_2 par four Semco

3.4 Dépôt de la couche SiN_x par PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, également connu sous le nom de PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), est un processus utilisé pour déposer des couches minces de matériaux sur des substrats. Le processus commence par la préparation du substrat, qui est nettoyé par Piranha Etch. Ensuite, le substrat est placé dans une chambre de réaction sous vide pour éliminer les impuretés. Des précurseurs chimiques sous forme de gaz sont ensuite injectés dans la chambre de réaction. L'application d'un champ électrique génère un plasma, qui excite les précurseurs chimiques, le silane (SiH_4) et l'ammoniac (NH_3) et provoque leur dissociation en espèces réactives telles que :



Ces espèces réactives réagissent entre elles pour former le matériau de la couche mince de SiN_x amorphe souhaitée via la réaction suivante [50] :



Elles se déposent ensuite sur le substrat, créant ainsi une couche mince uniforme. Les paramètres du PECVD tels que la pression, la puissance du plasma et la composition des précurseurs peuvent être ajustés pour contrôler la vitesse de dépôt et les propriétés de la couche mince. Une fois la couche déposée, le substrat est refroidi et la chambre de réaction est ramenée à la pression atmosphérique.

Nous avons effectué notre PECVD dans le réacteur plasma de SEMCO-ENGINEERING présent au CRTSE illustré dans la figure 3.4.



FIGURE 3.4 – Réacteur SEMCO-Engineering utilisé pour le dépôt PECVD présent au CRTSE

Dans notre cas, les paramètres fixes au cours de notre expérience sont cités dans le tableau 3.2. Le paramètre variable dans notre travail étant le **rapport des débits des gaz précurseurs** $R = NH_3/SiH_4$ que nous avons fait varier entre **4**, **5**, **6.52**, et **8**, afin d'observer son effet sur les différentes couches et d'explorer leurs propriétés.

TABLE 3.2 – Paramètres fixes du PECVD pour le dépôt de SiN_x

Paramètres fixes	Valeurs
Temps de dépôt	2 mins 40 secondes
Température de dépôt	380°C
Pression de dépôt	1700 mTorr
Puissance	3.5 KW
Fréquence du plasma	3500-3600 Hz

3.5 Recuit Thermique Rapide (RTP)

Le recuit thermique rapide (Rapid Thermal Processing) est un processus utilisé dans le domaine de la fabrication de semi-conducteurs pour modifier les propriétés des couches minces. Il consiste à soumettre rapidement un matériau à des températures élevées pendant un court laps de temps, suivi d'un refroidissement rapide.

L'objectif principal du recuit thermique rapide est d'induire des changements structuraux dans le matériau, tels que la recristallisation, l'activation de dopants ou la réparation de défauts, sans affecter de manière significative les couches adjacentes ou le substrat. Cela permet d'optimiser les performances du matériau en termes de conductivité électrique, de mobilité des porteurs de charge, de densité de courant, etc.

Le plus grand risque avec le RTP est l'aggravation de la dégradation déjà présente à travers[56] :

- La diffusion en volume des impuretés et des contaminants existants ou déposés en surface pendant le recuit.
- L'activation électrique des impuretés dans le volume du silicium.
- L'introduction d'une rugosité en surface par le cycle RTP.

La recette que nous avons suivie est illustrée dans la figure 3.5.

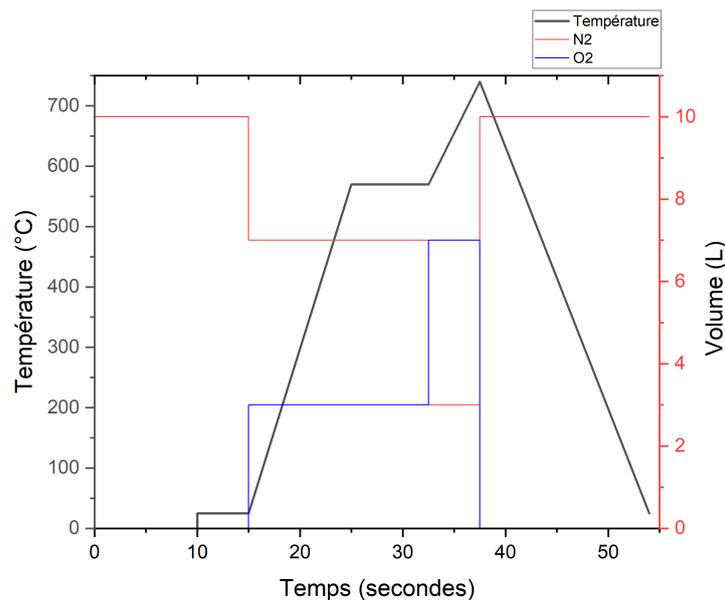


FIGURE 3.5 – Recette du recuit thermique rapide (RTP)

En sachant que le volume total de gaz ($O_2 + N_2$) est toujours maintenu à 10L. Les

étapes de notre RTP sont les suivantes :

- **Étape 1 - chauffage des plaquettes :**
L'étape dure 10 secondes et la température passe de l'ambiante à 570°C avec une vitesse de chauffage de $V_{chauffage} = 54.5$ °C/s.
- **Étape 2 - maintien à l'eutectique :**
Cette étape a duré 7 à 8 secondes, cela permet aux plaquettes d'avoir une homogénéité de la température depuis la surface jusqu'au cœur. Le maintien permet de relaxer les contraintes d'interface.
- **Étape 3 - pic de température :**
Le pic à 740°C est atteint en 5 secondes. L'abrupte augmentation de la température permet de fournir une énergie contribuant à l'activation des dopants en volume [56].
- **Étape 4 - refroidissement :**
Un refroidissement du pic de 740°C jusqu'à l'ambiante est fait pour figer la structure en 16 à 17 secondes avec une vitesse de refroidissement $V_{refroidissement} = -44$ °C/s.

3.6 Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous avons essentiellement traité les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de notre projet de recherche. En effet, ce dernier représente la première étape de notre volet pratique. Après avoir travaillé sur la préparation de nos échantillons divisée en amincissement et nettoyage, une diffusion thermique du $POCl_3$ a été réalisée afin de créer un émetteur nn+. En outre, ces derniers sont passés par l'oxydation thermique dans le but de former notre couche SiO_2 puis par dépôt de SiN_x via PECVD sur les deux faces de nos échantillons en variant le rapport des débits des gaz précurseurs. Il est à noter que nous avons divisé nos échantillons en deux parties lors de l'oxydation thermique, le lot de plaquettes (D1, D2, D3 et 1) sont passés par le four Semco, nécessitant ainsi la création d'un émetteur nn+, tandis que le second lot (N1, N2, N3 et N4) a été oxydé dans un four Tempres. A la fin de nos procédés expérimentaux, nous avons effectué un recuit thermique rapide (RTP). La deuxième partie de notre volet pratique complètera celle-ci en présentant les résultats de notre caractérisation effectuée sur les couches de dépôts SiN_x/SiO_2 et sur l'émetteur.

Chapitre 4

Résultats et interprétations

Chapitre 4

Résultats et interprétations

Dans cette étude, nous avons mené une caractérisation approfondie de la couche SiO_2/SiN_x en utilisant différentes techniques. Dans un premier temps, nous avons exploré les propriétés optiques à l'aide de la spectrophotométrie, la composition chimique par FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), ainsi que l'épaisseur à l'aide de la profilométrie et ellipsométrie. De plus, nous avons étudié la rugosité et la qualité de la passivation en utilisant le MEB (Microscopie Electronique à Balayage).

Dans la deuxième partie, nous nous sommes concentrées sur l'analyse des propriétés électriques de l'émetteur nn+. Nous avons utilisé plusieurs techniques pour cette étude, notamment les quatre pointes pour mesurer la résistance, l'effet Hall pour évaluer la mobilité des porteurs de charge et l'ECV (Ellipsometric Capacitance Voltage) pour caractériser la densité des porteurs. Après le dépôt de la double couche SiO_2/SiN_x sur les plaquettes à émetteur nn+, la qualité de la double couche a été déterminée par QSSPC (Quasi-Steady State Photoconductance) à travers la durée de vie des porteurs minoritaires.

Cette approche multidisciplinaire nous permet de recueillir un ensemble complet de données sur la double couche SiO_2/SiN_x et d'obtenir une compréhension approfondie de ses propriétés. Dans la suite, nous interpréterons ces résultats pour tirer des conclusions pertinentes sur sa structure, sa composition et son effet.

En ce qui concerne les méthodes de caractérisation utilisées pour chaque échantillon, le tableau 4.1 résume ces dernières.

TABLE 4.1 – Méthodes de caractérisation utilisées pour chaque échantillon

Ech	R_{\square}	ECV	Effet Hall	QSSPC	Réflex- tance	Profilo- métrie	Ellipso- métrie	FTIR	SIMS	XPS	MEB
N1	Ø	Ø	Ø	Ø	✓	✓	✓	✓	Ø	✓	Ø
N2	Ø	Ø	Ø	Ø	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Ø
N3	Ø	Ø	Ø	Ø	✓	Ø	✓	✓	Ø	✓	✓
N4	Ø	Ø	Ø	Ø	✓	Ø	✓	✓	✓	✓	✓
D1	✓	Ø	Ø	✓	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
D2	✓	Ø	Ø	✓	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
D3	✓	Ø	Ø	✓	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
1	✓	Ø	Ø	✓	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
2	✓	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø
2-17	✓	✓	✓	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø

4.1 Caractérisation de la double couche SiO_2/SiN_x

4.1.1 Réflectance

La réflectance représente une mesure indispensable pour le domaine photovoltaïque. Lorsqu'elle est minimisée, cela veut dire que l'absorbance est à son paroxysme, pouvant ainsi exploiter le maximum d'énergie photonique afin d'exciter les électrons participant à l'effet photovoltaïque. La spectrophotométrie est une méthode d'analyse qui permet de déterminer le taux d'absorbance d'une substance chimique, donc sa capacité d'absorption de la lumière. La réflectance peut ensuite être aisément déduite après mesure de l'absorbance.

La figure 4.1 représente le spectre de la réflectance d'un échantillon de silicium dopé n (N_0) en comparaison avec nos quatre échantillons possédant une double couche de passivation SiO_2/SiN_x . La valeur de la réflectance pondérée se calcule de la manière suivante :

$$R_P = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) \phi(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) d\lambda} \quad (4.1)$$

Tel que $\phi(\lambda)$ représente une fonction des valeurs du spectre solaire en fonction de la longueur d'onde.

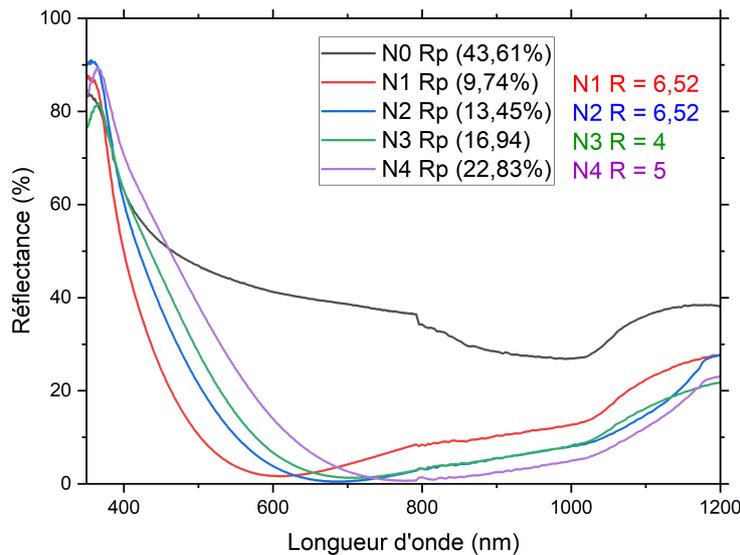


FIGURE 4.1 – Réflectance en fonction de la longueur d'onde

D'après la figure 4.1, les échantillons subissent une décroissance rapide de la réflectance lorsque la longueur d'onde croît de 350nm jusqu'à 800nm, ceci se traduisant par le fait que le spectre solaire, décrit précédemment, soit au maximum de son potentiel d'irradiation spectrale dans cette plage de longueurs d'onde[57]. Cependant, il est aisément notable que la réflectance décroît lentement en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon de silicium sans couche de passivation (N_0), mais de manière exponentielle pour les échantillons avec couche de passivation. Les données des réflectances sont résumées dans le tableau 4.2.

En nous attardant sur chaque échantillon ($N1 \rightarrow N4$), Nous remarquons une corrélation parmi les résultats. La réflectance pondérée croît avec l'augmentation de l'épaisseur. Il en va de même pour la longueur d'onde afin d'atteindre la réflectance minimale (et donc

TABLE 4.2 – Données de réflectance par spectroscopie des différents échantillons

Échantillon	Réflectance pondérée	Réflectance min	λ min
N1	9.743747536	1.672650337	611
N2	13.4531541	0.493811429	686
N3	16.97429699	1.297757268	709
N4	22.83999891	0.688360512	783

la meilleure absorbance). L'épaisseur du SiN_x peut également être calculée à partir de la loi suivante[57] :

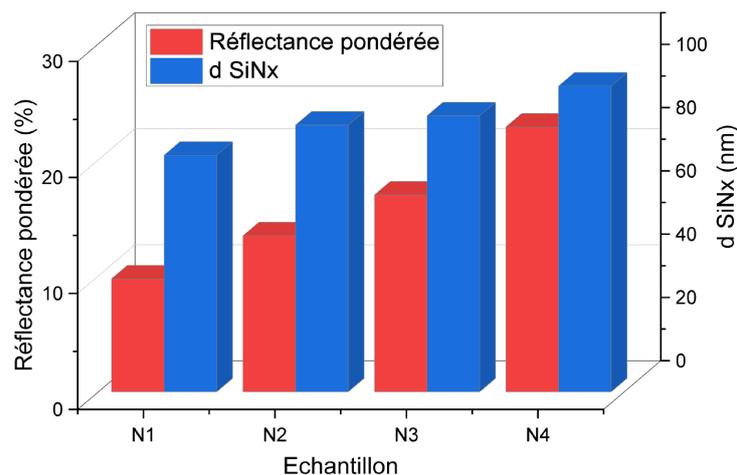
$$d = \lambda_{min}/4n \quad (4.2)$$

Dans cette formule, " d " représente l'épaisseur de la couche, " λ " est la longueur d'onde de la lumière incidente, et " n " est l'indice de réfraction du matériau de la couche (dans ce cas, SiN_x). Nous pouvons constater une augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation du λ comme illustré dans le tableau 4.3.

 TABLE 4.3 – Caractéristiques des échantillons avec indices de réfraction et épaisseurs des couches SiN_x en nanomètre.

Échantillon	Indice SiN_x	Épaisseur SiN_x (nm)
N1	2.0423	74.793
N2	2.0335	84.337
N3	2.0313	87.259
N4	2.0253	96.652

L'indice de réfraction du SiN_x [58] peut aisément être trouvé dans les bases de données recensées en fonction des longueurs d'onde utilisées et l'histogramme 4.2 ci-dessous illustre la relation de corrélation entre la réflectance et l'épaisseur du SiN_x .


 FIGURE 4.2 – Histogramme représentant les réflectances pondérées (en %) et épaisseurs $dSiN_x$ mutuelles (en nm)

L'augmentation de la réflectance avec l'épaisseur de la couche de passivation peut être expliquée par les phénomènes d'interférence constructive et destructive des ondes lumi-

neuses. Lorsque la couche SiN_x est suffisamment mince, les interférences destructives se produisent entre les ondes réfléchies à la surface de la couche SiN_x et les ondes réfléchies à la surface du matériau sous-jacent (SiO_2). Cela entraîne une réduction de la réflectance. Cependant, à mesure que l'épaisseur de la couche SiN_x augmente, les interférences constructives commencent à dominer, conduisant à une augmentation de la réflectance.[59]

4.1.2 Profilométrie

Le profileur à stylet Alpha-Step D-600 a été utilisé afin de mesurer l'épaisseur de nos échantillons. Nous avons couvert une partie et exhibé l'autre à une attaque chimique à l'HF afin de retirer le SiN_x et le SiO_2 déposés précédemment. À travers la différence de niveau entre les deux parties, nous pouvons déduire une mesure de l'épaisseur. Nous avons procédé à cette expérience sur les échantillons N1 et N2 qui ont été sélectionnés suite aux bons résultats donnés par la mesure de réflectance (les réflectances minimales). Le résultat de ce processus est illustré par la figure 4.3.

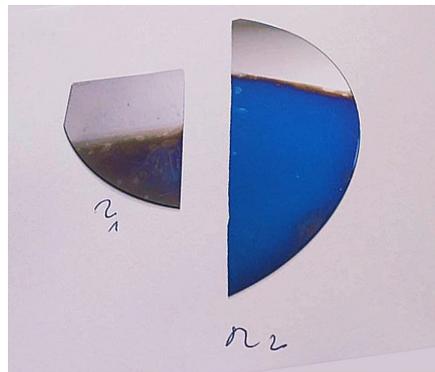


FIGURE 4.3 – Préparation des Échantillons N1 et N2 et marche obtenue pour mesure par profilométrie

Il est à noter que les échantillons N1 et N2 sont poli-miroirs, ce qui est nécessaire pour la mesure de profilométrie. Les résultats de la profilométrie obtenus sont présentés dans les figures 4.5 et 4.4. Les mesures sont effectuées perpendiculairement à la marche.

Les résultats d'épaisseur donnés par profilomètre pour la couche SiN_x sont donc les suivants :

- **Échantillon N1** : 72,632nm.
- **Échantillon N2** : 85,371nm.

Ces résultats sont extrêmement proches de ceux que l'on avait précédemment trouvé par réflectance avec des marges d'erreur respectives de 2,161nm pour N1 et de 1,034nm pour N2. Nous pouvons en déduire que la mesure de profilométrie est d'autant plus exacte que la couche est épaisse.

Comme les échantillons N1 et N2 ont subi exactement le même processus de dépôt de SiN_x et que l'échantillon N1 ne possède pas une couche SiO_2 , nous pouvons en déduire l'épaisseur de la couche d'oxyde par soustraction ($N2 - N1$) en supposant qu'ils aient approximativement la même épaisseur de SiN_x . **L'épaisseur de l'oxyde SiO_2 est de 12,729nm.**

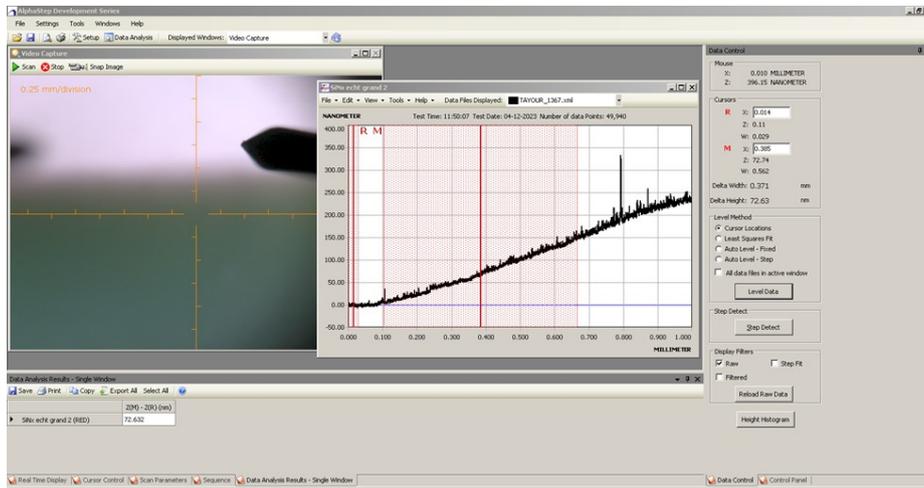


FIGURE 4.4 – Profilométrie de l'échantillon N1

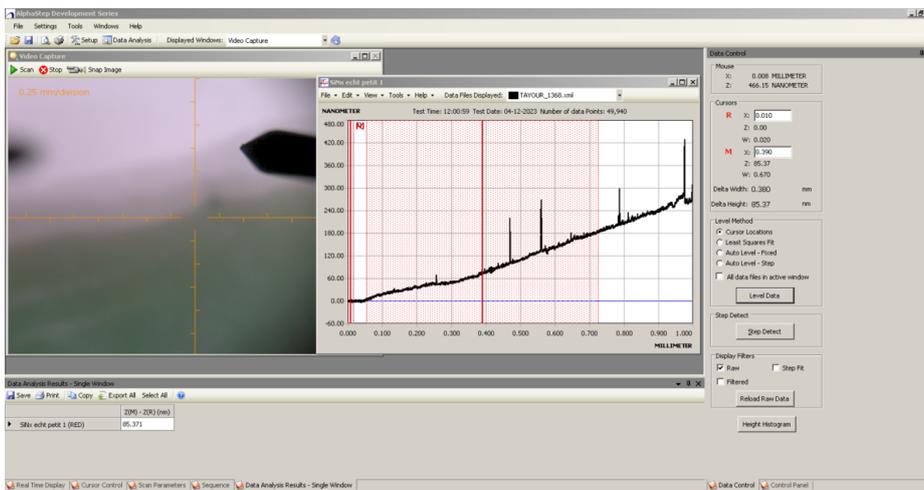


FIGURE 4.5 – Profilométrie de l'échantillon N2

4.1.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une révolution en matière de chimie organique et inorganique. Cette technique arrive à obtenir des spectres d'absorption ou de transmission d'ondes d'un matériau en fonction du nombre d'ondes (entre 400 et 4000 cm^{-1}). Ce qui permet d'identifier les liaisons chimiques entre deux composés, leur mode de vibration ainsi que leur concentration grâce à des pics à des positions particulières. Le spectre FTIR obtenu pour les échantillons N1 jusqu'à N4 en comparaison avec un échantillon de silicium dopé n que l'on nommera N0 est illustré dans la figure 4.6. Sur le spectre N0 de la figure 4.6, nous avons une bonne vision du pic du mode vibratoire Stretching de la liaison Si-Si perçue au nombre d'ondes égal à 600 cm^{-1} , ce dernier étant long et pointu traduisant la non-polarité de la liaison[60]. En ce qui concerne les spectres de N1, N2, N3 et N4, nous avons résumé les liaisons que nous avons pu relever sur leurs spectres dans le tableau 4.4.

Les détails des spectres de N2, N3 et N4 analysés par FTIR sont représentés dans les figures 4.7, 4.8 et 4.9 ci-dessous. Nous remarquons que les échantillons N1 et N2 se superposent étant donné qu'ils sont passés par les mêmes procédés d'élaboration et de dépôt. En plus des liaisons de Si-O et Si-N prédites par notre expérience et dues au dépôt de nitrure et à l'oxydation thermique, la présence de liaisons d'impuretés interstitielles de carbone venant de l'élaboration est également signalée. Un important taux de différentes

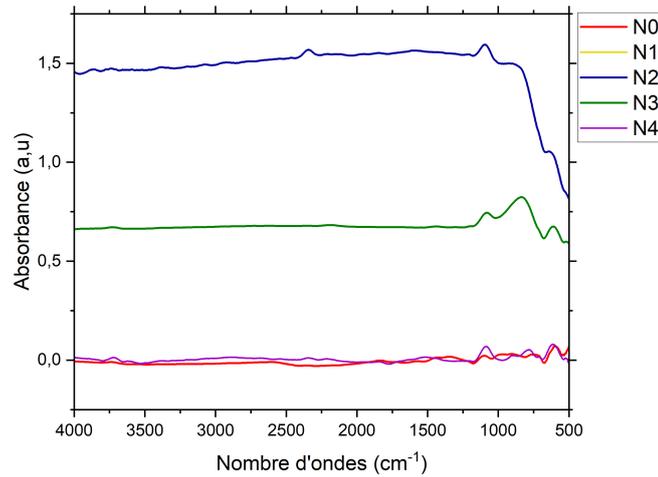

 FIGURE 4.6 – Spectres FTIR de l'absorbance (%) en fonction du nombre d'ondes (cm^{-1})

 TABLE 4.4 – Type de liaison et nombres d'ondes (cm^{-1})

Type de liaison	N1 et N2	N3	N4	Source
Si-H Stretching	2340	2185	2345	[61]
Si-N Stretching	883	825	910	[62, 60]
Si-O Stretching	1200	1072	1085	[60]
Si-Si	636	612	618	[60]
Si-C	806	-	792	[60]
N-H Bending	1540	1519	1500	[63]
O-H Stretching	3690	3680	3618	[63]
N-H Stretching	3200	3239	3418	[62, 60]
N-H Wagging	1093	-	-	[62, 60]

liaisons avec l'hydrogène est aussi constaté, que ce soit du Si-H, O-H ou N-H dans divers modes vibratoires.

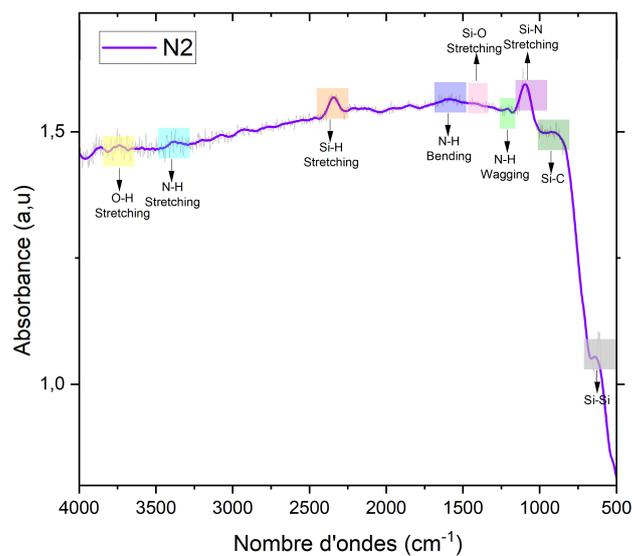


FIGURE 4.7 – Spectre FTIR de l'absorbance de l'échantillon N2 en fonction du nombre d'ondes

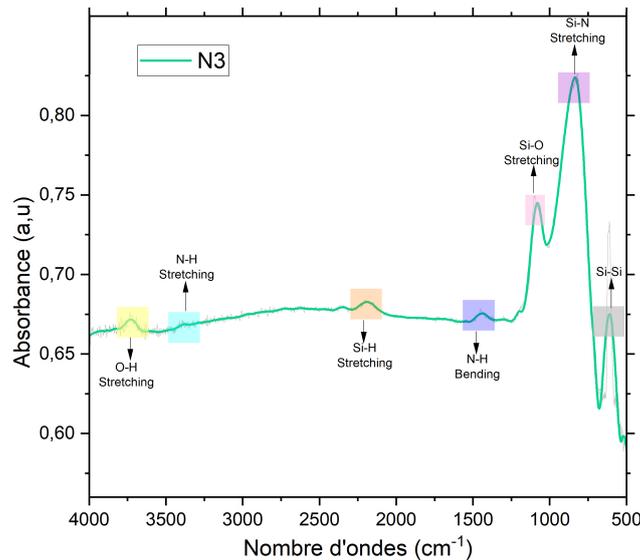


FIGURE 4.8 – Spectre FTIR de l'absorbance de l'échantillon N3 en fonction du nombre d'ondes

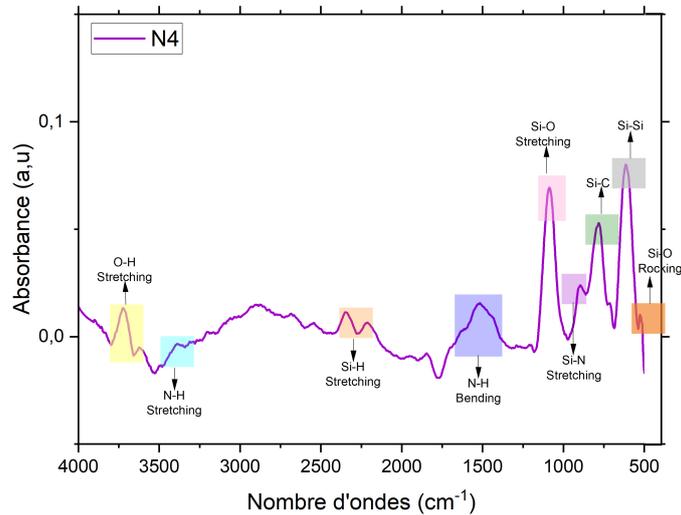


FIGURE 4.9 – Spectre FTIR de l'absorbance de l'échantillon N4 en fonction du nombre d'ondes

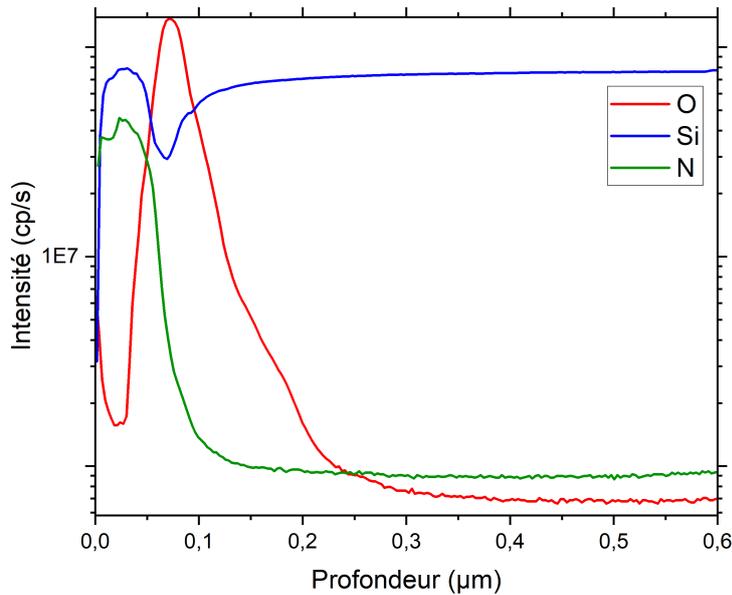
4.1.4 Spectroscopie des ions secondaires (SIMS)

L'analyse de spectroscopie de masse d'ions secondaire (SIMS) est un procédé qui nous permet d'accéder à la composition chimique du nitrure de silicium en utilisant la microsonde CAMERA IMS 4FE7 disponible au CRTSE. Cette technique nous aide à déterminer le pourcentage atomique de chaque constituant présent dans la couche. En outre, c'est l'une des techniques les plus rares à détecter l'hydrogène.[34]

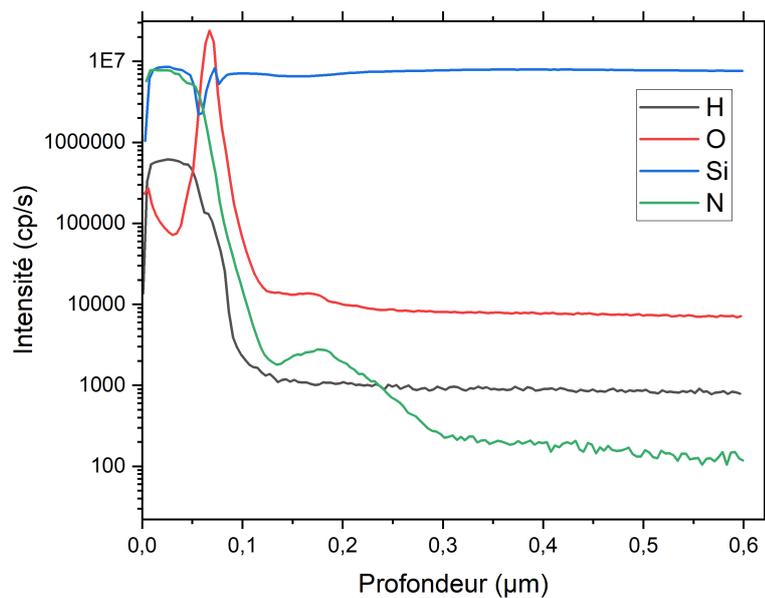
La structure chimique du nitrure de silicium en fonction de $R=NH_3/SiH_4$:

La figure 4.10 utilisée ci-dessous montre notre résultat d'analyse SIMS sur nos échantillons avec deux différents rapports de gaz précurseurs $R=NH_3/SiH_4$. Un profil en profondeur pour éléments : Hydrogène, Oxygène, nitrure de silicium a été obtenu. Nous avons enregistré les intensités des ions correspondants à ces éléments jusqu'à atteindre le

substrat de silicium. [64]



(a) Échantillon N2 ($R = 6.5$)



(b) Échantillon N4 ($R = 5$)

FIGURE 4.10 – Profil SIMS des échantillons N2 et N4

Les résultats de notre échantillon avec ratio $R=5$ confirment la présence d'un taux d'hydrogène assez élevé dans la couche de nitrure SiN_x dont la profondeur va jusqu'à 100nm.

De plus, nos mesures affirment que le pourcentage important d'oxygène en surface, quel que soit le rapport des gaz précurseurs et allant jusqu'à 108 pour une profondeur de 80nm. Ceci étant dû à l'opération d'oxydation thermique réalisé au préalable sur nos deux échantillons.

Concernant la structure chimique des nitrures de nos échantillons, les résultats expérimentaux nous laisse déduire une grande variance en fonction du rapport des gaz R, il est donc difficile d’avoir une référence en vue de déterminer les concentrations exactes. Nos mesures restent qualitatives, néanmoins il est aisé de remarquer que plus le ratio R augmente plus la concentration atomique de notre couche de nitrure est importante.

On note également une diffusion des éléments chimiques d’hydrogène (H), d’oxygène (O), et de l’azote (N) à l’intérieur de notre substrat, ces impuretés dû à l’élaboration de nos couches minces peuvent avoir une influence sur les propriétés électriques de nos plaquettes.

Afin d’étudier les épaisseurs de nos couches déposées, nous avons pris l’initiative de mesurer la profondeur de diffusion des éléments chimiques qui les composent, à savoir l’oxygène, l’hydrogène et l’azote.

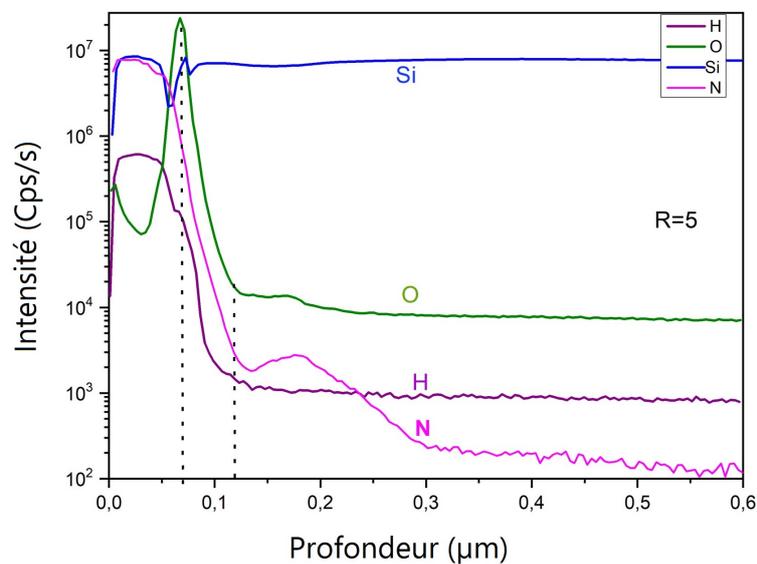


FIGURE 4.11 – Calcul de la profondeur de l’oxygène

Le tableau suivant est un récapitulatif des profondeurs de présence des éléments chimiques calculées de la même manière qu’illustrée dans la figure 4.11. Les épaisseurs trouvées pour nos deux échantillons sont présentées dans le tableau 4.5 :

TABLE 4.5 – Comparaison des profondeurs pour R=5 et R=6,5

Substance	R=5	R=6,5
Oxygène (O)	49nm	50nm
Hydrogène (H)	70nm	-
Azote (N)	80nm	88nm

Nous remarquons à travers le tableau 4.5 l’augmentation de la concentration d’azote et de la profondeur de ce dernier avec le rapport des gaz précurseurs.

4.1.5 Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

Toujours dans le but d’essayer d’apporter des explications à l’échelle microscopique aux phénomènes de passivation de nos plaquettes, nous avons opté pour une caractérisation

chimique adaptée aux très fines épaisseurs telles que nos dépôts de nitrure.

L'analyse fournie par XPS (Spectrométrie Photoélectronique X) de type *ESCALAB 250 Xi+* permet de déterminer la nature des éléments chimiques présents dans notre échantillon, les énergies de liaison et de quantifier ces espèces chimiques par traitement de données en analysant une couche superficielle d'environ $10nm$ au maximum[65].

Concentrations des éléments chimiques

La figure suivante représente l'histogramme des concentrations des différents éléments chimiques d'un échantillon de silicium N0 avec une couche de passivation en SiO_2 , et de quatre échantillons ayant été passivé par double couche de SiN_x/SiO_2 .

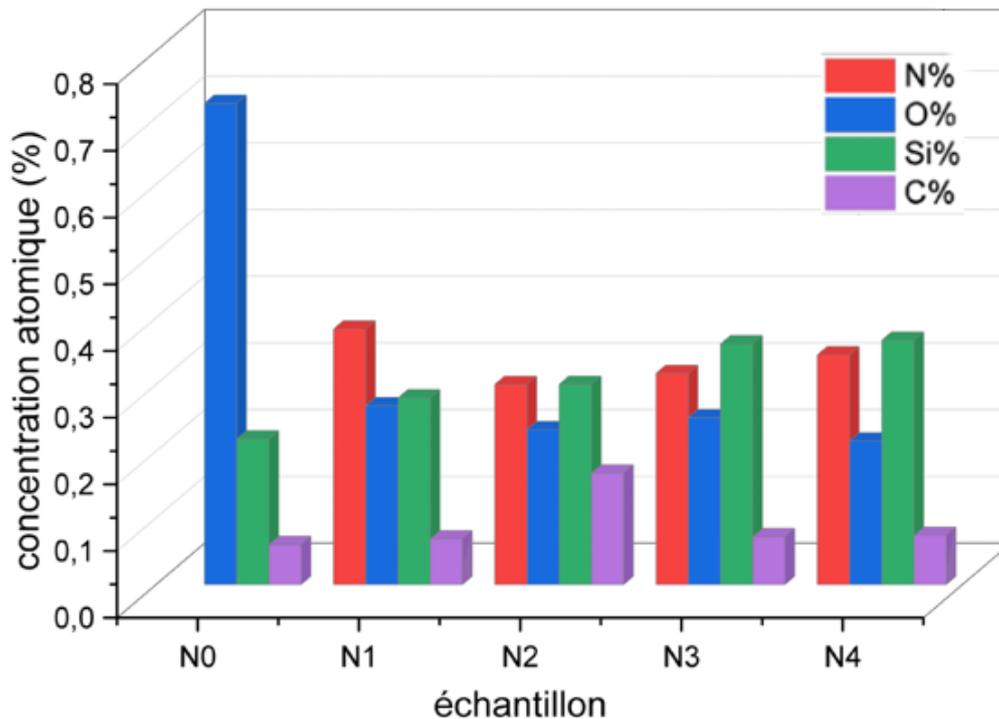


FIGURE 4.12 – Histogramme des concentrations atomiques (en %).

La quantification de notre analyse ayant été effectuée grâce au Logiciel CasaXPS sur nos échantillons nous a permis de déterminer la concentration des principaux éléments présents à la surface, à savoir l'azote, le silicium, l'oxygène et le carbone.

Le spectre ci-dessus présente l'intensité (coups/s) en fonction de l'énergie de liaison (eV). Le pic principal est O1s étant donné qu'il est le plus intense, et responsable de ce qui compose essentiellement les spectres XPS avec une énergie de liaison d'environ 537(eV) et son intensité $8,65 \times 10^5$ (coups /s).

On note que les pics d'intensité inférieure ne signifient pas que l'élément correspondant présente une concentration plus basse. De plus, chaque pic doit être pondéré par un facteur de sensibilité dû à la section efficace d'excitation des rayons X de chaque niveau électronique d'un élément et un facteur géométrique dépendant du type de spectromètre.

Pour l'échantillon N2, le pic de O1s est décalé vers l'énergie de liaison 536 (eV) avec une intensité de $3,72 \times 10^5$ (coups/s). D'après nos données, on constate que dans l'échantillon N0, la concentration d'oxygène est de 72,37%, contrairement aux autres échantillons qui

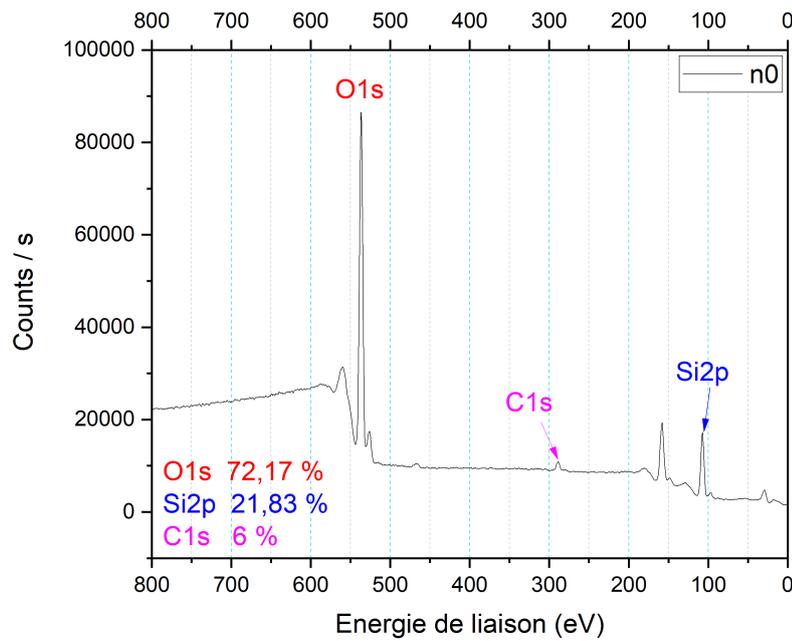


FIGURE 4.13 – Spectre XPS de l'échantillon N0

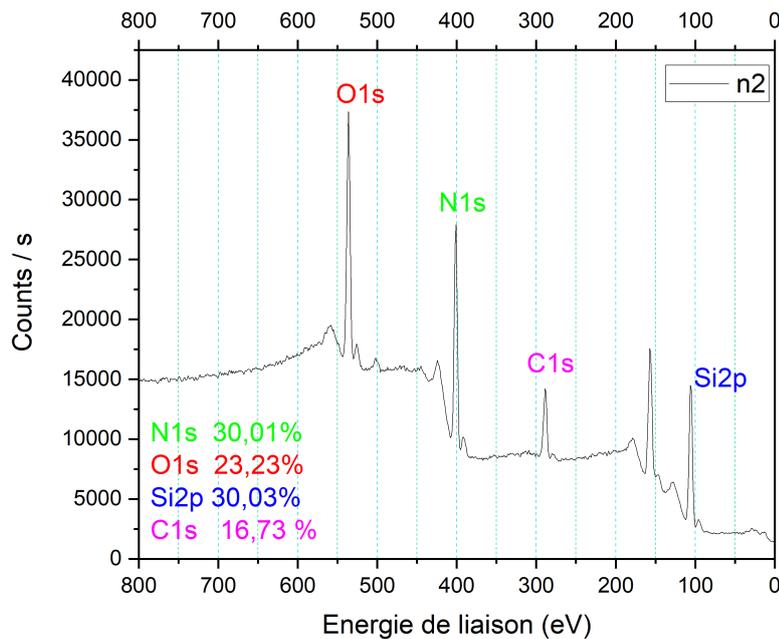


FIGURE 4.14 – Spectre XPS de l'échantillon N2

présentent des concentrations allant de 23 à 25%. Ceci montre que la quantité d'oxygène sur la surface diminue après le processus de recuit thermique RTP (N0 n'ayant pas subi ce processus). Le spectre représentatif de la surface de notre échantillon N0 montre un fort taux d'oxygène prédominant suite à l'oxydation thermique, comparé à celui de N2 qui est riche en Azote après dépôt de la couche SiN_x . Dans le spectre de l'échantillon N2, nous remarquons l'apparition du pic d'azote (après dépôt de PECVD), aux environs de 400 (eV). En comparant l'échantillon N1 et N2, ayant le même rapport de gaz précurseurs ($R=6,5$), on constate une grande concentration d'Azote sur la surface de l'échantillon N1. L'oxygène présent dans la plaquette N1, quant à lui, est dû à l'oxyde natif contrairement

à la plaquette N2 qui a subi une oxydation thermique au préalable.

On note également un grand taux de carbone dans l'échantillon N2, Effectivement, lorsque les échantillons ont vu l'air, des résidus carbonés (Groupe CH3) ont été créés à la surface. Pour nettoyer la surface, un bombardement plasma d'Argon est effectué pour éviter la présence de contaminants, ce procédé n'a donc probablement pas été effectué sur l'échantillon N2.

Le pic de C1s est le pic le moins intense, avec une énergie de liaison de 290, 52 (eV) et une intensité de $1,0 \times 10^5$ (coups /s), ce qui signifie que le carbone est contenu dans une couche de pollution superficielle à la surface du silicium.

Finalement, l'analyse faite sur les échantillons N2, N3 et N4 révèle une proportionnalité entre le rapport des gaz précurseurs et le pourcentage atomique de nitrure de nos plaquettes, constatée indéniablement sur notre histogramme [66].

Energies de Liaison

Les spectres multirégions haute résolution des principaux signaux, c'est-à-dire Si2p et O1s, sont représentés sur la figure 4.15.

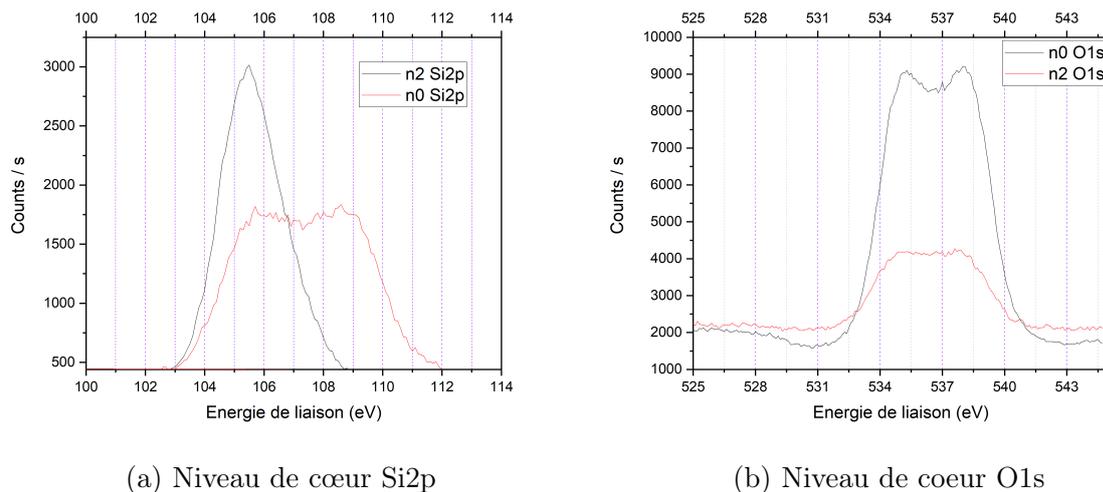


FIGURE 4.15 – Spectre de silicium et d'oxygène relatifs aux échantillons N0 et N2

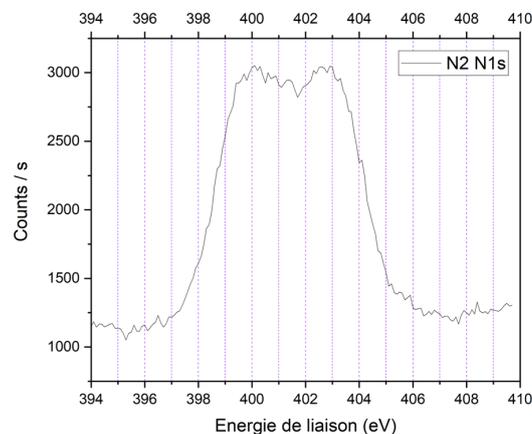


FIGURE 4.16 – Niveau de cœur N1s pour l'échantillon N2

En comparant les spectres ci-dessus, relatifs aux énergies de liaison des échantillons N0 et N2 en teneur de silicium, on note un léger décalage du pic N2 par rapport à celui de N0 [65]. Ajoutons à cela, une baisse de la densité d'impureté résiduelle à la surface de l'échantillon N2 après recuit thermique RTP.

- Pic d'énergie de liaison du silicium pour l'échantillon N0= 105 eV.
- Pic d'énergie de liaison du silicium pour l'échantillon N2= 107 eV.

Ce décalage est expliqué grâce à la figure à droite, qui montre la concentration d'oxygène de nos deux échantillons. En effet, le décalage des pics revient à la différence d'électro-négativité entre les deux éléments. L'échantillon N0 est poussé vers les hautes énergies car il contient un plus grand taux d'oxygène dû à la couche SiO_2 présente en surface (comme expliqué précédemment), l'échantillon N2 détient une proportion d'oxygène moins grande après dépôt de la couche SiN_x , et recuit thermique RTP.

4.1.6 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

L'une des principales caractéristiques du MEB est sa capacité à fournir une résolution spatiale élevée. La résolution typique du MEB est de l'ordre du nanomètre, ce qui signifie qu'il peut visualiser des détails extrêmement fins de la surface de l'échantillon. Cela permet d'observer les structures microscopiques, les défauts et d'autres caractéristiques avec une grande précision.

Dans le but d'étudier la morphologie surfacique, nous avons effectué des analyses MEB sur deux échantillons N3 et N4 (R=4 et R=5 respectivement) couplées à une Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et une analyse transversale. Le couplage entre le MEB et l'EDS permet de combiner les informations de morphologie et de composition chimique de l'échantillon. Lorsque le MEB détecte une zone d'intérêt, l'EDS peut être utilisée pour effectuer une analyse chimique précise de cette zone. Cela permet d'identifier les éléments présents et de cartographier leur distribution sur la surface de l'échantillon. En ce qui concerne l'analyse transversale, ce dernier est le processus de rupture d'un matériau le long de plans cristallins préférentiels, généralement due à une faiblesse ou une anisotropie dans la structure cristalline. En utilisant un MEB, il est possible d'observer les surfaces à une échelle microscopique et d'obtenir des images pour identifier l'état réel des surfaces. La couche SiN_x déposée par la technique PECVD est amorphe sur un substrat de silicium cristallin d'orientation (1 0 0). Étant donné que le MEB utilise un canon à électrons, il est difficile d'analyser les couches diélectriques SiN_x et SiO_2 .

Pour la figure 4.17, l'analyse microscopique nous a permis de discerner des disques dont le diamètre varie entre 45 et 100nm à l'interface. Nous supposons qu'elles représentent des précipités d'oxygène [67, 68] ou des cristaux de recristallisation de silicium [69] formés par le maintien à 570°C lors du recuit RTP et figés par le refroidissement rapide pendant ce processus. Ces hypothèses peuvent être confirmées par des caractérisations complémentaires.

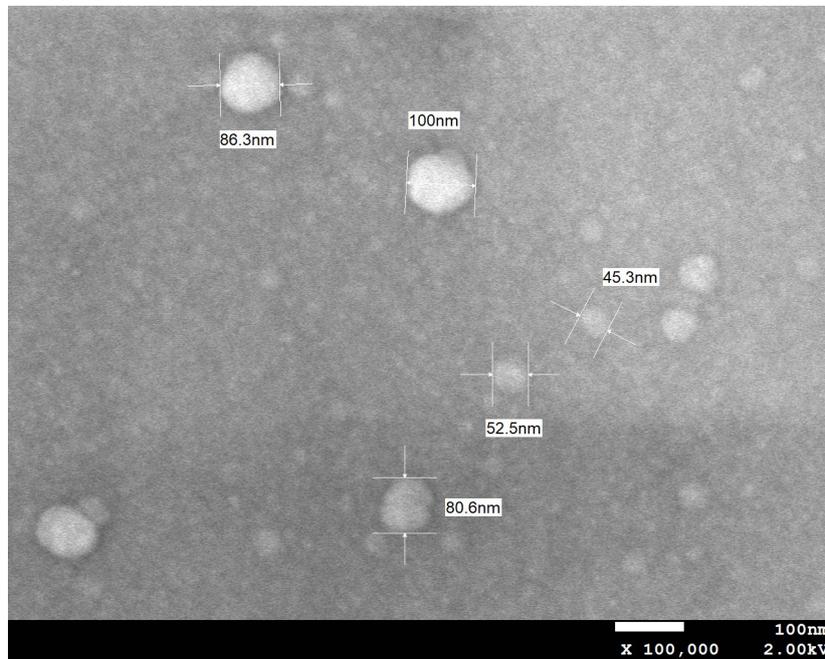


FIGURE 4.17 – Cliché MEB de la morphologie de l'échantillon N3

Analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS)

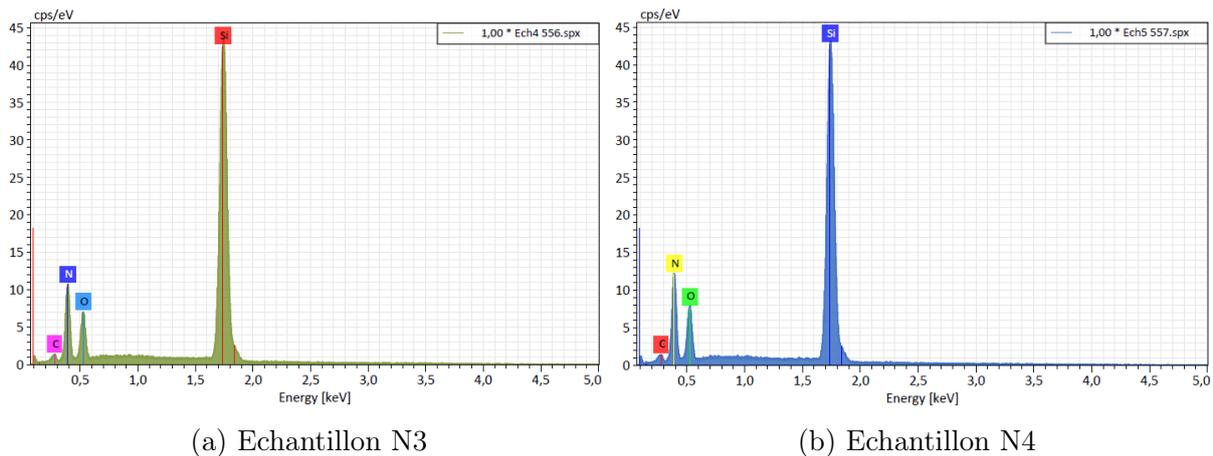


FIGURE 4.18 – Analyse EDS des échantillons N3 et N4 sous MEB

L'interprétation des résultats EDS du tableau 4.6 nous a donné une information satisfaisante sur le pourcentage de divers éléments par leurs concentrations atomiques illustrée dans la figure 4.19.

Les résultats trouvés concernant le pourcentage atomique de carbone lors de notre analyse EDS pour les deux échantillons N3 et N4 confirment les suppositions faites par spectrométrie photoélectronique X (XPS) prouvant qu'il y a eu effectivement une contamination à l'intérieur de la chambre de l'XPS comme justifié précédemment par des résidus carbonés (groupe CH₃) présents dans l'air, faussant quelques résultats d'analyse pour l'appareil. Ce qui n'est pas le cas pour le MEB. Le pourcentage faible de carbone relevé est dû à l'élaboration du silicium.

De plus, le pourcentage atomique d'azote augmente d'environ 4%, ce qui est aisément justifiable par l'augmentation du rapport de gaz précurseurs (de R = 4 à R = 5), et donc l'augmentation du débit de l'ammoniac (NH₃) au profit de celui de silane (SiH₄).

TABLE 4.6 – Analyse EDS des échantillons 3 et 4

Élément chimique	Pourcentage atomique (%)	
	Échantillon 3	Échantillon 4
Silicium	64,54	61,52
Azote	24,85	28,82
Oxygène	9,23	10,36
Carbone	1,38	1,30

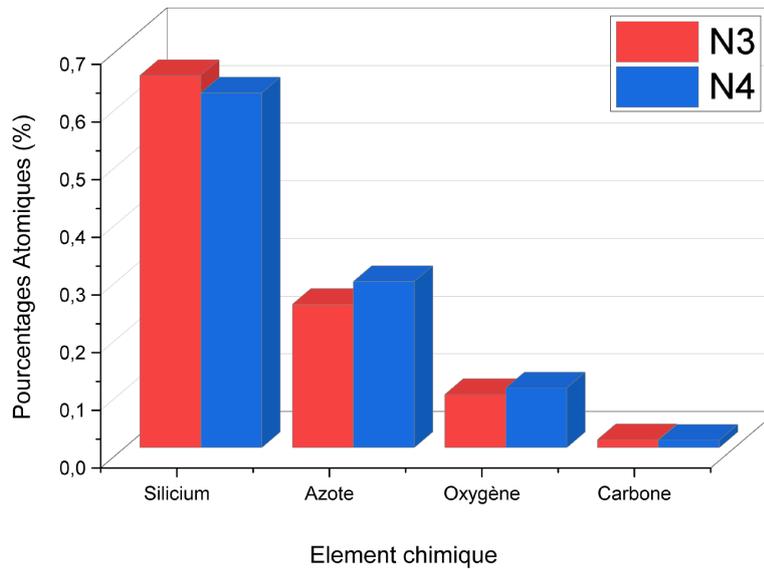
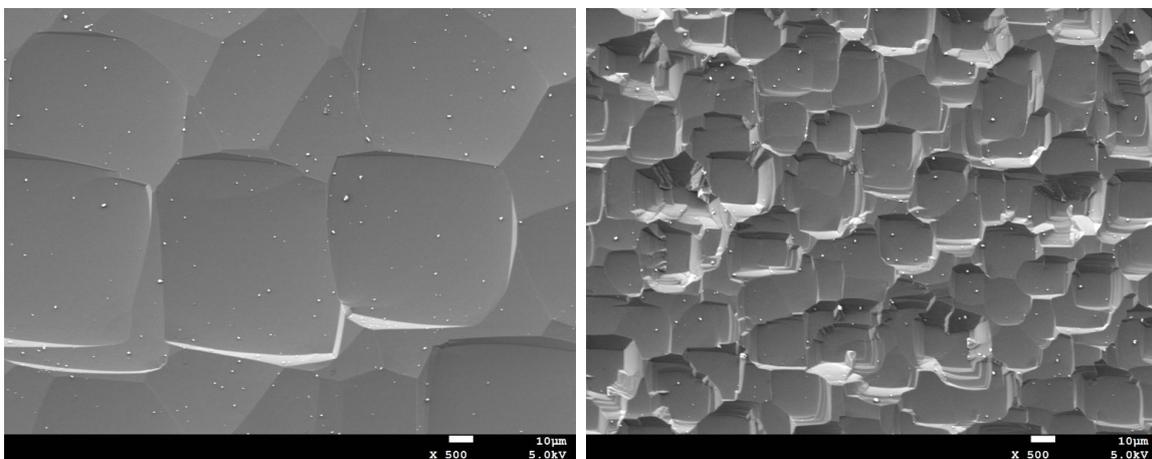


FIGURE 4.19 – Présentation des pourcentages atomiques des éléments chimiques présents dans N3 et N4 d'après l'analyse EDS

La figure 4.20 montre la structure amorphe de la couche SiN_x pour deux rapports des débits de gaz précurseurs $R = NH_3/SiH_4$. On note une rugosité plus importante sur la surface de l'échantillon N4, qui est relativement plus riche en Azote de par son plus grand ratio. La forme régulière et bien répartie de la rugosité indique une certaine uniformité que l'on pourra confirmer ultérieurement.



(a) Echantillon N3

(b) Echantillon N4

FIGURE 4.20 – Cliché par MEB de la surface des échantillons N3 et N4

Analyse transversale

Les figures 4.22 et 4.21 représentent des observations afin d'estimer l'épaisseur de la double couche de passivation pour les deux échantillons N3 et N4, ces dernières se distinguant clairement grâce à la découpe transversale.

Les épaisseurs des deux couches de SiO_2 et de SiN_x peuvent être séparées sur une échelle de 100nm via un agrandissement x200 comme illustré dans la figure 4.21. La couche de SiO_2 est apparue plus clair que celle du SiN_x , permettant une distinction entre les deux. Cette dernière justifiée par une composition chimique différente. L'épaisseur du SiN_x trouvée pour l'échantillon N3 est de 81.6nm et celle du N4 est de 80.8nm. La couche de SiO_2 a une épaisseur de 10.9nm, la double couche de passivation pour l'échantillon N4 a une épaisseur de 91.7nm. Ces résultats sont relativement proches de ceux trouvés par profilométrie pour le SiO_2 et par le calcul théorique effectué après les mesures de la réflectance par spectrophotomètre pour le SiN_x .

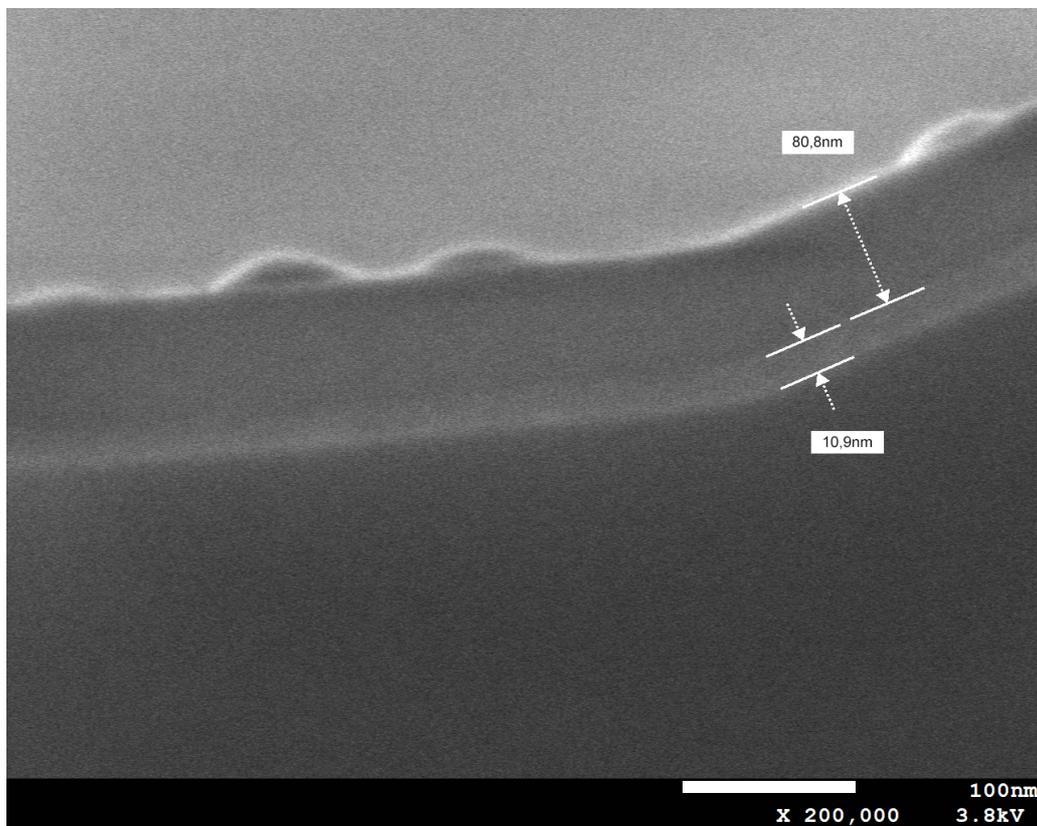


FIGURE 4.21 – Cliché transversal par MEB de l'échantillon N4

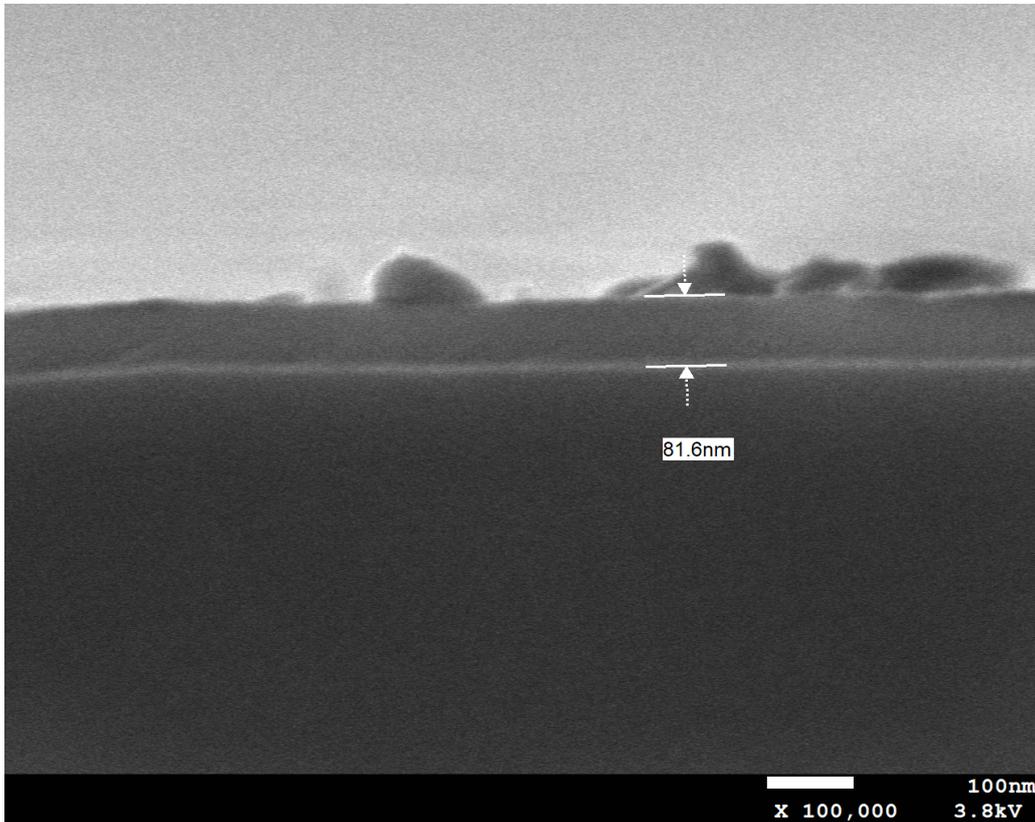


FIGURE 4.22 – Cliché transversal par MEB de l'échantillon N3

4.2 Caractérisation de la jonction $nn+$

Dans cette partie, nous nous intéressons à la jonction $nn+$ formée et à la variation des paramètres électriques qui la caractérisent. Les données des échantillons sont les suivantes :

- **Type** : Cz-Silicium dopé n,
- **Orientation cristallographique** : (1 0 0),
- **Diamètre** : 10 cm,
- **Résistivité** : 0.5 - 3.0 $\Omega.cm$.

4.2.1 Résistance carrée

La résistance carrée revêt une importance particulière dans la caractérisation des matériaux, car elle permet d'obtenir des informations plus précises sur leurs propriétés électriques. La méthode des quatre pointes est souvent utilisée pour mesurer cette résistance, car elle permet d'éliminer les erreurs liées aux contacts électriques. Les résultats de ces mesures fournissent des données cruciales pour l'analyse et la compréhension des propriétés conductrices d'un matériau et leur interprétation sera explorée en détail dans la suite. La valeur moyenne de la résistance carrée des échantillons avant diffusion est présentée dans le tableau suivant 4.7 :

TABLE 4.7 – Valeurs de la résistance carrée des échantillons avant diffusion

Échantillon	D1	D2	D3	2-17	1	2
R_{\square} (Ω/\square)	74.3	73.17	65.39	28.31	63.8	64.19

Nous remarquons que l'échantillon 2-17 a une résistance carrée divergente de celle des autres, car ce dernier ne vient pas du même lot que les autres plaquettes, comme cette plaquette a été récupérée après avoir déjà été utilisée.

Après création de la jonction nn+ nous avons procédé une nouvelle fois à la mesure de la résistance carrée moyenne. Le tableau 4.8 présente la comparaison de la résistance carrée avant diffusion et de la résistance carrée moyenne après diffusion.

TABLE 4.8 – Mesures de résistance avant et après diffusion pour chaque échantillon

Échantillon	R_{\square} avant diffusion	$R_{\square, Moy}$ après diffusion
D1	74,3	15,07167
D2	73,17	15,456
D3	65,39	15,15
2	63,8	14,91
1	64,19	14,688
2-17	28,31	13,036

Nous remarquons une diminution drastique de la résistance carrée après la création de l'émetteur nn+. Lorsque l'on dope le silicium, la résistance carrée diminue en raison de la modification de la densité de porteurs de charge dans le matériau. Lorsque le silicium est intrinsèque (non dopé), il possède une résistivité relativement élevée en raison d'un nombre limité de porteurs de charge (électrons et trous) disponibles pour la conduction. Cela conduit à une résistance élevée. En dopant le silicium avec des impuretés, on introduit des atomes supplémentaires dans la structure cristalline qui peuvent donner des électrons supplémentaires (dopage de type N). Ces porteurs de charge supplémentaires augmentent la densité de porteurs dans le matériau dopé. L'histogramme 4.23 illustre la différence de la résistance carrée avant et après diffusion.

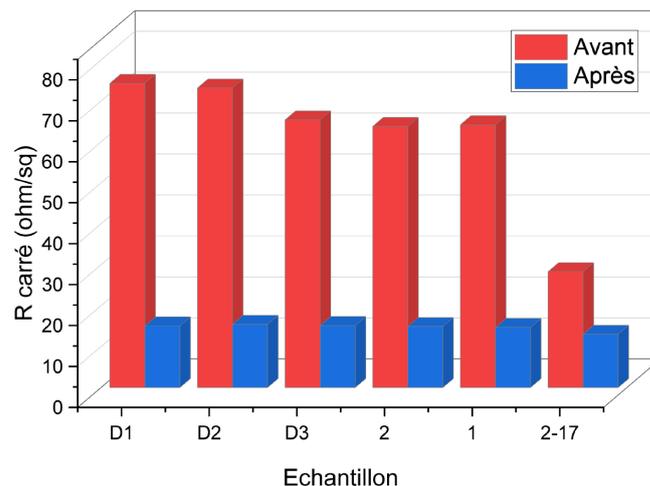


FIGURE 4.23 – Résistance carrée moyenne avant et après diffusion de l'émetteur nn+

Afin de calculer l'uniformité des plaquettes une fois dopées, nous avons utilisé la loi

suivante :

$$Uni(\%) = \frac{R_{max} - R_{min}}{2R_{moyen}} \quad (4.3)$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.9.

TABLE 4.9 – Calcul de l’uniformité du dopage nn+

Échantillon	D1	D2	D3	2	1	2-17
Min	13,63	14,2	14,7	14,16	13,37	12,21
Max	18,88	15,88	15,59	15,98	15,59	14,36
Uni%	17,41	5,43	2,93	6,10	7,55	8,24

En sachant qu’une bonne uniformité est traduite par une valeur $Uni(\%) < 10\%$, nous pouvons donc affirmer que toutes nos plaquettes à part la plaquette D1 présentent une très bonne uniformité tandis que celle de D1 est relativement moyenne (17,42%).

4.2.2 Electrochemical Capacitance-Voltage Profiler

En utilisant des modèles et des analyses appropriés, les données de profilométrie C-V peuvent être interprétées pour estimer le nombre de porteurs de charges, la concentration de dopants et d’autres paramètres liés aux porteurs de charges dans le matériau étudié. Cela est particulièrement utile pour comprendre les propriétés électriques et la performance des matériaux utilisés dans les dispositifs électroniques et photovoltaïques.

Dans cette partie, nous nous sommes penchés vers la mesure du profil de concentration des porteurs de charge, après avoir utilisé une solution NH_4F sur notre échantillon (2-17) diffusé au phosphore avec une résistance moyenne de $13 \Omega/\square$ mesurée par la méthode des quatre points comme montré dans le titre 4.2.1. L’observation de notre profil de

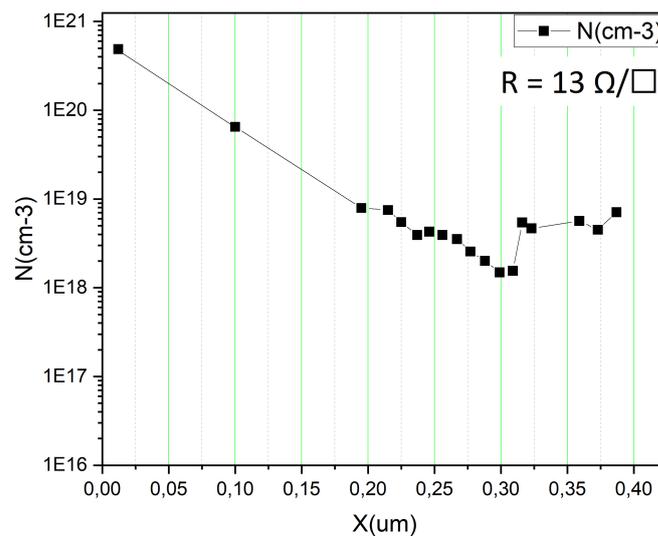


FIGURE 4.24 – Analyse ECV d’un échantillon de silicium de type n dopé au phosphore, d’une résistance moyenne de $13 \Omega/\square$ mesurée par la méthode de quatre points.

concentration permet d’extraire des valeurs caractéristiques de notre échantillon comme suit :

- Une concentration $N_{max} = 4,89 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ pour une profondeur $X_{max} = 0,012 \mu\text{m}$;
- Une concentration $N_{min} = 1,49 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ pour une profondeur $X_{min} = 0,29 \mu\text{m}$

On remarque que la concentration des porteurs de charge est maximale au niveau de l'interface (pour une profondeur minimale), celle-ci baisse graduellement plus on s'éloigne de l'interface, selon le phénomène de diffusion établi par les lois de Fick. La première loi de Fick permet ainsi de déterminer, en régime permanent, le flux d'atomes J traversant une surface unitaire perpendiculaire au déplacement des atomes X . En admettant que dC/dX représente la variation du nombre d'atomes (ou de la concentration) correspondant à ce flux par unité de temps, à travers la surface considérée, l'on obtient l'équation :

$$J = -D \left(\frac{dC}{dX} \right)$$

Avec D : Coefficient de diffusion du phosphore dans le silicium.

En effet, la concentration des porteurs de charge est reliée directement à la quantité de phosphore présente, ce qui explique sa diminution plus on s'éloigne de l'interface puisque la diffusion s'opère durant le Drive-in après l'étape de pré-dépôt qui a lieu sur l'interface.

Le profil de diffusion est linéaire, nous trouvons ainsi :

$$C(X) = -2 \times 10^{+21} X + 5 \times 10^{+20} \quad (4.4)$$

Nous pouvons ainsi prédire qu'à l'interface (pour $X=0$), la concentration est de $5 \times 10^{+20}$ et que le flux de diffusion est constant $J = 2D \times 10^{+21}$.

Ces résultats expérimentaux permettent aussi de constater que la profondeur de la diffusion de notre plaquette est estimée à $0,3 \mu\text{m}$.

4.2.3 Effet Hall

La tension Hall, mesurée perpendiculairement au courant électrique et au champ magnétique appliqué dans un matériau conducteur, est utilisée pour caractériser ses propriétés électriques. Elle permet notamment de déterminer la mobilité des porteurs de charges, qui représente la facilité de déplacement de ces porteurs sous l'influence d'un champ électrique. La mobilité est une mesure exprimée en centimètres carrés par volt-seconde ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) et est étroitement liée à la conductivité du matériau.

Le coefficient de Hall est une grandeur qui représente la relation entre la densité de courant électrique, le champ magnétique appliqué et la tension Hall. Il est défini comme la pente de la relation linéaire entre la tension Hall et le produit du champ magnétique et de la densité de courant. En mesurant la tension Hall et en connaissant les paramètres du matériau et du champ magnétique appliqué, il est possible de déterminer la mobilité des porteurs de charges et d'obtenir des informations précieuses sur les propriétés électriques et magnétiques du matériau étudié.

Nous avons analysé deux échantillons par effet Hall, un échantillon de CZ-silicium dopé n (figure 4.26a) et l'échantillon 2-17 possédant un émetteur nn+ (figure 4.26b) dans l'optique d'observer le changement de la mobilité des porteurs de charge.

Pour ce faire, nous avons prélevé des échantillons de forme carrée d'environ 1cm. Nous les avons ensuite placés sur le porte-échantillon avec un scotch collant double-face

(figure 4.25) et les contacts ont été établis en soudant les coins de l'échantillon à l'aide d'un eutectique de gallium-indium (Ga/In), utilisé en raison de sa conductivité électrique élevée et sa compatibilité. Les soudures en coins assurent à la fois la fixation de l'échantillon sur le porte-échantillon et l'établissement de contacts électriques nécessaires à la mesure de profilométrie Hall.

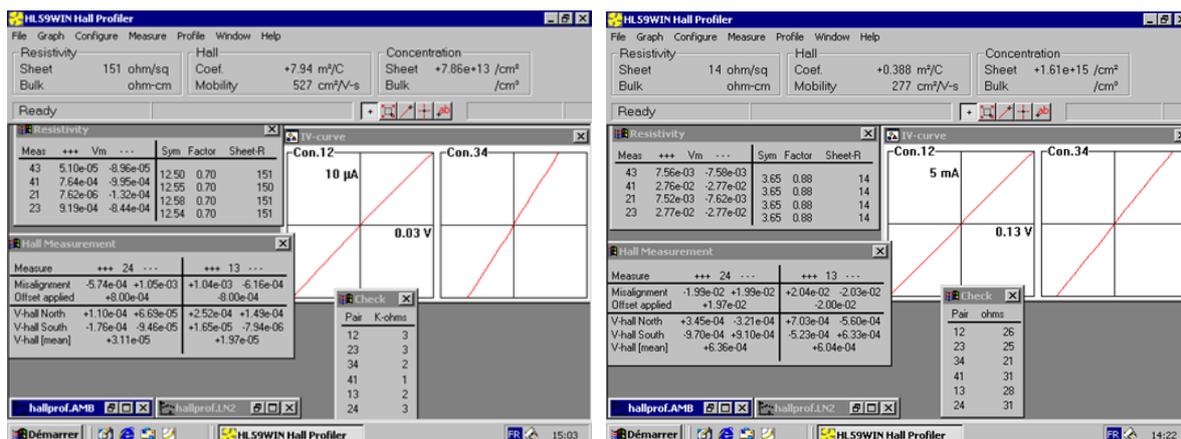


FIGURE 4.25 – Échantillon de 1cm monté sur un porte-échantillon

Le tableau récapitulatif 4.10 ci-dessous résume les résultats obtenus.

TABLE 4.10 – Mesure par effet Hall de la mobilité, la concentration et du coefficient Hall de l'échantillon 2-17 comparé à un échantillon de silicium type n non dopé.

Échantillon	Résistance carrée (Ω/\square)	Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Coefficient de Hall (m^2/C)	Concentration en dopants (cm^{-2})
CZ-Si type n	151	527	7.94	7.86×10^{13}
2-17	14	277	0.388	1.61×10^{15}



(a) CZ-Si Type n

(b) Échantillon 2-17

FIGURE 4.26 – Fenêtre principale de l'interface graphique du Profiler HL59WIN HALL

Nous remarquons que la mobilité de Hall a tendance à diminuer avec le dopage $nn+$ dans la plaquette de silicium. Lorsque le silicium est dopé N, des électrons supplémentaires sont introduits dans le matériau, ce qui augmente la concentration de porteurs de charge et diminue la résistivité (résultat également constaté par mesure de la résistance carrée 4.2.1). Cependant, cette augmentation de la densité de porteurs conduit également à une augmentation des interactions entre les porteurs et les impuretés et les défauts dans le matériau. Ces interactions accrues entraînent une augmentation des collisions et des diffusions des porteurs de charge, ce qui réduit leur mobilité. Par conséquent, la mobilité de Hall a tendance à diminuer avec le dopage[70].

4.2.4 Quasi-Steady State Photoconductance (QSSPC)

Dans le mode QSSPC, un échantillon semi-conducteur est soumis à une excitation lumineuse pulsée. Lorsque la lumière atteint l'échantillon, elle génère des paires électron-

trou. La conductance électrique de l'échantillon est mesurée pendant une période suffisamment longue après l'excitation, lorsque le système atteint un état quasi-stationnaire. Cette conductance est ensuite utilisée pour déterminer la durée de vie des porteurs de charge.

La mesure de la conductance électrique dans le mode QSSPC permet d'évaluer la vitesse à laquelle les porteurs de charge recombinent ou se dissipent dans le matériau. Une durée de vie plus longue indique une recombinaison plus lente des porteurs de charge, ce qui est généralement souhaitable pour de nombreux dispositifs électroniques et photovoltaïques.

Comme la durée de vie reflète le taux de recombinaisons effectives en volume et en surface, en réduisant les centres de recombinaison et en améliorant la passivation des défauts dans les plaquettes de silicium, la durée de vie effective des porteurs minoritaires est prolongée, ce qui réduit les pertes par recombinaison et améliore la collecte des porteurs de charge. Cela se traduit par une augmentation du rendement de conversion de l'énergie solaire en électricité[71].

J_0 représentant le courant de saturation ou le courant de fuite d'une cellule solaire en l'absence de lumière, ce dernier se calcule de la manière suivante[72] :

$$J_0 = \frac{qdn_i^2}{\tau(N_D + \Delta n_{1sun})} \quad (4.5)$$

Avec

- q : la charge électrique d'un électron, équivalente à environ $1,602 \times 10^{-19}C$.
- d : l'épaisseur d'un matériau, environs $360\mu m$.
- τ : la durée de vie effective d'un matériau.
- n_i : la concentration intrinsèque du silicium dopé n.
- N_D : la concentration de dopage en donneurs.
- Δn_{1sun} : l'excès de densité de porteurs de charge générée par l'irradiation solaire.

Cette dernière peut se calculer de la manière suivante $\Delta n_{1sun} = \frac{n_i^2}{2n}$.

- n : la densité apparente de porteurs de charge.

Après mesure des paramètres et calcul des courants de saturation, nous obtenons le tableau 4.11, les mesures de τ_{eff} pour chaque étape. L'échantillon de référence 2 utilisé précédemment a été écarté, et l'échantillon 2-17 n'apparaissant pas non plus dans les mesures, parce qu'il a été utilisé pour d'autres caractérisations destructives de la jonction nn+. On présente :

- τ_{eff1} : relevé après diffusion de l'émetteur et oxydation ;
- τ_{eff2} : relevé après passivation SiN_x ;
- τ_{eff3} : relevé après recuit thermique rapide.

Il est clair que la durée de vie effective des porteurs minoritaires est affectée par les processus de passivation, de dépôt et de recuit thermique (RTP). La création d'un émetteur et la passivation permettant d'améliorer la durée de vie effective, l'une par l'augmentation du nombre de porteurs de charges, l'autre par la diminution des défauts surfaciques (liaisons pendantes de silicium qui se lient à l'oxygène durant la passivation SiO_2), ce qui permet d'éliminer les centres de piégeage dans la bande interdite qui capturent les porteurs, de diminuer les densités d'état d'interface et la vitesse de recombinaison en surface S_{eff} (cm/s).

TABLE 4.11 – Mesures des durées de vie ainsi que des paramètres électriques des plaquettes.

Référence	R= NH_3/SiH_4	V_{OC} (V)	J_0 ($\times 10^{-13} A/cm^2$)	τ_{eff1} ($\times 10^{15} \mu s$)	τ_{eff2} ($\times 10^{15} \mu s$)	τ_{eff3} ($\times 10^{15} \mu s$)
D1	5	0,6852	2,8919	281,91	241,44	333,74
D2	6.5	0,6852	2,7198	297,57	330,65	353,73
D3	8	0,6852	2,8764	230,83	79,39	313,86
1	4	0,6851	4,8785	12,91	13,26	135,72

Cependant, on remarque une légère et anormale diminution de la durée de vie effective pour les échantillons D_1 et D_3 lors du dépôt de SiN_x , indiquant une dégradation. Il existe plusieurs causes à cela, notamment :

- Des **défauts de l'interface** SiO_2/SiN_x générant de nouveaux centres de piégeage et une importante augmentation de la densité d'état d'interface (D_{it}), le plus souvent constitués par des liaisons pendantes $Si \equiv Si_3$ appelé centre P_b [73]. Ces défauts d'interface peuvent être introduits lors du dépôt des couches ou pendant les processus ultérieurs.
- Des **défauts de la couche** SiN_x , tels que des charges fixes ou des pièges, qui peuvent capturer les porteurs de charges et diminuer leur durée de vie. Ces défauts peuvent être liés aux procédés de dépôt ou aux conditions de post-traitement.
- Une **contrainte mécanique** lors du dépôt de couches minces de SiN_x , provoquant des déformations locales et influençant la mobilité des porteurs de charges.
- Les processus de dépôt des couches SiO_2 et SiN_x peuvent être sujets à des **contaminations**, telles que des impuretés métalliques ou des particules étrangères.
- Des **contraintes et dommages thermiques** générés par les procédés de dépôt peuvent endommager la structure des couches et créer des défauts supplémentaires, réduisant ainsi la durée de vie des porteurs de charges.

Après le RTP, une amélioration de la durée de vie des porteurs de charge est constatée, cette dernière étant prévisible. Et ce, car le recuit a pour effet la relaxation des contraintes thermiques et mécaniques. Ce dernier permet également la création d'un gradient d'interface d'oxynitride de silicium SiO_xN_y afin de remédier aux problèmes d'importante densité d'état d'interface [54].

Les résultats des durées de vie en fonction des techniques d'élaboration sont présentées dans l'histogramme de la figure 4.27 où l'on voit la légère dégradation de la durée de vie effective subie lors du dépôt de SiN_x et son amélioration par RTP.

Nous notons également qu'il y a une relation de proportionnalité directe entre la tension à circuit ouvert et la durée de vie des porteurs de charges, contrairement à la densité de courant de saturation qui suit une relation de proportionnalité inverse. Comme illustré dans la figure 4.28.

La relation de proportionnalité découle de l'équation de la génération - recombinaison des porteurs de charge. La durée de vie des porteurs de charge est généralement influencée par les taux de recombinaison et de génération de porteurs. À tension à circuit ouvert, le courant de génération de porteurs est égal au courant de recombinaison, ce qui entraîne un équilibre et une durée de vie maximale des porteurs de charge. Ainsi, lorsque la tension à circuit ouvert augmente, la durée de vie des porteurs de charge augmente également de manière proportionnelle.

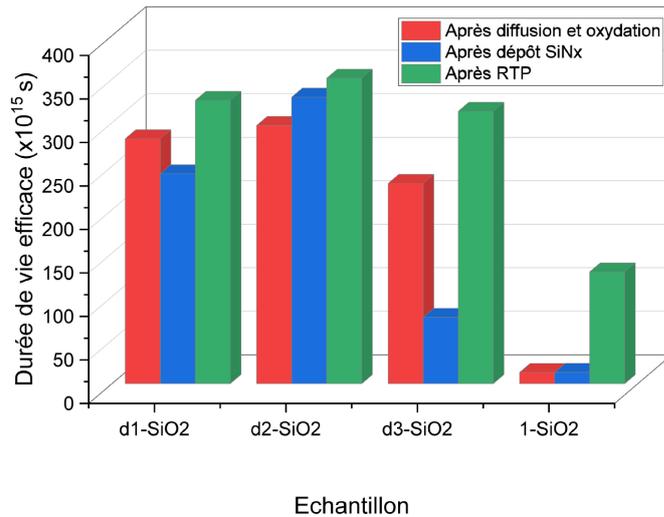
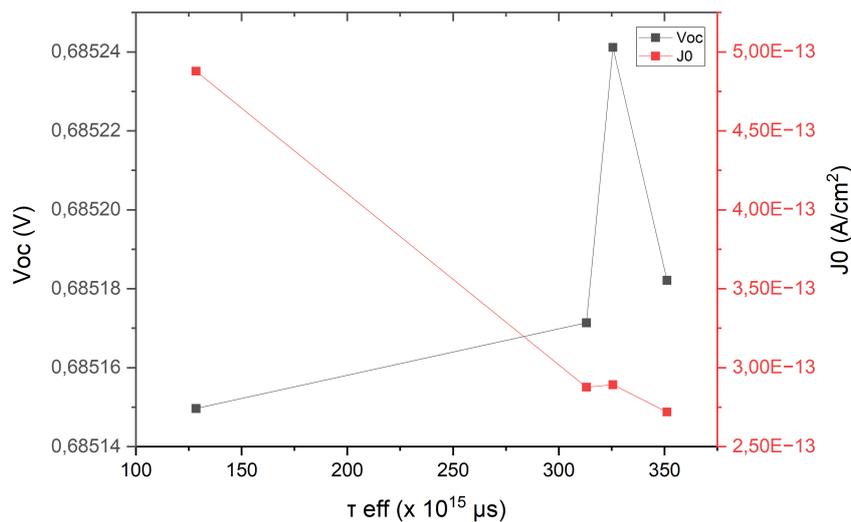

 FIGURE 4.27 – Comparaison des τ_{eff} après différentes élaborations


FIGURE 4.28 – Courbes de la tension à circuit ouvert et de la densité de courant de saturation en fonction de la durée de vie des porteurs de charge

En ce qui concerne la relation de proportionnalité inverse entre la durée de vie des porteurs de charge et le courant de saturation (J_0), elle est basée sur l'équation de la recombinaison des porteurs de charge dans une jonction. Le courant de saturation est directement proportionnel à la recombinaison des porteurs de charge, tandis que la durée de vie des porteurs de charge est inversement proportionnelle à la recombinaison. Ainsi, à mesure que le courant de saturation augmente, la durée de vie des porteurs de charge diminue de manière inversement proportionnelle.

Nous pouvons également, grâce aux informations fournies par le QSSPC, tracer la courbe de l'inverse de la durée de vie en fonction de la densité effective de porteurs de charge telle que représenté dans la figure 4.29.

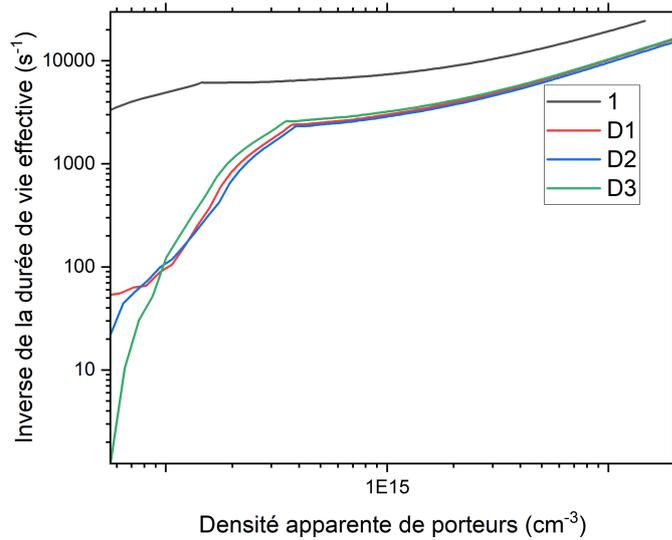


FIGURE 4.29 – Inverse de la durée de vie des porteurs de charge (s) en fonction de leur densité apparente (cm^{-3}).

L'inverse de la durée de vie augmente proportionnellement de manière exponentielle avec la densité apparente des porteurs. La diminution de la durée de vie des porteurs avec l'augmentation de leur densité apparente est principalement due à deux facteurs : la recombinaison et l'interaction entre les porteurs.

Lorsque la densité de porteurs augmente, la probabilité de recombinaison des porteurs augmente également. Plus il y a de porteurs, plus il y a de chances pour qu'ils se recombinent, ce qui réduit la durée de vie moyenne des porteurs.

De plus, l'interaction entre les porteurs augmente avec leur densité. Les porteurs chargés électriquement interagissent entre eux à travers les forces électriques et peuvent subir des collisions. Ces interactions peuvent conduire à des processus de diffusion et de recombinaison, qui diminuent la durée de vie des porteurs.

Le constat que $\tau_{D2} > \tau_{D1} > \tau_{D3} > \tau_1$ peut également être fait. Et ce, quelle que soit la densité de porteurs apparente. Le rapport de gaz précurseurs optimal pour la plus grande durée de vie de porteurs de charges est donc de $R = 6.52$.

4.3 Conclusion

Au terme de ce chapitre, nous avons réussi à obtenir les résultats de nos caractérisations. Ces dernières ont été divisées en deux parties. D'une part, les caractérisations de la couche SiO_2/SiN_x telle que les propriétés optiques (spectrophotométrie, profilométrie), structurales (Microscopie électronique à balayage) et chimiques (XPS, FTIR, SIMS) permettant de trouver l'épaisseur idéale afin de diminuer la réflectance, de maximiser l'absorption de la lumière et d'optimiser les propriétés de cette double couche. Le deuxième volet de ce travail porte sur l'étude des propriétés électriques de la double couche SiN_x/SiO_2 sur des plaquettes de silicium de type n avec un émetteur, en vue de la mettre

en œuvre sur des structures réelles désignées pour des applications photovoltaïques et en microélectronique et de donnée un aperçu détaillé sur l'évolution de la durée de vie des porteurs de charges, le courant de saturation et la tension à circuit ouvert, par l'analyse de ces paramètres qui jouent un rôle des plus importants dans la génération d'énergie électrique. Nous remarquons qu'il y a effectivement une relation entre le rapport des débits de gaz précurseurs et les autres paramètres. Le rapport de la recette standard ($R = 6.52$) présente la plupart du temps les meilleures caractéristiques sur le plan optique et électrique. Après avoir terminé toutes les procédures expérimentales, avons pu interpréter les résultats obtenus. La spectrophotométrie nous a permis d'exploiter les propriétés optiques telles que la réflectance et l'épaisseur déposée à travers un calcul théorique, dans cette partie, on constate une augmentation de la réflectance avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de passivation, une mesure de l'épaisseur a été réalisée à travers une analyse profilométrique. L'épaisseur de la couche d'oxyde SiO_2 est de l'ordre de 12,7 nm tandis que les épaisseurs des couches de SiN_x sont présentées dans le tableau 4.12.

TABLE 4.12 – Épaisseur de la double couche SiO_2/SiN_x (nm) obtenue par diverses caractérisations

Echantillon	$R = NH_3/SiH_4$	Epaisseur de la double couche SiO_2/SiN_x (nm)			
		Réflectance	Ellipsométrie	Profilométrie	MEB
N1	6.52	74.793	71.7	72.632	-
N2	6.52	84.337	-	85.371	-
N3	4	87.259	-	-	81.6
N4	5	96.652	-	-	91.7

Dans la conclusion générale, nous allons expliciter la corrélation entre le rapport des gaz, les épaisseurs des échantillons et leur relation avec chacune des propriétés caractéristiques d'une plaquette de silicium monocristallin destinée aux applications photovoltaïques.

Conclusion Générale

L'objectif de ce projet de mémoire se concentre sur l'élaboration et la caractérisation de la double couche SiO_2/SiN_x . À cet effet, les procédures expérimentales de dépôt de SiN_x par PECVD et d'oxydation SiO_2 ont été minutieusement étudiées. L'utilisation de ces couches de passivation dans différentes structures en microélectronique ou sur les faces avant des cellules solaires de type n-PERT est une voie envisagée pour l'amélioration des propriétés de réflexion et, par conséquent, le rendement de conversion.

Ce type de dépôt ayant été choisi, car il permet d'obtenir des vitesses de dépôt relativement élevées à basse température ($< 400^\circ C$), $380^\circ C$ dans notre cas, les résultats de l'étude découlent de la variation du paramètre du rapport des gaz précurseurs lors du processus PECVD, entraînant un changement significatif dans les propriétés optiques et électroniques des structures. Une partie de ce travail a été consacrée à la réalisation de la jonction nn+ dans un four de type LYDOP afin de compléter l'étude de passivation par PECVD. Une résistance moyenne de $13 \Omega/\square$ est obtenue avec une bonne uniformité de la jonction sur les plaquettes, traduite par une valeur Uni (%) $< 9\%$. Les mesures par ECV (Electrochemical Capacitance-Voltage) permettent de constater que la profondeur de diffusion des plaquettes est estimée à $0.3 \mu m$ avec une concentration avoisinant les $N = 5 \times 10^{20} cm^{-3}$ à la surface. Nous remarquons que la mobilité de Hall a tendance à diminuer avec le dopage nn+ et avec l'augmentation de la concentration en dopants (en cm^{-2}) sur la surface de la plaquette de silicium.

La formation de la double couche ainsi que ses différentes propriétés physiques et optiques ont été étudiées par l'utilisation de différentes techniques de caractérisation (MEB, SIMS, FTIR, spectrophotométrie). Concernant les propriétés optiques, nous avons noté que les échantillons subissent une diminution de la réflectance lorsque la longueur d'onde croît entre $350nm$ et $800nm$, les calculs théoriques de la réflectance pondérée montrent que cette dernière augmente avec l'épaisseur de la couche déposée, cette dernière étant comprise entre $75nm$ et $97nm$, les mesures d'épaisseur ont été confirmées par profilométrie pour les échantillons N1 et N2, observation transversale par MEB pour les échantillons N3 et N4 et par ellipsométrie. L'accroissement de la réflectance avec l'épaisseur de la couche de passivation peut être expliquée par les phénomènes d'interférences constructives et destructives des ondes lumineuses. Le Spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été utilisé pour l'établissement d'une analyse physicochimique afin d'étudier les spectres d'absorption infrarouge des couches déposées et identifier les liaisons chimiques et leur mode de vibration. Les liaisons de Si-O et de Si-N sont constatées dans tous les échantillons de par le dépôt de nitrure et l'oxydation. Plus encore, le FTIR nous permet d'observer les liaisons d'hydrogène qui démontrent un important taux d'hydrogène dans les couches de SiN_x , nous pouvons alors en déduire que ce sont des couches $SiN_x : H$. Une analyse complémentaire par Spectrométrie Photoélectronique X (XPS) nous a permis de déterminer les concentrations des principales espèces présentes

à la surface : Azote, silicium, oxygène et carbone (des résidus carbonés sont constatés de par une contamination par le CH₃ présent dans l'air en plus du léger pourcentage dû à l'élaboration du silicium) grâce à des pics à des positions particulières. L'analyse par Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) affirme que l'important pourcentage de l'élément H indique une passivation en volume par l'hydrogène, confirmant les résultats du FTIR. Dans le but d'étudier la morphologie de la surface, nous avons effectué des analyses MEB sur les échantillons N3 et N4 (R=4 et R=5 respectivement). Nous y apercevons des disques de diamètres variables entre 45nm et 100nm à l'interface. Nous remarquons également un accroissement de la rugosité avec le rapport des gaz. L'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) nous a donné une information satisfaisante sur les concentrations atomiques des différents éléments chimiques présents. L'observation transversale a été effectuée afin d'estimer l'épaisseur de la double couche de passivation pour les deux échantillons, les résultats obtenus étant relativement proches de ceux trouvés par calcul théorique après mesure de la réflectance par spectrophotométrie, un agrandissement permettant également d'obtenir une épaisseur de SiO_2 avoisinant de celle trouvée par profilométrie. Enfin, nous avons, grâce aux informations fournies par le QSSPC, tracé la courbe d'inverse de la durée de vie en fonction de la densité effective de porteurs de charge. Nous avons pu établir une relation de proportionnalité entre la durée de vie des porteurs de charge et la tension à circuit ouvert, accompagnée d'une relation de proportionnalité inverse entre la durée de vie et la densité de courant de saturation. La meilleure valeur de la durée de vie effective a été obtenue après RTP (Recuit Thermique Rapide). Au terme de notre travail, le rapport de gaz précurseurs qui a présenté les meilleures propriétés électriques et optiques reste le rapport $R = 6,52$.

Cette étude suscite de nombreuses interrogations et ouvre la voie à des riches perspectives de recherche. Donc nous proposons :

- Une étude plus approfondie de l'influence des différents paramètres de dépôt (le temps et la température de dépôt).
- Calculer les valeurs de vitesse de recombinaison de surface des électrons (SRV) extraites des valeurs expérimentales de J_{0e} et des profils de dopants par modélisation numérique à l'aide du logiciel de simulation de dispositif SENTAUROS, TCAD.
- Oxidation thermique SiO_2 par (RTO) Rapid Thermal Oxyde.
- Oxydation par voie aqueuse SiO_2 obtenu à partir de : HF/ SC1 (Ammoniaque (NH_4OH), de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'eau désionisée à 65°C).
- Etude de la structure MOS : Métal-Oxyde-Semiconducteur de type n (caractérisations C-V).
- Des caractérisations optoélectroniques plus poussées (DRX, microscopie à force atomique (AFM)).

Finalement, le dépôt SiN_x/SiO_2 est à double rôle :

- Un oxyde métallique connu pour ses qualités de passivation : comme l'oxyde d'aluminium, oxyde d'hafnium (Al_2O_3 , HfO_2).
- un oxyde métallique reconnu pour ses propriétés antireflets, à savoir le (Oxyde de Tantale) Ta_2O_5 .

Bibliographie

- [1] C. Juang, J. H. Chang, and R. Y. Hwang. Properties of very low temperature plasma deposited silicon nitride films. *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, Volume 10 :1221, 1992.
- [2] V.I. Belyi, L.L. Basilyeva, A.S. Ginobker, et al., editors. *Silicon Nitride in Electronics*. Elsevier, New York, 1988.
- [3] R. Hezel and R. Schörner. Plasma si nitride - a promising dielectric to achieve high-quality silicon mis/il solar cells. *Journal of Applied Physics*, 52(4) :3076–3079, 1981.
- [4] T. Lauinger et al. Record low surface recombination velocities on 1cm p-silicon using plasma silicon nitride passivation. *Applied Physics Letters*, 68(9) :1234, 1996.
- [5] W. H.Rieffe Soppe and A. Weeber. Bulk and surface passivation of silicon solar cells accomplished by silicon nitride deposited on industrial scale by microwave pecvd. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 13(7) :551–569, 2005.
- [6] J. Schmidt, M. Kerr, and A. Cuevas. Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour-deposited sin films and thin thermal sio2/plasma sin stacks. *Semiconductor Science and Technology*, 16(1–4) :164–170, January 2001.
- [7] G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Excellent si surface passivation by low temperature sio2 using an ultrathin al2o3 capping film. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letter*, 5 :22–24, 2011.
- [8] Y. J. Kwon and J. K. Jeong. Recent progress in high performance and reliable n-type transition metal oxide-based thin film transistors. *Semiconductor Science and Technology*, 30(024002), 2015.
- [9] D. G. Howells, B. M. Henry, J. Madocks, and H. E. Assender. High quality plasma enhanced chemical vapour deposited silicon oxide gas barrier coatings on polyester films. *Thin Solid Films*, 516 :3081–3088, 2008.
- [10] B. Balland and G. Barbottin. Defects in silica films, their nature-their properties. *Instabilities in Silicon Devices*, 1 :104–149, 1986.
- [11] B. Stegemann, K. M. Gad, P. Balamou, D. Sixtensson, D. Vössing, M. Kasemann, and H. Angermann. Applied surface science. 395 :78–85, 2017.
- [12] Photovoltaïque.info. Les technologies de fabrication des modules. Website, 12 2011. Date de consultation : 21/03/2023.
- [13] Solar Media Ltd. Publication du rapport trimestriel. *Applied Physics Reviews*, 7(4), 2020.
- [14] Henry Varigny. Photoélectricité. *Revue des Sciences : Photoélectricité*, mai 1932.
- [15] Université des Sciences et de la Technologie d’Oran, Faculté de Physique, Laboratoire d’Analyse et d’Application des Rayonnements. Workshop’17 physique du rayonnement et ses applications. Actes de conférence, Novembre 2017. Oran, Algérie.

- [16] Sigma tec. http://sigma-tec.fr/textes/plan_du_site.html. Date de consultation : 29/04/2023.
- [17] M.J. Kerr. *Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells*. PhD thesis, The Australian National University, Canberra, Australie, 2002.
- [18] D. P. Datta. *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy : Photovoltaics Fundamentals, Technology and Application*. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- [19] W. C. O'Mara, R. B. Herring, and L. P. Hunt, editors. *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*. Noyes Publications, Park Ridge, N.J., 1990.
- [20] Photon Info. Photon info. URL : <http://www.photon.info.com>, 2023. Date de consultation : 28/04/2023.
- [21] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, and A. Cuevas. *Physical Review B*, 86(16) :165202, 2012.
- [22] Johannes Greulich, Hannes Höffler, Uli Würfel, and Stefan Rein. *Journal of Applied Physics*, 114 :204504, 2013.
- [23] D. Ding and et al. *Solar Energy*, 193 :494–501, 2019.
- [24] Alexander Frey. *Industrial n-Type Silicon Solar Cells with Co-Diffused Boron Emitters*. PhD thesis, Section des mathématiques et des sciences naturelles, Département de physique, Université de Konstanz, 2018.
- [25] D. Meier, H. Davis, R. Garcia, J. Salami, A. Rohatgi, A. Ebong, and P. Doshi. Aluminum alloy back p-n junction dendritic web silicon solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65(11-4) :621–627, 2001.
- [26] F. Book, T. Wiedenmann, G. Schubert, H. Plagwitz, and G. Hahn. Influence of the front surface passivation quality on large area n-type silicon solar cells with al alloyed rear emitter. *Energy Procedia*, pages 487–492, 2011.
- [27] S. Keipert-Colberg, N. Barkmann, C. Streich, A. Schutt, D. Suwito, P. Schafer, S. Muller, and D. Borchert. In *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (26th EU PVSEC)*, Hamburg, Germany, 2011.
- [28] Pierre Guiraldenq. Diffusion à l'état solide : Diffusion dans les métaux. *Techniques de l'Ingénieur*, avril 1994.
- [29] H. Ghembaza, A. Zerga, and R. Saïm. Effet de l'ajout d'une barrière oxydante sio₂ avant la diffusion du phosphore dans les émetteurs des cellules solaires conventionnelles à base de silicium cristallin. *Revue des Energies Renouvelables*, Adrar :93–100, 2011.
- [30] K. Lai, M.Y. Hao, W.M. Chen, and J.C. Lee. Effects of surface preparation on the electrical and reliability properties of ultrathin thermal oxide. *IEEE Electron Device Letters*, 15(11) :446–448, 1994.
- [31] R. Williams. *Physical Review A*, 56(9) :140, 1965.
- [32] Youssouf Boye. *Réalisation de cellules solaires intégrées par oxydation localisée d'un substrat de silicium fritté poreux*. PhD thesis, Université d'Orléans, février 2016. Docteur de l'université d'Orléans Discipline/Spécialité : Science des matériaux.
- [33] P. Balk, editor. *The Si-SiO₂ System*, volume 32 of *Materials Science Monographs*. Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [34] T. Faiza. *Etude des propriétés structurales et optoélectroniques des nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium en vue d'applications photovoltaïques*. PhD thesis, 2020.

- [35] Spectroscopie photoélectronique à rayons x. <https://www.jove.com/v/10474/x-ray-photoelectron-spectroscopy?language=French>. Date de consultation : 30/03/2023.
- [36] Sophie Morisset and Christine Canaff. Spectrométrie de photoélectrons x (xps). <https://ic2mp.labo.univ-poitiers.fr/plateformes-techniques/platina-plateforme-instrumentale-danalyses/spectrometrie-de-photoelectrons-x-xps/>. Date de consultation : 19/04/2023.
- [37] Elise Gardin. *Etude des interactions bactéries-surfaces et des effets sur la passivation des aciers inoxydables*. PhD thesis, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2018.
- [38] Ismael Guesmi. *Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur*. PhD thesis, Université Paris-Sud, Avril 2012.
- [39] R. Cabal. *Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.
- [40] Amira Ayada and Maroua Chihani. Le résistivimètre. Mémoire de master en électronique, Université Larbi Tebessi, Tebessa, Faculté des sciences et technologies, département génie électronique, 2020.
- [41] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [42] École Catholique des Arts et Métiers. Le microscope électronique à balayage et la microanalyse x. <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/ressources-scientifiques-techniques/fonctionnement-microscope-electronique-a-balayage-meb/>. Date de consultation : 15/04/2023.
- [43] P. Philipp. *Analyse quantitative par SIMS dans le mode secondaire négatif*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2005.
- [44] Dieter K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley-Interscience, 1998.
- [45] Probion Analysis. Probion analysis – analysis service for industry and research. <https://probion.fr/fr/ecv/>. Date de consultation : 13/04/2023.
- [46] C. L. Chien and C. R. Westgate, editors. *The Hall Effect and Its Applications*. The Johns Hopkins University Press, Baltimore, Maryland, 1979.
- [47] M. S. Hamidi Samira. Effet des paramètres de diffusion par source préforme sur la qualité de fsf dans les cellules solaires de type n-perl. Master's thesis, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2021.
- [48] E. H. Hall. On a new action of the magnet on electrical currents. *American Journal of Mathematics*, 2(3) :287–292, 1879.
- [49] MC McEvoy, Tom Markvart, and Luis Castaner. *Practical Handbook of Photovoltaics : Fundamentals and Applications*. Elsevier Ltd, Oxford, 2nd edition, 2012.
- [50] Mohamed Maoudj. *Effet des conditions de dépôt sur les propriétés électriques des couches SiNx et SiO2*. PhD thesis, Université Ferhat Abbas Sétif, Juin 2021.
- [51] Imad Benmekideche. Étude du greffage de fonctions organiques sur les surfaces de silicium pour des applications en biotechnologies. Master's thesis, Université de Bourdj Bou Arreridj, Juin 2018.
- [52] Saloua Merazga. *Étude des propriétés des couches minces de carbure de silicium amorphe : Application de couche antireflet et passivation*. PhD thesis, Université de Frères Mentouri, Mai 2015.

- [53] Hocine Ghembaza. *Optimisation du profil de distribution du phosphore dans les émetteurs dopés "Lydop®" des cellules solaires conventionnelles à base de silicium cristallin*. PhD thesis, Université Abou Bekr Belkaïd – Tlemcen, École Doctorale Énergies Renouvelables, 2017.
- [54] M. Maoudj, D. Bouhaf, N. Bourouba, A. El Amrani, and A. H. Ferhat. Etude de l'effet passivant d'une couche de sio2 sur la surface de silicium cz type p. *USET*, 3 :103–105, 2014. 2ème conférence internationale de l'énergie renouvelable, CIER 2014.
- [55] Université de Rennes. Principe de l'oxydation. <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap7b.htm#:~:text=Pour%20obtenir%20une%20oxydation%20sur,dessous%22%20de%201a%20surface%20initiale>, 2023. Date de consultation : 03/06/2023.
- [56] Chahrazed Tahraoui. Étude de l'effet du recuit thermique rtp et de son impact sur les performances des cellules solaires à base de silicium multicristallin dégradé par illumination (lid). Master's thesis, Université Saad Dahleb, Blida, Faculté des sciences et technologies, département de physique, 2019.
- [57] Ting Zhi, Tao Tao, Bin Liu, Yan Yu, Zili Xie, Hong Zhao, and Dunjun Chen. High performance wide angle dbr design for optoelectronic devices. *IEEE Photonics Journal*, page Page Range, 2021.
- [58] Refractive index database - si3n4 (silicon nitride). <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Si3N4&page=Philipp>. Date de consultation : 28/05/2023.
- [59] Interference of waves. https://femto-physique.fr/optique/interference-a-deux-ondes.php#franges_d_egale_inclinaison. Date de consultation : 23/04/2023.
- [60] E. San Andres, A. del Prado, F. L. Martinez, I. Martila, D. Bravo, and F. J. Lopez. Rapid thermal annealing effects on the structural properties and density of defects in sio2 and sinx :h films deposited by electron cyclotron resonance. *Journal of Applied Physics*, 87(3) :Publication Page Range, February 2000.
- [61] J-F. Lelièvre. *Optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. PhD thesis, INSA - Lyon, 2007.
- [62] Sahar Jafari, Jens Hirsch, Dominik Lausch, Marco John, Norbert Bernhard, and Sylke Meyer. Composition limited hydrogen effusion rate of a-sinx :h passivation stack. *AIP Conference Proceedings*, 2147 :050004, 2019.
- [63] Sigma-Aldrich. Tableau de spectre ir. <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>. Date de consultation : 07/06/2023.
- [64] Soundous Sahih. Etude de l'effet de la stœchiométrie des couches de nitrure de silicium sinx enrichi en silicium sur les propriétés électriques d'un dispositif photovoltaïque par mesure d'impédance. Master's thesis, Université Saad Daheb Blida, Juillet 2019.
- [65] Bessem Kaghouché. *Étude et caractérisation de matériaux à base d'oxyde de silicium pour applications en microtechnologies*. PhD thesis, Université de Constantine 1, Décembre 2014.
- [66] Ahmed Chakroun. *Passivation de la surface du nitrure de gallium par dépôt PECVD d'oxyde de silicium*. PhD thesis, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, Novembre 2014.

-
- [67] Florent Tanay. *Étude des défauts liés à l'oxygène dans le silicium Czochralski destiné aux cellules solaires photovoltaïques - influence des impuretés isovalentes*. Thèse de doctorat, Université d'Aix Marseille, 2013. Soutenue le 17 octobre 2013.
- [68] Gudrun Kissinger. Oxygen precipitation in silicon. In *Lecture Notes in Physics*, volume 916, pages 273–341. Springer, 2016. 19 mars.
- [69] Mohamed Darif. Étude de la recristallisation du silicium par procédé laser nanoseconde pour la formation et le contrôle des jonctions ultraminesces. Autre, 2011. ffNNT : 2011ORLE2007ff. fftel-00639065f.
- [70] G. Kaiblinger-Grujin, H. Kosina, and S. Selberherr. Influence of the doping element on the electron mobility in n-silicon. *Journal of Applied Physics*, 83(6), 1997.
- [71] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, et al. Improving solar cell efficiency through passivation of recombination centers in silicon wafers. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 13(3) :241–250, 2005.
- [72] Gaby J.M. Janssen, Yu Wu, Kees C.J.J. Tool, Ingrid G. Romijn, and Andreas Fell. Extraction of recombination properties from lifetime data. In *6th International Conference on Silicon Photovoltaics, SiliconPV 2016*, pages 1–8, Canberra, Australia, 2016. ECN Solar Energy, The Australian National University.
- [73] T. Di Gilio. *Etude de la fiabilité porteurs chauds et des performances des technologies CMOS 0.13 μm - 2nm*. PhD thesis, Institut Supérieur de l'Electronique et du Numérique (ISEN), Toulon, France, 2006.