

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2025

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT en Physique

Thème

Etude et modélisation de la conduction électrique dans des couches minces de silicium poly-cristallin destinées à des applications photovoltaïques

Spécialité : Physique des Semi-conducteurs

Par

Alima MAGRAMENE

Directeur de thèse Bouzid HADJOUJJA Prof Université d'Annaba

Devant le jury

Président Abdelaziz DOGHMANE Prof Université d'Annaba

Examineurs Brahim BELFARHI Prof Université de Guelma

Saidi KHIARI Prof Université d'El Taref

Membre invité Baghdadadi CHOUIAL Prof Université d'Annaba

Dédicaces

Je dédie ce travail de thèse...

À mes chers parents, qui ont œuvré pour ma réussite ;

À mon mari Salah, qui m'a toujours encouragé et soutenu ;

À mes chers enfants : Hebat Errahmene, Nasr Ellah et Abd Essalem ;

À mes frères et sœurs ;

À mes neveux et nièces ;

À toute ma famille ;

À mes amis.

Alima MAGRAMENE

Remerciements

*Je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir accordé la force, la volonté, le courage et la patience qui m'ont permis de réaliser cette thèse.*

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des semi-conducteurs (LSC) de l'université Badji Mokhtar d'Annaba. Que monsieur le professeur **Abdelaziz DOGHMANE**, directeur du laboratoire, soit ici remercier de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je le remercie aussi, pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse le professeur **Bouzid HADJOUJJA**, pour les conditions de travail et d'encadrements idéals dans lesquelles s'est déroulé ce travail. Je le remercie aussi pour sa disponibilité, son enthousiasme et la confiance qu'il m'a toujours accordée. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.*

*Mes remerciements vont également à monsieur le professeur **Brahim BELFARHI**, de l'université du 08 mai 1945 de Guelma et à monsieur le professeur **Saidi KHIARI**, de l'université Chadli Bendjedid d'El Taref, qui m'ont fait l'honneur et le plaisir en acceptant de faire partie du jury et d'examiner ce travail. Vos remarques, suggestions et critiques me seront très instructifs et bénéfiques.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur le professeur **Baghdadi CHOUIAL** de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, qui m'a honoré en acceptant de faire partie du jury en tant que membre invité.*

Je ne saurais oublier de remercier tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire des semi-conducteurs, pour leurs encouragements à l'aboutissement de ce travail.

MERCI enfin à toute personne ayant eu confiance en moi et en mes capacités un jour.

ملخص

تستخدم الأغشية الرقيقة من السيليكون متعدد البلورات (Si-poly) على نطاق واسع في التطبيقات الكهروضوئية. لكن العيب الرئيسي هو النشاط الإلكتروني لحدود الحبوب مما يؤثر على أداء الخلايا الشمسية المعتمدة على هذا النوع من المواد. وكجزء من هذا العمل، درسنا التصميم الكهربائي في الطبقات الرقيقة من Si-poly. لقد استنتجنا أن نموذج الحوامل المحاصرة يجعل من الممكن شرح الخصائص الكهربائية بطريقة مرضية نسبياً بدلالة المطعومات ودرجة الحرارة. ومع ذلك، فلوصول التفسير أفضل للتغيرات في الخصائص الكهربائية في Si-poly، يجب أن نأخذ في الاعتبار نموذجي التوصيل: نموذج الفصل الذري للمطعومات ونموذج الحوامل المحاصرة عند حدود الحبوب. من ناحية أخرى، ومن أجل تقليل تأثير النشاط الإلكتروني للحدود الحبيبية الذي يؤثر على كفاءة التحويل الكهروضوئي، أجرينا معالجات حرارية قبل التطعيم والتلدين تحت الهيدروجين على طبقات رقيقة من Si-Poly المطعم بالفسفور. أظهرت الخصائص التي تم إجراؤها بواسطة قياسات تأثير هول (HMS3000) أن المعالجات الحرارية قبل التطعيم تسمح بتحسين تركيز الناقلات الحرة من 15 إلى 55٪ لدرجات حرارة تتراوح من 1000 إلى 1150 درجة مئوية. علاوة على ذلك، لوحظ زيادة في حركة الحوامل وانخفاض في مقاومة الطبقات الرقيقة التي تمت دراستها. من ناحية أخرى، سمح التخميل بالهيدروجين بتحسين بنسبة 10 إلى 18٪ في تركيز الحوامل الحرة، وانخفاض في المقاومة وزيادة في حركة النواقل. وأكدت التحليلات التي أجريت عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) تطابق في النتائج التي حصل عليها HMS3000. وبينوا أن متوسط حجم الحبوب يزداد مع زيادة درجة حرارة المعاملات الحرارية قبل التطعيم؛ مما يؤدي إلى انخفاض في الحجم الإجمالي لحدود الحبوب، وبالتالي انخفاض في كثافة حالات الافخاخ ومواقع الفصل. ومن ثم يمكننا أن نستنتج أن المعالجات الحرارية التي يتبعها التخميل تحت الهيدروجين تسمح بتخميل حدود الحبوب، وتؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية، وبالتالي، في كفاءة الخلايا الشمسية المصنعة باستخدام طبقات رقيقة من Si-poly.

الكلمات المفتاحية: السيليكون متعدد البلورات؛ حدود الحبوب؛ نموذج التوصيل؛ التخميل. المعالجات الحرارية؛ الهدرجة؛ تطبيقات الطاقة الضوئية.

Résumé

Les couches minces de silicium poly-cristallin (Si-poly) sont largement utilisées dans les applications photovoltaïques. Cependant, le principal inconvénient est l'activité électronique des joints de grains qui affecte les performances des cellules solaires basées sur ce type de matériau. Dans ce travail, nous avons étudié la modélisation de la conduction électrique dans des couches minces de Si-poly. Nous en avons déduit que le modèle de piégeage des porteurs, permet d'expliquer d'une façon relativement satisfaisante les caractéristiques électriques en fonction du dopage et de la température. Cependant, pour permettre une meilleure explication des variations des caractéristiques électriques dans le Si-poly, on doit tenir compte des deux modèles de conduction : le modèle de ségrégation des atomes de dopant et celui du piégeage des porteurs aux joints de grains. Par ailleurs, afin de minimiser l'impact de l'activité électronique des joints de grains, qui influence le rendement de conversion photovoltaïque, des traitements thermiques préalables au dopage ainsi que des recuits sous hydrogène ont été effectués sur des couches minces de Si-poly dopées au phosphore. Des caractérisations par mesures d'effet Hall (HMS-3000) ont montré que les traitements thermiques avant dopage permettent d'améliorer la concentration en porteurs libres de 15 à 55% pour des températures comprises entre 1000 et 1150 °C. De plus, ils favorisent une augmentation de la mobilité des porteurs ainsi qu'une réduction de la résistivité des couches minces étudiées. En revanche, le recuit sous hydrogène a permis une augmentation de 10 à 18% de la concentration en porteurs libres, une réduction de la résistivité et une amélioration de la mobilité des porteurs. Des analyses par microscope électronique à balayage (MEB) ont confirmées les résultats obtenus par HMS-3000. Elles ont montré que l'augmentation de la température des traitements thermiques avant dopage entraîne une croissance de la taille moyenne des grains. Cela se traduit par une réduction du volume global des joints de grains, entraînant à son tour une diminution de la densité des états pièges et des sites de ségrégation. On en déduit ainsi que des traitements thermiques suivis d'un recuit sous hydrogène favorisent la passivation des joints de grains, et conduisent à une amélioration des caractéristiques électriques, et par suite, du rendement des cellules solaires fabriquées à base des couches minces de Si-poly.

Mots clés : Silicium poly-cristallin; Joints de grains; Modélisation de la conduction; Passivation; Traitements thermiques; Hydrogénation; Applications photovoltaïques.

Abstract

The polycrystalline silicon (poly-Si) thin films are widely used in photovoltaic applications. However, the main drawback is the electronic activity of the grain boundaries which affects the performance of solar cells based on this material. As part of this work, we dealt with the modelling of electrical conduction in thin layers of Si-poly. We deduced that the carrier trapping model makes it possible to explain in a relatively satisfactory manner the electrical characteristics as a function of doping and temperature. However, to allow a better explanation of the variations of the electrical characteristics in Si-poly, we must take into account the two conduction models: the doping atom segregation model and the carrier trapping model at grain boundaries. On the other hand, in order to reduce the impact of the electronic activity of grain boundaries which affects the photovoltaic conversion efficiency, heat treatments before doping and annealing under hydrogen were carried out on thin layers of Si-poly doped with phosphorus. Characterizations by Hall Effect measurements (HMS-3000) have shown that heat treatments before doping allow an improvement in the concentration of free carriers from 15 to 55% for temperatures ranging from 1000 to 1150 °C. In addition, an increase in carrier mobility and a reduction in resistivity of the studied thin films were observed. On the other hand, annealing under hydrogen allowed an improvement of 10 to 18% in the concentration of free carriers, a reduction in resistivity and an increase in carrier mobility. Analyzes by scanning electron microscope (SEM) confirmed the results obtained by HMS-3000. They showed that the average grain size increases with the increase in the temperature of the heat treatments before doping; which results in a reduction in the overall volume of grain boundaries, and consequently, a reduction in the density of trap states and segregation sites. We can therefore deduce that heat treatments followed by annealing under hydrogen allow the passivation of the grain boundaries, and lead to an improvement in the electrical characteristics, and consequently, the efficiency of solar cells made from poly-Si thin films.

Keywords: Polycrystalline silicon; Grain boundaries; Conduction modelling; Passivation; Heat treatments; Hydrogenation; Photovoltaic applications.

Listes des figures

Chapitre I		
Figure	Désignation	Page
I.1	Production mondiale d'électricité d'origine photovoltaïque.	5
I.2	Schéma simplifié illustratif d'une cellule solaire.	7
I.3	Principe de conversion photovoltaïque.	8
I.4	Transition des électrons entre les bandes dans un semi-conducteur. a) Gap direct b) Gap indirect	9
I.5	Schématisation du fonctionnement d'une cellule solaire conventionnelle.	10
I.6	Caractéristiques $I=f(V)$ d'une cellule solaire.	11
I.7	Circuit équivalent d'une cellule solaire.	13
I.8	Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde.	14
I.9	Réponse spectrale d'une cellule solaire.	14
I.10	Caractéristiques $P(V)$ d'un panneau photovoltaïque à divers ensoleillements à $T=25\text{ °C}$	15
I.11	Caractéristiques $I(V)$ d'un panneau photovoltaïque à divers ensoleillements à $T=25\text{ °C}$	15
I.12	Influence de la température sur la caractéristique $I(V)$.	16
I.13	Répartition des matériaux sur le marché photovoltaïque.	17
I.14	Image par microscopie électronique de couche mince de Si-poly.	19
I.15	Schématisation d'une cellule à multi-jonction.	21
Chapitre II		
II.1	Différentes formes des matériaux de silicium.	31
II.2	Structure du silicium amorphe.	32
II.3	Structure du silicium amorphe hydrogéné.	32
II.4	Structure du silicium monocristallin.	33
II.5	Variation des bandes d'énergie du silicium en fonction du vecteur d'onde.	34
II.6	Structure du silicium poly-cristallin.	35
II.7	Structure granulaire et colonnaire du Si-poly.	35
II.8	Zone neutre, zone déserte et joint de grain dans le Si-poly.	37

Liste des figures

II.9	Résistivité du silicium mono et poly-cristallin dopé P et N en fonction du dopage.	39
II.10	Résistivité du Si-poly en fonction du dopage pour différentes tailles de grains.	39
II.11	Concentration des porteurs libres dans le Si-poly en fonction du dopage.	40
II.12	Mobilité des porteurs libres en fonction du dopage.	41
II.13	Transitions électroniques entre les bandes permises.	42
II.14	Coefficients de réflexion et d'absorption du Si-mono en fonction de la longueur d'onde.	42
II.15	Réfectivité du silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde.	43
II.16	Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde.	44
II.17	Coefficient d'absorption du silicium dopé et non dopé.	45
Chapitre III		
III.1	Schéma d'un four de croissance de lingot par la méthode de Polix de Photowatt.	49
III.2	Représentation schématique du réacteur LPCVD pour déposer du Si-poly dopé au phosphore (in-situ).	52
III.3	Taille des grains et structures du silicium dopé et recuit à 1000 °C en fonction de la température de dépôt.	53
III.4	Taille des grains en fonction de la température de dépôt de Si-poly.	54
III.5	Taille des grains en fonction de l'épaisseur de la couche de Si-poly.	54
III.6	Implantation d'un substrat avec des ions dopants.	56
III.7	Profils d'implantation.	56
III.8	Schéma simplifié d'un implanteur ionique.	57
III.9	Distribution des atomes de dopant et des porteurs de charge dans une couche de Si-poly.	59
III.10	Taille des grains en fonction de la température de recuit	61
III.11	Conductivité en fonction de la température de recuit.	62
III.12	Concentration des porteurs en fonction de la température de recuit.	62
Chapitre IV		
IV.1	Résistivité en fonction du dopage du Si-poly (ligne continue) et du Si-mono (ligne discontinue).	68
IV.2	Concentration des porteurs libres en fonction du dopage dans le Si-poly (ligne continue) et le Si-mono (ligne discontinue).	69
IV.3	Mobilité des porteurs libres en fonction du dopage dans le Si-poly (ligne continue) et le Si-mono (ligne discontinue).	70
IV.4	Schématization du modèle de Seto pour le Si-poly de type N.	72
IV.5	Schématization du modèle pour le calcul de la résistivité d'une couche de Si-poly.	74

Chapitre V		
V.1	Banc de mesure d'effet Hall.	81
V.2	Couche de Si-poly sur porte échantillon.	81
V.3	Concentration de porteurs libres en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.	83
V.4	Résistivité en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.	84
V.5	Mobilité des porteurs libres en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.	85
V.6	Images MEB des couches minces de Si-poly pour différentes températures de traitements thermiques avant dopage.	86
V.7	Concentration additionnelle de porteurs libres induite par les traitements thermiques avant dopage, en fonction de la température de ces traitements.	87
V.8	Rapport entre la concentration additionnelle de porteurs libres et la concentration initiale, en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.	88
V.9	Concentration additionnelle de porteurs libres induite par un recuit sous hydrogène en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.	89
V.10	Rapport entre la concentration additionnelle de porteurs libres après un recuit sous hydrogène et la concentration initiale, en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.	91

Liste des tableaux

Chapitre I		
Tableau	Désignation	Page
I.1	Rendement et domaines d'applications de diverses cellules solaires.	22
I.2	Processus de fabrication des cellules photovoltaïques.	24
V.1	Conditions de dopage et de traitements thermiques des couches de Si-poly étudiées.	80

Liste des symboles

Symbole	Désignation
h	Constante de Planck.
λ	Longueur d'onde.
c	Vitesse de la lumière.
ZCE	Zone de charge d'espace.
n	Concentration des électrons.
p	Concentration des trous.
n_0	Concentration des électrons à l'équilibre.
p_0	Concentration des trous à l'équilibre.
N_a	Concentration des atomes accepteurs.
N_d	Concentration des atomes donneurs.
$I(V)$	Courant délivré par une cellule.
I_{ph}	Densité de courant photo-généré.
I_{obsc}	Densité de courant d'obscurité.
I_s	Courant de saturation de la diode.
q	Charge élémentaire.
K	Constante de Boltzmann.
T	Température.
V_{CO}	Tension de circuit ouvert.
P_{max}	Puissance maximale.
I_{max}	Courant maximal.
V_{max}	Tension maximale.
I_{cc}	Courant de court circuit.
F_F	Facteur de forme.
η	Rendement.
P_{in}	Puissance incidente.
n_1, n_2	Facteurs d'idéalité.
R_s	Résistance série.

Liste des symboles

R_{sh}	Resistance shunt (parallèle).
R_{sp}	Réponse spectrale.
E_g	Energie du gap.
L_D	Longueur de diffusion des porteurs minoritaires.
τ_D	Durée de vie des porteurs minoritaires.
D	Coefficient de diffusion des porteurs minoritaires.
D_I	Dose implantée.
I_I	Courant d'implantation.
q	Charge de l'ion.
t	Temps d'implantation.
S_I	Surface implantée.
μ_n	Mobilité des électrons.
μ_p	Mobilité des trous.
ρ	Résistivité du matériau.

Sommaire

Introduction générale		1
<i>Chapitre I : Généralités sur l'énergie photovoltaïque</i>		3
I.1. Introduction		4
I.2. Conversion photovoltaïque		4
	I.2.1. Historique de l'effet photovoltaïque	4
	I.2.1.1. Définition	4
	I.2.1.2. Historique	4
I.3. Rayonnement solaire		6
	I.3.1. Spectre solaire	6
I.4. Cellule solaire		7
	I.4.1. Principe de fonctionnement	7
	I.4.2. Interaction rayonnement/semi-conducteur	8
	I.4.3. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	9
	I.4.4. Caractéristiques de la cellule photovoltaïque	10
I.5. Paramètres électriques d'une cellule solaire		11
	I.5.1. Tension de circuit ouvert	11
	I.5.2. Courant de court circuit	11
	I.5.3. Puissance maximale	11
	I.5.4. Facteur de forme FF	12
	I.5.5. Rendement de conversion	12
	I.5.6. Schéma électrique équivalent	12
	I.5.7. Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque	13
I.6. Influence de l'éclairement et de la température		15
	I.6.1. Influence de l'éclairement	15
	I.6.2. Influence de la température	16

I.7. Différentes filières photovoltaïques		16
	I.7.1. Cellules solaires de première génération	17
	I.7.1.1. <i>Silicium monocristallin</i>	17
	I.7.1.2. <i>Silicium multi-cristallin</i>	18
	I.7.1.3. <i>Silicium en ruban (EFG)</i>	18
	I.7.2. Cellules solaires de deuxième génération	18
	I.7.2.1. <i>Silicium amorphe</i>	18
	I.7.2.2. <i>Silicium poly-cristallin</i>	18
	I.7.2.3. <i>Tellurure de cadmium</i>	19
	I.7.2.4. <i>Arséniure de gallium</i>	20
	I.7.2.5. <i>Di-séléniure de cuivre et d'indium</i>	20
	I.7.3. Cellules solaires de troisième génération	20
	I.7.3.1. <i>Cellules solaires multi-jonctions</i>	20
	I.7.3.2. <i>Cellules solaires organiques</i>	21
I.8. Rendement des différentes technologies photovoltaïques		21
I.9. Facteurs limitatifs du rendement d'une cellule		22
	I.9.1. Pertes énergétiques	23
	I.9.2. Pertes optiques	23
	I.9.3. Recombinaisons des porteurs photo-générés	23
	I.9.3.1. <i>Recombinaisons de surface</i>	23
	I.9.3.2. <i>Recombinaisons en volume (Auger et Shockley-Reed-Hall)</i>	23
I.10. Processus de fabrication des cellules photovoltaïques		24
I.11. Applications du photovoltaïque		25
	I.11.1. Applications connectées	25
	I.11.2. Applications autonomes	25
I.12. Avantages et inconvénients du photovoltaïque		26
	I.12.1. Avantages	26
	I.12.2. Inconvénients	26
I.13. Conclusion		26
Références du chapitre I		28
Chapitre II : Propriétés physiques du silicium poly-cristallin		29
II.1. Introduction		30

II.2. Différentes formes du silicium		30
	II.2.1. Silicium amorphe	31
	II.2.2. Silicium monocristallin	33
	II.2.3. Silicium poly-cristallin	34
II.3. Propriétés structurales du silicium poly-cristallin		35
	II.3.1. Structure d'une couche de silicium poly-cristallin	35
	II.3.2. Défauts cristallographiques dans le silicium poly-cristallin	36
	II.3.2.1. Défauts inter-granulaires	36
	II.3.2.2. Défauts intra-granulaires	37
	II.3.3. Défauts chimiques	37
II.4. Propriétés électriques du silicium poly-cristallin		38
	II.4.1. Résistivité	38
	II.4.2. Concentration des porteurs libres	40
	II.4.3. Mobilité des porteurs libres :	40
II.5. Propriétés optiques du silicium poly-cristallin		41
	II.5.1. Réflectivité du silicium cristallin	43
	II.5.2. Coefficient d'absorption du silicium cristallin	43
	II.5.3. Influence du niveau de dopage sur les paramètres optiques	44
II.6. Conclusion		45
Références du chapitre II		46
<i>Chapitre III : Elaboration, Dopage et Traitements thermiques du silicium poly-cristallin</i>		47
III.1. Introduction		48
III.2. Elaboration du silicium poly-cristallin		48
	III.2.1. Elaboration du Si-poly sous forme de massif	48
	III.2.2. Dépôt du Si-poly en couches minces	49

	<i>III.2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle</i>	50
	<i>III.2.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique</i>	50
	<i>III.2.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma</i>	51
	<i>III.2.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression</i>	51
	<i>III.2.2.5. Influence de la température de dépôt sur la structure du Si-poly</i>	53
III.3. Dopage du silicium poly-cristallin		55
	III.3.1. Dopage in situ	55
	III.3.2. Dopage par diffusion	55
	III.3.3. Dopage par implantation ionique	55
	<i>III.3.3.1. Présentation</i>	55
	<i>III.3.3.2. Implanter ionique</i>	57
	III.3.4. Distribution des atomes de dopant et des porteurs dans le Si-poly	58
III.4. Traitements thermiques		59
	III.4.1. Recuit thermique	59
	III.4.2. Influence de la température de recuit sur la taille des grains	60
	III.4.3. Influence de la température de recuit sur les caractéristiques électriques	61
III.8. Conclusion		63
Références du chapitre III		64
<i>Chapitre IV : Modélisation de la conduction électrique dans le silicium poly-cristallin</i>		66
IV.1. Introduction		67
IV.2. Caractéristiques électriques		67
	IV.2.1. Effet du dopage sur les caractéristiques électriques	67
	<i>IV.2.1.1. Résistivité</i>	68
	<i>IV.2.1.2. Concentration des porteurs libres</i>	68
	<i>IV.2.1.3. Mobilité des porteurs libres</i>	69

IV.3. Modèle de ségrégation des dopants	70
IV.4. Modèle de piégeage des porteurs	71
IV.5. Discussion	72
IV.6. Modèle pour le calcul de la résistivité des couches de Si-poly	73
IV.7. Conclusion	76
Références du chapitre IV	77
<i>Chapitre V : Passivation de l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de silicium poly-cristallin par traitement thermique et hydrogénation</i>	78
V. 1. Introduction	79
V.2. Procédure expérimentale	79
V.2.1. Conditions de dopage et de traitements thermiques	79
V.2.2. Techniques de caractérisation	80
V.3. Résultats et discussions	82
V.4. Conclusion	91
Références du chapitre V	93
Conclusion générale	96

Introduction générale

La physique des semi-conducteurs est à la base de plusieurs inventions qui ont permis à plusieurs domaines de se développer, tels que l'énergie, l'informatique, les télécommunications et la médecine. En 1947, elle a abouti à la découverte du transistor. Les premiers transistors étaient à base de germanium, mais, on s'est rendu compte que leurs performances pouvaient être fortement améliorées en utilisant du silicium. Avec ce matériau, les dimensions des composants individuels ont été réduites. De plus, il est très utilisé dans la fabrication des composants microélectroniques et comportent peu de défauts recombinants. Néanmoins, son élaboration est très coûteuse, ce qui limite les efforts de son développement industriel. Les techniques de fabrication du Si-poly sont beaucoup plus simples à mettre en œuvre, et donc bien moins coûteuses. Cependant, la présence de joints de grains contenant des défauts hautement recombinants a compromis la qualité de ce matériau. En effet, la complexité des circuits, combinée à un degré d'intégration des composants toujours plus élevé, imposent une amélioration et une maîtrise des propriétés du silicium poly-cristallin.

Depuis plusieurs années, le silicium poly-cristallin a éveillé un intérêt grandissant dans le domaine des composants microélectroniques et des circuits intégrés. Ses performances, déterminantes pour ses applications, sont étroitement liées aux conditions de fabrication et des traitements postérieurs éventuels. Les couches minces de Si-poly sont largement utilisées dans la production de générateurs photovoltaïques, de circuits intégrés et de composants microélectroniques. Ses propriétés optoélectroniques sont principalement influencées par la structure cristalline, le niveau de dopage et l'état de surface. La qualité et la structure cristalline du Si-poly résultent essentiellement des conditions de croissance et de dépôt, telles que la température, la pression et les débits gazeux. Par ailleurs, l'utilisation du Si-poly de pureté moyenne, à la place du Si-mono, permet la fabrication de cellules poly-cristallines à des coûts relativement faible. Néanmoins, les principaux paramètres des cellules photovoltaïques sont fortement influencés par l'existence des joints de grains qui jouent un double rôle : états pièges aux porteurs et sites de ségrégations aux atomes dopants.

Dans le cadre de ce travail, nous allons nous concentré, d'une part, sur la modélisation de la conduction électrique dans le Si-poly, et d'autre part, sur la passivation des joints de grains par des traitements thermiques et l'hydrogénation.

Cinq chapitres composent ce présent manuscrit:

- ❖ Dans le premier chapitre, nous présentons les généralités sur l'énergie photovoltaïque.
- ❖ Le deuxième chapitre traite les propriétés structurales, électriques et optiques du Si-poly.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous abordons les méthodes d'élaboration, les traitements thermiques et le dopage du Si-poly.
- ❖ Le quatrième chapitre traite la modélisation de la conduction dans le Si-poly.
- ❖ Dans le cinquième chapitre, nous présentons le protocole d'une étude expérimentale sur la passivation de l'activité électronique des joints de grains dans les couches minces de Si-poly par des traitements thermiques et hydrogénation.

Une conclusion générale vient clore ce manuscrit de thèse en récapitulant nos résultats, analyses, remarques et suggestions.

Chapitre I

***Généralités sur l'énergie
photovoltaïque***

I.1. Introduction

L'utilisation massive des énergies fossiles et fissiles a connu deux pics majeurs : le premier, avec la découverte du charbon et le développement des machines à vapeur au XIX^{ème} siècle, et le deuxième, avec la découverte du pétrole, du gaz et du nucléaire au cours du XX^{ème} siècle. Le monde a besoin de suivre une nouvelle stratégie énergétique. Cependant, pour respecter l'environnement global, il devra utiliser les sources d'énergie renouvelables. Ces sources (Soleil, Vent, Eau) sont inépuisables et amies de l'environnement. De plus, elles sont viables et durables. D'une part, elles enrichissent la gamme des forces énergétiques existantes, et d'autre part, elles apportent des solutions au problème de l'épuisement des combustibles fossiles. La conversion photovoltaïque est l'une des méthodes la plus utilisée pour exploiter l'énergie solaire. Durant ces dernières décennies, elle a connu de nombreux développements.

Ce chapitre présente les bases fondamentales de la conversion photovoltaïque.

I.2. Conversion photovoltaïque

I.2.1. Historique de l'effet photovoltaïque

I.2.1.1. Définition

L'énergie photovoltaïque est produite par la conversion de la lumière solaire en électricité grâce à des panneaux solaires. L'émission d'électrons d'un métal ou d'un semi-conducteur, lorsqu'il est éclairé, est appelé effet photoélectrique. Si la fréquence de la lumière est suffisamment élevée, des électrons peuvent être émis avec une concentration proportionnelle à l'intensité de la source lumineuse. L'effet photovoltaïque se manifeste par l'émission d'électrons et la modification de la conductivité du matériau [1].

I.2.1.2. Historique

La conversion photovoltaïque est basée sur la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique. La naissance d'une technologie résulte le plus souvent de la combinaison des résultats des travaux réalisés par bon nombre de chercheurs. C'est bien le cas pour le photovoltaïque. En effet, il a fallu un siècle aux chercheurs pour passer de la découverte de l'effet photoélectrique à la fabrication de la cellule photovoltaïque.

Dans ce qui suit, nous allons citer les dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque [1] :

- ❖ **1839** : Alexandre Edmond Becquerel a observé pour la première fois, l'effet photovoltaïque.
- ❖ **1875** : Des travaux sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs ont été présentés par Ernst Werner Von Siemens. Cependant, jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène reste limité au niveau des laboratoires.
- ❖ **1939** : Russel Ohl, découvre la jonction PN et ses travaux lui ont permis le développement de la première cellule solaire en silicium.
- ❖ **1985** : Des rendements de conversion supérieurs à 20 % ont été atteints par des cellules solaires en silicium.

A partir des années **1990**, l'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt de plus en plus grandissant. De nombreuses avancées ont été accomplies à travers diverses filières technologiques. De plus, la production d'électricité en utilisant la conversion photovoltaïque s'est même améliorée de manière rapide depuis 1996 et les projections ont été optimistes pour les années qui ont suivis (**Figure I.1**).

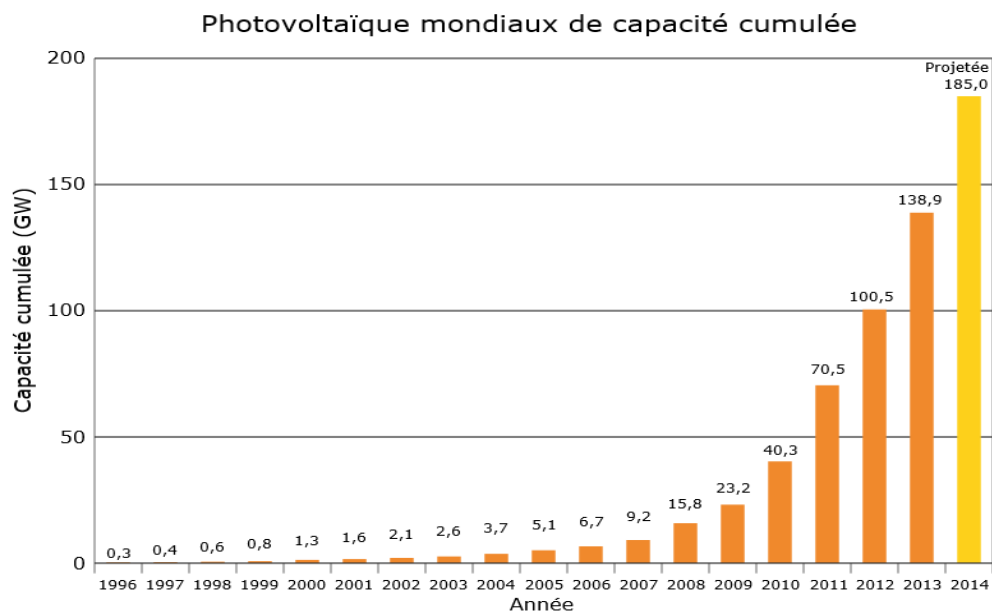


Figure I.1 : Production mondiale d'électricité d'origine photovoltaïque [2].

I.3. Rayonnement solaire

Le soleil est une source d'énergie inépuisable. Sa température interne est située entre 15 et 20 millions de degrés Celsius. L'énergie libérée par le soleil se propage dans l'espace sous forme de lumière, mais principalement sous forme de chaleur. Le spectre solaire émis est un spectre avec des longueurs d'onde de 290 à 2770 nm, qui comprend entre autre, les rayons ultraviolets, le visible et l'infrarouge [1]. L'atmosphère terrestre qui joue le rôle de filtre, ne permet le passage que d'une partie de ce spectre.

I.3.1. Spectre solaire

D'après la physique atomique, les variations d'énergie dans les atomes sont quantifiées. En effet, l'état initial est défini par un ensemble de nombres quantiques et l'état final est défini par un autre ensemble. Le passage d'un état à un autre s'accompagne soit d'une absorption d'énergie si l'état final est plus énergétique, ou bien d'une émission d'énergie si l'état final est moins énergétique. Un atome excité a toujours tendance à revenir à son état le plus stable, appelé état fondamental, soit d'une façon directe ou indirecte.

La relation reliant l'énergie à la longueur d'onde de l'émission ou de l'absorption est donnée par [3]:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{I.1})$$

Où,

$$\left\{ \begin{array}{l} h: \text{constante de Planck;} \\ \lambda: \text{longueur d'onde;} \\ c: \text{vitesse de la lumière.} \end{array} \right.$$

Les rayons ayant des longueurs d'onde très courtes (rayons X et rayons gamma), qui sont dangereux, sont arrêtés par les couches supérieures de l'atmosphère. De leur côté, les rayons de longueurs d'onde très longues (ondes radio) arrivent avec une très faible intensité à la surface de la terre.

Les rayons qui sont en mesure d'atteindre la surface de la terre sont principalement [3]:

- ❖ Les Ultraviolets (UV), dont la longueur d'onde est située entre 200 et 400 nm, ils sont invisibles et provoquent des dommages sur les cellules ;

- ❖ La lumière visible, dont la longueur d'onde est située entre 400 et 800 nm. Elle permet de distinguer les formes et les couleurs ;
- ❖ Les Infrarouges (IR), de longueur d'onde située entre 800 et 1400 nm, ils sont invisibles et entraînent l'échauffement de la matière solide ou gazeuse qu'ils rencontrent ;

I.4. Cellule solaire

La cellule solaire est un photo-détecteur qui permet l'absorption des rayons lumineux pour les convertir en électricité [4].

La *figure I.2* montre la structure d'une cellule solaire avec des contacts métalliques sur les deux faces avant et arrière. Ces derniers permettent la récupération des porteurs photo-générés.

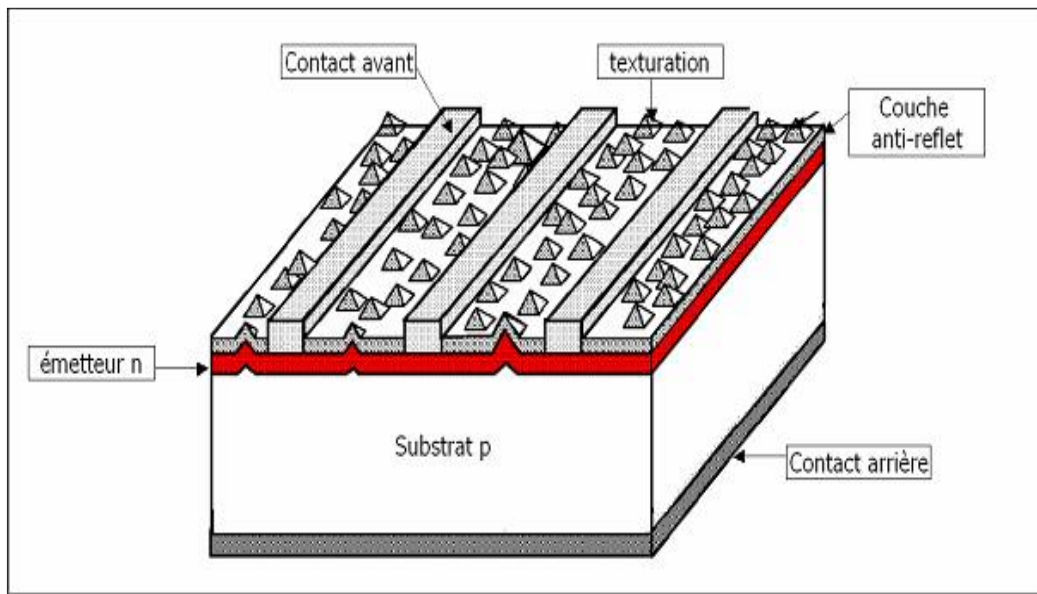


Figure I.2: Schéma simplifié illustratif d'une cellule solaire [5].

I.4.1. Principe de fonctionnement

Un photon d'énergie suffisante qui arrive sur un semi-conducteur permet d'arracher un électron au réseau et laisse derrière lui la création d'un trou. En l'absence de dispositif de collecte, l'électron libéré du réseau peut rencontrer un trou et se recombiner, et l'énergie transportée par le photon se trouve ainsi dissipée. Le principe d'une cellule solaire est d'éviter

la recombinaison des porteurs en envoyant les électrons et les trous vers des faces opposées du matériau. Une différence de potentiel, et donc une tension, se crée entre les deux faces, comme dans le cas d'une pile (**Figure I.3**). L'une des solutions couramment utilisée consiste à créer un champ électrique à l'aide d'une jonction PN.

Une cellule solaire représente un générateur de courant auquel on a ajouté une diode, une couche antireflet et des contacts électriques.

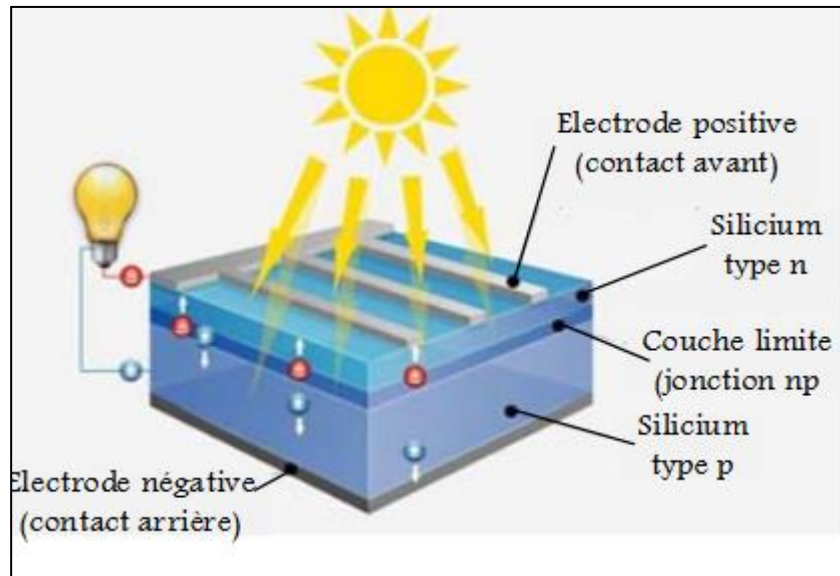


Figure I.3: Principe de conversion photovoltaïque [6].

I.4.2. Interaction rayonnement/semi-conducteur

A la suite d'une interaction rayonnement/semi-conducteur, trois processus peuvent se produire : l'absorption fondamentale, l'émission spontanée et l'émission stimulée [1]. Ces trois processus dépendent du type de semi-conducteur. Aussi, il est important de distinguer les semi-conducteurs à gap direct de ceux à gap indirect (**Figure I.4**).

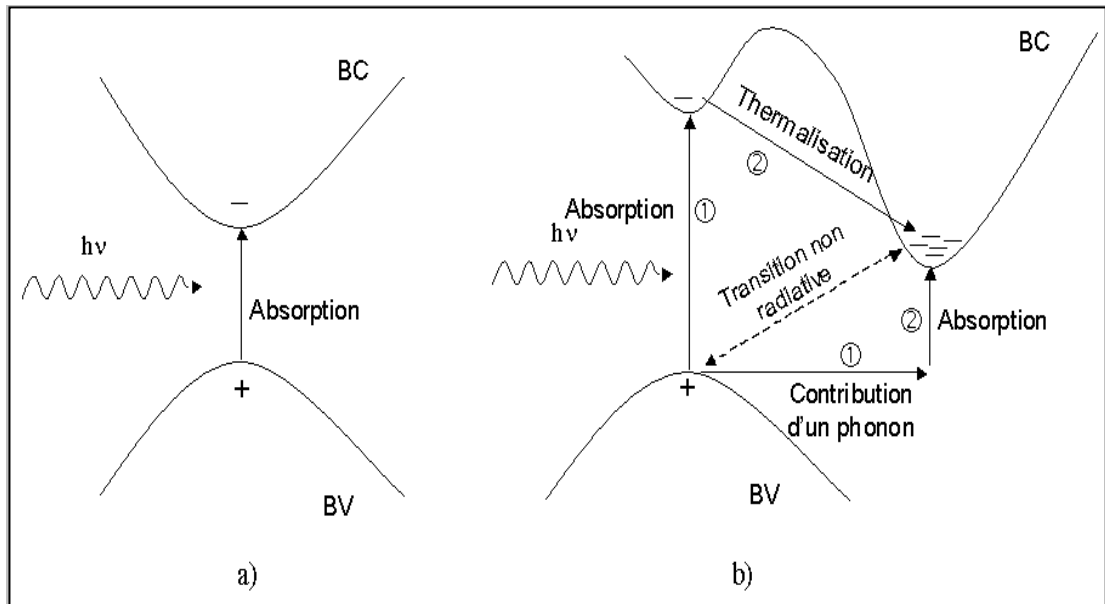


Figure 1.4 : Transition des électrons entre les bandes dans un semi-conducteur [7].
a) Gap direct ; b) Gap indirect.

I.4.3. Fonctionnement d'une cellule solaire

Le fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur la présence d'un champ électrique interne, qui permet la séparation des paires électron-trou générées par l'absorption de la lumière.

La jonction PN qui assure la création du champ électrique interne est obtenue selon l'une des deux conceptions [8]:

- ❖ Une jonction PN réalisée à base du même semi-conducteur, qu'on appelle homo-jonction.
- ❖ Une jonction PN fabriquée à base de deux semi-conducteurs différents, qu'on appelle hétérojonction.

La **figure 1.5** montre le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à homo-jonction. Les photons incidents sont responsables de la création de paires électron-trou dans la zone de charge d'espace (ZCE) et dans les régions électriquement neutres.

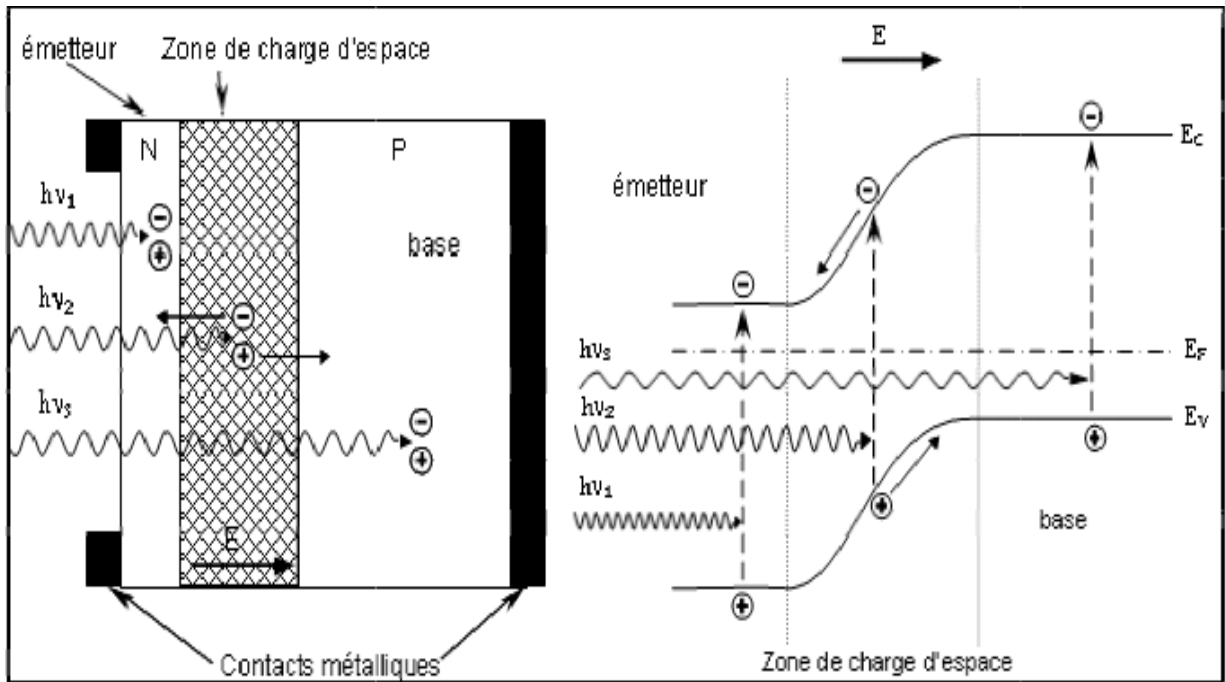


Figure I.5 : Schématisation du fonctionnement d'une cellule solaire conventionnelle [9].

I.4.4. Caractéristiques de la cellule solaire

Une cellule solaire éclairée délivre un courant qui a pour expression:

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) = I_{ph} - I_s \left(e^{(qV/kT)} - 1 \right) \quad (I.2)$$

Où,

- I_{ph} : courant photo-généré;
- I_{obs} : courant d'obscurité;
- I_s : courant de saturation;
- q : charge élémentaire;
- K : constante de Boltzmann;
- T : température.

Dans une cellule solaire, les courants générés en éclaircissement et en obscurité s'opposent. Les caractéristiques de la cellule dans ces deux conditions sont comparables (Figure I.6).

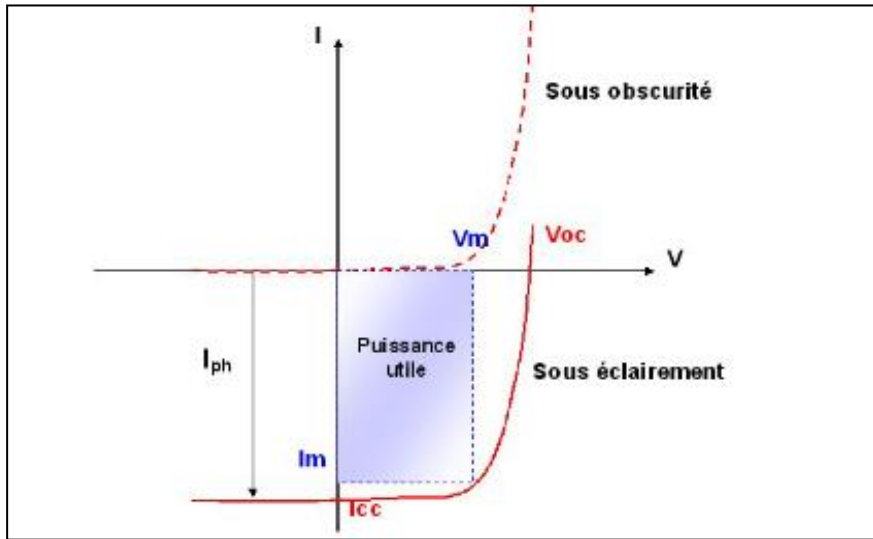


Figure I.6: Caractéristiques $I=f(V)$ d'une cellule solaire [10].

I.5. Paramètres électriques d'une cellule solaire

I.5.1. Tension de circuit ouvert

La tension de circuit ouvert est définie comme la tension pour laquelle, en l'absence de lumière ($I = 0$), la diode génère un courant équivalent au courant de court-circuit I_{cc} . On l'obtient en utilisant l'équation suivante.

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_o} + 1 \right) \quad (I.3)$$

I.5.2. Courant de court circuit

Lorsqu'une cellule photovoltaïque est connectée en mode court-circuit, la tension s'annule ($V = 0$) et le courant généré représente le courant de court-circuit (I_{cc}).

I.5.3. Puissance maximale

La puissance électrique délivrée par une cellule photovoltaïque sous éclairement s'obtient en faisant le produit de la tension à ses bornes par l'intensité du courant fourni. La

charge aux bornes du dispositif doit être adaptée pour qu'il puisse fonctionner au niveau de sa puissance maximale :

$$P_{\max} = V_{\max} \cdot I_{\max} \quad (\text{I.4})$$

I.5.4. Facteur de forme F_F

L'efficacité de la cellule solaire est exprimée par le facteur de forme (F_F). On l'obtient par la relation suivante:

$$F_F = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (\text{I.5})$$

I.5.5. Rendement de conversion

Le rendement de conversion (η) est défini par le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule et la puissance incidente qu'elle reçoit, soit:

$$\eta = F_F \frac{I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}} = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad (\text{I.6})$$

Où, P_{in} est la puissance incidente.

I.5.6. Schéma électrique équivalent

En réalité, la caractéristique d'une cellule solaire réelle diffère de sa caractéristique idéale. En effet, d'autres facteurs qui incluent des termes additionnels au courant à l'obscurité sont pris en compte par le modèle de la cellule. On ajoute au courant de la diode, un courant de fuite qui dépend de la tension et de la conductance de fuite. Ce courant est dû à l'effet composé des résistances parasites. Le second terme exprime les recombinaisons dans la ZCE et en surface. Par suite, le circuit équivalent d'une cellule solaire réelle comporte une résistance série (R_s), une résistance parallèle (R_p) en plus de deux diodes (**Figure I.7**).

Le courant délivré par la cellule solaire peut être calculé en utilisant l'équation suivante [12]:

$$I = I_{ph} - I_{s1} \left(e^{q(V+IR_s)/n_1KT} - 1 \right) - I_{s2} \left(e^{q(V+IR_s)/n_2KT} - 1 \right) - \frac{(V + IR_s)}{R_p} \quad (\text{I.7})$$

Où,

- I_{ph} : courant photo-généré;
- I_s : courant de saturation;
- V : tension de la cellule;
- R_s : résistance série;
- R_p : résistance parallèle;
- (n_1, n_2) : facteurs de qualité;
- $\frac{V + IR_s}{R_p}$: courant de fuite généré par la résistance parallèle.

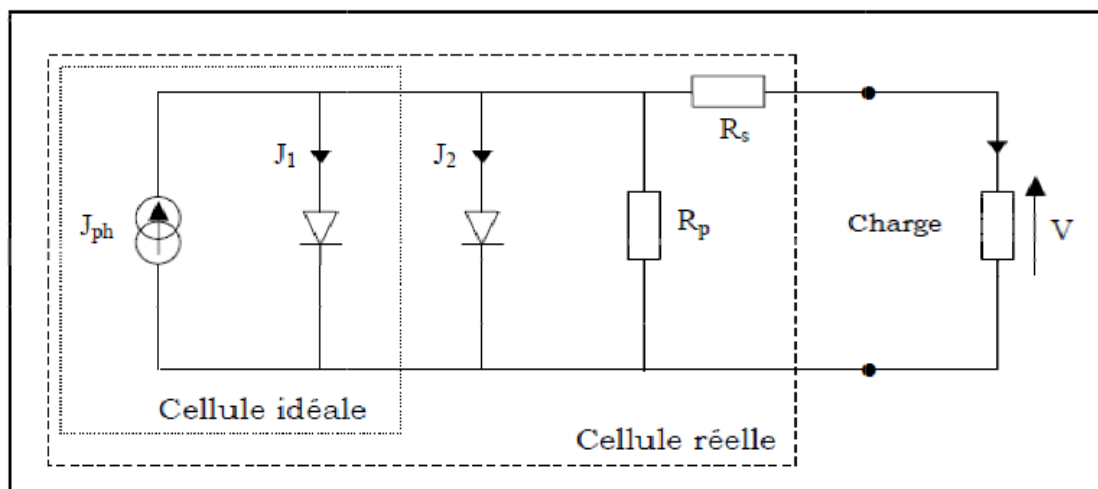


Figure I.7: Circuit équivalent d'une cellule solaire [11].

I.5.7. Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est défini par le rapport du courant fourni par la cellule sur la puissance lumineuse incidente, soit [11-13]:

$$R_{sp} = \frac{q\lambda}{hc} EQE \tag{I.8}$$

Où, EQE est le rendement quantique externe de la cellule (nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents).

On définit le coefficient d'absorption par le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau. C'est une caractéristique essentielle de ce matériau dans le domaine photovoltaïque. La **figure I.8** montre sa variation en fonction de la longueur d'onde. Chaque région de la cellule possède un rôle précis. Les photons de courte longueur d'onde sont

absorbés par l'émetteur situé à la surface de la cellule, tandis que ceux de grande longueur d'onde sont absorbés par la base (*Figure I.9*).

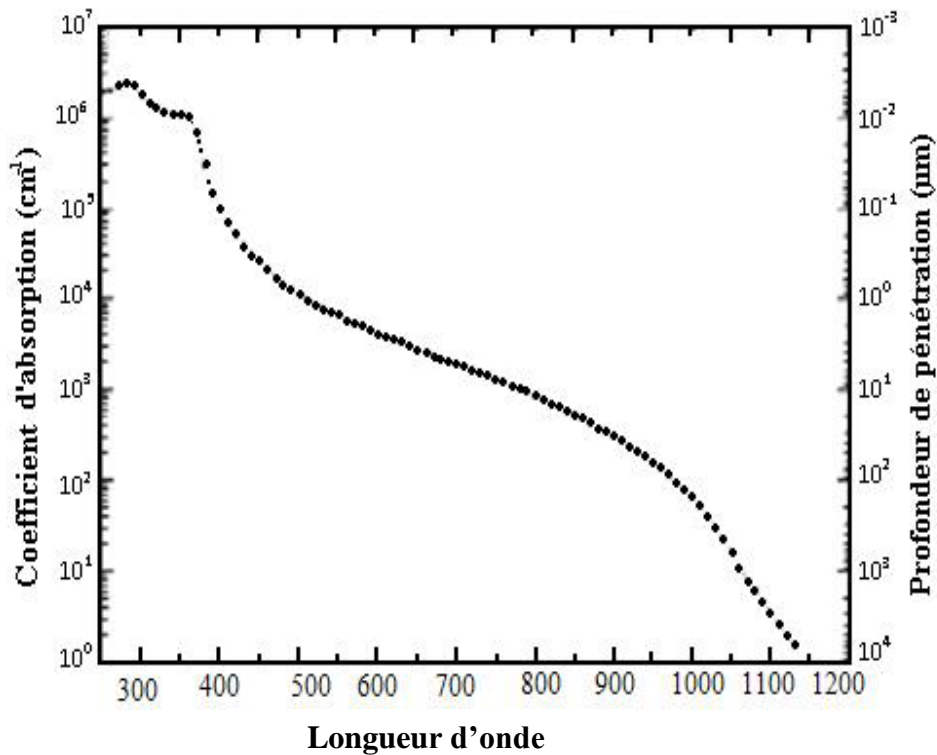


Figure I.8: Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde [14].

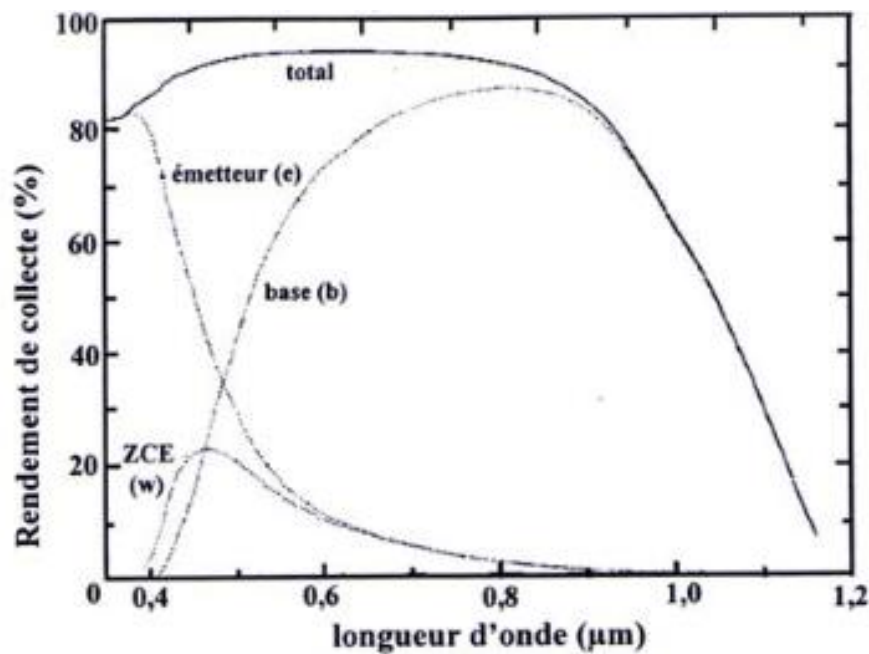


Figure I.9: Réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque [15].

I.6. Influence de l'éclairement et de la température

I.6.1. Influence de l'éclairement

Les caractéristiques $P(V)$ et $I(V)$ d'un générateur photovoltaïque à divers ensoleillements sont montrées par les *figures I.10* et *I.11*.

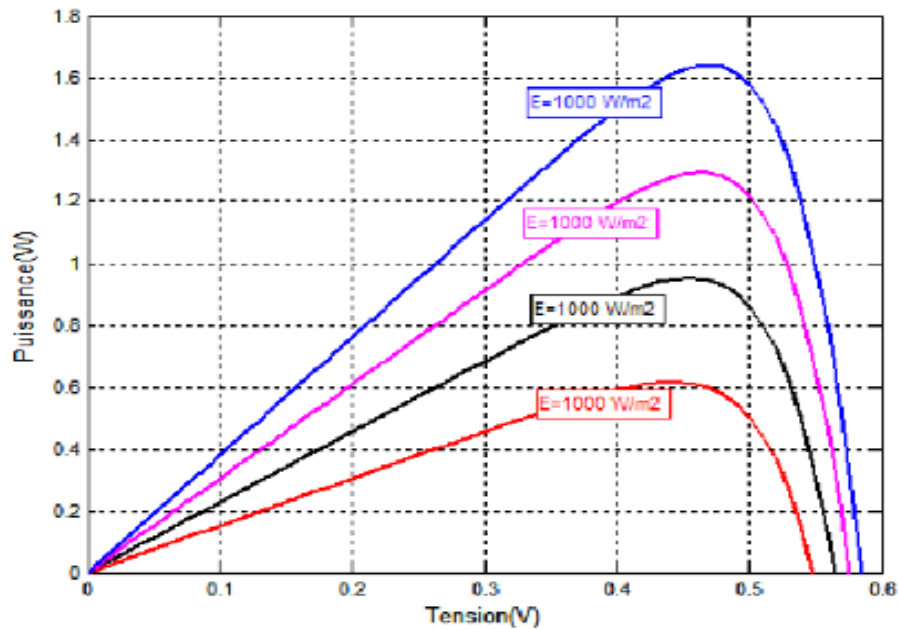


Figure I.10 : Caractéristiques $P(V)$ d'un panneau photovoltaïque à divers ensoleillements à $T=25\text{ °C}$ [16].

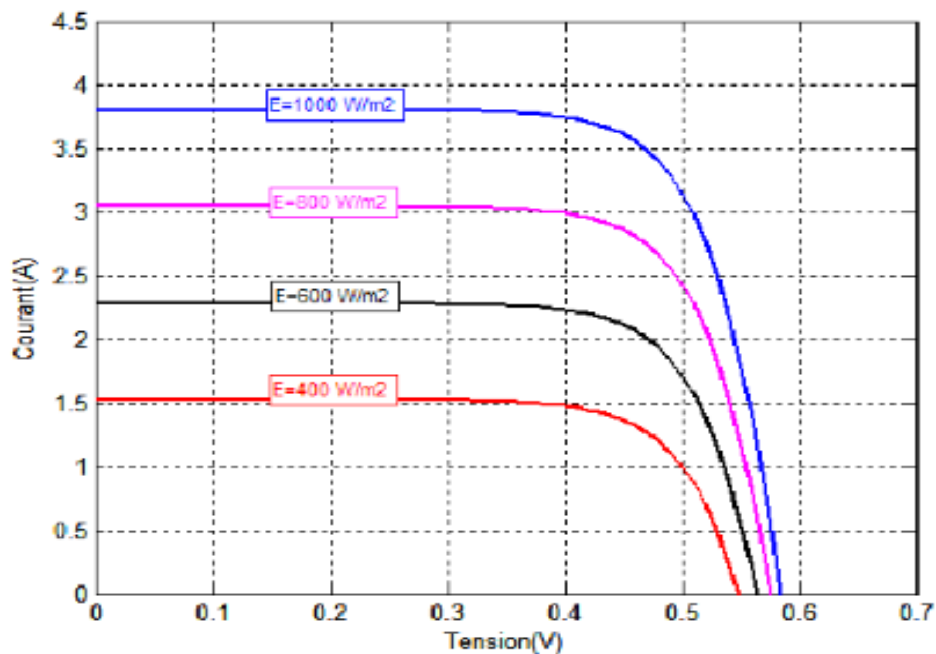


Figure I.11 : Caractéristiques $I(V)$ d'un panneau photovoltaïque à divers ensoleillements à $T=25\text{ °C}$ [16].

Comme illustré par la *figure I.10*, la puissance optimale de la cellule est proportionnelle à l'intensité de l'ensoleillement. De plus, quelle que soit l'intensité de l'ensoleillement, les valeurs maximales de la puissance se situent approximativement à la même valeur de tension.

I.6.2. Influence de la température

La *figure I.12* illustre que l'influence de la température sur la caractéristique courant/tension d'un semi conducteur est importante. Pour cela, elle ne peut être négligée. Pour le silicium, on constate que le courant augmente à mesure que la température croît.

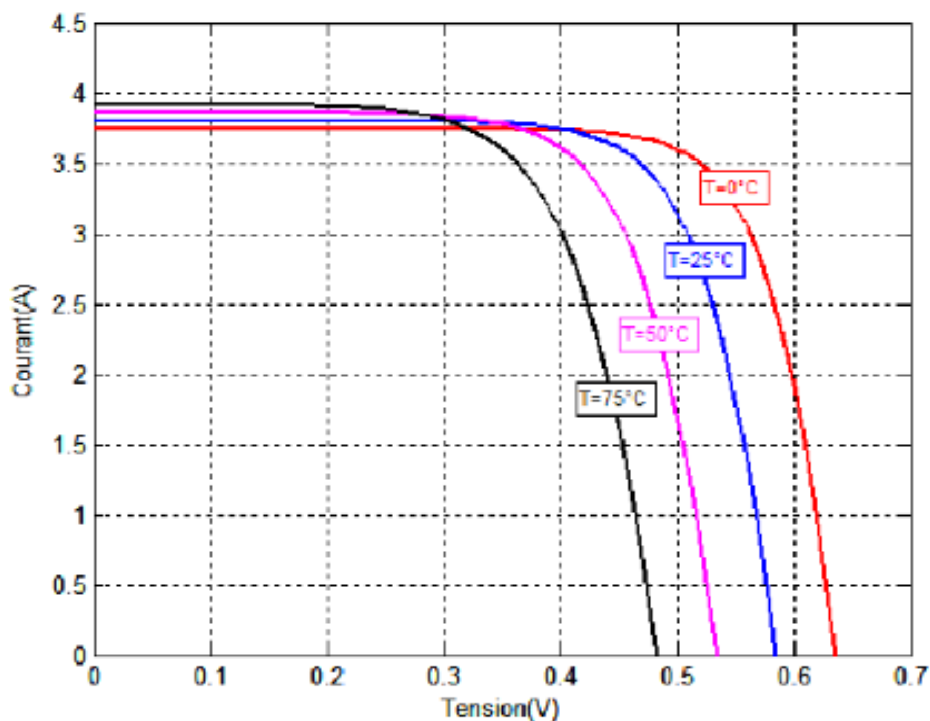


Figure I.12: Influence de la température sur la caractéristique $I(V)$ [13].

I.7. Différentes filières photovoltaïques

La répartition des matériaux sur le marché photovoltaïque est montrée par la *figure I.13*. Les cellules solaires peuvent être classées en trois générations.

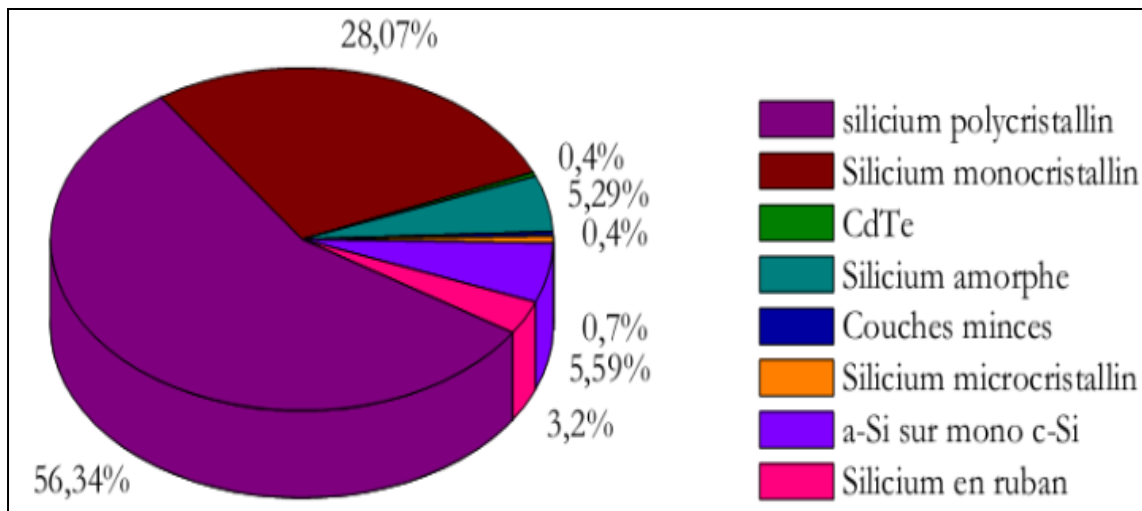


Figure I.13 : Répartition des matériaux sur le marché photovoltaïque [16].

I.7.1. Cellules solaires de première génération

Les cellules solaires de première génération sont fabriquées à base du silicium massif : (monocristallin, microcristallin et rubans). Actuellement, le silicium, qui est un élément non toxique et abondant sur terre, domine le marché photovoltaïque.

I.7.1.1. Silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est le premier matériau utilisé pour la fabrication des cellules solaires commerciales. C'est un élément de très haute pureté avec un gap indirect de 1.1 eV. Ses excellentes qualités cristallines et électroniques, lui permettent la fabrication de cellules solaires à haut rendement (23%). Les lingots monocristallins peuvent être produits : soit par tirage Czockralski (Cz) ou par fusion de zone (Fz). Les dispositifs fabriqués par fusion de zone donnent les meilleurs rendements. Cependant, la méthode Czockralski qui est moins onéreuse, permet l'obtention des rendements de conversion un peu plus faibles.

Les avantages de l'utilisation du Si-mono dans la fabrication des cellules solaires sont nombreux. Il se distingue par une très bonne stabilité. Néanmoins, ce matériau présente quelques inconvénients, et principalement son coût de fabrication élevé. Les recherches se sont donc dirigées vers le silicium poly-cristallin qui se distingue par une méthode de fabrication beaucoup plus simple et économique [17].

1.7.1.2. Silicium multi-cristallin

Le silicium multi-cristallin est un matériau poly-cristallin à gros grains. Cette structure permet la limitation des effets néfastes des joints de grains. Malgré son faible rendement (14%), il est de plus en plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque à cause de son faible coût. Le silicium multi-cristallin est en effet fabriqué à partir des résidus issus de la préparation du silicium monocristallin.

1.7.1.3. Silicium en ruban (EFG)

Cette technique permet d'éviter la fabrication des lingots ainsi que les pertes de silicium liées à la découpe. De plus, cette technique permet la cristallisation directe du silicium fondu sur un ruban souple, ce qui permet de réduire de 50% la consommation du silicium. La technique EFG (Edge-defined Film-fed Growth) est industrialisée par certains fabricants [18].

1.7.2. Cellules solaires de deuxième génération

Les cellules solaires de deuxième génération sont fabriquées à partir des semi-conducteurs en couches minces.

1.7.2.1. Silicium amorphe

Les cellules solaires en silicium amorphe sont souvent utilisées pour alimenter des appareils de faible puissance, tels que les montres, les calculatrices et les lampes. En effet, le silicium amorphe permet des rendements moins bons (10%) comparativement au silicium cristallin. De plus, il se distingue par de faibles qualités électroniques mais d'excellentes propriétés optiques. Aussi, une faible épaisseur, inférieure au micron, est suffisante pour l'absorption de tout le spectre solaire.

1.7.2.2. Silicium poly-cristallin

Le silicium poly-cristallin présente une structure cristalline intermédiaire, entre l'état monocristallin et l'état amorphe. Il est constitué de grains monocristallins séparés par des régions hautement désordonnées, appelées joints de grains (*Figure 1.14*). Ces derniers sont généralement assimilés à du silicium amorphe.

Le piégeage des porteurs suivis de la création des barrières de potentiel aux joints de grains conduisent à un rendement plus faible (17%) des cellules solaires en Si-poly, comparé à celui des cellules monocristallines. Néanmoins, l'utilisation du Si-poly pour la fabrication des cellules solaires est courante en raison de son rapport coût-rendement comparable à celui du Si-mono. De plus, le Si-poly est moins cher que le Si-mono, en raison de sa méthode d'élaboration, qui est généralement simple et moins coûteuse que la croissance d'un monocristal. La technologie du silicium poly-cristallin s'est progressivement imposée sur le marché du photovoltaïque, car elle combine des rendements de conversion élevés avec un coût de production inférieur à celui de la filière de silicium monocristallin [17].

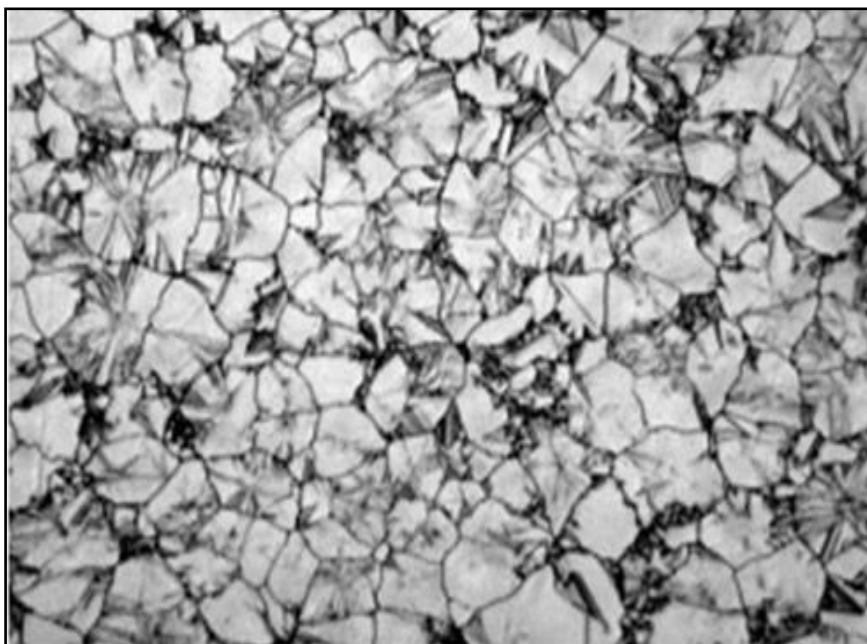


Figure I.14 : Image par microscopie électronique de couche mince de Si-poly [13].

1.7.2.3. Tellurure de cadmium

Le tellurure de cadmium a toujours représentait une approche prometteuse des cellules solaires en couches minces. En effet, le CdTe est un semi-conducteur à bande interdite directe, sa valeur de 1.45 eV, proche de la valeur théorique optimale ($E_g = 1.4$ eV), est idéale pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire. Par comparaison aux autres technologies en couches minces, le CdTe se dépose beaucoup plus facilement, et par suite, il est particulièrement adapté à la production de modules photovoltaïques de grande surface. Cependant, son principal inconvénient réside dans la toxicité du cadmium, ce qui freine les efforts de développement de cette filière.

1.7.2.4. Arséniure de gallium

Les cellules photovoltaïques fabriquées à partir de l'arséniure de gallium se caractérisent par un rendement élevé, mais leur coût est très cher. Son utilisation reste donc limitée à des applications très spécifiques comme le domaine spatial.

1.7.2.5. Di-séléniure de cuivre et d'indium

Le di-séléniure de cuivre et d'indium en couche mince, qu'il soit dopé au gallium (CIGS) ou non dopé (CIS), peut servir de couches absorbantes, avec des épaisseurs inférieures au micromètre. Ces dernières années, il est utilisé dans de nombreux projets industriels [13].

1.7.3. Cellules solaires de troisième génération

Les cellules photovoltaïques de troisième génération utilisent des polymères organiques et des matériaux inorganiques. Leurs procédés de fabrication se distinguent par une faible consommation d'énergie comparativement aux cellules traditionnelles réalisées avec des semi-conducteurs minéraux. Leur faible coût de production s'accompagne de caractéristiques particulièrement attractives, telles que leur légèreté et leur moindre fragilité. Cependant, elles n'affichent actuellement que des rendements d'environ 5 % en laboratoire et nécessitent donc des améliorations pour devenir viables comme base pour le développement d'une filière industrielle.

1.7.3.1. Cellules solaires multi-jonctions

Les cellules solaires multi-jonctions sont principalement constituées d'alliages dérivés de l'arséniure de gallium, comme illustré par la **figure I.15**.

- ❖ La première jonction, dotée d'une large bande interdite, assure une conversion efficace des photons ultraviolets tout en réduisant les pertes par thermalisation.
- ❖ La seconde jonction située juste derrière, possède un gap plus faible, optimisant ainsi la conversion des photons visibles ayant traversé la première jonction.
- ❖ La troisième jonction à petit gap permet la conversion des photons infrarouges.

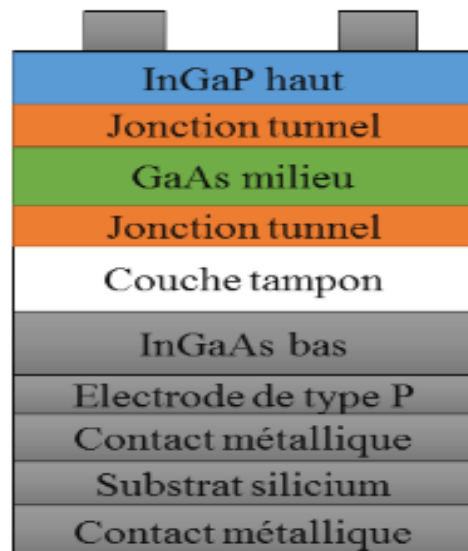


Figure I.15 : Schématisation d'une cellule à multi-jonction [17].

I.7.3.2. Cellules solaires organiques

L'effet photovoltaïque a été observé, depuis plusieurs décennies, dans les matériaux semi-conducteurs organiques. Les progrès de ces technologies ont été très rapides. Actuellement, des rendements de 6% ont été atteints. Cependant, le principal obstacle à ces technologies est l'instabilité de leurs performances et leur durée de vie limitée [19].

I.8. Rendement des différentes technologies photovoltaïques

Des rendements de conversion de 85 % peuvent être atteints si chaque photon transférait l'intégralité de son énergie à un électron. Cependant, cela n'est pas possible, car le transfert d'énergie ne peut se produire qu'à travers les bandes d'énergie spécifiques à chaque semi-conducteur. De plus, les photons disposant d'une énergie inférieure à celle du gap ne pourront pas contribuer à l'effet photovoltaïque, et leur énergie sera dissipée sous forme de chaleur. De même, les photons ayant une énergie supérieure au gap, ne transmettent qu'une l'énergie équivalente au gap et le surplus va être dissipé par thermalisation.

Le *tableau I.1* présente les rendements des modules photovoltaïques pour diverses technologies.

Types	Rendement en labo (%)	Rendement commercial (%)	Epaisseur (μm)	Niveau de développement
1 ^{ère} génération				
Silicium monocristallin	27.60	12-20	200-350	Production industrielle
Silicium poly-cristallin	20.80	11-15	200-350	Production industrielle
2 ^{ème} génération				
Silicium amorphe	13.40	5-9	1	Production industrielle
CIGS	23.30	9-11	1-2	Production industrielle
CdTe	21.60	6-9	2-8	Production industrielle
3 ^{ème} génération				
Cellule organique	11.10		0.1	Au stade de la recherche
Cellules multi-jonctions	46.00		Non connue	Au stade de la recherche. Production exclusivement pour applications spatiales
Cellule de Grätzel	15.00		1	Au stade de la recherche

Tableau I.1 : Rendement et domaines d'applications de diverses cellules solaires [20].

I.9. Facteurs limitatifs du rendement d'une cellule

Le rendement d'une cellule solaire peut être influencé par plusieurs facteurs. La plupart de ces facteurs sont liés à la nature du matériau utilisé et à la technologie de fabrication.

I.9.1. Pertes énergétiques

Les photons dont l'énergie est inférieure au gap du matériau, ne sont pas absorbés par la cellule photovoltaïque. En revanche, ceux ayant une énergie supérieure à E_g sont absorbés, mais l'excédent d'énergie ($h\nu - E_g$) est dissipé sous forme de chaleur.

I.9.2. Pertes optiques

Pour diminuer les pertes par réflexion et par transmission des photons, différentes préparations des surfaces des matériaux sont nécessaires [1] :

- ❖ Texturation de la surface avant pour réduire les pertes par réflexion ;
- ❖ Dépôt d'une couche anti-reflet sur la face avant, avec un indice de réfraction inférieur à celui du silicium. Cette opération va permettre la diminution des pertes par réflexion;
- ❖ Réalisation d'un réflecteur sur la face arrière, pour éviter les pertes par transmission.

I.9.3. Recombinaisons des porteurs photo-générés

I.9.3.1. Recombinaisons de surface

Les recombinaisons de surface sont générées par les défauts cristallographiques se situant à la surface et aux liaisons pendantes. Pour passiver efficacement la surface, différents traitements, telle que l'oxydation et le dépôt de nitrure (SiN) sont nécessaires.

I.9.3.2. Recombinaisons en volume (Auger et Shockley-Reed-Hall)

Les impuretés, les dislocations et les joints de grains sont responsables des recombinaisons volumétriques. Les deux paramètres qui caractérisent les porteurs minoritaires sont leur longueur de diffusion (L_D) et leur durée de vie (τ_D). Ces deux paramètres sont liés par l'équation suivante :

$$L_D = \sqrt{D\tau_D} \quad (I.9)$$

Où, D : représente le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires.

I.10. Processus de fabrication des cellules solaires

Le processus de fabrication des cellules solaires est présenté par le *tableau I.2*.

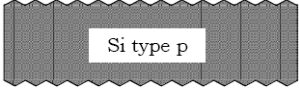
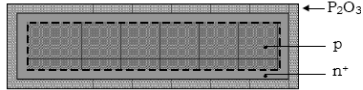
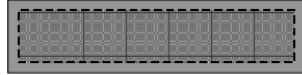
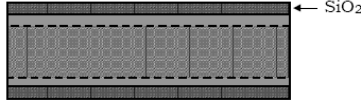
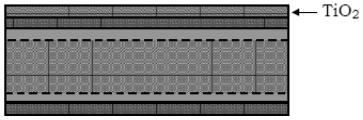
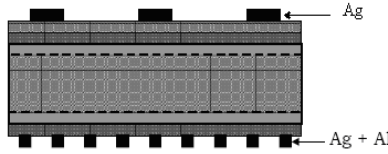
<p>Etape 1: Découpage</p>	<p>Les plaques de silicium sont découpées avec des dimensions légèrement supérieures à la taille finale des cellules.</p>	
<p>Etape 2: Décapage et texturisation</p>	<p>Le but de cette opération est d'éliminer les défauts de structures causés par le sciage du silicium. De plus, l'attaque chimique se fait de manière préférentielle au niveau des régions denses, par suite, on verra apparaître des formes pyramidales à la surface du matériau. Ces pyramides vont favoriser l'absorption des photons, ce qui va augmenter le rendement.</p>	
<p>Etape 3: Dopage du silicium</p>	<p>Le dopage du silicium s'obtient par diffusion du phosphore à partir du POCl_3. On va donc avoir un intérieur dopé P et un extérieur dopé N.</p>	
<p>Etape 4: Décapage</p>	<p>Le décapage à l'HF de la couche de P_2O_3 qui s'est formée lors de la troisième étape.</p>	
<p>Etape 5: Oxydation sèche</p>	<p>L'oxydation sèche permet d'assurer la passivation du dispositif.</p>	
<p>Etape 6: Dépôt de la couche anti-reflet</p>	<p>Le dépôt de cette couche s'obtient avec un spray de TiO_2.</p>	
<p>Etape 7: Pose des contacts électriques</p>	<p>La pose des contacts électriques sur les faces avant et arrière doivent avoir la forme la plus fine possible, pour ne pas occulter une grande surface.</p>	

Tableau I.2 : Processus de fabrication des cellules solaires [16].

I.11. Applications du photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques (PV) permettent la conversion de la lumière du soleil en électricité et peuvent satisfaire une partie très importante de la demande énergétique mondiale. Les dispositifs photovoltaïques sont utilisés dans un grand nombre d'applications. Ils peuvent être regroupés en deux catégories : les dispositifs connectés et les dispositifs autonomes.

I.11.1. Applications connectées

Dans le cas des dispositifs PV connectés au réseau, les onduleurs transforment le courant continu généré par les modules photovoltaïques en courant alternatif. L'électricité produite peut alors alimenter directement les appareils électroménagers ou peut être vendue à l'exploitant du réseau. Lorsqu'une habitation reçoit cette énergie électrique, elle est distribuée aux appareils et à l'éclairage. Et comme les dispositifs PV sont limités pour fonctionner seulement lorsqu'ils sont exposés au soleil, un système de stockage est couramment utilisé pour assurer l'approvisionnement continu en électricité quel que soit les conditions atmosphériques. Ces systèmes sont généralement très utilisés dans les habitations et les bâtiments commerciaux pour permettre une alimentation continue en électricité. Un dispositif PV bien conçu avec une installation de stockage bien appropriée peut être une solution attrayante pour assister l'alimentation électrique pendant les heures de pointe.

I.11.2. Applications autonomes

Les dispositifs PV autonomes ne sont pas connectés au réseau. Durant la nuit ou lorsque la lumière du soleil est trop faible à cause des conditions atmosphériques, un système de stockage par batteries est utilisé. Dans certaines situations, les dispositifs autonomes utilisent des générateurs conventionnels comme systèmes de sauvegarde. Il existe de nombreuses applications des dispositifs PV autonomes :

- ❖ **Satellites artificiels** : où le photovoltaïque, constitue l'unique source d'énergie.
- ❖ **Appareils portables** : calculettes et montres.
- ❖ **Applications professionnelles** : les relais de télécommunications, la signalisation routière, les balises maritimes et aéroportuaires, les panneaux publicitaires et les bornes de secours autoroutières.

- ❖ **Electrification rurale des sites isolés** : comme les maisons, les écoles et les stations de pompage de l'eau.

I.12. Avantages et inconvénients du photovoltaïque

I.12.1. Avantages

Le photovoltaïque offre beaucoup d'avantages [21] :

- ❖ Production d'une électricité propre et renouvelable.
- ❖ Disponibilité de la lumière du soleil pratiquement dans le monde entier.
- ❖ Réduction des pertes en ligne, car, l'équipement de production est généralement installé à proximité du lieu de consommation.
- ❖ Taille des installations modulable, ce qui permet un ajustement facile selon les besoins.
- ❖ Des installations qui ne nécessitent pas des maintenances et des réparations fréquentes.
- ❖ Energie purement propre et écologique, car, elle n'entraîne ni déchets, ni pollution.
- ❖ Longue durée de vie des panneaux photovoltaïques, qui peut aller jusqu'à un quart de siècle.

I.12.2. Inconvénients

- ❖ Production d'une énergie qui dépend de l'ensoleillement.
- ❖ Coût élevé à l'installation.
- ❖ Faible rendement de conversion.
- ❖ Pollution à la fabrication.

Malgré ces inconvénients, le marché du photovoltaïque s'élargit de plus en plus, car, avec les avancés de la recherche, les coûts de production sont de moins en moins élevés.

I.13. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par définir les différentes sources d'énergie mondiale ; à savoir les énergies renouvelables et non renouvelables en considérant que l'énergie solaire est l'énergie du future. Aussi, un aperçu sur l'historique de l'énergie photovoltaïque a été présenté. Nous avons également rappelé les concepts clés concernant le rayonnement solaire, les différents types de cellules et leur principe de fonctionnement. Par

ailleurs, nous avons présenté les diverses formes de silicium employées dans l'industrie photovoltaïque et souligné les avantages des couches minces de Si-poly dans la réalisation des cellules solaires. Parmi ces avantages, le coût de production a été souligné comme un paramètre clé dans l'industrie photovoltaïque.

Références du chapitre I

- [1] D. Diouf ; *Thèse de Doctorat* ; Université de Paris Sud 11 (2010).
- [2] H. Mathieu «*Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*» Dunod ; Paris (2009).
- [3] T. Desruse ; *Thèse de Doctorat* ; INSA de Lyon (2009).
- [4] S. M. Sze and K. N. Kwok « *Physics of Semiconductor Devices* » 3rd edition, Wiley Inter science ; New Jersey (2006).
- [5] Y. Veschetti ; *Thèse de Doctorat* ; Université Louis Pasteur ; Strasbourg (2005).
- [6] A. Bouzidi ; *Thèse de Magistère* ; Université Hadj Lakhdar ; Batna (2016).
- [7] E. Fourmond ; *Thèse de doctorat* ; INSA de Lyon ; p. 165 (2002).
- [8] L. Bechane ; *Thèse de doctorat* ; Université Ferhat Abbas ; Sétif (2022).
- [9] N. Oleksiy ; *Thèse de Doctorat* ; Université de Lyon (2005).
- [10] M. Belmekki ; *Thèse de Doctorat* ; Université d'Oran 1 (2018).
- [11] M. Mekhalfa ; *Thèse de Doctorat* ; Université Badji Mokhtar ; Annaba (2019).
- [12] F. Abdo ; *Thèse de Doctorat* ; INSA de Lyon (2007).
- [13] Z. Beddiaf ; *Thèse de Doctorat* ; Université Badji Mokhtar ; Annaba (2014).
- [14] C. Honsberg and S. Bowden «*Photovoltaics: Devices ; Systems and Applications*» University of New South Wales ; Sydney (1998).
- [15] S. Kallel ; *Thèse de doctorat* ; INSA de Lyon (1999).
- [16] « *Le baromètre du photovoltaïque* » Systèmes solaires n°154 ; pp. 41-52 (2003).
- [17] K. Hamdani ; *Thèse de Doctorat* ; Université Badji Mokhtar ; Annaba (2018).
- [18] W. Schmidt ; B. Woesten and J. Kalejs ; *Prog. Photovolt.* ; vol. 10 ; p. 129 (2002)
- [19] J.M. Navarro ; *Thèse de doctorat* ; Université Toulouse III - Paul Sabatier (2008).
- [20] *Best research-cell efficiencies* ; NREL (National Renewable Energy Laboratory), (2015).
- [21] F. Kendouli ; *Thèse de Magister* ; Université Mentouri de Constantine (2007).

Chapitre II

***Propriétés physiques
du silicium poly-cristallin***

II.1. Introduction

Le silicium qui abondant et non toxique, est un matériau semi-conducteur très indiqué pour la fabrication des dispositifs microélectroniques et des cellules solaires. De plus, sous forme monocristalline, il comporte peu de défauts recombinants. Comparativement au silicium poly-cristallin, il permet d'obtenir de meilleurs rendements de conversion photovoltaïque. Néanmoins, son élaboration est très coûteuse. Les techniques d'élaboration du silicium poly-cristallin sont beaucoup plus simples, et par suite, moins coûteuses à l'utilisation. Néanmoins, la présence des joints de grains, nécessitent des traitements thermiques ainsi qu'une passivation par l'hydrogène.

Dans le cadre de ce chapitre, nous allons aborder les différentes formes de silicium. Aussi, nous allons étudier les propriétés structurales, électriques et optiques du Si-poly. De plus, le dopage et les traitements thermiques du si-poly seront aussi traités.

II.2. Différentes formes du silicium

Le silicium est très indiqué pour la conversion photovoltaïque. Il se présente sous différentes formes : amorphe, polymorphe, nanocristallin, microcristallin, poly-cristallin, multi-cristallin et monocristallin (*Figure II.1*). La différence entre ces différentes structures repose essentiellement sur la taille des grains que comporte le matériau. Le silicium amorphe est constitué d'une structure atomique complètement désordonnée. Le polymorphe est une matrice amorphe renfermant de petites cristallites de tailles nanométriques. Le microcristallin, quant à lui, est constitué de grains dont la taille varie de 2 à 100 nm (on l'appelle aussi silicium nanocristallin). Le poly-cristallin contient plusieurs grains d'orientations diverses avec des tailles allant de 10 nm à 100 microns. Le multi-cristallin est formé de grains de tailles moyennes allant du millimètre à quelques centimètres. Enfin, le monocristallin de son côté, est un matériau composé entièrement d'un seul cristal. Parmi les différentes formes de silicium, les plus couramment employées sont l'amorphe, le monocristallin et le poly-cristallin.

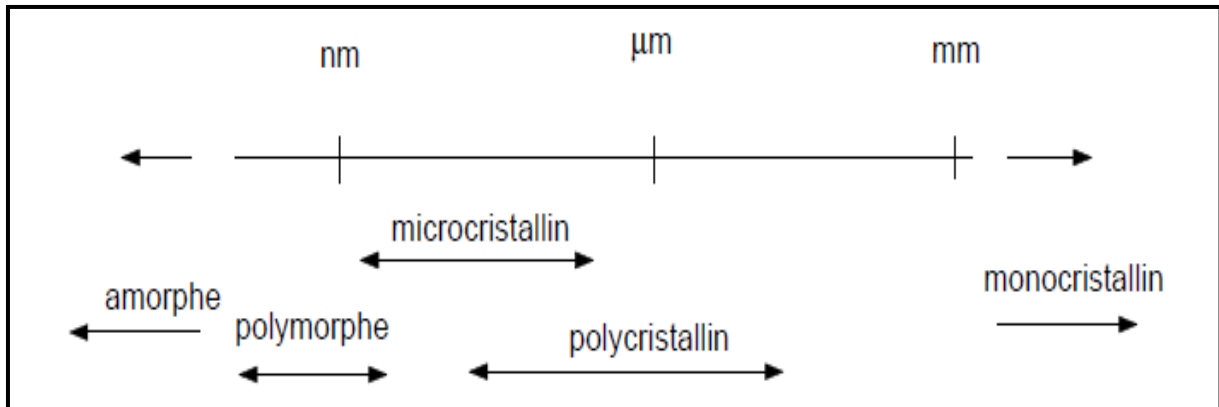


Figure II.1 : Différentes formes des matériaux de silicium.

II.2.1. Silicium amorphe

Le silicium amorphe (a-Si) est une forme non cristalline, caractérisée par une structure atomique désordonnée, non cristallisée et vitreuse (**Figure II.2**). Le silicium amorphe est un matériau qui peut s'obtenir par dépôt en phase vapeur sur des substrats en verre ou en quartz. Son gap est largement plus grand que celui du silicium cristallin. Il est de l'ordre de 1.6 eV. Grâce à son fort coefficient d'absorption de la lumière (1000 fois supérieur à celui du Si-mono). Le silicium amorphe a été le premier matériau semi-conducteur à être utilisé pour fabriquer des cellules solaires en couches minces. Cependant, la grande densité de défauts qu'il comporte, ne permettent pas des rendements de conversion élevés, qui restent autour de 10% pour les cellules solaires industrialisées [1]. En raison de son faible rendement, le silicium amorphe est principalement utilisé pour des applications de faible puissance, principalement les montres à quartz et les calculettes.

Les propriétés du silicium amorphe dépendent fortement de l'importance du désordre, qu'il comporte. Il est organisé en réseau tétraédrique, avec des atomes qui sont liés par des liaisons covalentes.

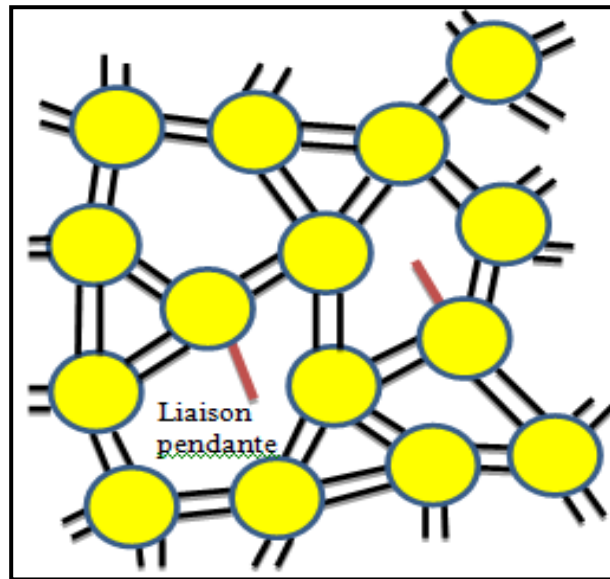


Figure II.2: Structure du silicium amorphe.

La densité des liaisons pendantes dans le silicium amorphe non hydrogéné est très importante. Ces défauts génèrent des états pièges dans le milieu de la bande interdite, ce qui rend le dopage inefficace et le matériau inadapté aux applications en microélectroniques. Cependant, la passivation de ces liaisons pendantes par l'hydrogène atomique, peut entraîner la réduction de la densité de défauts à des niveaux très bas. On appelle ce type de matériau par : silicium amorphe hydrogéné et on le désigne par : a-Si:H (*Figure II.3*). Cette opération de passivation permet d'améliorer efficacement les propriétés optoélectroniques du matériau.

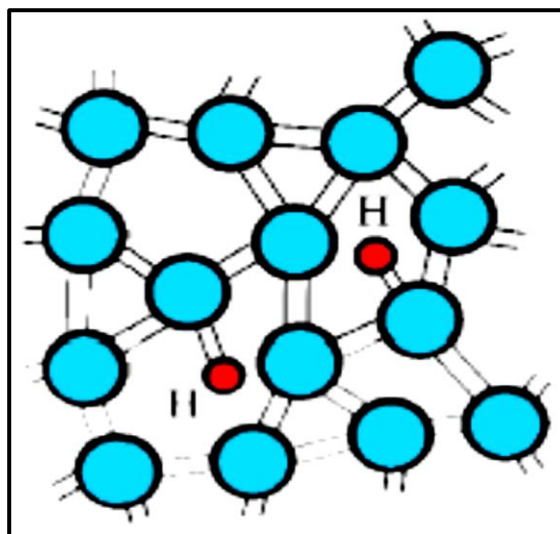


Figure II.3 : Structure du silicium amorphe hydrogéné.

II.2.2. Silicium monocristallin

La structure cristalline du silicium monocristallin (*Figure II.4*) est de type diamant, avec des liaisons covalentes assurant la cohésion entre les atomes. Aussi, la distance interatomique $d=2.35 \text{ \AA}$ et le paramètre de maille $a=5.43 \text{ \AA}$ [2].

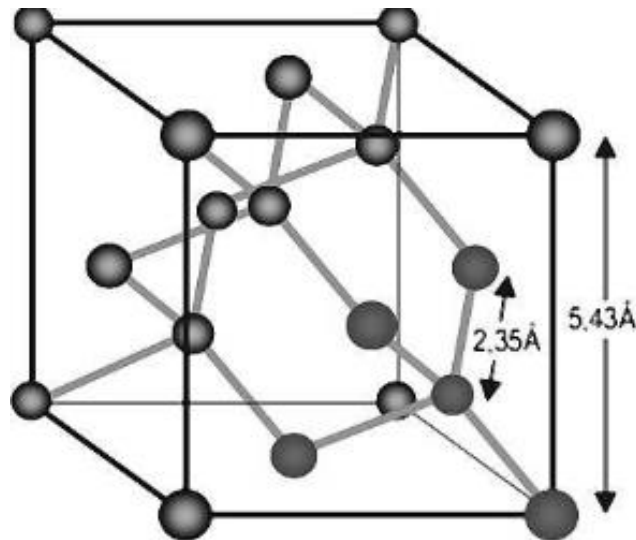


Figure II.4: Structure du silicium monocristallin [2].

Pour le silicium monocristallin, la largeur du gap à température ambiante est $E_g=1.12 \text{ eV}$. C'est un gap indirect (*Figure II.5*). Le gap est un paramètre important, car c'est lui qui contrôle le transfert des porteurs de charge entre les différentes bandes autorisées et, par conséquent, les propriétés électroniques du semi-conducteur.

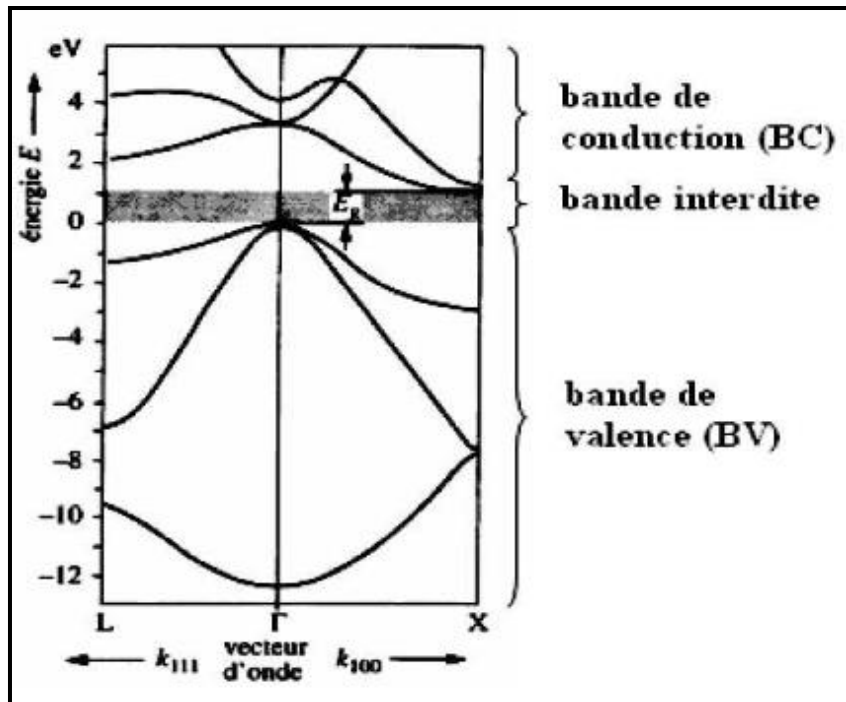


Figure II.5 : Variation des bandes d'énergie du silicium en fonction du vecteur d'onde [3].

II.2.3. Silicium poly-cristallin

L'apparition du Si-poly remonte au début des années 70. A partir de cette époque, on a commencé à l'utiliser pour la réalisation des grilles de transistors MOS. Sa structure est composée de grains monocristallins aux orientations variées, séparés par des régions hautement désordonnées, appelées joints de grains (Figure II.6). Ces deux régions, constituant le Si-poly dépendent principalement des conditions de dépôt et des traitements thermiques qui s'en suivent. Elles présentent chacune des caractéristiques spécifiques [4] :

- ❖ Le grain est défini par sa taille, son orientation cristallographique et sa qualité cristalline.
- ❖ Le joint de grains est défini par sa largeur et sa densité de défauts.

Actuellement, le Si-poly est utilisé pour la fabrication des MOSFETs et des dispositifs photovoltaïques. Parmi les cristaux du Si-poly, c'est principalement ceux exposés au flux solaire qui participent à la collecte des porteurs. Le piégeage des porteurs et la formation des barrières réduisent le rendement des cellules solaires en Si-poly. Néanmoins, le Si-poly possède l'avantage de coûter beaucoup moins cher à la fabrication.

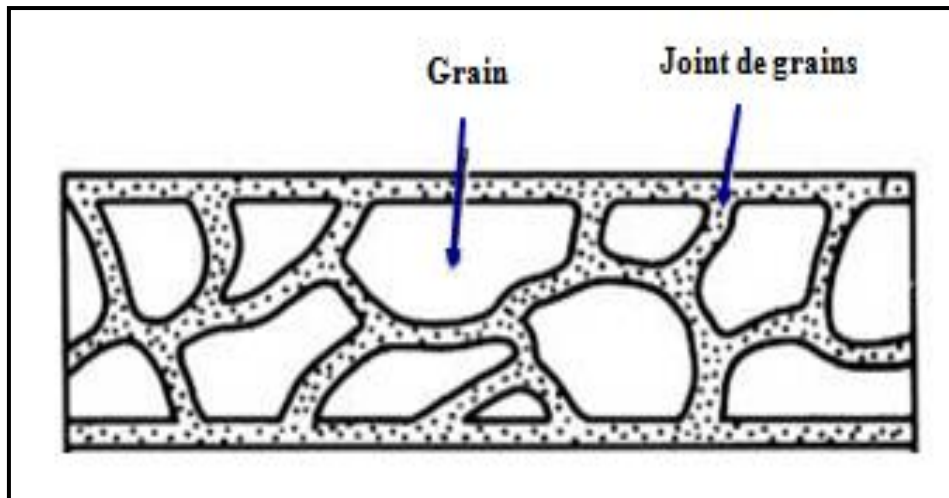


Figure II.6: Structure du silicium poly-cristallin.

II.3. Propriétés structurales du silicium poly-cristallin

II.3.1. Structure d'une couche de silicium poly-cristallin

La structure du silicium poly-cristallin peut être soit granulaire ou colonnaire (*Figure II.7*). Elle est composée de grains de silicium monocristallin aux orientations cristallines variées, séparés par des régions fortement désordonnées, appelées joints de grains. La structure d'une couche de Si-poly est dite colonnaire si les grains traversent verticalement son épaisseur.

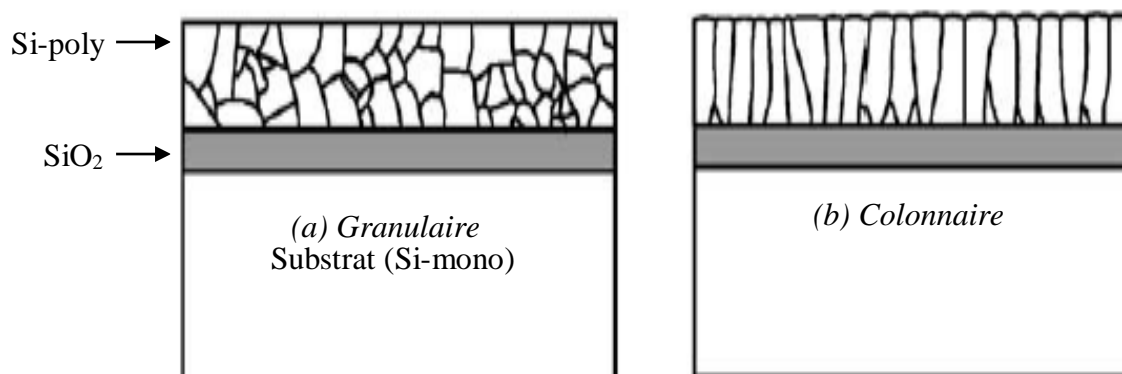


Figure II.7 : Structure granulaire et colonnaire du Si-poly.

Dans une couche de Si-poly, la taille moyenne des grains est un paramètre crucial, influençant les propriétés physiques et électriques de la couche. Sa variation est étroitement liée aux conditions de dépôt, aux traitements thermiques et au dopage. En effet, les traitements thermiques favorisent à la fois la croissance des grains et la réduction de la densité des joints de grains. De plus, la présence d'atomes dopants contribue à accélérer la croissance des grains. Les dopages à l'arsenic et au phosphore accélèrent la croissance des grains d'une manière significative comparativement d'un dopage au bore [5, 6]. La ségrégation des atomes dopants aux joints de grains devient plus prononcée à mesure que leur rayon atomique augmente par rapport à celui du silicium.

II.3.2. Défauts cristallographiques dans le silicium poly-cristallin

Les défauts cristallographiques dans le Si-poly sont de deux types : Les défauts intra-granulaires, similaires à ceux observés dans le Si-mono, et les défauts inter-granulaires, qui correspondent aux joints de grains.

II.3.2.1. Défauts inter-granulaires

Les défauts inter-granulaires sont essentiellement les joints de grains. Ils représentent un lieu important de recombinaisons. Leur densité varie en fonction de la taille des grains, et elle est fonction de leur localisation dans le lingot. En effet, les contraintes thermiques auxquelles sont soumis les grains se trouvant à la surface du lingot, font que ces derniers sont généralement plus petits que ceux situés au centre. Les joints de grains ont une structure intermédiaire entre celle du Si-mono complètement ordonnée et celle du silicium amorphe hautement désordonnée. Ils séparent des grains d'orientations différentes. Ils agissent négativement sur les performances et le bon fonctionnement des composants optoélectroniques, fabriqués à base de Si-poly. Les joints de grains possèdent une densité élevée de liaisons pendantes, lesquelles piègent les porteurs. Il s'ensuit une région de charge d'espace ou se crée une barrière de potentiel, qui s'oppose à la circulation des porteurs libres (*Figure II.8*). En plus des liaisons pendantes, les joints de grains contiennent des sites de ségrégation où un certain nombre d'atomes de dopants peuvent se loger et rester inactifs. Ce phénomène devient d'autant plus significatif lorsque le rayon atomique du dopant est supérieur à celui du silicium, ou lorsque la concentration des atomes dopants augmente.

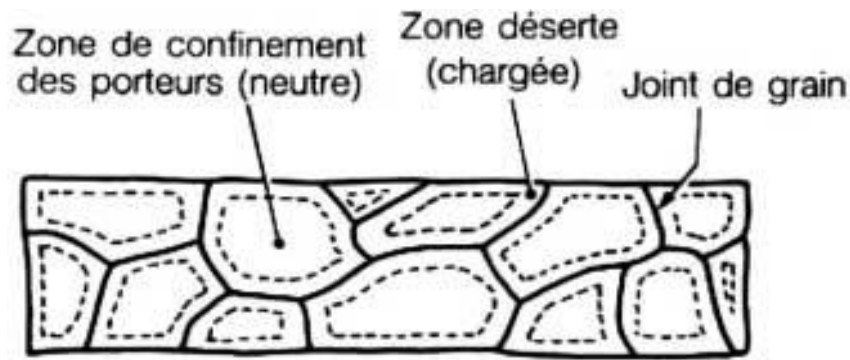


Figure II.8: Zone neutre, zone déserte et joint de grain dans le Si-poly.

II.3.2.2. Défauts intra-granulaires

Ces défauts proviennent surtout des impuretés, comme le carbone ou l'oxygène, qui sont introduites involontairement lors de l'élaboration des lingots. Cependant, leur influence sur les propriétés optoélectroniques du silicium reste faible. De plus, durant le processus d'élaboration, des dislocations peuvent se créer dans le réseau cristallin.

II.3.3. Défauts chimiques

Les défauts chimiques dans le Si-poly peuvent apparaître involontairement, soit lors du dépôt dans la chambre, soit au cours du processus de cristallisation. Ils peuvent également être introduits de manière contrôlée, notamment par dopage de la couche ou passivation des défauts [7]. Les joints de grains sont électriquement actifs et ont tendance à limiter les performances du Si-poly. Le bon fonctionnement d'un composant électronique nécessite la réduction de la densité des défauts. Cette réduction peut être obtenue par la passivation des défauts se trouvant aux joints de grains en incorporant des atomes d'hydrogène au cours ou après élaboration du matériau.

L'hydrogénation permet la réduction de la densité des défauts électriquement actifs en agissant sur les défauts se trouvant dans les joints de grains et à l'intérieur des grains [8]. En raison de sa forte compatibilité avec le silicium, l'oxygène est l'impureté la plus fréquente dans le Si-poly. Sa présence sous forme de SiO_x dans le matériau entraîne le piégeage des porteurs, ce qui conduit à la réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires et de leur longueur de diffusion [9].

II.4. Propriétés électriques du silicium poly-cristallin

Les propriétés électriques du Si-poly peuvent être variées par dopage. Dans le cas du silicium, les dopants généralement utilisés sont des pentavalents (As, P, Sb) ou des trivalents (B, In). Ces additifs prenant des positions de substitution, vont rendre le semi-conducteur de type N ou P, selon que le surplus de porteurs libres apporté est en électrons ou en trous. Il est donc possible de prévoir la différence essentielle entre le dopage d'un monocristal et celui d'un poly-cristal. En effet, d'une part, une partie des atomes additifs peut se retrouver aux joints de grains, et d'autre part les éventuels porteurs libres peuvent être piégés par les états pièges.

II.4.1. Résistivité

La *figure II.9* illustre que la résistivité du Si-poly faiblement dopé est nettement supérieure, de plusieurs ordres de grandeur, à celle du Si-mono. Lorsqu'une certaine concentration critique est atteinte, cette résistivité chute brusquement et, à des niveaux de dopage élevés, elle se rapproche de celle du silicium monocristallin. Quel que soit le type du Si-poly, N ou P, sa résistivité est élevée pour les faibles dopages, puis diminue rapidement à des dopages intermédiaires, pour tendre vers les valeurs du Si-mono à des concentrations élevées. Le Si-poly de type P est plus résistif comparée au Si-poly de type N quel que soit le niveau de dopage.

La *figure II.10* illustre la variation de la résistivité du Si-poly en fonction du dopage pour différentes tailles de grains. On observe que, plus les grains sont grands, plus la résistivité du Si-poly tend vers celle du Si-mono, surtout pour les faibles concentrations de dopants. Il est clair que la résistivité du Si-poly faiblement dopé ($N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du Si-mono. Aussi, pour une certaine concentration critique ($10^{18} \text{ cm}^{-3} < N_D < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), elle diminue fortement, pour se rapprocher de la résistivité du Si-mono aux forts dopages.

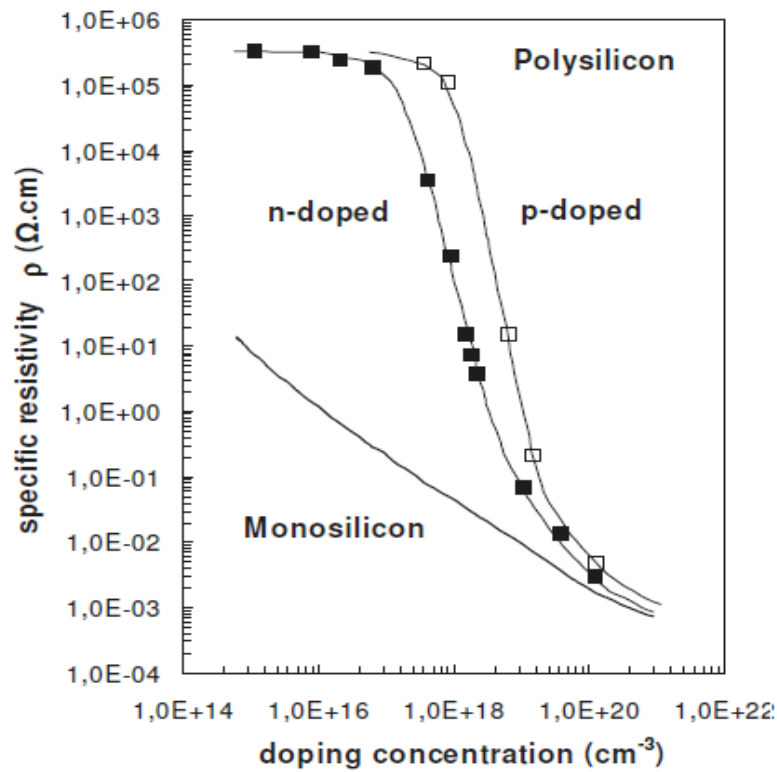


Figure II.9 : Résistivité du silicium mono et poly-cristallin dopé P et N en fonction du dopage [10].

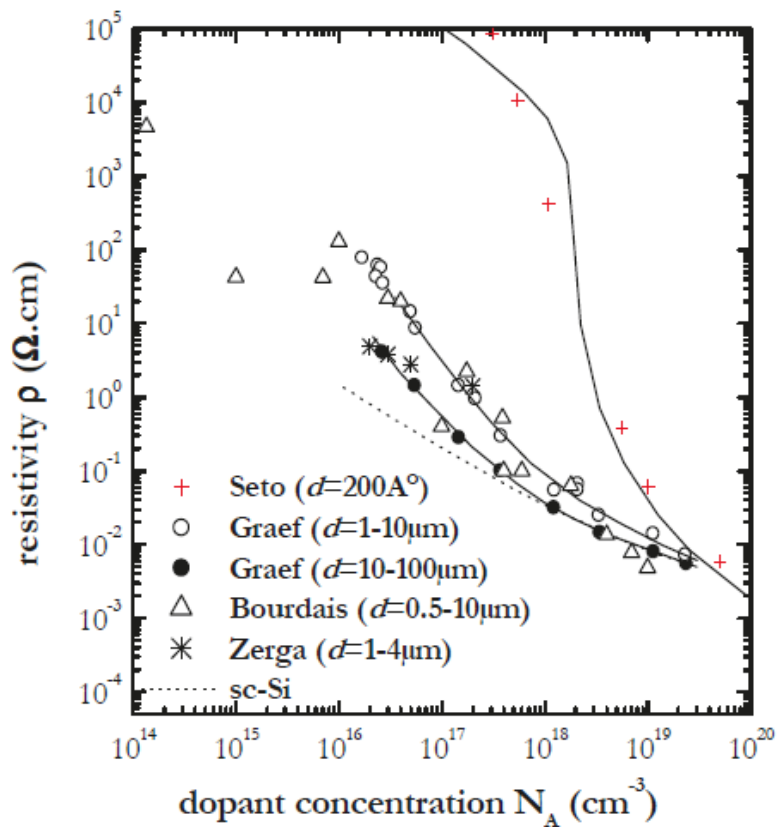


Figure II.10 : Résistivité du Si-poly en fonction du dopage pour différentes tailles de grains [10].

II.4.2. Concentration des porteurs libres

Sur la *figure II.11*, on remarque que la concentration en porteurs libres dans le Si-poly est inférieure à celle dans le Si-mono. À faibles dopage, la concentration des porteurs libres varie légèrement et demeure très faible par rapport à celle du dopant. Toutefois, elle augmente rapidement à des concentrations intermédiaires et tend à se rapprocher de la concentration du dopant à des niveaux de dopage élevés, bien qu'elle demeure légèrement inférieure.

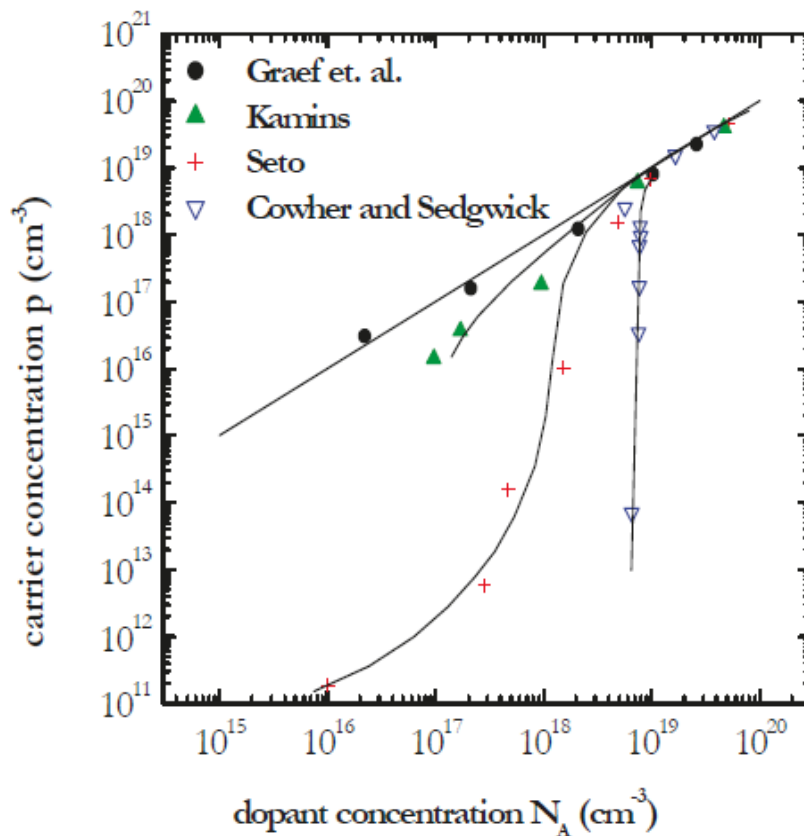


Figure II.11 : Concentration des porteurs libres dans le Si-poly en fonction du dopage [10].

II.4.3. Mobilité des porteurs libres

La mobilité des porteurs libres dans le silicium poly-cristallin passe par un minimum dans la gamme des dopages intermédiaires (*Figure II.12*). Pour les faibles concentrations de dopant, la mobilité décroît avec l'augmentation du dopage. Par contre, aux forts niveaux de dopage, elle tend vers la mobilité du silicium monocristallin, tout en restant inférieure.

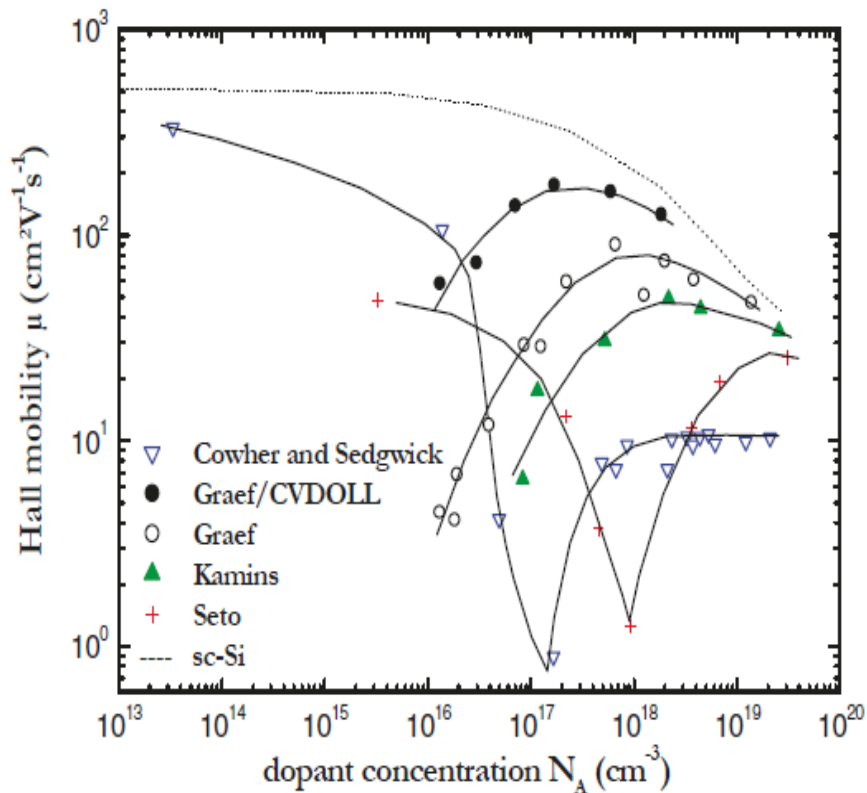


Figure II.12 : Mobilité des porteurs libres en fonction du dopage [10].

Les variations des caractéristiques électriques des couches de Si-poly en fonction des conditions de dépôt, du dopage et des traitements thermiques ont été expliquées par plusieurs modèles. Ces derniers seront présentés et discutés au chapitre IV.

II.5. Propriétés optiques du silicium poly-cristallin

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec les matériaux se solde par trois phénomènes : la réflexion, la diffusion et l'absorption pour les semi-conducteurs de gap direct et indirect. La transition entre les bandes permises peut s'effectuer soit par absorption, soit par émission de photons (*Figure II.13*).

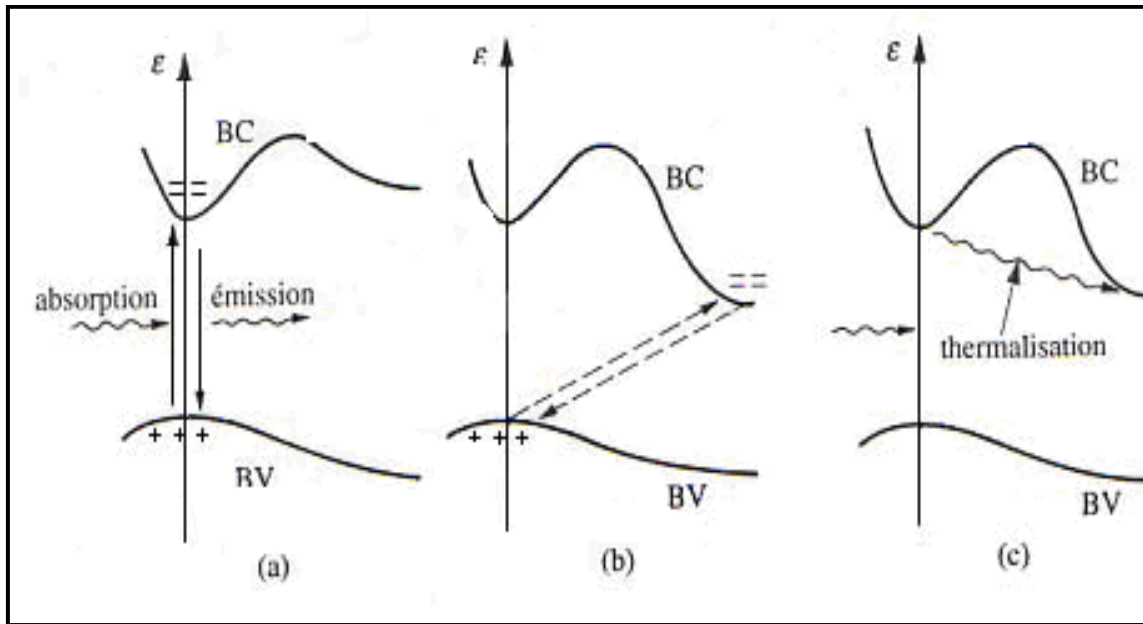


Figure II.13 : Transitions électroniques entre les bandes permises [11].

La *figure II.14* illustre les variations des coefficients de réflexion et d'absorption du Si-mono, mesurés à température ambiante. On constate que le spectre du coefficient de réflexion montre deux pics caractéristiques du Si-mono, situés à $\lambda=275$ nm et $\lambda=365$ nm. Concernant le coefficient d'absorption, il montre de faibles valeurs dans la gamme de l'infrarouge.

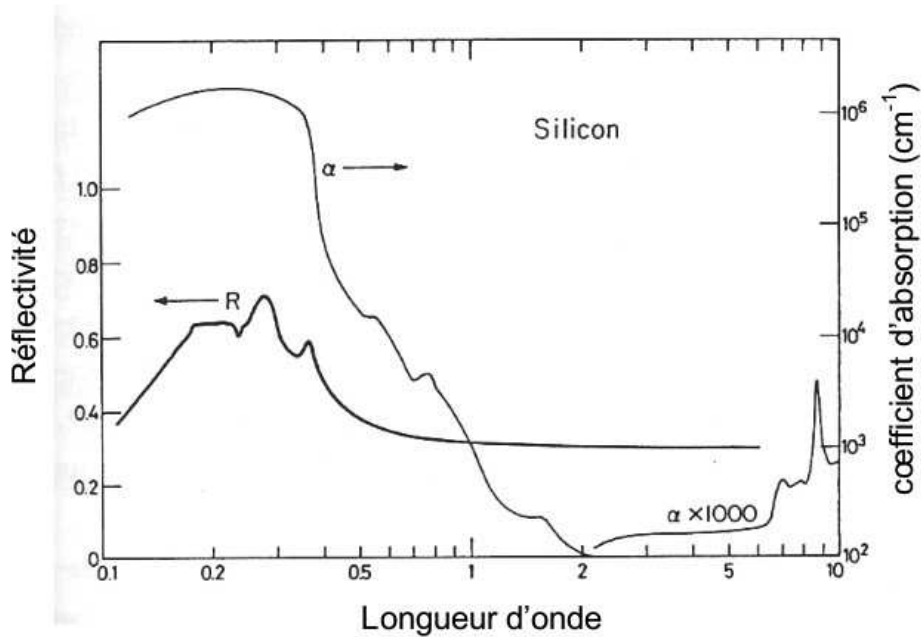


Figure II.14: Coefficients de réflexion et d'absorption du Si-mono en fonction de la longueur d'onde [12].

II.5.1. Réflectivité du silicium cristallin

La *figure II.15* illustre les mesures de la réflectivité du silicium cristallin dopé N et dopé P, réalisées à température ambiante, sur une gamme de longueurs d'onde (λ) allant de 200 à 1200 nm. L'analyse de ce spectre de réflexion montrent deux pics E_1 et E_2 situés respectivement à $\lambda=263$ nm et 361 nm. Ces deux pics, sont caractéristiques de la structure monocristalline du silicium.

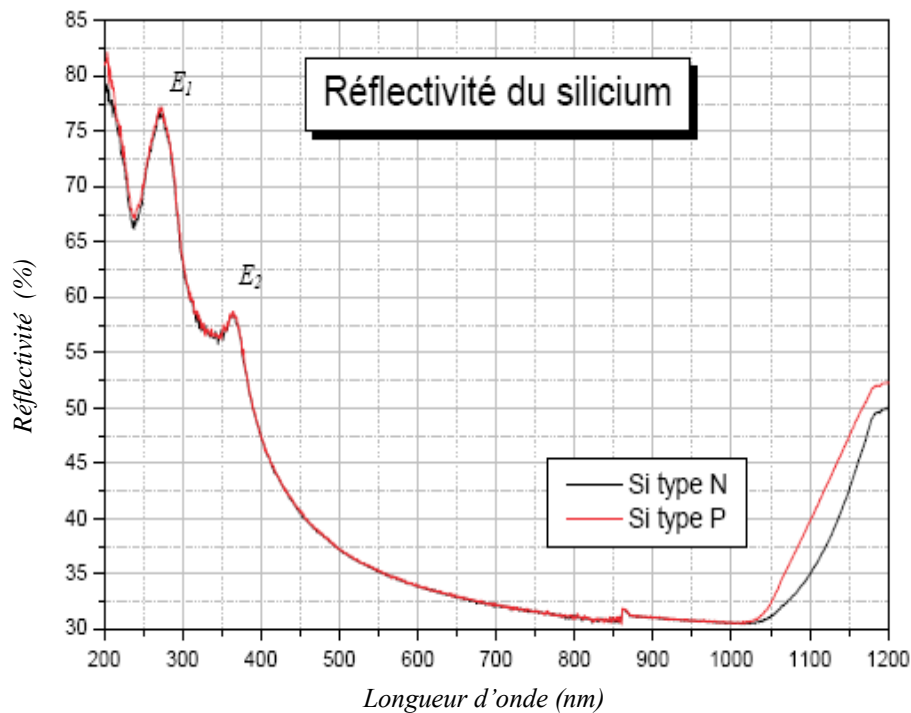


Figure II.15: Réflectivité du silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde [13].

II.5.2. Coefficient d'absorption du silicium cristallin

La *figure II.16* illustre les variations du coefficient d'absorption du silicium cristallin à température ambiante, pour une gamme de longueurs d'ondes allant de 200 à 600 nm.

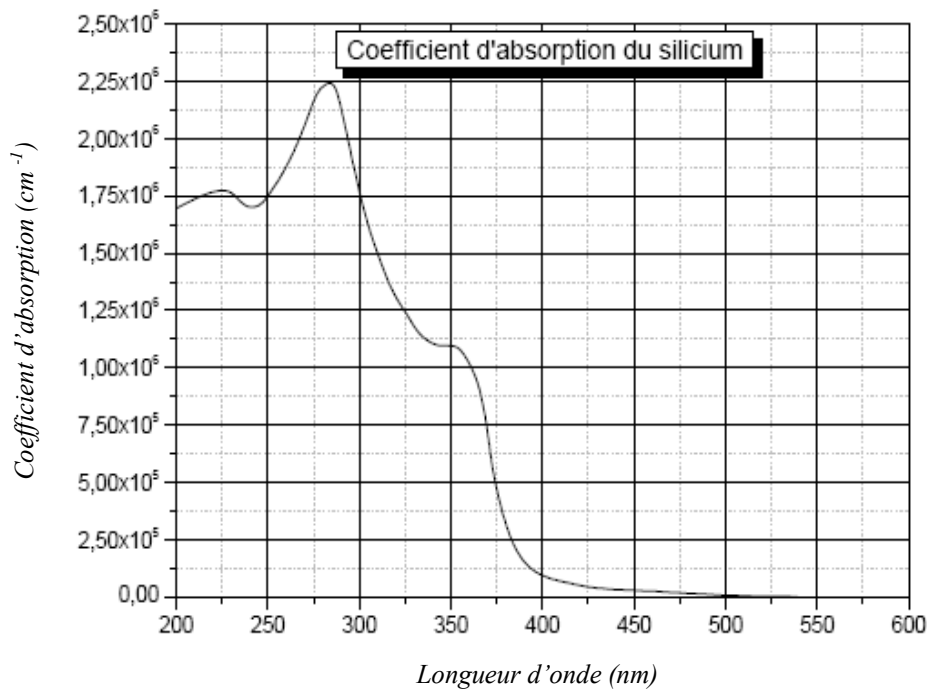


Figure II.16: Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde [14].

II.5.3. Influence du niveau de dopage sur les paramètres optiques

Les dopants présents dans le silicium ont un impact sur ses propriétés optiques. Ainsi, le dopage du silicium entraîne une diminution de la réflectivité et une augmentation du coefficient d'absorption.

La **figure II.17** illustre les variations du coefficient d'absorption pour du silicium dopé et non dopé. Lorsque l'énergie des photons incidents est élevée, ce coefficient présente une faible dépendance au dopage. En revanche, pour de faibles énergies des photons, il est plus élevé dans le silicium dopé et varie avec l'espèce dopante, particulièrement pour un dopage à l'arsenic.

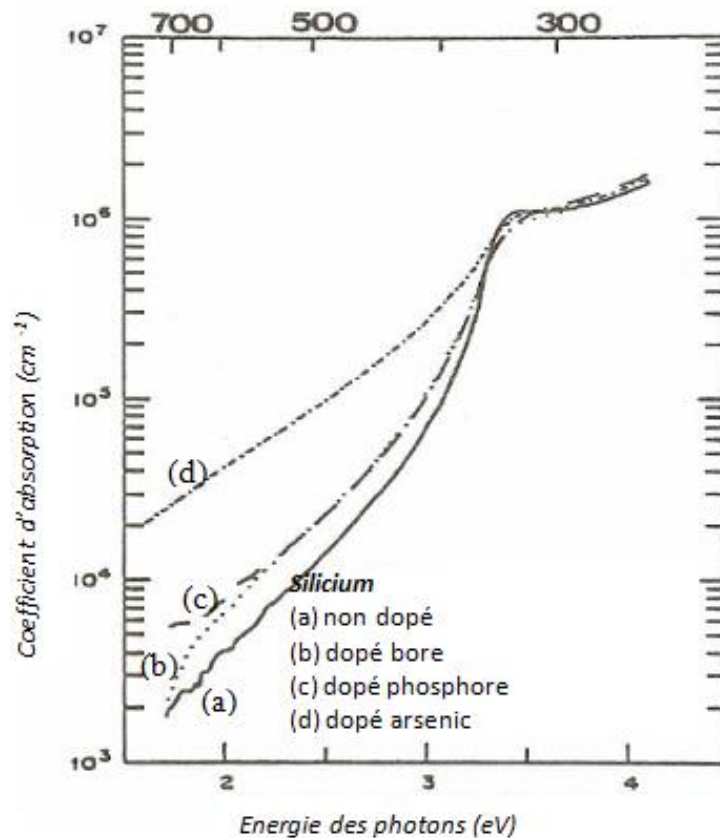


Figure II.17: Coefficient d'absorption du silicium dopé et non dopé [15].

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la cristallographie du silicium sous ses différentes formes : monocristalline, amorphe et poly-cristalline. Nous avons insisté plus particulièrement sur la structure des joints de grains et leurs effets néfastes sur les performances des semi-conducteurs poly-cristallins dans la microélectronique en général et la conversion photovoltaïque en particulier. De plus, nous avons passé en revue les différentes propriétés : structurales, électriques et optiques du silicium poly-cristallin.

Références du chapitre II

- [1] S. Quoizola ; *Thèse de doctorat* ; INSA de Lyon (2003).
- [2] M. Sze «*Physics of semiconductors devices*» 3rd edition ; Wiley ; NewYork (2007).
- [3] F. Lévy «*Traité des Matériaux: Physique et technologie des semi-conducteurs*» vol.18 ; Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ; Lausanne (1954).
- [4] F. kezzoula ; *Thèse de doctorat* ; Université de M'hamed Bougara, Boumerdes (2013).
- [5] M. Lemiti ; S. Audisio ; C. Mai and B. Balland ; *Revue Phys. Appl.* ; 133 (1989).
- [6] L. Mei ; M. Rivier ; Y. Kwarck and R. W. Dutton ; *Journal of the electrochemical society* ; 129 (1982).
- [7] S. B. Zabardjade ; *Thèse de doctorat* ; Université de Paris Sud - Paris XI (2012).
- [8] R. A. Ditizio ; G. Liu ; S. J. Fonash ; B. C. Hseih and D. W. Greve ; *Appl. Phys. Lett.* ; vol. 56 ; pp. 1140-1142 (1990).
- [9] J. Degoulange ; I. Périchaud ; C. Trassy and S. Martinuzzi ; *Solar Energy Materials and Solar Cells* ; vol. 92 ; p. 1269 (2008).
- [10] Ö. Tuzun ; *Thèse de doctorat* ; Université de Strasbourg (2009).
- [11] H. Mathieu «*Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*» Masson ; Paris (1987).
- [12] M. Von Allmen and A. Blatter «*Laser beam interactions with materials: physical principles and applications*» 2nd Edition ; Springer ; New York (1995).
- [13] Z. Beddiaf ; *Thèse de Doctorat* ; Université Badji Mokhtar ; Annaba (2014).
- [14] S. Coutanson ; *Thèse de doctorat* ; Université Louis Pasteur ; Strasbourg (2008).
- [15] G. E. Jellison ; F. A. Modine ; C. W. White ; R. F. Wood and R. T. Young ; *Phys. Rev. Lett.* ; vol. 46 ; p. 1414 (1981).

Chapitre III

*Elaboration, Dopage et Traitements
thermiques du silicium poly-cristallin*

III.1. Introduction

Dans de nombreuses applications, le silicium poly-cristallin (Si-poly) doit se distinguer par des propriétés structurales, électriques et optiques précises. A cet effet, le développement des techniques de dépôt, de dopage et de traitements thermiques des couches minces de Si-poly est nécessaire, pour permettent d'améliorer les performances des composants microélectroniques et des cellules photovoltaïques fabriqués à base de ce matériau [1-7]. Aussi, un traitement thermique est nécessaire après chaque dopage, pour permettre la redistribution des dopants dans la couche de Si-poly. Ce processus leur permet de se positionner dans des sites de substitution, garantissant ainsi leur activité électrique.

Dans ce chapitre, nous étudierons les diverses techniques de fabrication, de dopage, de traitements thermiques et de caractérisation du Si-poly.

III.2. Elaboration du silicium poly-cristallin

Le silicium poly-cristallin peut être élaboré sous différentes formes : massif ou en couches minces.

III.2.1. Elaboration du Si-poly sous forme de massif

La fabrication d'une cellule photovoltaïque, ne nécessite pas d'avoir un silicium aussi pur et ordonné que le monocristal. Pour cela, il est recommandé d'utiliser du Si-poly qui revient moins cher. En effet, le Si-poly est obtenu à partir des chutes du Si-mono. Ces chutes sont placées dans un creuset en graphite chauffé à une température supérieure à 1420 °C (*Figure III.1*). Une fois la phase de fusion terminée, on commence par refroidir le fond du creuset. Cependant, pour obtenir une structure colonnaire multi-cristalline à gros grains, il est recommandé d'orienter la solidification du bas vers le haut. En effet, la fabrication des lingots de Si-poly repose sur une technique de cristallisation dirigée dans un creuset fixe, soumis à un transfert de chaleur unidirectionnel, connue sous le nom de méthode de Polix de Photowatt.

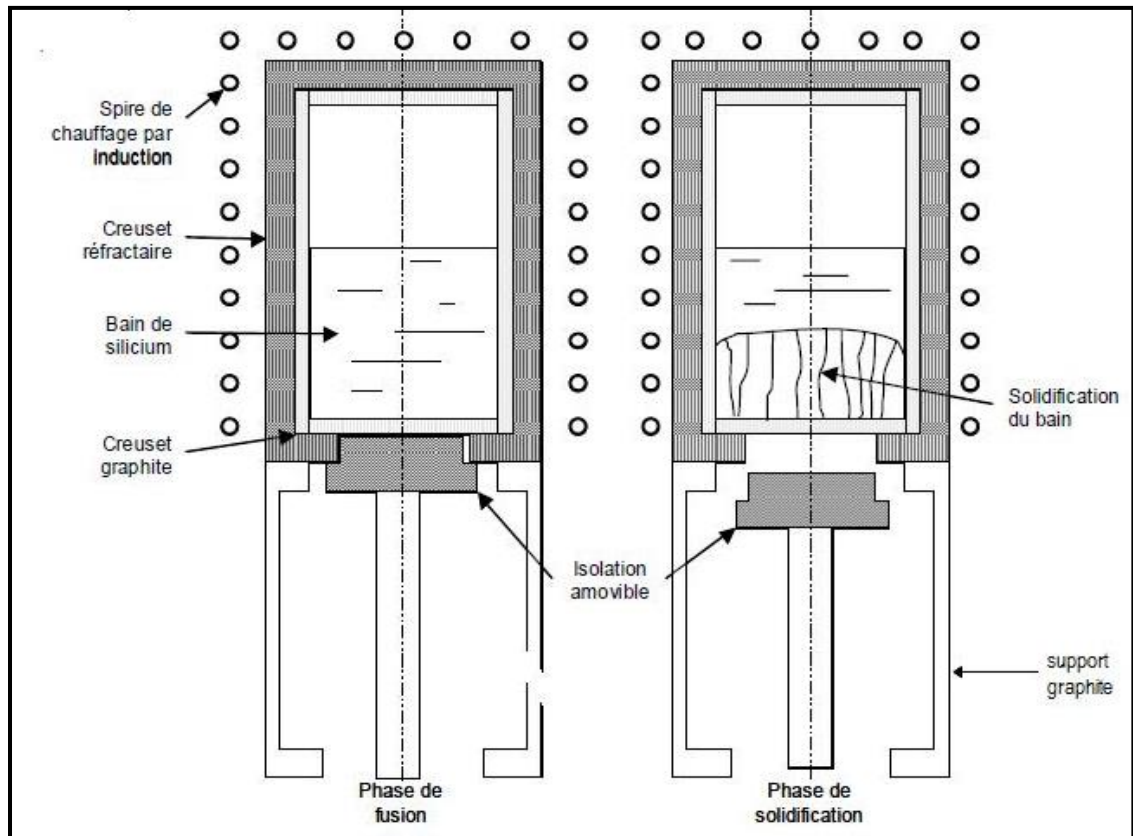


Figure III.1: Schéma d'un four de croissance de lingot par la méthode de Polix de Photowatt.

III.2.2. Dépôt du Si-poly en couches minces

Le Si-poly en couches minces est essentiellement déposé par l'une des quatre méthodes suivantes:

- ❖ Dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle, désigné par CVD (Chemical Vapour Deposition);
- ❖ Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique, désigné par APCVD (Atmospheric Pressure CVD);
- ❖ Dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma, désigné par PECVD (Plasma Enhanced CVD);
- ❖ Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression, désigné par LPCVD (Low Pressure CVD).

Parmi ces quatre techniques de dépôt, c'est la méthode du LPCVD est le plus souvent utilisée. Généralement, le Si-poly est déposé à partir du silane SiH_4 .

III.2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle

Le dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle (CVD) est une technique pour laquelle les éléments d'une phase gazeuse réagissent pour former une couche mince déposée sur un substrat. Généralement, ce type de dépôt s'effectue dans un four à l'intérieur duquel sont placés les éléments volatils du matériau à déposer. Ces éléments sont dilués dans un gaz porteur avant d'être introduits à l'intérieur d'un four où sont placés les substrats. La couche mince du matériau à déposer se forme par une réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur, le substrat est chauffé à une température située dans la gamme (600-1200 °C). Cette température permet la fourniture d'une énergie d'activation nécessaire à la réaction chimique qui favorise la croissance du matériau déposé.

Dans l'industrie de la microélectronique, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est très important en raison de la simplicité avec laquelle diverses opérations sont réalisées, telles que la croissance des couches minces, le contrôle des épaisseurs et la régulation de la concentration des dopants. Ce procédé permet également d'obtenir des couches minces de haute qualité, adaptées à la chaîne de production. C'est pourquoi la technique LPCVD est devenue la méthode de préparation standard pour les couches minces.

III.2.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique

Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD) est une technique qui a été initialement utilisée pour les dépôts de semi-conducteurs, à des températures proches de 1000 °C [8]. Cette méthode était principalement employée pour la croissance épi-taxique des couches de silicium. Cette opération peut être réalisée à des températures avoisinant les 600 °C en utilisant du SiH_2Cl_2 et des systèmes de purification des gaz [9, 10]. Pour cette opération, les vitesses de croissance ne sont pas très grandes (1nm/min) ; par contre, pour la fabrication des couches amorphes à environ 600 °C, des vitesses de croissance de 5 à 10 Å/s peuvent être atteintes [11]. Le dépôt du matériau polycristallin nécessite une température supérieure à 680 °C, ce que les substrats de verre ne peuvent supporter.

III.2.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma

Le dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma (PECVD) est une technique de décharge lumineuse. Un gaz contenant du silicium, généralement du silane (SiH_4), est placé dans une chambre de réacteur sous vide. Ensuite, une décharge gazeuse est créée et entretenue par un champ électrique entre deux plaques parallèles, utilisant une tension continue, ou une tension dans le domaine des radiofréquences (13.65 – 200 MHz). La pression est généralement située entre 0.1 et 1 mbar, selon la géométrie de la chambre à vide [12].

III.2.2.4. Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression

Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) est une technique qui se réalise dans un four à paroi chaude à des températures allant de 550 à 620 °C. Elle permet principalement l'élaboration des couches minces de silicium amorphe à 550 °C et de Si-poly à 620 °C. Pour permettre une bonne croissance du matériau à déposer, certaines conditions doivent être prises en considération, comme, la température, la pression et le gaz dopant puisqu'elles influent sur la structure et la caractérisation du matériau. De plus, on ne peut pas obtenir un matériau cristallisé avec une grande précision. A cet effet, les recherches actuelles montrent qu'il est préférable d'élaborer des couches minces en silicium, ensuite, on procède à un recuit de la couche à une température de 950 °C qui ramène le matériau à un état de haute cristallinité [13, 14].

Comme montré par la *figure III.2*, la technique de dépôt LPCVD, permet le positionnement d'un ou plusieurs substrats avec des gaz réactifs spécifiques. Les substrats de Si-mono, d'orientation (111), sont utilisés avec ou sans couche d'oxyde de SiO_2 à la surface, selon les cas. Le dépôt effectué à des températures autour de 620 °C permet d'obtenir des couches minces de Si-poly, dopées ou non dopées. En effet, le dopage est dit in-situ, lorsque le matériau est dopé au cours de son élaboration. Pour cette méthode de dopage, la température, la pression et le type de gaz utilisé sont des paramètres essentiels de la technique de dépôt. De ces paramètres dépendent la morphologie du matériau et ses propriétés électriques.

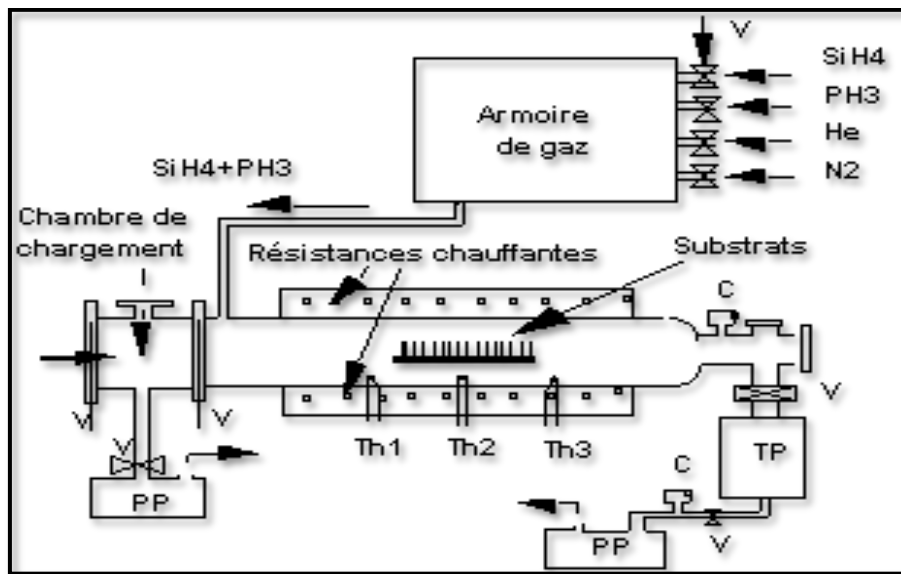


Figure III.2 : Représentation schématique du réacteur LPCVD pour déposer du Si-poly dopé au phosphore (*in-situ*) [15].

Les réactions chimiques qui se produisent au sein du réacteur de dépôt peuvent être classées en deux catégories : les réactions homogènes (qui font intervenir des espèces gazeuses) et les réactions hétérogènes (qui ont lieu à la surface du substrat et font intervenir des espèces gazeuses, adsorbées ou solides). La réaction globale de dépôt du Si-poly à partir de silane se déroule selon le mécanisme suivant [16] :



Néanmoins, le silane n'est pas un gaz inerte, car, lorsqu'il est porté à température suffisante, il va engendrer des réactions en chaîne, et par suite former des silanes d'ordre supérieur [17]. L'étape initiale de cette succession de pyrolyse est la formation du radical silylène SiH_2 , qui est extrêmement réactif [18] :



Le silylène conduit à son tour à une série de réactions d'insertion qui vont conduire aux silanes d'ordres supérieurs :



Chose qui peut se généraliser sous la forme :



III.2.2.5. Influence de la température de dépôt sur la structure du Si-poly

La structure du silicium dépend principalement des paramètres d'élaboration, comme la température, la pression et le débit de gaz. On distingue deux types de structures (amorphe et poly-cristalline), séparés par une température de transition (T_t) d'environ 610 °C (**Figure III.3**), dont la valeur varie selon que le silicium est déposé dopé ou non, en plus du niveau de dopage. Cependant, cette température de transition est indépendante du type de gaz utilisé:

- ❖ Lorsque la température de dépôt est inférieure à T_t , le silicium se dépose sous une forme amorphe ou mixte, composée de zones amorphes et cristallisées. Il se présente alors comme un ensemble de grains monocristallins séparés par des régions amorphes.
- ❖ Pour une température de dépôt supérieure à T_t , le silicium se dépose sous une forme poly-cristalline et sa structure est colonnaire.

Le recuit d'activation est très important, car, il permet à la couche de structure amorphe d'adopter l'orientation cristalline des grains adjacents. Ainsi, la taille des grains du Si-poly obtenu suite à un recuit du silicium en phase amorphe est nettement supérieure à celle du Si-poly obtenu directement par dépôt.

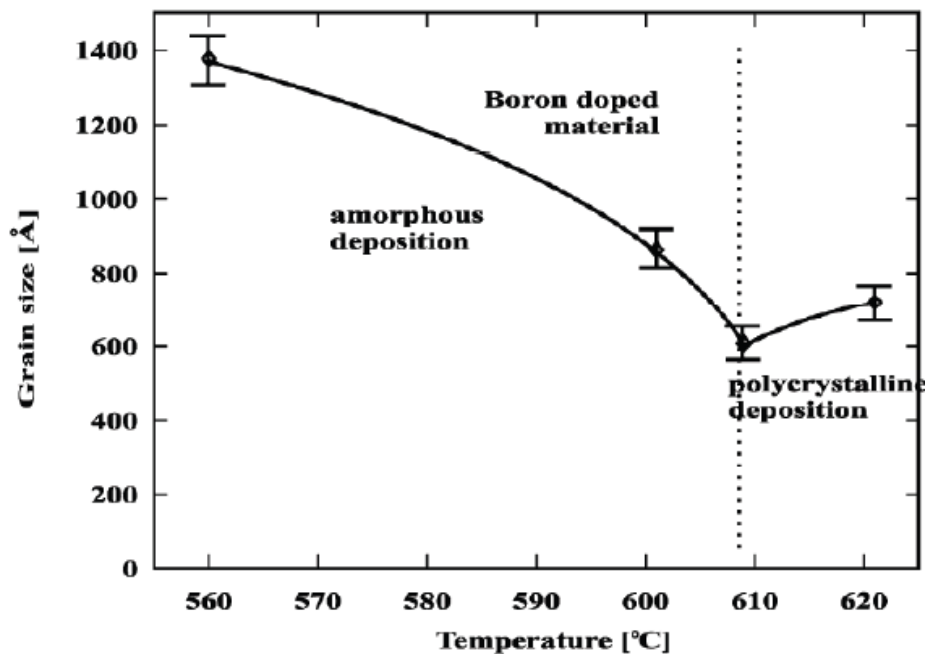


Figure III.3 : Taille des grains et structures du silicium dopé et recuit à 1000 °C en fonction de la température de dépôt [19].

Les figures III.4 et III.5 illustrent l'effet de la température de dépôt et de l'épaisseur de la couche sur la taille des grains dans des couches de Si-poly. On observe que cette taille des grains croît avec l'augmentation de la température de dépôt et de l'épaisseur de la couche.

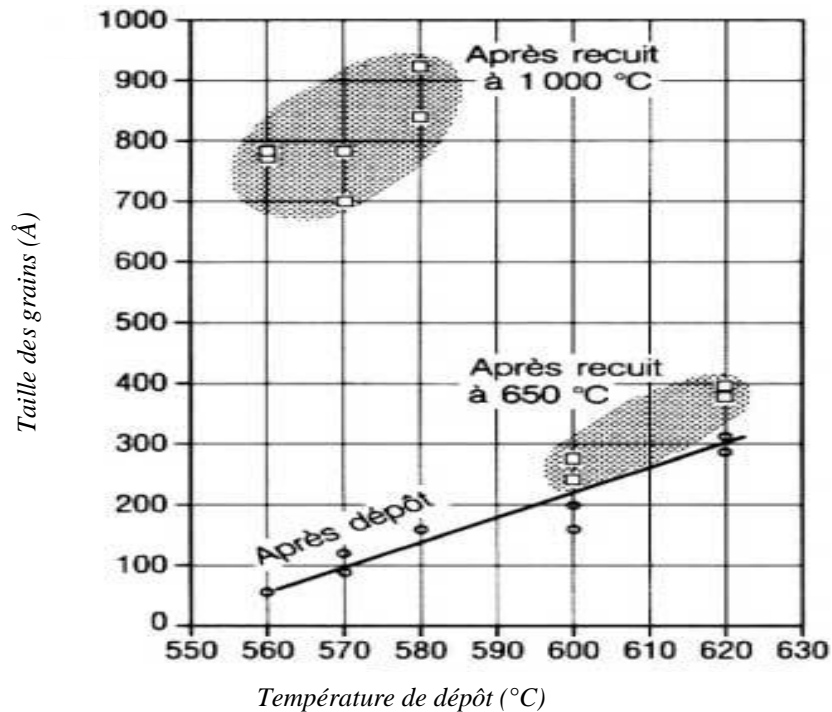


Figure III.4: Taille des grains en fonction de la température de dépôt de Si-poly [20].

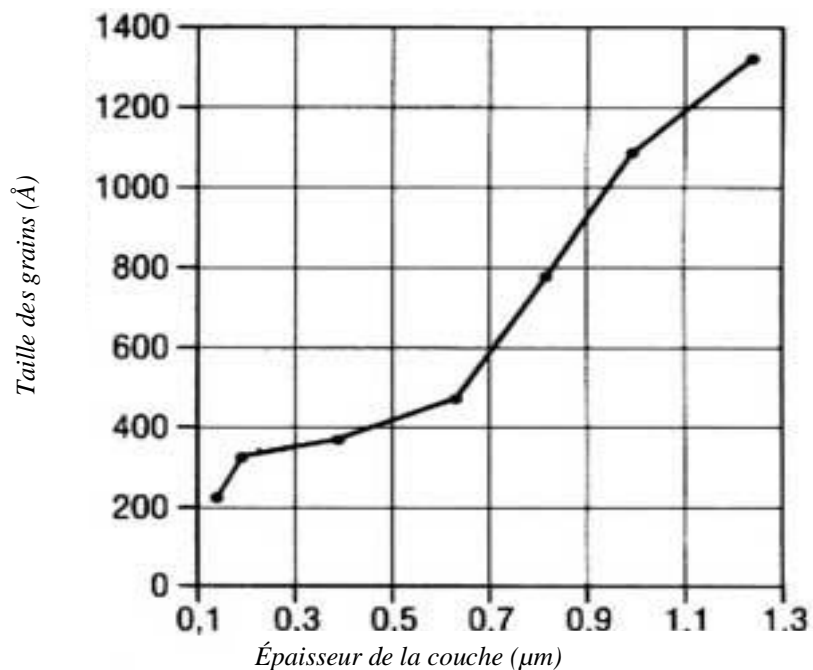


Figure III.5: Taille des grains en fonction de l'épaisseur de la couche de Si-poly [21].

III.3. Dopage du silicium poly-cristallin

Le dopage du Si-poly est une étape essentielle influençant à la fois les propriétés structurales et les caractéristiques électriques. Il peut être effectué par diverses techniques : in-situ, diffusion ou implantation ionique.

III.3.1. Dopage in-situ

Le dopage in-situ consiste à introduire un gaz porteur des atomes de dopant directement pendant le processus de dépôt, permettant ainsi d'obtenir un silicium simultanément déposé et dopé. Bien que moins utilisé que le dopage par implantation, il présente des avantages significatifs. En particulier, il évite la formation de défauts induits par l'implantation et réduit les coûts liés à l'utilisation d'un implanteur. De plus, la réduction du nombre d'étapes du processus d'élaboration et l'autorisation du dopage simultané d'un grand nombre de plaquettes, sont aussi des atouts forts de cette technique [22].

III.3.2. Dopage par diffusion

Le dopage par diffusion est un procédé, nécessitant une haute température. La source de dopant est placée à la surface du semi-conducteur, généralement par déposition à partir d'une phase vapeur. Sous l'effet de la chaleur, les atomes dopants migrent de la surface vers l'intérieur du cristal, avec une concentration qui décroît à mesure que l'on s'éloigne de la surface. Le profil de dopage est influencé par la température et la durée de diffusion, généralement effectuée entre 800 et 1200 °C. Ce processus suit les lois classiques de la diffusion dans les solides.

III.3.3. Dopage par implantation ionique

III.3.3.1. Présentation

L'implantation ionique est basée sur le principe du bombardement d'un substrat avec des ions accélérés de dopant. Ces ions vont perdre leurs énergies suite à une série de collision successives avec les atomes du substrat (*Figure III.6*). Après implantation, on obtient une distribution des ions de dopant dans le substrat selon une gaussienne (*Figure III.7*). Cette distribution dépend des paramètres d'implantation utilisés : l'énergie, la dose et la température

du substrat. Cette méthode de dopage se distingue par plusieurs avantages pour la fabrication des dispositifs électroniques.

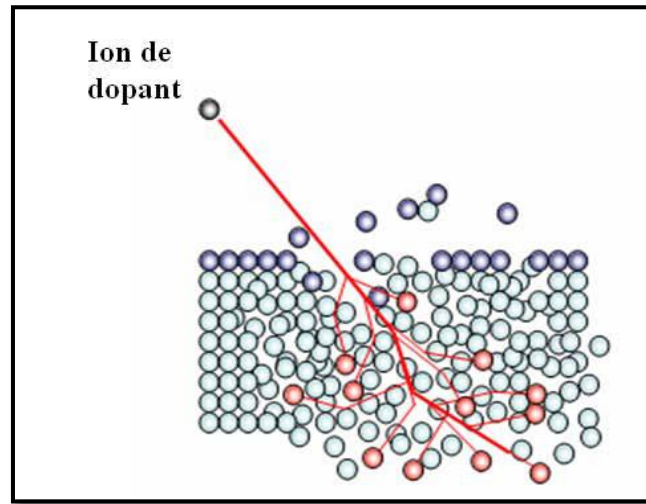


Figure III.6 : Implantation d'un substrat avec des ions dopants [23].

Après chaque implantation, un traitement thermique est indispensable pour reconstituer la structure cristalline de la couche superficielle du matériau et redistribuer les atomes de dopant à l'intérieur de la couche à doper. Ce processus permet aux atomes implantés d'occuper des positions substitutionnelles et de devenir électriquement actifs.

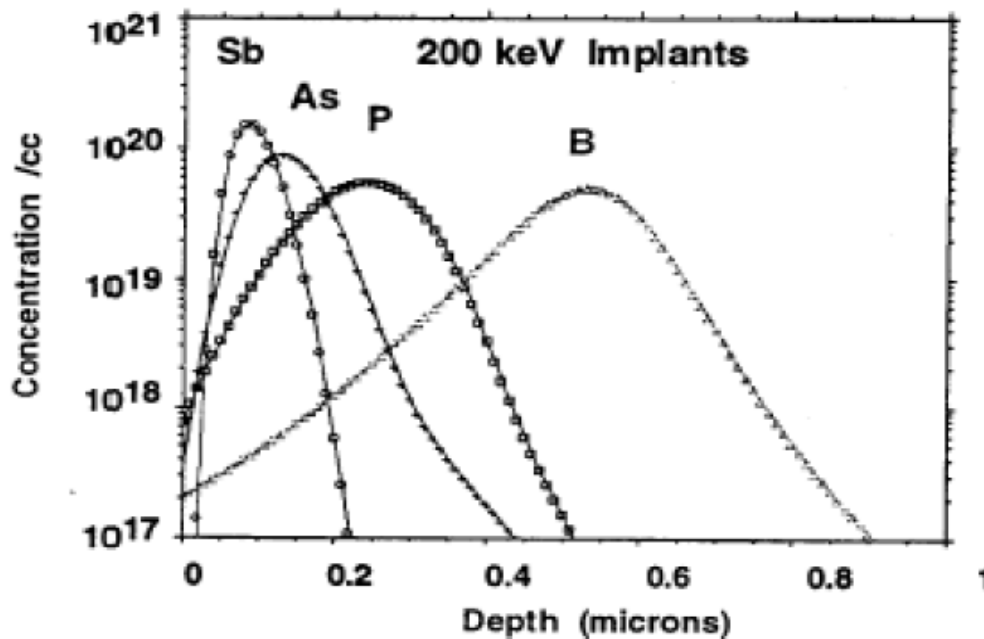


Figure III.7 : Profils d'implantation.

III.3.3.2. Implanter ionique

L'implanteur ionique est un accélérateur d'ions. Il est constitué des plusieurs parties (*Figure III.8*):

- ❖ Production des ions à partir de l'une des sources: solide, liquide ou gazeuse;
- ❖ Sélection des ions par un champ magnétique, qui permet d'effectuer le tri grâce au rapport masse sur charge;
- ❖ Accélération des ions à l'énergie d'implantation requise;
- ❖ Mise en forme du faisceau d'ions à l'aide de lentilles électrostatiques;
- ❖ Dispositif de balayage en x et y pour permettre l'implantation des plaquettes de façon uniforme.

L'implanteur ionique utilise des faisceaux d'ions avec des énergies comprises dans la fourchette de 10 à 400 keV. Ces énergies sont suffisantes pour permettre d'introduire n'importe quel élément dans n'importe quel solide. Cependant, les ions implantés pénètrent la surface du matériau en induisant une série de collisions avec ses atomes.

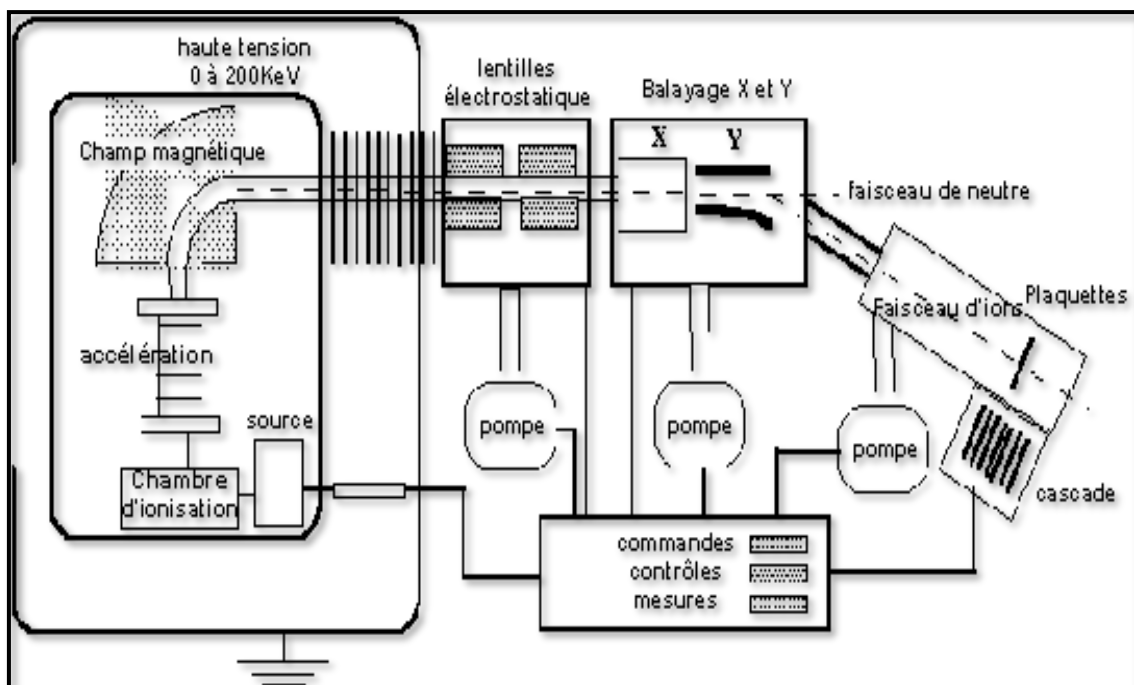


Figure III.8 : Schéma simplifié d'un implanter ionique [23].

La variation de l'énergie d'implantation permet d'obtenir une distribution homogène des atomes de dopant à l'intérieur du matériau. De plus, le contrôle de la quantité totale de dopant introduite dans le matériau à doper est assuré par l'ajustement du courant électrique, selon l'expression :

$$D_I = \frac{I_I}{qS_I} t \quad (\text{III.6})$$

Où,

$$\left\{ \begin{array}{l} D_I: \text{dose implantée;} \\ I_I: \text{courant d'implantation;} \\ q: \text{charge de l'ion;} \\ t: \text{durée d'implantation;} \\ S_I: \text{surface implantée.} \end{array} \right.$$

III.3.4. Distribution des atomes de dopant et des porteurs dans le Si-poly

La distribution des atomes de dopant dans une couche de Si-poly est influencée par la concentration et l'espèce dopante, la taille des grains, la température et la durée du traitement thermique. En effet, comme le montre la *figure III.9*, une partie des atomes de dopant, électriquement inactive, est regroupée aux joints de grains. Une partie des atomes de dopant est distribuée à l'intérieur des grains, considérés comme de petits monocristaux. Certains de ces atomes ne se trouvent pas en sites substitutionnels. De plus, parmi ceux qui occupent ces sites, certains atomes dopants peuvent ne pas être ionisés à basse température, en raison d'un manque d'énergie thermique suffisante pour permettre aux porteurs de charge de quitter le niveau d'énergie du dopant et rejoindre la bande de conduction. Par ailleurs, une fraction des porteurs générés par l'ionisation des dopants dans les microcristaux peut être piégée aux joints de grains. Ainsi, la différence de concentration des porteurs libres entre une couche de Si-poly et un matériau de Si-mono dopé de manière similaire s'explique par la présence des joints de grains, qui comportent des sites de ségrégation pour les atomes de dopant et d'états pièges pour les porteurs de charge.

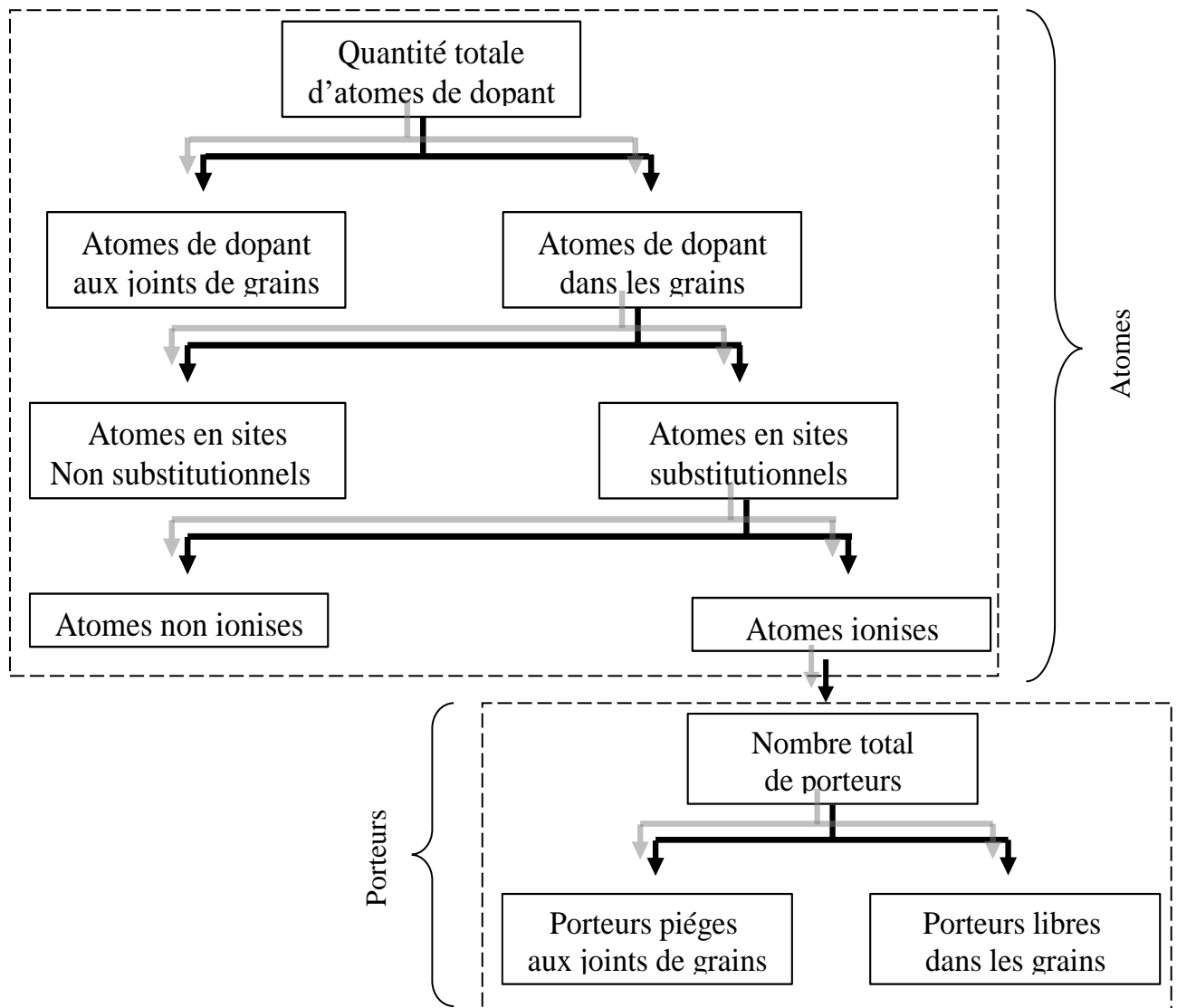


Figure III.9: Distribution des atomes de dopant et des porteurs de charge dans une couche de Si-poly [24].

III.4. Traitements thermiques

III.4.1. Recuit thermique

Le recuit thermique est un traitement nécessaire après chaque dopage par implantation. Son but est de permettre la recristallisation de la couche superficielle du matériau à doper, et le déplacement des atomes de dopant vers des sites substitutionnels. De plus, un recuit thermique à haute température permet d'éliminer les zones amorphes, responsables des contraintes mécaniques [25].

Le recuit thermique conventionnel est un traitement thermique nécessitant un four constitué de résistances chauffantes placées autour d'une enceinte. Il permet la redistribution des atomes de dopant au sein du cristal dopé, et l'élimination des défauts créés par l'implantation. Ils existent aussi d'autres méthodes de traitements thermiques :

- ❖ **Cristallisation par laser** : le principe de cette technique consiste à faire fondre le silicium en le portant à haute température, tout en laissant le substrat à température relativement basse [26, 27]. Le but de ce traitement thermique c'est d'arriver à de faibles densités de défauts ; ce qui conduit à des propriétés électriques proches du monocristal. Néanmoins, quelques inconvénients sont à noter ; d'une part, le fait que ce traitement ne peut s'appliquer qu'à des couches minces, de l'ordre de 100 nm, car le laser émet dans l'ultraviolet, une longueur d'onde fortement absorbée par le silicium amorphe. De plus, l'obtention d'une cristallisation homogène sur une grande surface est complexe en raison de la taille du faisceau.
- ❖ **Recuit thermique rapide (RTA)** : Le principe de ce recuit consiste à illuminer la couche de silicium, pour une durée d'une minute, à l'aide d'une lampe halogène, émettant dans la gamme des longueurs d'onde absorbées par le silicium, ce qui provoque de hautes températures, qui sont plus élevées que celles utilisées en recuit thermique conventionnel.

III.4.2. Influence de la température de recuit sur la taille des grains

La *figure III.10* montre la croissance de la taille des grains avec la température de recuit et du niveau de dopage.

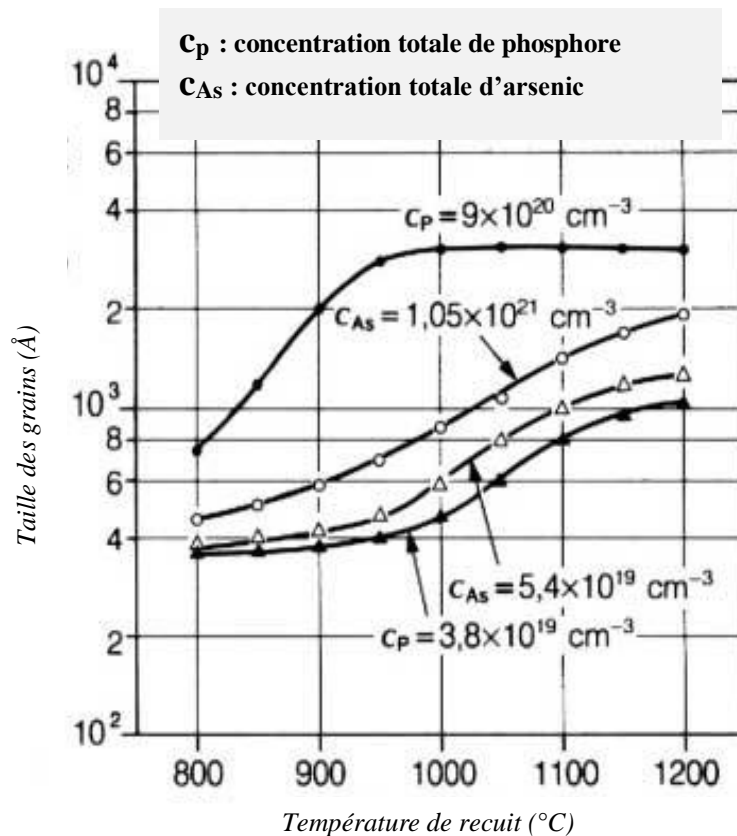


Figure III.10: Taille des grains en fonction de la température de recuit [28]

III.4.3. Influence de la température de recuit sur les caractéristiques électriques

Les *figures III.11* et *III.12* montrent que la conductivité électrique ainsi que la concentration des porteurs libres s'améliorent avec la température de recuit. Ces variations peuvent s'expliquer par la croissance des grains et le réarrangement du réseau des joints de grains.

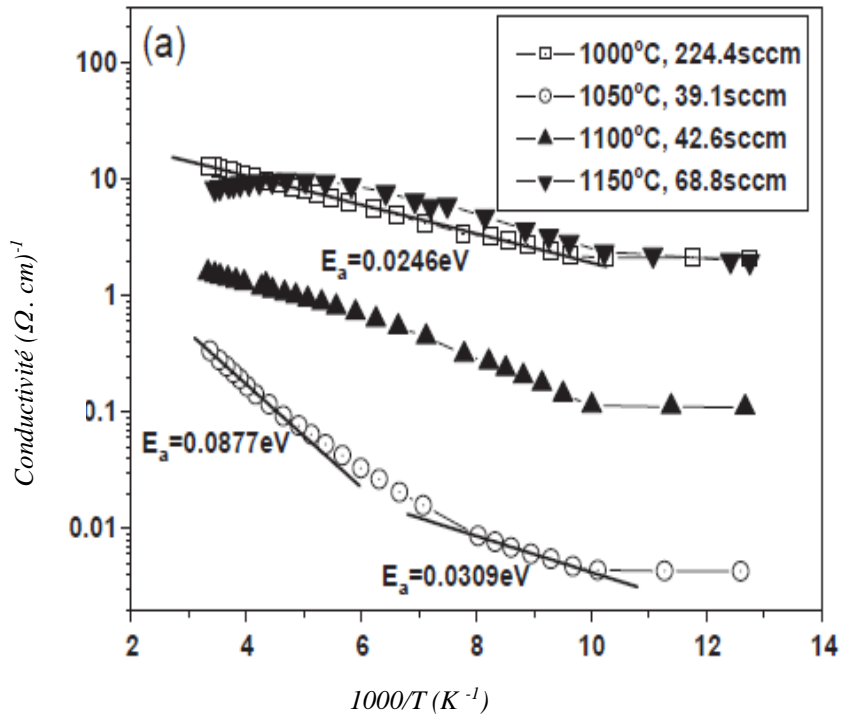


Figure III.11: Conductivité en fonction de la température [29].

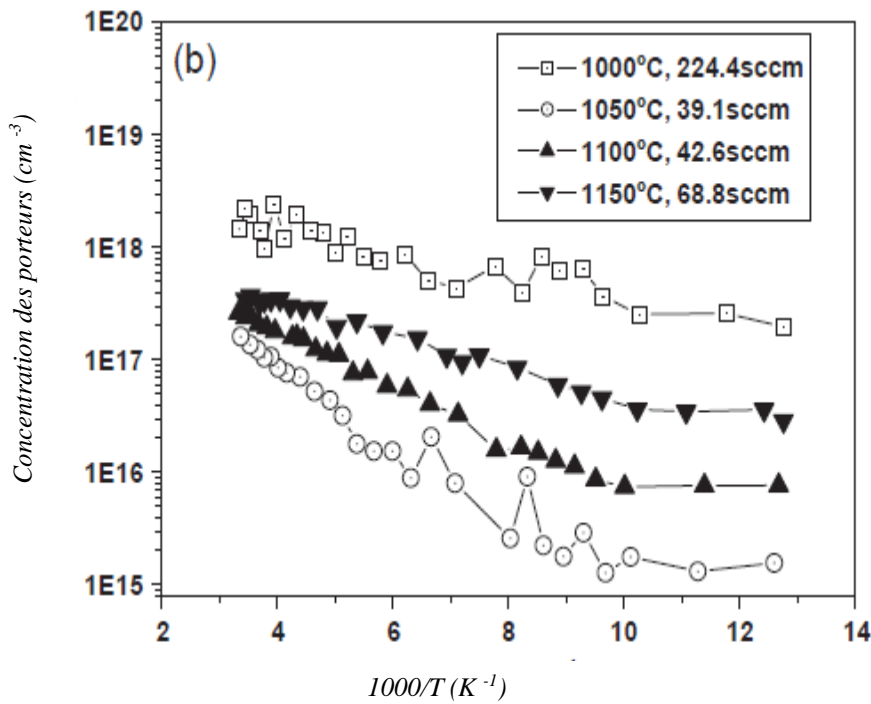


Figure III.12: Concentration des porteurs en fonction de la température [29].

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes d'élaboration du silicium poly-cristallin. Parmi les procédés qui sont souvent utilisés pour l'élaboration du Si-poly massif, on a présenté la méthode de Polix de Photowatt. Ensuite, nous avons abordé les méthodes de préparation du Si-poly en couches minces. Parmi ces méthodes, nous avons étudié le dépôt chimique en phase vapeur conventionnelle (CVD) et à faible pression (LPCVD). Cette dernière méthode permet d'avoir des couches minces de silicium, sous forme amorphe ou poly-cristalline, en adéquation avec la température de dépôt utilisée. Par ailleurs, les principales méthodes de dopage, de l'implantation au dopage par diffusion en passant par le dopage in-situ ont été étudiées. Nous avons indiqué, qu'après chaque dopage par implantation ionique, il est essentiel de pratiquer un recuit thermique pour restaurer la structure cristalline de la couche superficielle et redistribuer les atomes de dopant à l'intérieur du matériau. Ce processus va aussi favoriser le déplacement des atomes de dopant vers des positions substitutionnelles, où ils peuvent être électriquement actifs.

Références du chapitre III

- [1] W. E. Hong and J. S. Ro, *Solid-State Electronics* ; vol. 103 ; pp. 178-183 (2015).
- [2] C. Becker ; D. Amkreutz ; T. Sontheimer ; V. Preidel ; D. Lockau ; J. Haschke ; L. Jogschies ; C. Klimm ; J. J. Merkel ; P. Plocica ; S. Steffens and B. Rech, *Solar Energy Materials & Solar Cells* ; vol. 119 ; pp. 112-123 (2013).
- [3] A. Shariah and M. Bataineh, *Silicon* ; vol. 15 ; p. 2727 (2023).
- [4] N. F. Rostan ; S. N. F. A. Hamid ; Z. F. M. Ahir ; M. A. Ibrahim ; K. Sopian and S. Seapeai, *Silicon* ; vol. 14 ; pp. 12421-12435 (2022).
- [5] A. Liu, D. Yan ; J. Wong-Leung ; L. Li ; S. P. Phang ; A. Cuevas and D. Macdonald ; *ACS Appl Energy Mater* ; vol. 1 ; pp. 2275-2282 (2018).
- [6] S. T. Iacona and S. J. Clarson, *Silicon* ; vol. 6 ; pp. 211-213 (2014).
- [7] F. Feldmann ; C. Reichel ; R. Müller and M. Hermle ; *Solar Energy Materials & Solar Cells* ; vol. 159 ; p. 265 (2017).
- [8] J. Bloem and L. J. Giling « *Mechanisms of the chemical vapour deposition of silicon* » North-Holland Publishing Company (1978).
- [9] R. O. Dusane ; S. R. Dusane ; V. G. Bhideet and S. T. Kshirsagar ; *J. Appl Phys* ; vol. 63 ; p. 2201 (1993).
- [10] D. François ; *Thèse de doctorat* ; Ecole Polytechnique de France (2000).
- [11] R. Middy ; J. Guillet ; J. Perrin ; A. Lloret and J. E. Bourée ; *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference* ; Nice ; vol. 2 ; p. 1704 (1995).
- [12] R. E. I. Schropp and M. Zeman ; *Electronic Materials: Science & Technology* ; vol 5. Springer ; Boston ; MA (1998).
- [13] A. R. Elshabini-Riad and F. D. Barlow « *Thin Film Technology Handbook* » III series McGraw-Hill ; 640 (1998).
- [14] T. I. Kamins ; M. M. Mandurah and K. C Saraswat ; *J. Electrochem. Soc* ; vol. 125 ; pp. 927-932 (1978).
- [15] C. Genzel and W. Reimers ; *J. Appl. Phys.* ; vol. 78 ; p. 404 (1999).
- [16] M. L. Hichman ; *Vacuum*, vol. 41 ; pp. 880-884 (1990).
- [17] C. Azzaro ; *Thèse PhD* ; Institut National polytechnique de Toulouse (1991).

- [18] F. Lallemand ; *Thèse de doctorat* ; Université de Caen (2009).
- [19] E. Jordana ; *Thèse de doctorat* ; Université Paul Sabatier ; Toulouse (2005).
- [20] G. Harbeke ; L. Krausbauer ; E. F. Steigmeier ; A. E. Widmer ; H. F. Kappert and G. Neugebauer ; *J. Electrochem. Soc.* ; vol. 131 ; p. 675 (1984)
- [21] N.C.C. Lu ; C.Y. Lu ; M.K. Lee ; C.C. Shih et al., *J. Electrochem. Soc.* ; vol.131 ; p.897 (1984).
- [22] D. Briand ; *Thèse de doctorat* ; Université de Rennes 1 (1995).
- [23] C. Mirèdin «*Précipitation du bore dans le silicium implanté et redistribution du bore et platine lors de l'inter-diffusion réactive dans les films minces nickel/silicium*» (2009).
- [24] B. Hadjoudja ; *Thèse de doctorat* ; Université de Rennes I (1985).
- [25] I. R. C. Post ; P. Ashburn and G. R. Wolstenholme ; *Transaction on Electron Devices* ; vol. 39 ; p. 1717 (1992).
- [26] K. Shimizu ; O. Sugiura et al, *Transaction on Electron Devices* ; vol. 40 ; p.112 (1993).
- [27] R. Rogel ; G. Gautier ; N. Coulon ; M. Sarret and O. Bonnaud ; *Thin Solid Films* ; vol. 427 ; p. 108 (2003).
- [28] J. Minota ; *Journal of applied Physics* ; vol. 53 ; p. 3702 (1982).
- [29] B. Ai, H. Shen ; Z. Liang ; Z. Chen ; G. Kong and X. Liao ; *Thin Solid Films* ; vol. 497 ; p. 157 (2006).

Chapitre IV

Modélisation de la conduction électrique dans le silicium poly-cristallin

IV.1. Introduction

La modélisation constitue un outil essentiel pour comprendre, maîtriser et améliorer les propriétés de conduction électrique des couches semi-conductrices poly-cristallines. Divers modèles ont été élaborés pour expliquer les propriétés électriques des couches minces de Si-poly en fonction du dopage, la taille des grains, la température et les traitements thermiques avant et après le dopage [1-12]. En général, tous ces modèles sont des variantes de deux approches fondamentales : la ségrégation des dopants [1] et le piégeage des porteurs [2].

Dans ce chapitre, nous allons commencer par la présentation et l'étude des différentes caractéristiques électriques du Si-poly. Ensuite, nous passons à l'étude de la modélisation de la conduction électrique dans le Si-poly, en ayant pour but, d'apporter des explications claires aux variations de ses caractéristiques électriques en fonction du dopage et des traitements thermiques.

IV.2. Caractéristiques électriques

Le silicium poly-cristallin est composé d'un ensemble de grains aux géométries variées, disposés de manière désordonnée. Ces grains, de structure monocristalline, sont entourés par des régions fortement désordonnées, appelées joints de grains. Ce sont des régions très minces, situées entre des grains limitrophes. Ils sont responsables des mauvaises propriétés électriques des matériaux poly-cristallins.

IV.2.1. Effet du dopage sur les caractéristiques électriques

Les caractéristiques électriques du silicium poly-cristallin révèlent des différences significatives par rapport à celles du silicium monocristallin [2, 13]. Ces différences dépendent principalement de la concentration de dopage.

IV.2.1.1. Résistivité

La *figure IV.1* montre que la résistivité d'une couche mince de Si-poly faiblement dopé est plus élevée, de plusieurs ordres de grandeur, que celle du Si-mono similairement dopée.

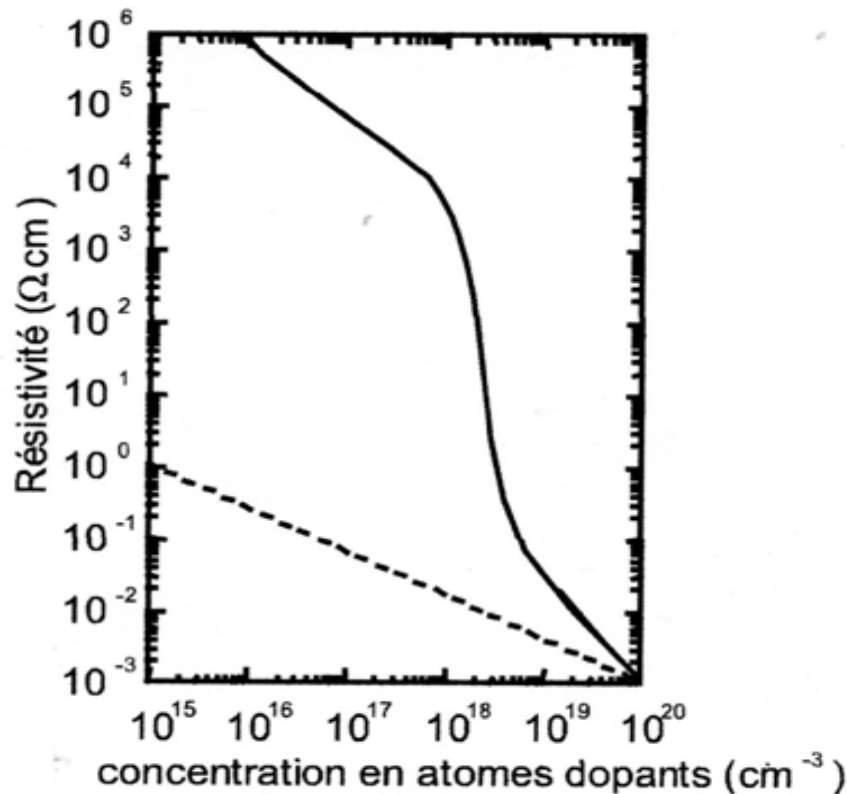


Figure IV.1 : Résistivité en fonction du dopage du Si-poly (ligne continue) et du Si-mono (ligne discontinue) [13].

On constate qu'aux faibles niveaux de dopage, la résistivité diminue légèrement ; par contre, aux concentrations intermédiaires, elle décroît brusquement. Pour des niveaux élevés de dopage, la résistivité s'approche de celle du Si-mono, tout en restant légèrement supérieure.

IV.2.1.2. Concentration des porteurs libres

La **figure IV.2** montre que la concentration des porteurs libres dans une couche mince de Si-poly reste toujours plus faible que celle dans le Si-mono. Dans le cas des faibles dopages, la concentration des porteurs libres augmente légèrement, mais demeure très faible, comparée à celle dans le Si-mono. Toutefois, pour des niveaux de dopage intermédiaires, elle augmente rapidement. En revanche, pour des dopages élevés, elle tend à se rapprocher de la concentration des porteurs libres du Si-mono, tout en restant légèrement inférieure.

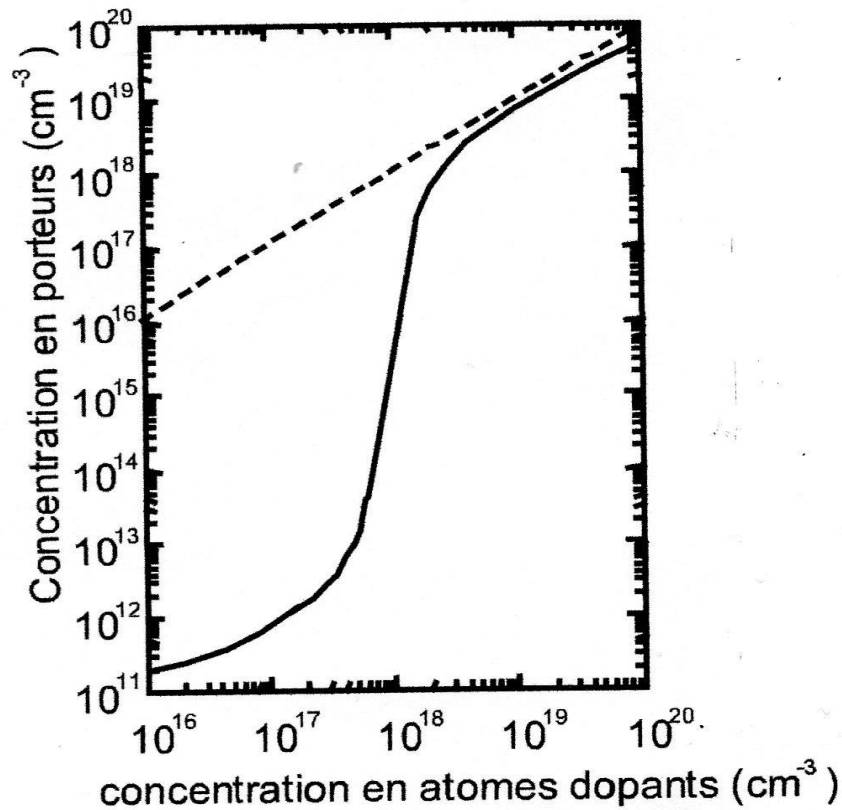


Figure IV.2: Concentration des porteurs libres en fonction du dopage dans le Si-poly (ligne continue) et dans le Si-mono (ligne discontinue) [13].

IV.2.1.3. Mobilité des porteurs libres

La *figure IV.3* montre que la mobilité atteint un minimum dans la plage des concentrations intermédiaires. C'est dans cette gamme de dopage que chute brusquement la résistivité et augmente rapidement la concentration des porteurs libres. A des niveaux de dopage faibles et élevés, la mobilité des porteurs demeure pratiquement constante. Néanmoins, ses valeurs restent plus faibles que celles de la mobilité des porteurs libres dans le Si-mono similairement dopée.

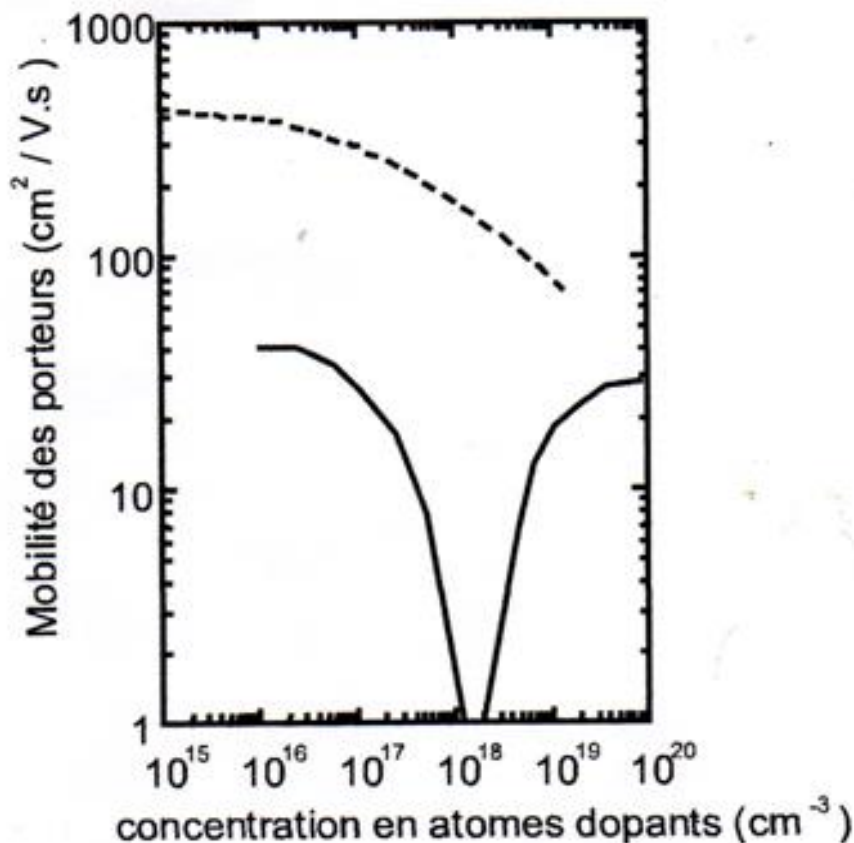


Figure IV.3: Mobilité des porteurs libres en fonction du dopage dans le Si-poly (ligne continue) et dans le Si-mono (ligne discontinue) [13].

IV.3. Modèle de ségrégation des dopants

Ce modèle proposé par Cowher et Sedgwick [1] cherche à expliquer la variation de la résistivité en fonction du dopage. Aux faibles niveaux de dopage, la majorité des atomes de dopant se trouvent concentrés au niveau des joints de grains, où ils restent neutres et électriquement inactifs. Cela entraîne une diminution de la concentration de dopant à l'intérieur des grains, qui va se traduire par une concentration de porteurs libres bien inférieure à celle correspondant à la concentration totale de dopant supposée uniformément répartie. Avec l'augmentation du dopage, les joints de grains finissent par être saturés en dopant, ce qui conduit à une distribution plus homogène des atomes de dopant à l'intérieur des grains. En conséquence, la concentration des porteurs libres se rapproche de celle du dopant, et la résistivité de la couche de Si-poly, après avoir chuté rapidement, décroît ensuite de manière linéaire aux forts niveaux de dopage. Par ailleurs, la ségrégation des atomes de dopant aux joints de grains dépend de l'espèce dopante, et plus particulièrement de son rayon

atomique. En effet, plus le rayon atomique est grand, plus l'atome dopant a tendance à éviter les grains et à se loger aux joints de grains. Ceci explique les résultats rapportés par plusieurs auteurs [14, 15], ce qui explique que le phosphore a une tendance à la ségrégation beaucoup plus importante que celle du bore.

L'une des limites de ce modèle est qu'il ne parvient pas à expliquer la variation de la résistivité en fonction de la température, ni le minimum de mobilité observé à des concentrations intermédiaires des atomes de dopant.

IV.4. Modèle de piégeage des porteurs

Ce modèle proposé pour la première fois par Kamins [16] a pour but d'expliquer les propriétés électriques des couches de Si-poly. Toutefois, Seto [2] a été le premier à en développer une version quantitative et à démontrer sa validité. Ce modèle repose sur deux hypothèses principales : d'une part, les joints de grains contiennent un grand nombre d'états pièges ; d'autre part, les atomes de dopant sont uniformément répartis à l'intérieur des couches de Si-poly. Lorsqu'un porteur est piégé, l'état piège devient électriquement chargé, ce qui entraîne la formation de régions désertées de porteurs et de barrières de potentiel entourant chaque joint. Ce phénomène réduit le transfert des porteurs libres entre les grains. Lorsque la concentration de dopant est inférieure à celle des états pièges, tous les porteurs sont piégés, entraînant une faible concentration de porteurs libres et une résistivité élevée. Cependant, à mesure que la concentration de dopant augmente jusqu'à une valeur critique N^* , les états pièges se saturent en porteurs et les barrières de potentiel atteignent leur maximum. Ce phénomène va engendrer une diminution brutale de la résistivité, une augmentation rapide de la concentration des porteurs libres et le passage de leur mobilité par un minimum. Dans la gamme des forts dopages, ces barrières deviennent très basses, la concentration des porteurs libres se rapproche de celle du dopant, et la résistivité tend vers celle du silicium monocristallin [2, 13].

Le modèle de Seto, illustré par la *figure IV.4*, repose sur plusieurs hypothèses :

- ❖ Les grains sont semblable et de taille moyenne L ;
- ❖ Les joints de grains comportent une densité d'états pièges Q_t situés à un niveau d'énergie E_t ;
- ❖ L'épaisseur des joints de grains est négligeable comparativement à la taille des grains;
- ❖ Les états pièges sont initialement neutres, mais se chargent en capturant des porteurs;

- ❖ Un seul type de dopant est présent, avec une distribution uniforme et une ionisation complète de ses atomes.

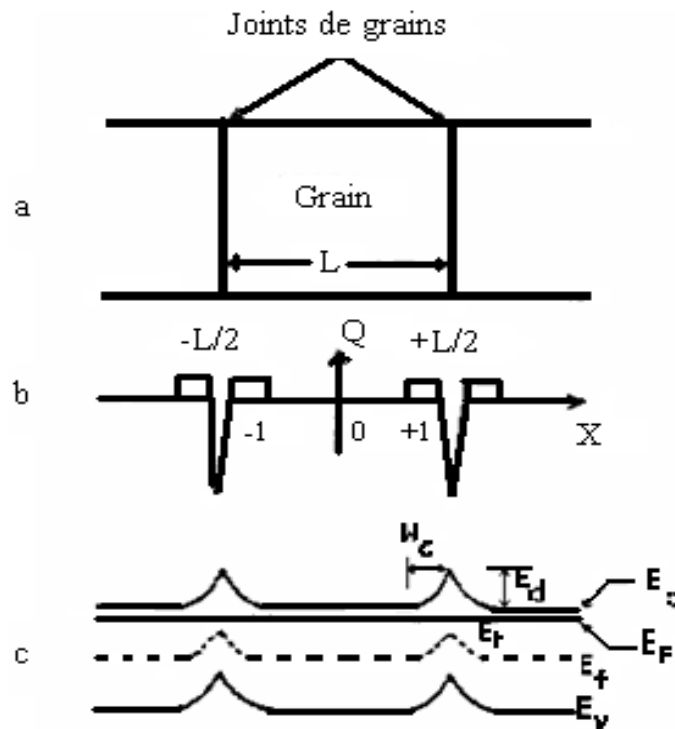


Figure IV.4 : Schématisation du modèle de Seto pour le Si-poly de type N [2].

Le modèle de piégeage des porteurs est considéré comme le plus pertinent pour expliquer les propriétés de conduction électrique dans les couches minces de Si-poly. Toutefois, il présente des limites, notamment son incapacité à décrire l'influence des espèces dopantes et des traitements thermiques sur les propriétés électriques du Si-poly. En effet, ce modèle ne prend pas en compte la ségrégation des atomes de dopant aux joints de grains, un facteur pourtant essentiel.

IV.5. Discussion

L'explication des propriétés de conduction électrique dans les couches de Si-poly ne peut être pleinement satisfaisante qu'en combinant les deux modèles. Il est donc essentiel de d'utiliser le modèle de piégeage des porteurs en tenant compte du phénomène de ségrégation des dopants. Néanmoins, un certain nombre de limitations réduisent leur champ d'application et ne leur permettent pas de rendre compte de toutes les variations des propriétés de

conduction électrique avec différents paramètres, comme, le dopage, les traitements thermiques, la taille des grains et la température. Pour passer outre de ces limitations, plusieurs modifications [3-12] ont été apportées à ces deux modèles combinés. L'objectif était d'élargir leur champ d'application pour expliquer la plupart des propriétés électriques des couches de Si-poly. Cependant, la variation de la résistivité des régions neutres en fonction de la température n'a pas été prise en compte, ce qui entraîne plusieurs limitations:

- ❖ D'une part, le modèle modifié peine à expliquer les variations de la résistivité des couches de Si-poly fortement dopées en fonction de la température.
- ❖ D'autre part, la hauteur des barrières de potentiel dans les régions désertées est sous estimée, ce qui conduit à une évaluation insuffisante de la densité des porteurs piégés.

Par ailleurs, l'étude des caractéristiques électriques du Si-poly a montrée que pour les niveaux élevés de dopage (supérieures à la concentration critique N^*), ces caractéristiques restent différentes de celles du Si-mono. Ces différences ont toujours été expliquées par la ségrégation des dopants et le piégeage des porteurs qui se sont produit pour des concentrations inférieures à la concentration critique. En effet, les modèles de ségrégation des dopants [1] et du piégeage des porteurs [2] partent du principe que les joints de grains comportent, d'une part, un nombre fini de sites destinés à recevoir la ségrégation des dopants, et d'autre part, un nombre fini de liaisons incomplètes destinées à piégés les porteurs de charges. Cependant, au-delà de la concentration critique, correspondant à la saturation des sites de ségrégation et des états pièges, tous les atomes de dopant finiront par se retrouver à l'intérieur des grains et leur ionisation va donner un nombre équivalent de porteurs libres. Néanmoins, ces différences entre les caractéristiques électriques du Si-poly et celles du Si-mono pour les forts dopages, ne peuvent être expliquées d'une façon satisfaisante, car, dans cette gamme de dopage, le nombre de porteurs piégés et celui des atomes de dopant retenus aux joints de grains sont considérées comme négligeables par rapport à la concentration des atomes de dopant.

IV.6. Modèle pour le calcul de la résistivité des couches de Si-poly

Ce modèle de calcul de la résistivité des couches de Si-poly a été élaboré en tenant compte des variations de la résistivité des régions neutres en fonction de la température dans l'expression de la résistivité totale.

Pour l'élaboration de ce modèle, on a supposé que la tension aux bornes d'un grain va se retrouver partagée entre deux régions différentes [6]. Or, d'après la **figure IV.5** qui illustre le modèle proposé, on peut donc écrire:

$$V_g = V_b + V_n \tag{IV.1}$$

Où,

- $\left\{ \begin{array}{l} V_b: \text{ tension aux bornes de la région des barrières;} \\ V_n: \text{ tension aux bornes de la région neutre.} \end{array} \right.$

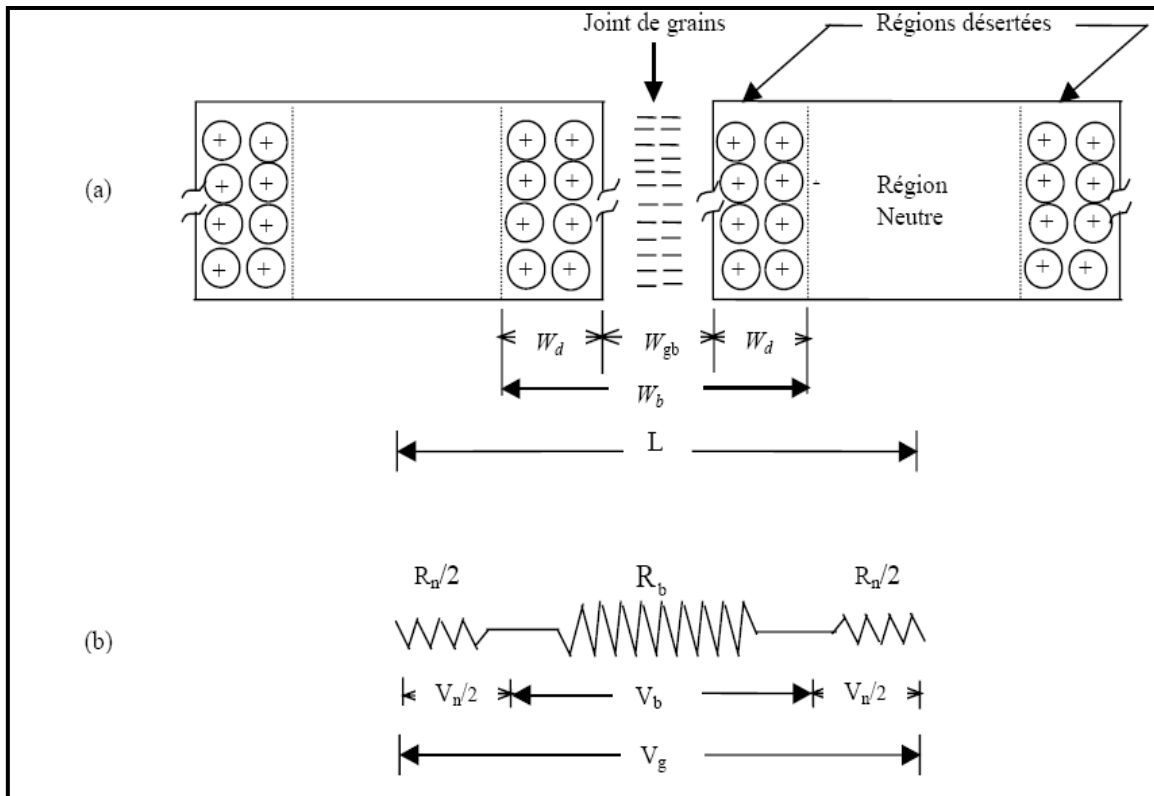


Figure IV.5: Schématisation du modèle pour le calcul de la résistivité d'une couche de Si-poly [12].

La résistance globale d'un grain est la somme de deux résistances disposées en série:

$$R_g = R_b + R_n \tag{IV.2}$$

Où,

- $\left\{ \begin{array}{l} R_b: \text{ résistance de la région des barrières;} \\ R_n: \text{ résistance de la région neutre.} \end{array} \right.$

$$R_b = \frac{\rho_b w_b}{L^2} = \frac{\rho_b (2w_d + w_{gb})}{L^2} \quad (\text{IV.3})$$

Et R_n , la résistance de la région neutre:

$$R_n = \frac{\rho_n (L - w_b)}{L^2} = \frac{\rho_n (L - 2w_d - w_{gb})}{L^2} \quad (\text{IV.4})$$

Où,

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_b: \text{résistivité des régions de barrières;} \\ \rho_n: \text{résistivité des régions neutres;} \\ L: \text{taille moyenne des grains;} \\ w_b: \text{largeur des régions de barrières;} \\ w_d: \text{largeur des régions désertées;} \\ w_{gb}: \text{largeur des joints de grains.} \end{array} \right.$$

D'autre part:

$$R_g = \frac{\rho}{L} \quad (\text{IV.5})$$

Où ρ est la résistivité globale de la couche de Si-poly.

En substituant les équations (II.3), (II.4) et (II.5) dans (II.2), on obtient:

$$\rho = \rho_b \frac{2w_d + w_{gb}}{L} + \rho_n \frac{L - 2w_d - w_{gb}}{L} \quad (\text{IV.6})$$

Avec,

❖ d'une part, ρ_b est la résistivité des régions de barrières:

$$\rho_b = \frac{w_b}{j(2w_d + w_{gb})} \quad (\text{IV.7})$$

Où, J est la densité de courant de déplacement des porteurs libres d'un grain à un autre [5].

❖ d'autre part, ρ_n est la résistivité des régions neutres, qui est supposée égale à celle d'une couche de Si-mono similairement dopée:

$$\rho_n = \rho_{\text{mono}} \quad (\text{IV.8})$$

IV.7. Conclusion

Nous avons entamé ce chapitre par la présentation des caractéristiques électriques du silicium poly-cristallin. Aux concentrations intermédiaires des atomes de dopant, nous avons constaté une chute brusque de la résistivité, accompagnée d'une augmentation rapide de la concentration des porteurs libres et de leur mobilité, se rapprochant des caractéristiques du Si-mono. Afin de mieux comprendre l'évolution de ces caractéristiques électriques, nous avons analysé la modélisation de la conduction électrique dans des couches minces de Si-poly. Nous avons déduit qu'une bonne explication des variations des caractéristiques électriques dans le Si-poly, nécessite l'utilisation des deux modèles de conduction : la ségrégation des atomes de dopant et le piégeage des porteurs aux joints de grains. Cependant, la variation de plusieurs paramètres influencent les caractéristiques électriques, notamment la taille des grains, l'épaisseur des joints, la distribution énergétique des pièges inter-granulaires, ainsi que la prise en compte de la résistance des régions neutres. Ces paramètres ont nécessités des modifications partielles au modèle de conduction basé sur la combinaison des deux approches : ségrégation des dopants et piégeage des porteurs.

Références du chapitre IV

- [1] M. E. Cowher and T. O. Sedgwick ; *J. Electrochem. Soc* ; vol. 119 ; p. 1565 (1972).
- [2] J. Y. W. Seto ; *J. Appl. Phys* ; vol. 46 ; p. 5247 (1975).
- [3] G. Baccarani ; B. Ricco and G. Spadini ; *J. Appl. phys.* ; vol.49 ; p. 5565 (1978).
- [4] C. Y. Lu ; N. C. C. Lu and C. S. Wang ; *Solid-State Electronics* ; vol. 27 ; p. 463 (1984).
- [5] G. J. Korsh and R. S. Muller ; *Solid-State Electronics* ; vol. 21 ; p. 1045 (1978).
- [6] J. Martinez and J. Piqueras ; *Solid-State Electronics* ; vol. 23 ; p. 297 (1980).
- [7] N. C. C. Lu ; L. Gerzberg and J. D. Meindl ; *IEEE Electron Device Letters* ; vol. EDL-4 ; p. 38 (1980).
- [8] N. C. C. Lu ; L. Gerzberg and J. D. Meindl ; *IEEE Trans. Elec. Dev.* ; vol. EDL-28 ; p. 818 (1981).
- [9] M. M. Mandurah ; K. C. Saraswat and T. I. Kamins ; *IEEE Trans. Electron. Dev.*, vol. ED- 28, p. 1163 (1981).
- [10] M. M. Mandurah ; K. C. Saraswat and T. I. Kamins ; *IEEE Trans. Elec. Dev.* ; vol. ED-28 ; p. 1171 (1981).
- [11] D. P. Joshi and R. S. Srivastava ; *IEEE Trans. Elec. Dev.* ; vol. ED-31 ; p. 920 (1984).
- [12] B. Hadjoudja and A. Chibani ; *Annales de Chimie-Science des Matériaux* ; vol. 31 ; p. 121 (2006).
- [13] A. Rahal ; *Thèse de doctorat* ; USTHB Alger (2001).
- [14] L. Mei ; M. Rivier ; Y. K. Wark and R. W. Dutton ; *J. Electrochem. Soc* ; vol. 129 ; p. 1791 (1982).
- [15] M. Mandurah ; K. C. Saraswat ; C. R. Helms and T. I. Kamins ; *J. Appl. Phys.* vol. 11, p. 5755 (1980).
- [16] T. I. Kamins ; *J. Appl. Phys.* ; vol. 42 ; p. 4357 (1971).

Chapitre V

Passivation de l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de silicium poly-cristallin par traitement thermique et hydrogénation

V. 1. Introduction

Le silicium sous différentes formes (amorphe, poreux, mono, poly, nano et multicristallin) est toujours d'actualité [1-4]. Il continue d'être développé et utilisé pour diverses applications [5-7]. Parmi ces différentes formes, les couches minces de Si-poly trouvent de nombreuses applications dans la fabrication de composants microélectroniques [8], de circuits intégrés et de générateurs photovoltaïques [9-13]. Outre les problèmes liés à la découpe des plaquettes photovoltaïques en silicium poly-cristallin [14-16] et aux contacts Si-poly/SiOx [17-20], les cellules solaires en Si-poly sont affectées par la présence des joints de grains. Ces derniers comportent un ensemble de liaisons incomplètes, qui constituent des états pièges aux porteurs de charge. Ils constituent ainsi des shunts électriques et augmentent la résistance série ; ce qui entraîne la diminution des performances de ces appareils. En effet, le silicium monocristallin comporte une faible densité de défauts recombinants, ce qui le place en bonne position pour permettre de meilleurs rendements de conversion photovoltaïque par rapport au Si-poly. Cependant, son développement coûte très cher. Les techniques d'élaboration du silicium poly-cristallin sont beaucoup plus simples à mettre en œuvre, et par suite, beaucoup moins chères à utiliser. De plus, il présente l'avantage d'être utilisé en couches minces. Pour la plupart de ses applications, le Si-poly a été soumis à divers traitements thermiques destinés à augmenter la taille des grains et à diminuer le volume global des joints de grains, réduisant ainsi les états pièges et les sites de ségrégation [21-23]. De plus, plusieurs études [24, 26] ont été menées sur l'effet de l'hydrogène sur les couches minces de Si-poly, dans le but d'éliminer, voire de réduire les défauts électriquement actifs. Tout cela vise à améliorer les propriétés structurales et électriques du Si-poly, afin qu'elles deviennent similaires ou du moins proches de celles du silicium monocristallin.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la passivation de l'activité électronique des joints de grains dans des couches minces de Si-poly, en utilisant un procédé combiné associant des traitements thermiques et une hydrogénation.

V.2. Procédure expérimentale

V.2.1. Conditions de dopage et de traitements thermiques

Les échantillons utilisés dans cette étude sont des couches minces de silicium poly-cristallin d'une épaisseur de 0.7 μm , déposés par dépôt chimique en phase vapeur à basse

pression (LPCVD). Ces échantillons ont été dopés au phosphore (10^{14} cm^{-2}) par implantation ionique avec une énergie de 180 keV. Le choix de cette dose a été dicté par le fait qu'elle permet d'avoir une concentration moyenne de dopage de $1.42 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; valeur pour laquelle la hauteur des barrières aux joints de grains passe par un maximum et la mobilité des porteurs par un minimum [27]. A cette valeur, appelée concentration critique, les états pièges sont entièrement saturés en porteurs et l'activité électronique des joints de grains est maximale. Des traitements thermiques ont été effectués avant et après implantation, respectivement à des températures allant de 1000 à 1150 °C pendant 120 minutes, puis à 1100 °C pendant 30 minutes. Ces étapes ont été suivies d'un recuit final à 450 °C durant 30 minutes sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène (*Tableau V.1*).

Traitement thermique avant implantation		Dose implantée [cm^{-2}]	Recuit après implantation		Recuit de fin de procédé		
Température [°C]	Durée [min]		Température [°C]	Durée [min]	Température [°C]	Durée [min]	Atmosphère
1000	120	10^{14}	1100	30	450	30	Sous Azote
1050							
1100							
1150							
1000	120	10^{14}	1100	30	450	30	Sous hydrogène
1050							
1100							
1150							

Tableau V.1: Conditions de dopage et de traitements thermiques des couches de Si-poly étudiées.

V.2.2. Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation électrique de nos échantillons à température ambiante, le banc de mesure d'effet Hall utilisé est un HMS-3000. Ce banc de mesure piloté par ordinateur (*Figure V.1*) est équipé d'une source de courant, d'un porte échantillon (*Figure V.2*), d'un aimant permanent de 0.55 Tesla et d'un logiciel d'exploitation.



Figure V.1 : Banc de mesure d'effet Hall.

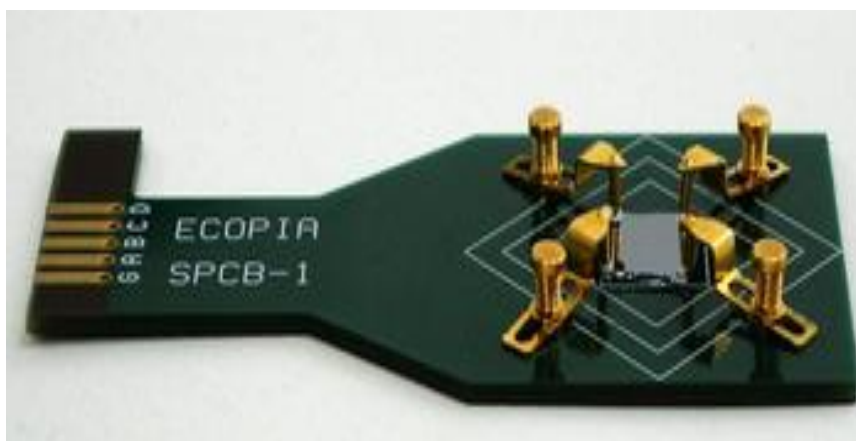


Figure V.2 : Couche de Si-poly sur porte échantillon.

Dans ce travail, les mesures ont été réalisées selon la méthode de Van der Pauw [28] qui permet de déterminer les caractéristiques électriques d'un échantillon de forme quelconque. En effet, une fois que l'échantillon est placé dans l'endroit qui lui est destiné (porte échantillon), on introduit dans le logiciel d'exploitation les valeurs de l'épaisseur de la couche de Si-poly, du courant injecté et du champ magnétique appliqué. Dans un premier temps, les mesures se font sans l'application du champ magnétique, juste en injectant le courant; ensuite, on applique le champ magnétique en inversant à chaque fois son sens. Le logiciel d'exploitation va nous afficher, d'une part, les valeurs mesurées des tensions de résistivité et de Hall, et d'autre part, les valeurs calculées de la résistivité, la concentration des porteurs libres et leur mobilité. Les résultats des caractéristiques électriques déduites du logiciel d'exploitation du système de mesure d'effet Hall ont été traités par le logiciel « Origin Pro 8 » et des courbes de ces différentes caractéristiques électriques ont été tracées.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour examiner la morphologie de surface des couches minces de Si-poly étudiées.

V.3. Résultats et discussions

Les *figures V.3, V.4 et V.5* montrent que les traitements thermiques avant dopage augmentent la concentration en porteurs libres, réduisent la résistivité et améliorent la mobilité des porteurs. Ces changements peuvent être attribués à la diminution de la densité des états pièges et des sites de ségrégation [29]. Ces variations sont plus importantes lorsque la température est élevée.

Steffens et al. [21] ont rapporté que sous l'effet des traitements thermiques rapides, la qualité du matériau du Si-poly pouvait être fortement améliorée, entraînant une augmentation de la tension en circuit ouvert de 3 à 4 fois plus. D'autre part, il a été observé (*Figures V.3 à V.5*) que le recuit sous hydrogène permet l'augmentation de la concentration des porteurs libres, la réduction de la résistivité et l'amélioration de la mobilité des porteurs. Cela peut s'expliquer par la passivation des défauts et des liaisons pendantes, ce qui conduit à une réduction du nombre de porteurs piégés et de la hauteur des barrières de potentiel aux joints de grains. De plus, à des températures élevées, il a été observé que l'effet de l'hydrogène sur les caractéristiques électriques est beaucoup moins prononcé. Ceci est probablement dû aux traitements thermiques avant dopage, qui réduisent progressivement le volume global des joints de grains, ce qui diminue la densité des états pièges, et par conséquent, atténue l'effet de l'hydrogène.

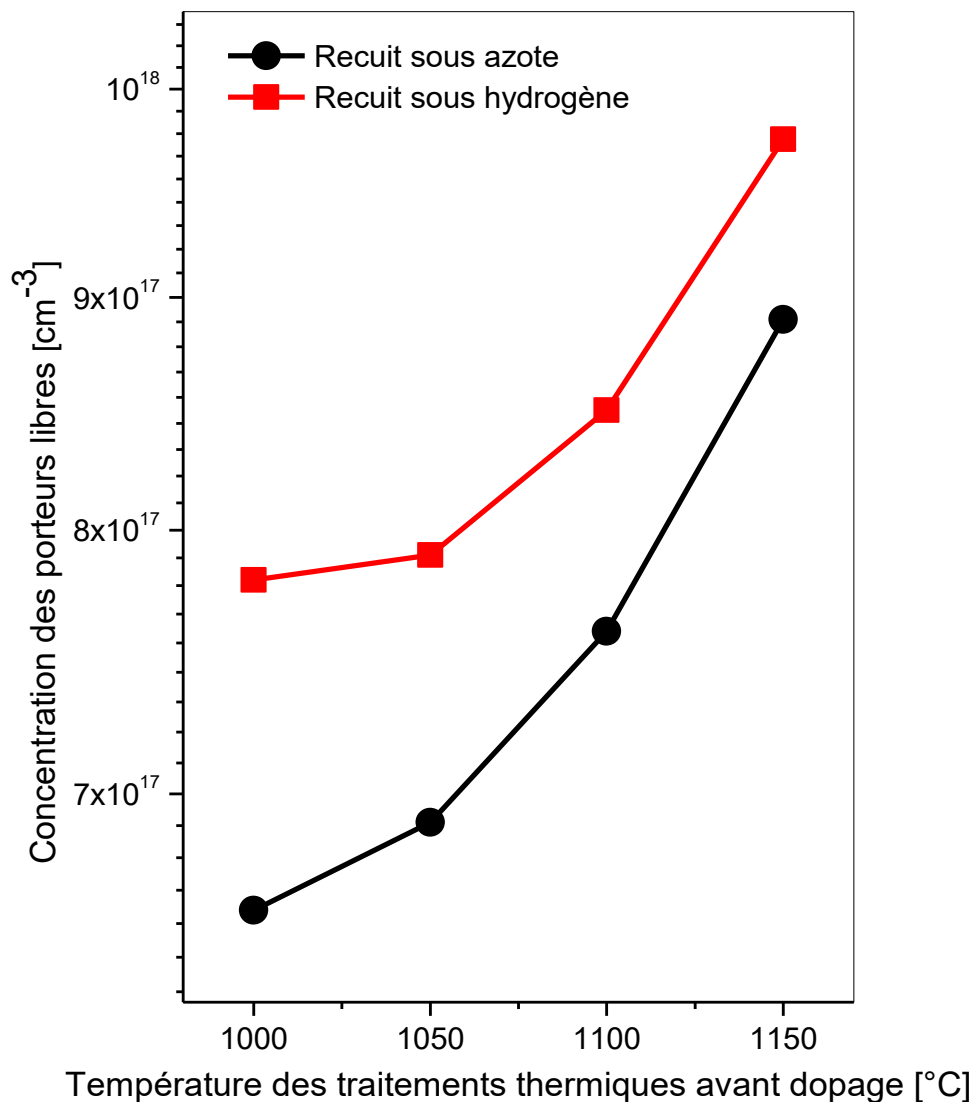


Figure V.3: Concentration de porteurs libres en fonction de température des traitements thermiques avant dopage.

Les traitements thermiques suivis d'hydrogénation entraînent une augmentation de la taille moyenne des grains et une réduction de la densité des états pièges ainsi que des centres de recombinaison, ce qui se traduira par une amélioration de la durée de vie effective des franco-transporteurs. Truong et al. [24] ont montré que l'hydrogène injecté par la technique SiNx:H + FGA (Forming Gas Annealing) peut passiver à la fois les interfaces, les défauts et les liaisons incomplètes au sein des couches minces de Si-poly. Par ailleurs, une analyse de l'impact de l'hydrogénation sur les performances des couches minces de Si-poly dopées au phosphore a montré que la durée de vie effective et la tension en circuit ouvert sont améliorées [30]. En revanche, Lozac'h et al. [31] ont observé que l'hydrogénation améliore la

durée de vie effective des porteurs minoritaires et que la déshydrogénation par recuit thermique à 450 °C conduit à une réduction de cette durée de vie. Honda et al. [32] ont rapporté que la passivation par l'hydrogène est nécessaire pour l'amélioration des propriétés des couches minces de Si-poly. Ils ont observé que l'hydrogénation pendant une période n'excédant pas 30 minutes permettait de passiver efficacement les défauts, en réduisant la densité des états pièges et en améliorant aussi bien la mobilité de Hall que l'intensité de la photoluminescence. D'autre part, ils ont montré que des traitements à l'hydrogène pendant plus de 60 minutes réduisent l'intensité de la photoluminescence, et qu'une hydrogénation excessive non seulement passive les défauts, mais entraîne la création de nouveaux défauts dans les grains.

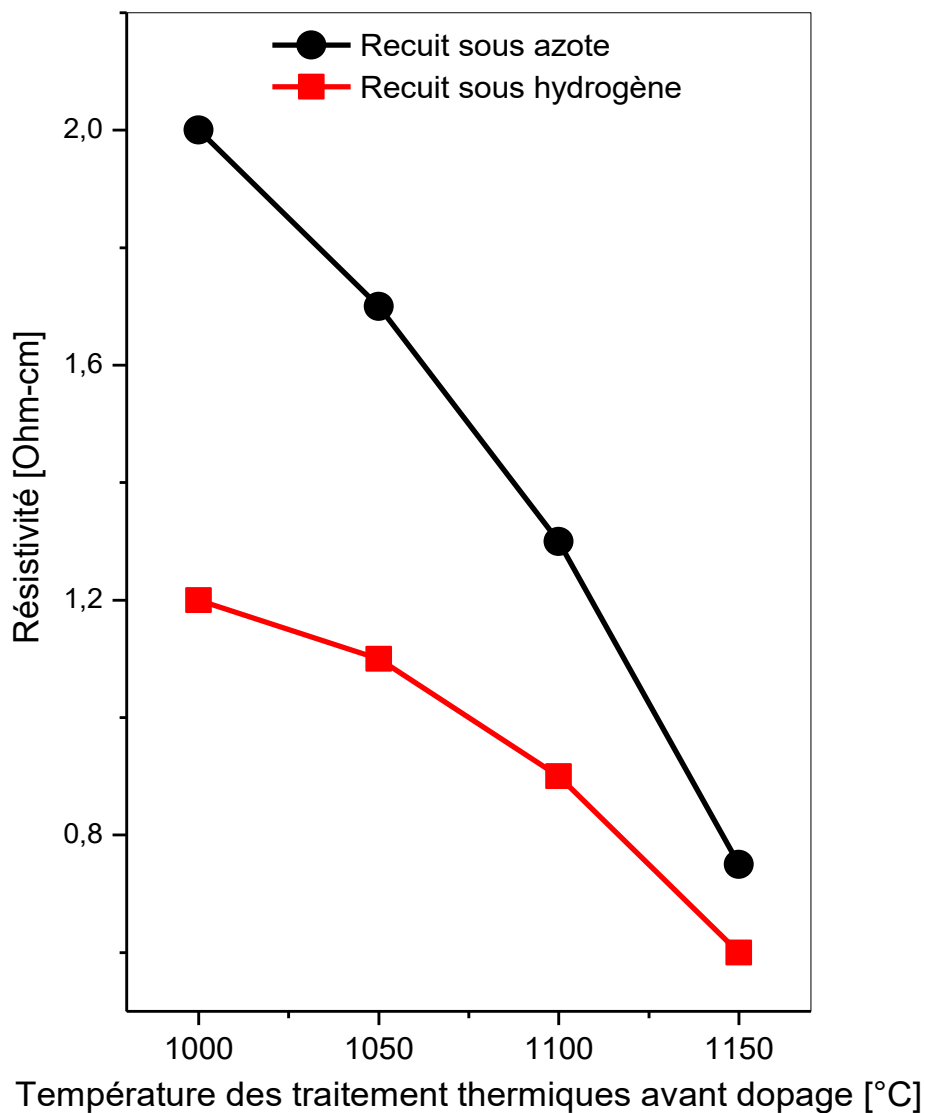


Figure V.4: Résistivité en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.

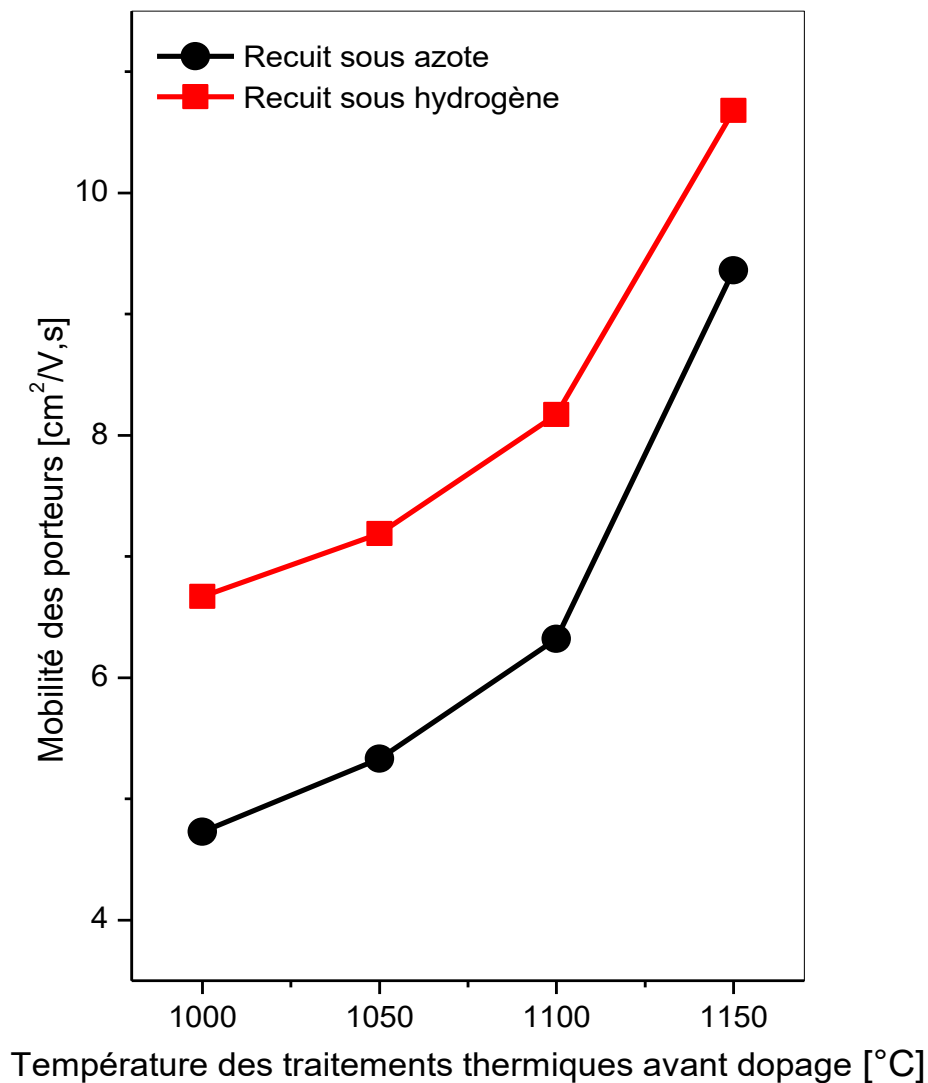


Figure V.5: Mobilité des porteurs libres en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.

Les résultats obtenus par HMS-3000 montrent que les traitements thermiques et l'hydrogénation permettent de passiver les défauts situés aux joints de grains. En effet, les traitements thermiques permettent de réduire la densité des états pièges et des sites de ségrégation ; d'autre part, l'incorporation d'atomes d'hydrogène par recuit permet de passiver les défauts et les liaisons pendantes situés aux joints de grains. Ainsi, la densité des états pièges et les barrières de potentielles au niveau des joints de grains se trouvent diminuées, ce qui entraîne une amélioration de la concentration des porteurs libres et de leur mobilité.

Des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) des couches minces de Si-poly étudiées ont montrées la variation de leur morphologie avec l'augmentation de la température des traitements thermiques avant dopage (*Figure V.6*).

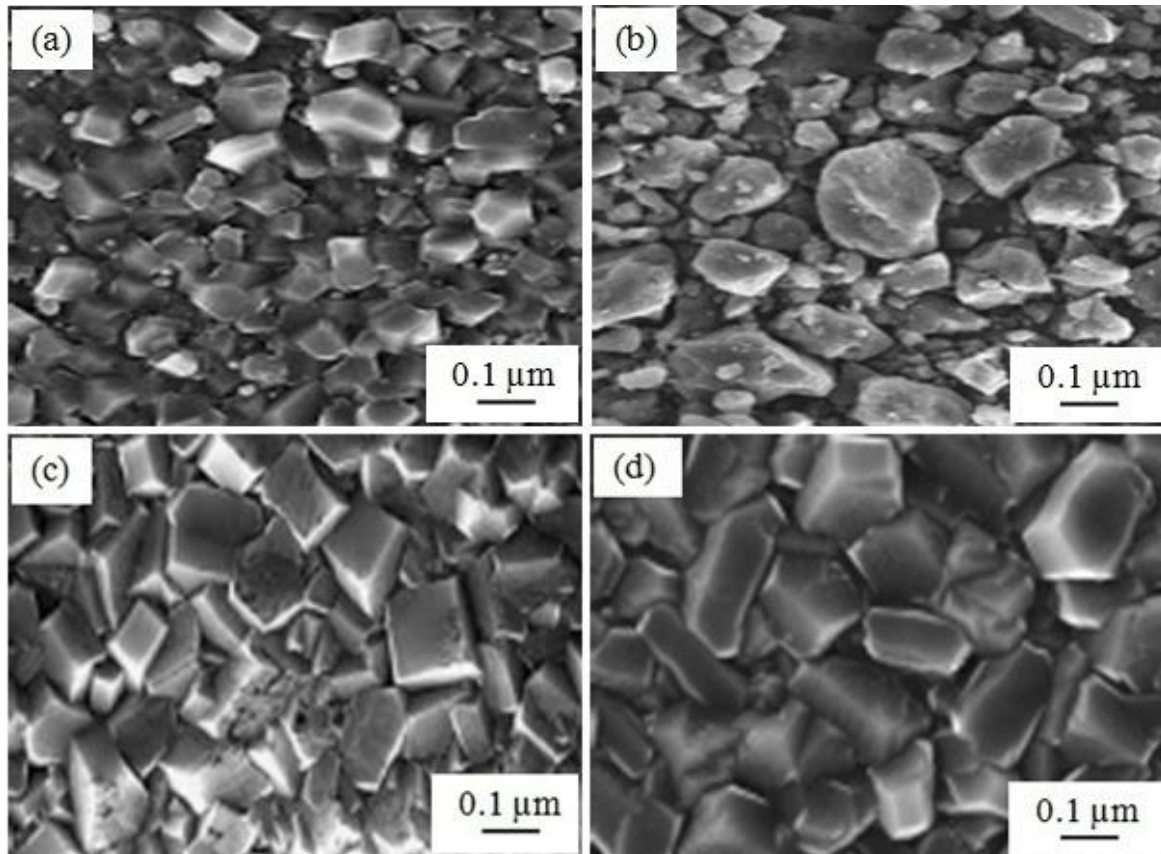


Figure V.6 : Images MEB des couches minces de Si-poly pour différentes températures de traitements thermiques avant dopage :
(a) 1000 °C, (b) 1050 °C, (c) 1100 °C, (d) 1150 °C

Les images MEB obtenues (**Figure V.6**) révèlent que l'augmentation de la température des traitements thermiques avant dopage favorise la croissance des grains. Cette expansion réduit le volume global des joints de grains, entraînant ainsi une diminution de la densité des états pièges et des sites de ségrégation. Par conséquent, la quantité de porteurs piégés et la hauteur des barrières de potentiel aux joints de grains s'amenuisent. Cela se traduit par une hausse de la concentration des porteurs libres, une amélioration de leur mobilité et une baisse de la résistivité. Ces améliorations des caractéristiques électriques, déduites des images MEB, confirment les résultats obtenus par HMS-3000.

La quantité additionnelle de porteurs libres générée par les traitements thermiques préalables au dopage des couches minces de Si-poly étudiées est présentée sous forme de concentration (**Figure V.7**) et en pourcentage par rapport à la concentration en porteurs libres (**Figure V.8**).

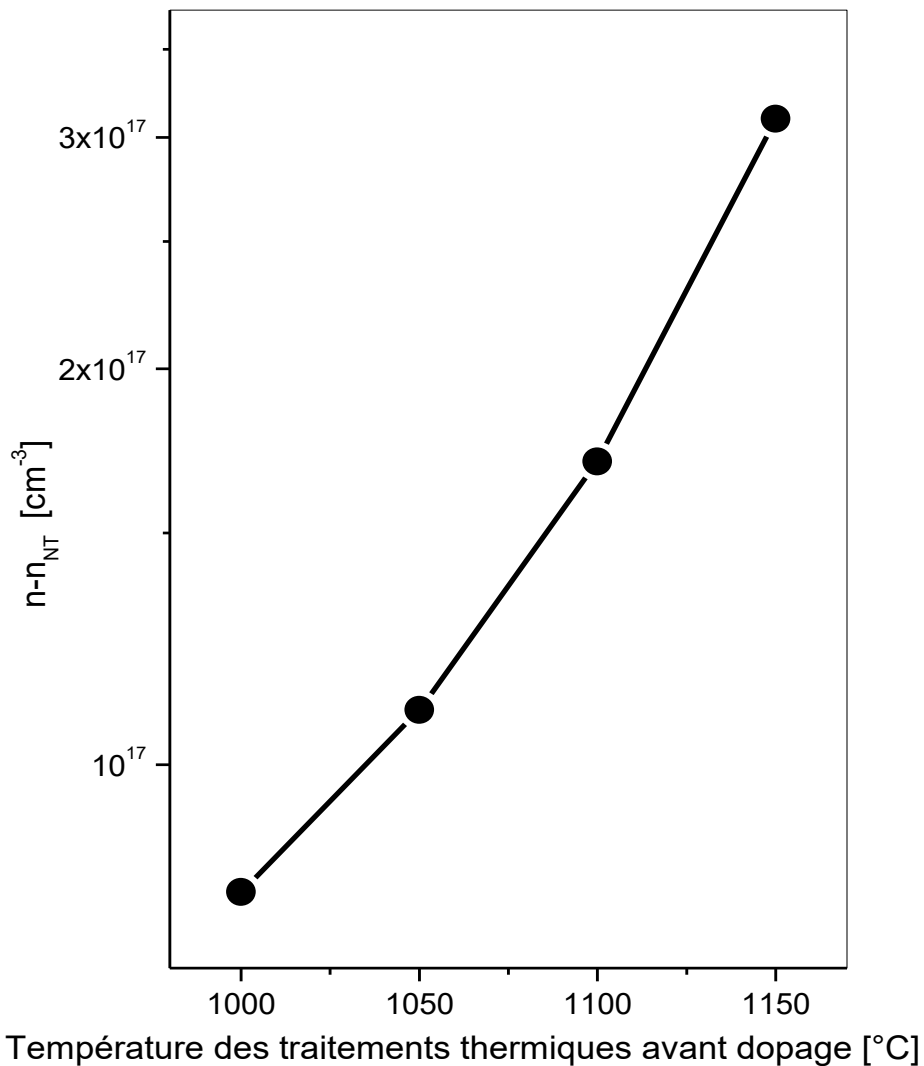


Figure V.7: Concentration additionnelle de porteurs libres induite par les traitements thermiques avant dopage en fonction de la température de ces traitements.

La concentration additionnelle en porteurs libres obtenue après traitements thermiques avant dopage ($n - n_{NT}$) a été calculée en prenant la différence entre la valeur de la concentration en porteurs libres d'une couche de Si-poly non traitée thermiquement avant dopage ($n_{NT} = 5.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) et les différentes valeurs de (n) représentées par la courbe noire sur la **figure V.3**. D'après les **figures V.7** et **V.8**, on observe que l'augmentation de la température des traitements thermiques avant dopage entraîne une croissance de la quantité additionnelle de porteurs libres. Une amélioration de la concentration en porteurs libres de 15 à 55% pour une température allant de 1000 à 1150 °C a été obtenue. En effet, les traitements thermiques avant dopage visent, d'une part, à favoriser l'augmentation de la taille des grains, et d'autre part, à

réduire le volume global des joints de grains. Ces derniers constituent non seulement des états pièges pour les porteurs libres, mais également des sites de ségrégation pour les atomes dopants.

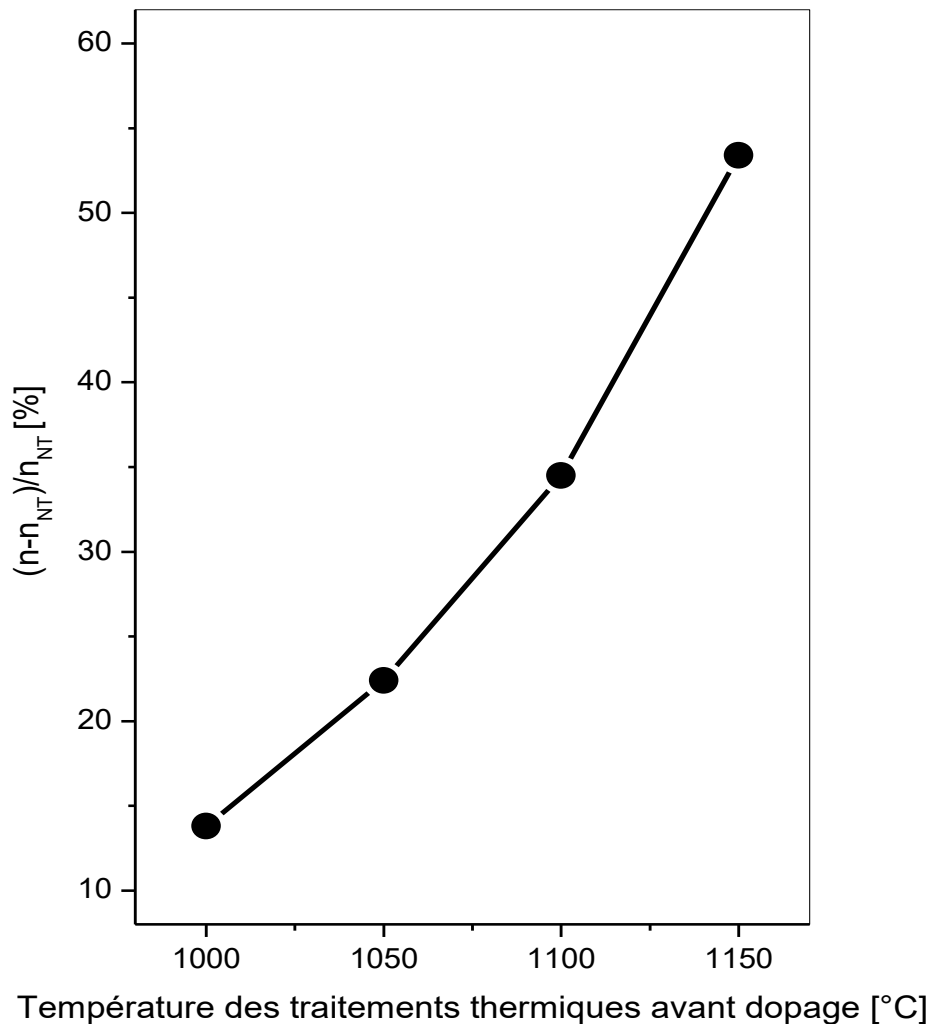


Figure V.8 : Rapport entre la concentration additionnelle de porteurs libres et la concentration initiale en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.

La **figure V.9** montre la variation de la concentration additionnelle en porteurs libres (n_H-n), obtenue après un recuit sous hydrogène, en fonction de la température de traitement thermique appliqués avant dopage. Cette quantité additionnelle de porteurs libres a été calculée en faisant la différence entre les valeurs de n_H (concentration en porteurs libres obtenue après recuit sous hydrogène) et n (concentration en porteurs libres obtenue après recuit sous azote).

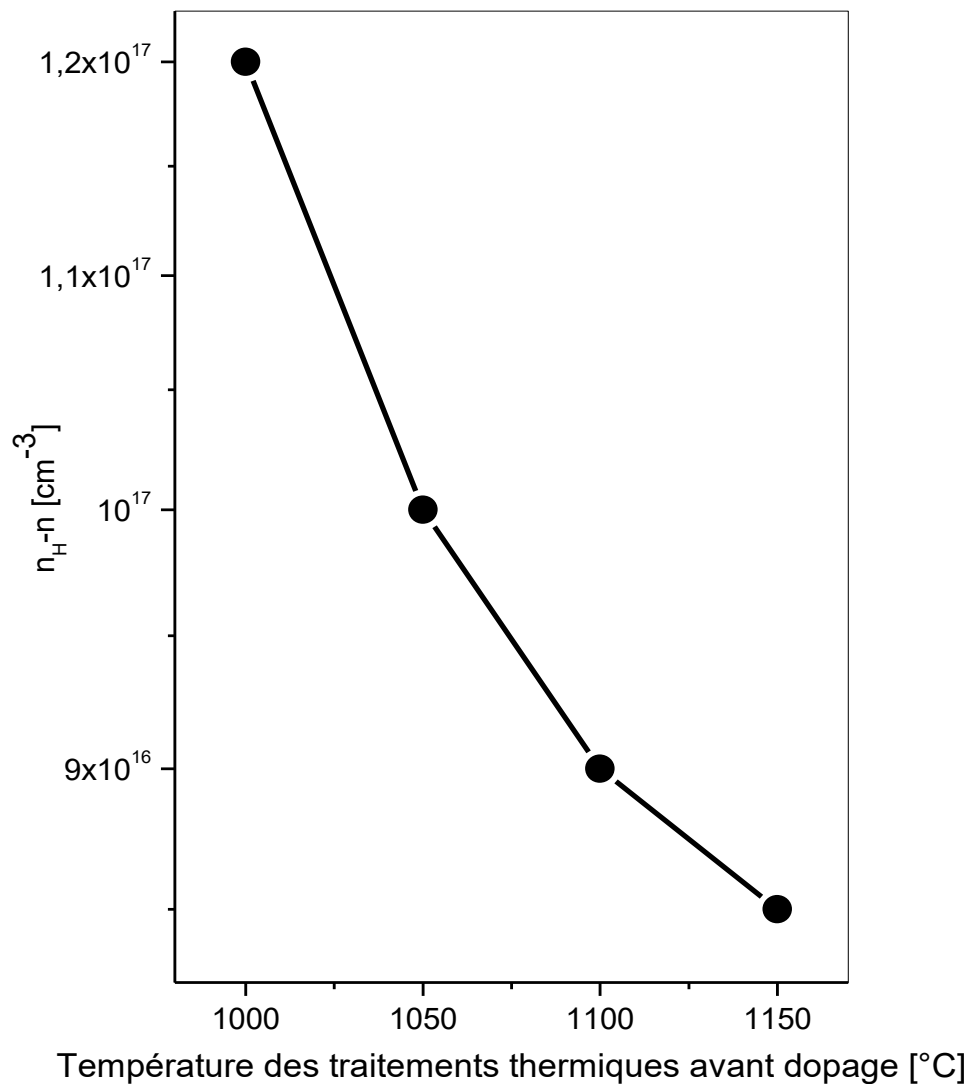


Figure V.9 : Concentration additionnelle de porteurs libres après un recuit sous hydrogène en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.

Les concentrations n_H et n sont respectivement représentées par des courbes en rouge et en noire sur la **figure V.3**. Par ailleurs, sur la **figure V.9**, on peut voir que la quantité additionnelle en porteurs libres diminue lorsque la température augmente. Ceci est dû aux traitements thermiques avant dopage qui conduisent à une réduction du volume global des joints de grains, entraînant une diminution du nombre des états pièges à passiver par l'hydrogène; et par suite à la réduction du nombre additionnel des porteurs libres.

La *figure V.10* illustre l'évolution du rapport entre la concentration additionnelle en porteurs libres ($n - n_H$) et la concentration totale en porteurs libres (n) en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage. Ce rapport diminue progressivement, passant de 18 à 10% lorsque la température augmente de 1000 à 1150 °C. Cette baisse s'explique par la réduction progressive de la densité des états pièges, entraînant ainsi une diminution du nombre de porteurs piégés à mesure que la température des traitements thermiques avant dopage s'élève. Il en découle que ces traitements, suivis d'un recuit sous hydrogène des couches minces de Si-poly dopées au phosphore, permettent de réduire la densité des états pièges et les sites de ségrégation. Cette réduction se traduit par une baisse de la résistivité, une augmentation de la concentration des porteurs libres et une amélioration de leur mobilité. L'ensemble de ces améliorations des propriétés électriques contribue à optimiser le rendement des cellules solaires réalisées à base de ce matériau. Des résultats similaires ont été rapportés par Stuckelberger et al. [33], qui ont montré que le pré-recuit avant dopage et hydrogénation atomique des couches minces de Si-poly dopées au bore améliore les caractéristiques électriques des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau. Aussi, Rui et al. [34] ont rapporté que l'hydrogénation après cristallisation améliore la qualité de la passivation.

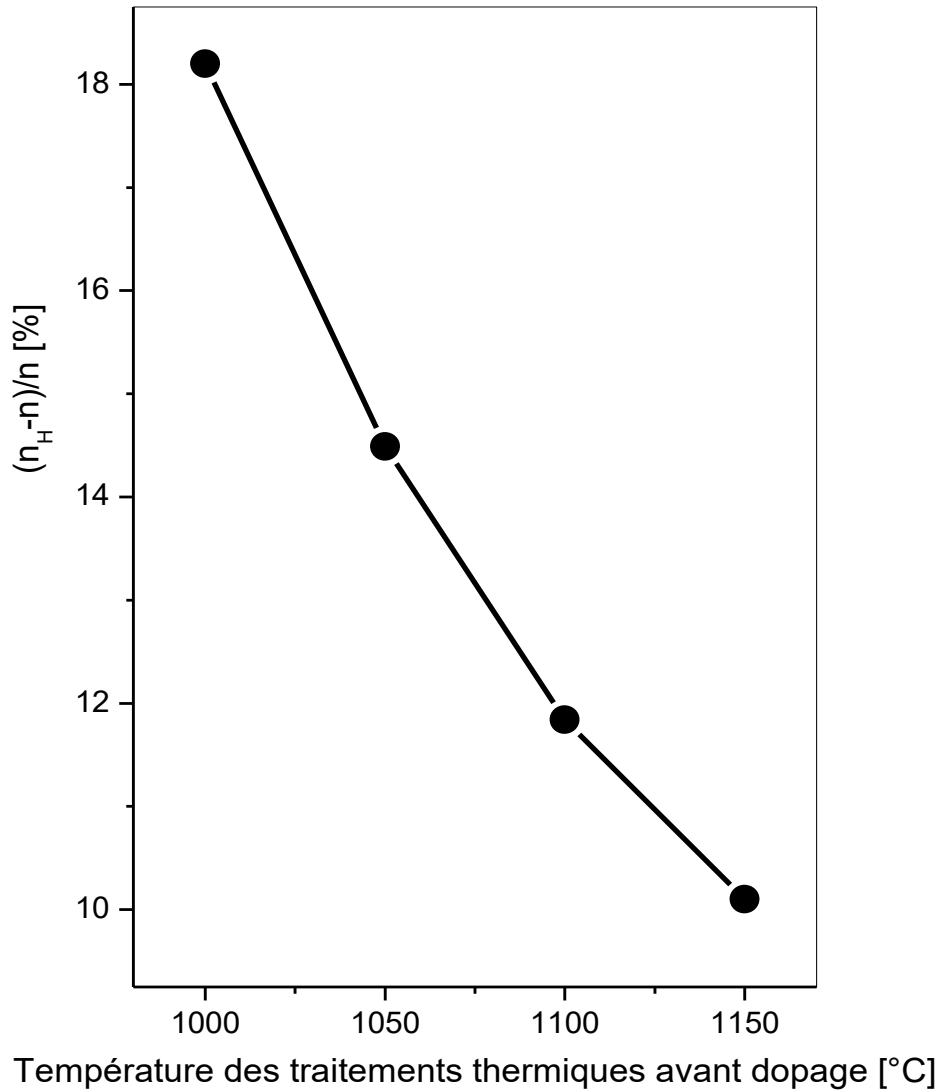


Figure V.10 : Rapport entre la concentration additionnelle de porteurs libres après un recuit sous hydrogène et la concentration initiale en fonction de la température des traitements thermiques avant dopage.

V.4. Conclusion

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont montré que les traitements thermiques réalisés avant dopage favorisent la croissance des grains et la réduction du volume global des joints de grains. Une amélioration de la concentration en porteurs libres, de 15 à 55% pour une température allant de 1000 à 1150 °C a été obtenue. D'autre part, il a été observé que l'incorporation de l'hydrogène dans les couches minces de Si-poly contribue à

réduire la densité des états pièges, à abaisser la résistivité et à accroître la concentration ainsi que la mobilité des porteurs libres. Par ailleurs, il a été constaté que l'effet de l'hydrogène est d'autant plus marqué lorsque les traitements thermiques avant dopage sont réalisés à des basses températures. Une amélioration de 10 à 18% sur la concentration en porteurs libres a été obtenue. Il en ressort que l'association des traitements thermiques à un recuit sous hydrogène des couches minces de Si-poly dopées au phosphore favorisent la réduction de la résistivité ainsi que l'amélioration de la concentration des porteurs libres, de leur mobilité et de leur durée de vie effective. Ces améliorations des caractéristiques électriques contribuent à l'optimisation du rendement des cellules solaires fabriquées à base de Si-poly.

Références du chapitre V

- [1] Q. Lei ; L. He ; C. Tang ; S. Liu and L. Zhou ; *Solar Energy* ; vol. 225 ; pp. 569-576 (2021).
- [2] Q. Lei ; L. He ; S. Rao ; C. Tang ; L. Ming ; Y. Xu ; W. Mao ; C. Zhou ; H. Luo ; J. Li and L. Zhou ; *Journal of Crystal Growth* ; vol. 542 ; p. 125666 (2020).
- [3] A. Shariah and M. Bataineh ; *Silicon* ; vol. 15 ; pp. 2727–2735 (2023).
- [4] M. Rosalba ; L. D. Stefano ; M. Terracciano and I. Rea ; *Sensors* ; vol. 21 ; p. 1336 (2021).
- [5] N. F. Rostan ; S. N. F. A. Hamid ; Z. F. M. Ahir ; M. A. Ibrahim ; K. Sopian and S. Seapeai ; *Silicon* ; vol. 14 ; pp. 12421–12435 (2022).
- [6] A. Tavkheldidze ; L. Jangidze ; Z. Taliashvili and N. E. Gorj ; *Coatings* ; vol. 11 ; p. 945 (2021).
- [7] A. A. Leonardi ; M. J. L. Faro and A. Irrera ; *Nanomaterials* ; vol. 11 ; p. 383 (2021).
- [8] W. E. Hong and J. S. Ro ; *Solid-State Electronics* ; vol. 103 ; pp. 178-183 (2015).
- [9] C. Becker ; D. Amkreutz ; T. Sontheimer ; V. Preidel ; D. Lockau ; J. Haschke ; L. Jogschies ; C. Klimm ; J. J. Merkel ; P. Plocica ; S. Steffens and B. Rech ; *Solar Energy Materials & Solar Cells* ; vol. 119 ; pp. 112-123 (2013).
- [10] Morisset ; R. Cabal ; B. Grange ; C. Marchat ; J. Alvarez ; M. E. Gueunier-Farret ; S. Dubois and J. P. Kleider ; *Phys Status Solidi A* ; vol. 216 ; p. 1800603 (2019).
- [11] M. K. Stodolny ; J. Anker ; B. L. Geerligs ; G. J. Janssen ; B. W. Van De Loo ; J. Melskens ; R. Santbergen ; O. Isabella ; J. Schmitz ; M. Lenes and J. M. Luchies ; *Energy Procedia* ; vol. 124 ; pp. 635-642 (2017).
- [12] H. Park ; S. Bae ; S. J. Park ; J. Y. Hyun ; C. H. Lee ; D. Choi ; D. Kang ; H. Han ; Y. Kang ; H. S. Lee and D. Kim ; *RSC Adv* ; vol. 9 ; pp. 23261-23266 (2019).
- [13] F. Feldmann ; C. Reichel ; R. Müller and M. Hermle ; *Solar Energy Materials & Solar Cells* ; vol. 159 ; pp. 265-271 (2017).
- [14] E. C. Costa ; C. P. Dos Santos ; V. A. Carvalho and F. A. Xavier ; *Int J Adv Manuf Technol* ; vol. 122 ; pp. 1539–1553 (2022).
- [15] Y. Yin ; Y. Gao ; X. Li ; T. Pu and L. Wang ; *Int J Adv Manuf Technol* ; vol. 110 ; pp. 2389–2406 (2020).
- [16] T. Pu ; Y. Gao ; L. Wang and Y. Yin ; *Int J Adv Manuf Technol* ; vol. 107 ; pp. 843-858 (2020).

- [17] D. Kang ; H. C.Sio ; J. Stuckelberger ; R. Liu ; D. Yan ; X. Zhang and D. Macdonald ; *ACS Appl Mater Interfaces* ; vol. 13 ; p. 55164 (2021).
- [18] B. Nemeth ; D. L. Young ; M. R. Page ; V. LaSalvia ; S. Johnston ; R. Reedy and P. Stradins ; *Journal of Materials Research* ; vol. 31 ; pp. 671-681 (2016).
- [19] D. P. Pham ; D. Oh ; V. A. Dao ; Y. Kim and J. Yi ; *Applied Materials today* ; vol. 29 ; p. 101604 (2022).
- [20] M. Schnabel ; B. W. H. Van de Loo ; W. Nemeth ; B. Macco ; P. Stradins ; W. M. M. Kessels and D. L. Young ; *Appl Phys Lett* ; vol. 112 ; p. 203901 (2018).
- [21] S. Steffens ; C. Becker ; J. H. Zollondz ; A. Chowdhury ; A. Slaoui ; S. Lindekug et al. ; *Materials Science and Engineering* ; vol. B178 ; pp. 670-675 (2013).
- [22] J. D. Hwang and W. J. Yan ; *Solar Energy Materials & Solar Cells* ; vol. 134 ; pp. 227-230 (2015).
- [23] B. Zaidi ; B. Hadjoudja ; C. Shekhar ; B. Chouial ; R. Li ; M. V. Madhava Rao ; S. Gagui and A. Chibani ; *Silicon* ; vol. 8 ; pp. 513-516 (2016).
- [24] T. N. Truong ; D. Yan ; W. Chen ; M. Tebyetekerwa ; M. Young ; M. Al-Jassim ; A. Cuevas ; D. Macdonald and H. T. Nguyen ; *RRL Solar* ; vol. 4 ; p. 1900476 (2020).
- [25] M. Mekhalfa ; B. Zaidi ; B. Hadjoudja ; B. Chouial and A. Chibani ; *Surface Engineering* ; vol. 36 ; pp. 29-32 (2020).
- [26] B. Zaidi ; B. Hadjoudja ; B. Chouial ; S. Gagui ; H. Felfli and A. Chibani ; *Silicon* ; vol. 7 ; pp. 275-278 (2015).
- [27] J. Y. W. Seto ; *J Appl Phys* ; vol. 46 ; p. 5247 (1975).
- [28] L. J. Van der Pauw ; *Philips Research Reports* ; vol. 13 ; p. 1 (1958)
- [29] J. Murota and T. Sawai ; *J Appl Phys* ; vol. 53 ; pp. 3702-3708 (1983).
- [30] T. N. Truong ; D. Yan ; C. Samundsett ; R. Basnet ; M. Tebyetekerwa ; L. Li, F. Kremer ; A. Cuevas ; D. Macdonald and H. T. Nguyen ; *ACS Appl Mater Interfaces* ; vol. 11 ; pp. 5554-5560 (2019).
- [31] M. Lozac'h ; S. Nunomura ; H. Umishio ; T. Matsui and K. Matsubara ; *Jpn J Appl Phys* ; vol. 58 ; p. 050915 (2019).
- [32] S. Honda ; T. Mates ; M. Ledinsky ; J. Oswald ; A. Fejfar ; J. Kočka ; T. Yamazaki ; Y. Uraoka and T. Fuyuki ; *Thin Solid Films* ; vol. 487 ; pp. 152-156 (2005).
- [33] J. Stuckelberger ; D. Yan ; S.P. Phang ; C. Samundsett ; J. Wang ; L. Antognini ; F.J. Hau ; Z. Wang ; J. Yang ; P. Zheng ; X. Zhang and D. Macdonald ; *Solar Energy Materials & Solar Cells* ; vol. 251 ; p. 112123 (2023).

- [34] Z. Rui ; Y. Zeng ; X. Guo ; Q. Yang ; Z. Wang ; C. Shou ; W. Ding ; J. Yang ; X. Zhang ; Q. Wang ; H. Jin ; M. Liao ; S. Huang ; B. Yan and J. Ye ; *Sol Energy* ; vol. 194 ; pp. 18-26 (2019).

Conclusion générale

Cette thèse porte sur l'étude et la modélisation de la conduction électrique dans des couches minces de Si-poly, en perspective de leur application dans le domaine photovoltaïque. On a commencé par étudier la cristallographie du silicium sous ses différentes formes : monocristalline, amorphe et poly-cristalline. Nous avons étudié plus particulièrement la structure des joints de grains et leur impact négatif sur les performances des semi-conducteurs poly-cristallins dans la microélectronique et la conversion photovoltaïque. Par la suite, on a passé en revue les différentes méthodes d'élaboration du silicium poly-cristallin massif et en couches minces. Par ailleurs, les principales méthodes de dopage ont été étudiées, tels que l'implantation ionique et les dopages in-situ et par diffusion. Il a été souligné que, suite à une implantation ionique, un recuit thermique est indispensable pour recristalliser la couche superficielle et redistribuer les atomes de dopant au sein du matériau. Ce processus permet d'uniformiser le profil de dopage et de repositionner les atomes implantés en sites substitutionnels, où ils deviennent électriquement actifs. Une attention particulière a été accordée aux propriétés électriques du silicium poly-cristallin. Il a été observé qu'à des concentrations intermédiaires de dopants, une chute soudaine de la résistivité s'accompagne d'une augmentation rapide de la concentration et de la mobilité des porteurs, se rapprochant des caractéristiques du Si-mono. Pour mieux interpréter ces variations, nous avons exploré la modélisation de la conduction électrique dans les couches minces de Si-poly et avons déduit que le modèle de piégeage des porteurs a été le premier à fournir une explication relativement satisfaisante des caractéristiques électriques en fonction du dopage et de la température. Cependant, pour une bonne explication des variations des caractéristiques électriques dans le Si-poly, il est nécessaire de considérer à la fois le modèle de ségrégation des dopants et celui du piégeage des porteurs aux joints de grains pour une analyse complète de la conduction. Par ailleurs, l'observation des variations de la taille des grains, l'épaisseur des joints, la distribution énergétique des pièges inter-granulaires et la prise en compte de la résistance des régions neutres, ont nécessités des ajustements partiels du modèle de conduction, intégrant à la fois les mécanismes de ségrégation des dopants et de piégeage des porteurs.

Dans la partie expérimentale de ce travail, nous avons présenté, discuté et interprété, les résultats obtenus sur la passivation de l'activité électronique des joints de grains par le biais des traitements thermiques et de l'hydrogénation.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont montré que les traitements thermiques effectués avant dopage favorisent la croissance des grains et la réduction du volume global des joints de grains. Ces variations entraînent une réduction de la densité des états pièges et des sites de ségrégation, ce qui se traduit par une baisse de la résistivité ainsi qu'une augmentation de la concentration des porteurs libres et de leur mobilité. Une amélioration de la concentration des porteurs libres, de 15 à 55%, a été obtenue pour une plage de température allant de 1000 à 1150 °C. D'autre part, il a été observé que l'introduction d'hydrogène dans les couches minces de Si-poly réduit la densité des états pièges, se traduisant par une diminution de la résistivité et une augmentation de la concentration des porteurs libres et de leur mobilité. Par ailleurs, il a été observé que l'effet de l'hydrogène est significativement plus marqué à des températures plus basses des traitements thermiques précédant le dopage. Une amélioration de 10 à 18% sur la concentration en porteurs libres a été obtenue. On en déduit que les traitements thermiques suivis d'un recuit sous hydrogène, appliqués aux couches minces de silicium poly-cristallin dopées au phosphore, favorisent la réduction de la résistivité, l'augmentation de la concentration des porteurs libres, leur mobilité et leur durée de vie effective. Ces améliorations des caractéristiques électriques ont des conséquences favorables sur le rendement de conversion photovoltaïque.

En conclusion, des traitements thermiques préalables à l'implantation, suivis d'un recuit sous hydrogène, réduisent significativement l'activité électronique des joints de grains dans les couches minces de Si-poly. Cette réduction de l'activité électronique va se répercuter positivement sur le phénomène de piégeage des porteurs minoritaires aux joints de grains, facilitant ainsi leur déplacement à travers ces derniers. Par conséquent, ces améliorations vont se traduire par une augmentation du rendement photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau.