



République Algérienne Démocratique et
Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



**UNIVERSITE
DE BOUMERDES**

Université M'hamed Bougara-Boumerdes

**Matériaux
Minéraux et
Composites**

Faculté des sciences de l'ingénieur
Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT ES SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

Option : Physique des Matériaux

Par

BOUHAFS Djoudi

THEME

**CONTRIBUTION AU DÉVELOPPEMENT DE CELLULES
SOLAIRES AU SILICIUM MULTICRISTALLIN PAR
GETTERING AU PHOSPHORE ET ATOMISATION
D'EMULSIONS DOPANTES**

Soutenu le 12/04/ 2009

devant le jury :

H. AMGHAR	Professeur	UMBB	PRESIDENT
S. AÏDA	Professeur	U.A.B.C	EXAMINATEUR
M.S. BELKAID	Professeur	UMMTO	EXAMINATEUR
M. KECHOUANE	Professeur	USTHB	EXAMINATEUR
M. BOUMAOUR	Directeur de recherche	UDTS	DIRECTEUR DE THESE
S.E.H ABAIDIA	Maître de conférence	UMBB	CO-DIRECTEUR

Année 2009

Dédicace

A mes parents

A ma femme

A mes adorables enfants Imène et Mehdi

Remerciements

Le présent travail a été réalisé dans le cadre des projets de recherche de deux équipes au sein de l'Unité de Développement de la Technologie du silicium. Il s'inscrit dans un esprit de contribution pour développer et améliorer les performances électriques de cellules solaires fabriquées à base de silicium multicristallin. L'intégralité des travaux; élaboration et caractérisation ont été effectués dans notre Unité, à commencer par le tirage du lingot de silicium multicristallin par le procédé HEM (heat Exchange method), jusqu'à la fabrication des cellules solaires photovoltaïques.

Je tiens à remercier Monsieur M. T. ABADLIA Responsable du laboratoire Matériaux Minéraux et Composites (LMMC), Université M'hamed Bougara, Boumerdès, pour m'avoir accueilli et inscrit dans son laboratoire.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement Monsieur M. BOUMAOUR, Directeur de l'UDTS, pour avoir accepté l'encadrement de mon projet de thèse. Ces orientations, conseils et discussions scientifiques tout au long de ce parcours, m'ont été d'une utilité certaine.

Que Monsieur S. E. K. Abaidia Co-Directeur de thèse et Maître de Conférences au laboratoire LMMC, trouve ici mes sincères remerciements pour son aide efficace durant la réalisation de ce projet.

Ma profonde reconnaissance au Professeur H. Amghar pour avoir accepté la présidence du jury d'examen de notre thèse. Mes chaleureux remerciements à messieurs : M. S. BELKAID, Professeur d'électronique à l'Université Mouloud Mâameri de Tizi Ouzou, M. S. Aïda, Professeur de physique à l'Université Mohamed Mentouri de Constantine et M. M. KECHOUANE, Professeur de physique à l'Université Houari Boumediene de Bab Ezzouar, Alger. Qu'ils trouvent ici ma gratitude pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

J'exprime mes remerciements à M. A. MOUSSI (chef d'équipe DPV4) pour sa contribution ainsi que tout le personnel de la Division Cellules et Modules Photovoltaïques, pour leur participation directe et indirecte dans la réalisation des différentes tâches inhérentes à notre projet. Je remercie notamment; Mme. L. MAHIOU, Mme. S. BELHOUSE, M. A. MESSAOUD A. E. K EL Amrani et A. Manseri ainsi que toute l'équipe de caractérisation.

Je remercie vivement Messieurs M. Lemiti Responsable du groupe photovoltaïque et le Dr Erwan Fourmond Maître de conférence de INSA de Lyon, pour leur précieuse aide avec la caractérisation de la durée de vie de nos échantillons.

Je ne saurais terminer cette lettre sans remercier profondément ma femme et mes enfants qui m'ont offert un cadre familial agréable me procurant ainsi, plus de confort et de force pour terminer ce travail.

ملخص

مشروع الأطروحة يتناول جانبين مهمين في صناعة الخلايا الشمسية

تحسين النوعية الكهربائية لشرائح السيليسيوم المتعدد البلورات، باستعمال تقنية انتشار ذرات الفسفور داخل الشريحة و ذلك، باستعمال فرن مجهز بأنبوب كوارتز. العملية تقام تحت درجات حرارة عالية، تتراوح بين 900 و 1000 درجة مئوية. هذه العملية تساعد في تخفيض نسبة العناصر المعدنية مثل الحديد والنحاس، المعروفة بدورها السيئ في تقليص المسار الحر للشحنات الكهربائية. خلال بحثنا استعملنا نوعان من مصادر ذرات الفسفور مصدر سائل و هو غاز كلورات الفسفور، وأخر صلب عبارة عن ورقات تحمل فوق سطحها مادة غنية بالفسفور. النتائج التي تحصلنا عليها كانت جد ايجابية، بحيث ازدادت قيمة المسار الحر للالكترونات في الشرائح المعالجة من 3 مايكرو ثانية إلى 20 مايكرو ثانية بتقنية مصدر الفسفور الصلب، و من (3-8) مايكرو ثانية إلى (15-37) مايكرو ثانية بتقنية مصدر الفسفور السائل.

مرحلة انجاز الوصلة الكهربائية على شرائح السيليسيوم ذو الناقلية الموجبة و مطعم بذرات البور (B) بطريقة نشر الفسفور، تعدّ من المراحل الرئيسية التي تؤثر على مرد ودية و ثمن الخلايا الشمسية.

حاليا، توجد عدّة طرق لانجاز الوصلة الكهربائية أهمها التقنية الغازية باستعمال غاز كلورات الفسفور، و هي منتشرة خاصة في ميدان الصناعات الالكترونية، و بدرجة أقل في صناعة خلايا الشمسية نتيجة تكنولوجيتها المعقدة و ثمن عملياتها الباهظ.

أهدف من أبحاثنا التي قمنا بتنفيذها هو إيجاد محلول كيميائي تطعيمي جديد، غني بالفسفور موجه للصناعات الفوتوفولتية القائمة على شرائح السيليسيوم. من مميزاتة إعطاء نفس نوعية الوصلات الكهربائية، واقتصادي مقارنة بالمواد التجارية. التركيبة التي توصلنا إليها كنتيجة أبحاثنا هي مزيج من الحامض الفسفوري و كحول البيتانول.

هذه التقنيات من مميزاتة أنها ذات تكنولوجيات بسيطة و سهلة الاستعمال، من أجل خفض ثمن إنتاج اللوح الشمسي، مثل تقنيتي طبع العجائن و رش المحاليل الكيميائية الغنية بالفسفور على شرائح السيليسيوم لانجاز الوصلة الكهربائية

Résumé

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse ont pour objectifs :

- L'amélioration de la qualité électrique des substrats de silicium multicristallin obtenu dans notre Unité par le procédé de tirage à échangeur thermique (HEM), avec le gettering externe au phosphore.
- L'élaboration d'une nouvelle source dopante au phosphore pour réaliser des émetteurs n^+p sur des substrats de silicium multicristallin (Si-mc).

Dans la première partie, nous avons procédé à l'étude du gettering externe par diffusion de phosphore appliqué sur des plaquettes de Si-mc HEM/UDTS. Deux sources ont été utilisées pour effectuer le gettering ; une source préforme avec un gettering homogène et une source liquide de $POCl_3$ avec deux schémas : gettering homogène et étendu. L'application du gettering externe par source liquide de $POCl_3$ dans un four de diffusion conventionnel ainsi que par les sources préformes, ont conduit à une nette amélioration de la durée de vie (τ_{eff}). Les valeurs initiales mesurées sur des substrats de Si-mc sont de l'ordre de 3 à 8 μsec . Nous avons obtenu une nette augmentation de la durée de vie de 15 à 37 μsec avec les procédés homogène et étendu par source liquide $POCl_3$, et 20 μsec avec gettering par des sources préformes.

Dans la deuxième partie, nous avons développé une nouvelle émulsion dopante au phosphore pour la réalisation de l'émetteur de n^+p . Plusieurs solvants organiques ont été utilisés avec l'acide H_3PO_4 pour préparer l'émulsion dopante. Les meilleures couches déposées sur des substrats de Si-mc, par la technique d'atomisation "Spray", sont obtenues avec la solution H_3PO_4 : sec-butanol. Les émetteurs obtenus sont caractérisés par des profondeurs de jonction de 0.2 à 0.7 μm et une résistivité de 10 à 86 Ω/\square . Ces valeurs sont compatibles avec le procédé de fabrication de piles solaires à base de silicium multicristallin. Les émetteurs réalisés par cette technique, possèdent des caractéristiques similaires à ceux réalisés avec des techniques chères et complexes telles que la diffusion par sources liquide $POCl_3$.

Abstract

The research objectives carried out in this project of our thesis are:

- The improvement of the electric quality of the multicrystalline silicon (mc-Si) substrate obtained in our Unity by the growth process of heat exchanger method (HEM), using an external phosphorus gettering.
- The development of a new doping source of phosphorus to produce n^+p emitters on silicon multicrystalline substrates destined to photovoltaic solar cells.

In the first part, we have proceeded to the study of the external gettering by phosphorus diffusion applied to mc-Si (HEM/UDTS) substrates. Two sources were used to carry out the gettering: The phosphorous preforms sources with a homogeneous gettering and a liquid source of POCl_3 with two diagrams: homogeneous and extend gettering. The application of the external gettering by liquid source in a conventional furnace, as by the preforms sources led to a clear improvement of the lifetime (τ_{eff}). The initial values measured on mc-Si substrates are in the range of 3 to 8 μsec . We obtained an increase in the lifetime of about 15 to 37 μsec with the homogeneous and extended gettering using liquid source POCl_3 processes, and 20 μsec with gettering by preform sources process.

In the second part, we have investigated a new way to diversify the doping source for elaborating the n^+p emitter using the phosphoric acid H_3PO_4 spray process on multicrystalline silicon wafers. Encouraging results have been obtained of point of view of sheet resistance and junction depth. Several organic solvents have been used in mixture with H_3PO_4 to prepare the emulsion source. The best deposited films are obtained with H_3PO_4 : 2-butanol mixture. After the drive-in step, the obtained emitters are characterized by a junction depth of 0.2 to 0.7 μm and a sheet resistance of about 10 to 86 Ω/\square . These values are compatible with a multicrystalline silicon solar cells fabrication process. The characteristics of the n^+p emitters obtained by this simple way have, if compared with other techniques like the POCl_3 liquid source, the same performances with regard to sheet resistance dispersion, junction depth and the surface concentration of dopant.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	2
a) Impuretés et défauts dans le silicium.....	2
b) Formation de l'émetteur n ⁺ p	4
c) Objectifs.....	5
d) Plan de la thèse.....	6
BIBLIOGRAPHIE.....	8

CHAPITRE I

I.1 INTRODUCTION.....	10
I.2 MECANISMES DE DIFFUSION DES IMPURETES DANS LE SILICIUM.....	13
I.3 TECHNIQUES DE DIFFUSION DANS LE DOMAINE PHOTOVOLTAÏQUE.....	17
I.3.1 Réalisation des émetteurs n ⁺ p par source liquide.....	17
I.3.2 Réalisation des émetteurs n ⁺ p par spray.....	18
I.3.3 Réalisation des émetteurs n ⁺ p spin-on.....	20
I.3.4 Réalisation des émetteurs n ⁺ p par sérigraphie.....	21
I.4 ETUDE COMPARATIVE DES TECHNIQUES DE DIFFUSION.....	22
I.5 CONCLUSION.....	24
BIBLIOGRAPHIE.....	25

CHAPITRE II

II.1 INTRODUCTION.....	28
II.2 GETTERING EXTRINSEQUE PAR SOURCES PREFORMES.....	30
II.2.1 Principes du procédé.....	30
II.3 PRINCIPE DU GETTERING DANS LE SILICIUM PAR DIFFUSION DU PHOSPHORE.....	31
a) Gettering externe.....	34
b) Gettering interne.....	36

II.4 GETTERING PAR ALUMINIUM.....	38
II.5 CONCLUSION.....	40
BIBLIOGRAPHIE.....	42

CHAPITRE III

III.1 INTRODUCTION.....	45
III.2 GETTERING EXTERNE DU SILICIUM PAR SOURCES PREFORMES.....	46
III.2.1 Préparation de la surface des plaquettes de silicium.....	47
III.2.2 Gettering par sources préformes du silicium multicristallin avec une surface poli basique.....	48
III.3 GETTERING PAR SOURCES PREFORMES DU SILICIUM MULTICRISTALLIN AVEC UNE SURFACE POREUSE.....	52
III.3.1 Résultats expérimentaux.....	53
III.4 LA TECHNIQUE DU GETTERING APPLIQUEE AU SILICIUM MULTICRISTALLIN AVEC UNE SOURCE POCL₃.....	55
III.4.1 Gettering étendu au phosphore appliquée au silicium multicristallin.....	55
III.4.2 Gettering homogène au phosphore appliquée au silicium multicristallin.....	59
III.4.3 Le rôle des précipités d'oxygène dans le procédé gettering du silicium.....	63
III.4.4 Evolution de l'oxygène durant le gettering du silicium par source préforme.....	66
III.5 CARACTERISATION DES PLAQUETTES DE SILICIUM AVANT ET APRES GETTERING.....	68
III.5.1 Caractérisation des métaux de transition dans le silicium par la fluorescence X (XRF).....	68
III.5.2 Mesure de la durée de vie.....	71
III.6 CONCLUSION.....	77
BIBLIOGRAPHIE.....	78

CHAPITRE IV

IV.1 INTRODUCTION.....	82
IV.2 FABRICATION DES EMULSIONS DOPANTES.....	84
IV.2.1 Propriétés de l'acide phosphorique H_3PO_4.....	84
IV.2.2. Caractéristiques du solvant organique sec-butanol.....	84
IV.2.3 Préparation des émulsions dopantes.....	85
IV.2.4 Préparation de la surface des plaquettes de silicium.....	87
IV.3 REALISATION DE L'EMETTEUR N⁺P AVEC L'EMULSION H₃PO₄ : SOLVANT ORGANIQUE.....	88
IV.3.1 Caractérisation des couches déposées.....	88
<i>IV.3.1.1 Caractérisation optique des couches déposées.....</i>	<i>88</i>
<i>IV.3.1.2 Caractérisation par spectroscopie en dispersion d'énergie EDS.....</i>	<i>92</i>
IV.3.2 Caractérisation électriques de l'émetteur réalisé.....	94
IV.3.3. Réalisation d'émetteur n+p avec l'émulsion H₃PO₄ : sec-butanol.....	96
IV.4 FABRICATION DE CELLULES SOLAIRES A BASE D'EMULSIONS DOPANTES.....	101
IV.4.1 Réalisation des cellules solaires au silicium multicristallin avec un couche de nitrure SiN_x.....	103
IV.5 CONCLUSION.....	106
BIBLIOGRAPHIE.....	107
V CONCLUSION GENERALE.....	109

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Fig.I.1: Jonction n⁺p à l'équilibre thermodynamique

Fig.I.2: Circuit équivalent d'une cellule solaire n⁺p sous illumination selon le modèle à deux diodes.

Fig.I.3 : Différents mécanismes expliquant la forme du profil de diffusion du phosphore dans le silicium

Fig.I.4 : Diffusion du phosphore à partir d'une source liquide POCl₃

Fig.I.5: Photo de la technique de dépôt par atomisation

Fig.I.6 : Photo d'une tournette spin-on utilisée dans notre laboratoire

Fig.I.7: Schéma illustrant le principe de la technique de dépôt par sérigraphie

CHAPITRE II

Fig.II.1: Sensibilité du rendement de la cellule solaire à base de silicium monocristallin à de diverses impuretés.

Fig.II.2 : Solubilité limite dans le silicium des métaux de transition 3d.

Fig.II.3 : Evolution, sous éclairage de la longueur de diffusion dans le silicium type n (a) et type p (b), contaminé par les atomes de cuivre.

Fig.II.4: Principe du gettering externe.

Fig.II.5 : Vue en section d'une plaquette de silicium monocristallin (après révélation chimique) avec une distribution idéale de précipités d'oxygène ($8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$).

Fig.II.6: Cartographie LBIC de la longueur de diffusion d'une plaquette de Si-mc.

CHAPITRE III

Fig.III.1 : Révélation Secco 2mn d'une surface de Si-mc HEM/UDTS.

Fig.III.2 : Disposition des plaquettes Si-mc dans une nacelle en quartz durant l'étape gettering.

Fig.III.3 : Profils SIMS du phosphore dans le silicium multicristallin type P obtenus par sources préformes à différentes températures.

Fig.III.4 : Photos MEB d'une surface de silicium poreux obtenu par une attaque acide

Fig.III.5 : Schéma illustrant les différentes étapes du gettering étendu dans un four tubulaire.

Fig.III.6: Profils ECV de la jonction n^+p sur silicium obtenus avec gettering étendu.

Fig.III.7: Profil ECV de la jonction n^+p sur silicium obtenu avec gettering homogène.

Fig.III.8: Performances électriques d'une cellule solaire au Si-mc après gettering phosphore à 900 °C.

Fig.III.9: Evolution de l'oxygène dans le silicium multicristallin en fonction du gettering externe par source liquide $POCl_3$.

Fig.III.10: Evolution de l'oxygène dans le silicium multicristallin en fonction du gettering externe par source préforme.

Fig.III.11: Spectres XRF de métaux de transition dans le silicium multicristallin avant et après gettering homogène par source préforme à 900 °C.

Fig.III.12: Spectres XRF de métaux de transition dans le silicium multicristallin avant et après gettering homogène par source préforme à 1000 °C.

Fig.III.13: Spectres XRF de métaux de transition dans le silicium multicristallin avant et après gettering étendu à 925°C et 975°C.

Fig.III.14 : Tension appliquée en fonction de l'intensité lumineuse de l'échantillon C sans (a) et avec gettering étendu (b).

Fig.III.15 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} de l'échantillon **A** ; sans et avec gettering homogène et étendu.

Fig.III.16 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} de l'échantillon **B** ; sans et avec gettering homogène et étendu.

Fig.III.17 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} de l'échantillon **C** ; sans et avec gettering homogène et étendu.

Fig.III.18 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} de l'échantillon **D** ; sans et avec gettering homogène et étendu.

Fig.III.19 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} dans le silicium multicristallin ; sans et avec gettering par source préforme à différentes températures.

CHAPITRE IV

Fig.IV.1 : Spectres FTIR des couches réalisés sur silicium par dépôts des émulsions H_3PO_4 : Solvants organiques.

Fig.IV.2: Spectres FTIR de l'échantillon HP4 avant et après diffusion à 850 °C.

Fig.IV.3: Spectres FTIR de l'échantillon HP6 avant et après diffusion à 850 °C.

Fig.IV.4 : Spectres FTIR d'absorbance moyenne obtenus sur différents points de la surface de l'échantillon traité à 900°C pendant 20 mn.

Fig.IV.5: Corrélation de la résistance superficielle et les spectres FTIR mesurés sur l'échantillon traité au 900°C pendant 20 mn.

Fig.IV.6 : Spectres EDS d'une couche PSG déposée sur Si-mc.

Fig.IV.7 : Profils de l'émetteur n+p obtenus avec trois émulsions dopantes à 850 °C durant 30 minutes.

Fig.IV.8: Observation MEB en section d'une couche PSG sur silicium.

Fig.IV.9: Profils d'émetteur n⁺p mesurés par effet Hall obtenu avec atomisation d'une source (H_3PO_4 : sec-butanol) sur du Si-mc traité à différentes températures.

Fig.IV.10: Cartographie de la résistivité d'un émetteur n⁺p de l'échantillon HP9.

Fig.IV.11 : Cartographie de la résistivité d'un émetteur n⁺p de l'échantillon HP11.

Fig.IV.12: Observation MEB montrant la présence d'une couche de PSG entre la grille collectrice (Ag) et le silicium

Fig.IV.13 : Schéma du procédé de fabrication de la cellule solaire.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE III

- Tab.III.1 : Résistivité superficielle mesurée sur des plaquettes de Si-mc après gettering par source préforme P71K.
- Tab.III.2 : Profondeur et résistivité superficielle d'une jonction en fonction de la température du gettering sur des plaquettes Si-mc avec surface polie basique.
- Tab.III.3 : Résistivité d'une jonction en fonction de la température du gettering sur des plaquettes Si-mc avec surface poreuse
- Tab.III.4 : Résistivité superficielle d'une jonction n^+p en fonction des paramètres du gettering étendu sur silicium multicristallin HEM.
- Tab.III.5 : Performances électriques, sous illumination, des cellules Si-mc $10 \times 10 \text{cm}^2$ avec et sans gettering étendu
- Tab.III.6 : Résistivité superficielle d'une jonction n^+p en fonction des paramètres du gettering homogène sur silicium multicristallin HEM.
- Tab.III.7 : Performances électriques, sous illumination, des cellules Si-mc $10 \times 10 \text{cm}^2$ avec et sans gettering homogène
- Tab.III.8: Concentration d'oxygène interstitiel dans le silicium multicristallin avant et après gettering externe par source POCl_3 .
- Tab.III.9: Concentration d'oxygène interstitiel dans le silicium multicristallin avant et après gettering externe par sources préformes.

CHAPITRE IV

Tab.IV.1: Caractéristiques des dépôts, par spray, des émulsions dopantes sur des substrats de silicium

Tab.IV.2 : Valeurs de la résistivité de la couche n^+ obtenue avec trois différentes émulsions

Tab.IV.3: Différentes liaisons minérales et organiques du phosphore dans la couche PSG détectées par FTIR.

Tab.IV.4: Valeurs de la résistivité superficielle et de la profondeur de jonction obtenues avec trois émulsions différentes.

Tab.IV.5: Caractéristiques électriques d'un émetteur n^+p élaboré par atomisation de l'émulsion H_3PO_4 :sec-butanol en fonction du profil de redistribution

Tab.IV.6 : Performances électriques des cellules solaires de silicium multicristallin sous conditions standards sans couche SiN_x avec un procédé A de métallisation par sérigraphie.

Tab.IV.7 : Performances électriques des cellules solaires de silicium multicristallin sous illumination avec une couche SiN_x selon un procédé B de métallisation par sérigraphie

LISTE DES SYMBOLES

(D/cm^2) : Défauts/cm².

(u.a.) : Unité arbitraire.

n_i : Densité intrinsèque de porteurs de charges.

W : Largeur de la zone de déplétion.

I_{ph} : Courant photogénéré.

I_{01} : Courant de diffusion dans les zones neutres.

I_{02} : Courant de génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace.

R_s : Résistance série.

R_p : Résistance parallèle.

D (cm^2s^{-1}) : Coefficient de diffusion.

D_0 : Constante intrinsèque.

T ($^{\circ}C$) : Température.

E_A : Energie d'activation (eV).

K : Constante de Boltzmann.

J: Flux (at./cm²/sec).

C : Concentration (at./cm³).

t : Variable temps.

E_C (eV) : Minima de la bande de conduction.

E_v (eV) : Maxima de la bande de valence.

Wc : Watt crête.

L_n : Longueur de diffusion des électrons.

τ_n : Durée de vie des porteurs des électrons.

LBIC : Light Beam Induced Current

R_{\square} (Ω/\square): Résistance superficielle.

ρ ($\Omega.cm$): Résistivité

X_j (μm) : Profondeur de jonction.

J_{sc} (A/cm²) : Densité de courant.

V_{oc} (Volts) : Tension de circuit ouvert.

FF : Facteur de forme.

η : Rendement de conversion de la cellule.

**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

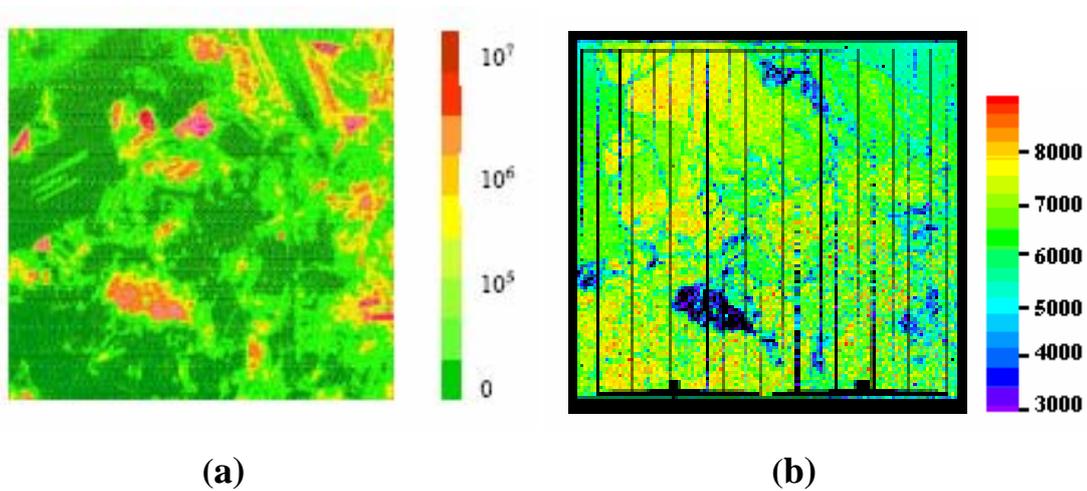
Pour que l'énergie photovoltaïque (PV) soit compétitive devant les autres sources conventionnelles telles que les énergies fossiles, du point de vue coût, elle doit augmenter la masse de production et améliorer les performances électriques par l'amélioration de la qualité du matériau utilisé.

La production des plaquettes de silicium multicristallin par la technique de croissance d'échangeur thermique (HEM) au niveau de notre Unité s'inscrit dans cette stratégie. Le matériau en question présente cependant une densité de défauts cristallins et une concentration importante d'impuretés métalliques induisant une dégradation de la durée de vie des porteurs de charges électriques. Les objectifs tracés dans le projet de thèse, visent à rendre meilleures les qualités électriques et structurales du matériau de base de la cellule solaire. Un gain au niveau du rendement de conversion photovoltaïque est attendu avec une incidence économique certaine.

a) Impuretés et défauts dans le silicium

De nos jours l'industrie photovoltaïque, emploie de plus en plus des substrats de silicium multicristallin peu coûteux, mais qui contiennent une concentration élevée d'impuretés et de défauts. Pour remédier à cela, une variété de procédés a été inventée au niveau des techniques de tirage du lingot de silicium multicristallin. Ces techniques ont permis l'amélioration de la qualité des creusets et leur revêtement, ce qui a conduit à la réduction d'impuretés métalliques à des niveaux de concentration tolérables (10^{14} - 10^{15} cm^{-3}) pour le fer, le cuivre et le nickel. Toutefois les concentrations d'oxygène et de carbone demeurent en dessous des niveaux de saturation [1]. En outre, il y a des efforts soutenus pour améliorer les conditions thermiques pendant le procédé de croissance cristalline qui produisent des substrats avec une densité moyenne de défauts inférieure à 10^5 D/ cm^2 . Cependant, la réduction de la densité de défauts conduit parfois à la formation d'agrégats communément appelés "cluster" [2].

La figure ci-dessous montre une cartographie de la distribution des défauts (a) et de la réponse spectrale (b) d'une plaquette de silicium multicristallin et d'une cellule solaire fabriquée à base du même matériau. Les régions plus foncées indiquent des densités plus élevées de défauts. La quasi-totalité de la surface de la plaquette (fig.a), présente une densité de dislocations de 0 à 10^4 D/cm², alors que d'autres régions ont des concentrations élevées des défauts ($> 10^6$ D/cm²). Ces régions sont thermiquement instables et peuvent changer (du point de vue activité électrique) pendant le traitement de la plaquette et du dispositif. Ils peuvent être des régions de nucléations décorés de précipités d'impuretés métalliques.



a): Cartographie de la densité de défauts (D/cm²) d'une plaquette de silicium multicristallin

b) : Cartographie de la réponse spectrale (u.a.) d'une cellule solaire(5x5 cm²) fabriquée à base du substrat (a) montrant l'effet néfaste de précipités.

Beaucoup d'approches ont été développées pour atténuer les effets des défauts et d'impuretés sur la qualité électrique du silicium multicristallin. Le procédé dit de "gettering"*, initialement utilisé dans la technologie des circuits intégrés, est actuellement employé couramment dans la fabrication de cellules solaires au silicium multicristallin en utilisant la diffusion de phosphore et d'aluminium.

) **getter : un mot anglais signifiant get-away: arracher et éloigner, ou bien get-out : faire sortir. Dans le contexte actuel il signifie l'extraction des impuretés métalliques du volume du silicium.*

Il a été démontré dans des études précédentes [4,5], que la réponse des substrats de Si-mc au procédé gettering n'est pas homogène. Dans les régions caractérisées par une densité de défauts inférieure à 10^6 D/cm² le gettering est efficace, alors que dans les régions de forte densité de défauts la durée de vie des porteurs de charges électriques se dégrade, même après l'application du gettering [6]. La figure (b), illustre cet effet représenté par les zones sombres et indiquant une très faible photo réponse d'une cellule solaire fabriquée avec la plaquette représentée dans la figure (a).

Une autre approche pour atténuer l'influence des défauts et des impuretés est la passivation par l'hydrogène. Actuellement il est possible de combiner la passivation par hydrogène avec le dépôt de nitrure de silicium (SiN_x) par la technique PECVD** utilisé aussi comme couche antireflet.

b) Formation de l'émetteur n⁺p

La réalisation de l'émetteur est une étape importante et critique dans le procédé de fabrication des piles solaires de silicium. La diffusion du phosphore à partir d'une source POCl₃ est une technique employée couramment dans l'industrie photovoltaïque et microélectronique. Dans cette technique, le contrôle des paramètres comme la température, la durée et les pressions des gaz dans le tube est crucial pour la qualité de l'émetteur afin améliorer le rendement de conversion des cellules. Comme le coût des piles solaires photovoltaïques est identifié pour être la barrière principale empêchant leur large diffusion, des technologies alternatives ont été souvent étudiées pour optimiser le rapport coût/rendement. La technique de sérigraphie, généralement mise en application pour la métallisation des contacts avant et arrière, a été adaptée à l'étape de diffusion avec des pâtes dopantes riches en phosphore. Des techniques comme le spin-on et l'atomisation "spray", sont utilisées aussi pour réaliser l'émetteur sur des plaquettes de silicium. Cette dernière technique est simple et caractérisée par une masse de production élevée. Ces caractéristiques sont d'une importance primordiale pour soutenir l'industrie photovoltaïque dans les pays en voie de développement où les équipements sophistiqués sont chers et rarement disponibles.

***) PECVD : Plasma Enhanced Chemical vapor Deposition.*

C) Objectifs

Les objectifs de nos travaux de recherches consignés dans notre sujet de thèse, est de répondre à deux préoccupations majeures :

1. Minimiser l'effet néfaste des impuretés métalliques de transition et d'autres agrégats ou "clusters", avec un procédé gettering, afin de réduire leur concentration dans le volume et en surface des plaquettes de silicium, ce qui conduit à l'amélioration de la durée de vie des porteurs de charges.

Il est connu que le silicium multicristallin, contient une large concentration de défauts cristallins (dislocations, joints de grains, précipités, etc.) qui favorisent la contamination du matériau par les métaux de transitions et la formation d'agrégats d'impuretés ou "clusters". Ces facteurs dégradent la qualité électrique du Si-mc et notamment la longueur de diffusion des porteurs de charges électriques. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi le gettering externe par diffusion de phosphore en utilisant une source liquide de POCl_3 et des sources préformes sur des plaquettes Si-mc fabriquées à l'UDTS. Dans notre cas, nous allons utiliser ce procédé sur des plaquettes de silicium multicristallin et nous pensons que l'augmentation de la longueur de diffusion sera plus remarquable par rapport au silicium monocristallin. Au niveau international, le gettering par sources préformes n'a pas fait l'objet de travaux de recherches. D'autres procédés sont utilisés dans les laboratoires comme dans l'industrie tels que : le gettering par diffusion de phosphore [6,7,8], par aluminium [9,10] ou bien le gettering interne dans la microélectronique [10].

2. Élaborer et maîtriser une nouvelle source dopante d'atomes de phosphore pour réaliser des émetteurs n^+p sur des plaquettes silicium multicristallin (Si-mc). Cette étape est effectuée par l'atomisation des émulsions dopantes tel que l'acide phosphorique H_3PO_4 . Le dépôt de cette source avec une technique de pulvérisation comme le "spray", réputée comme simple et moins coûteuse, contribue à diminuer le coût global du module photovoltaïque.

D) Plan de la thèse

Le travail réalisé dans cette thèse a été abordé selon une logique qui répond aux objectifs principaux tracés. Avant d'entamer les études expérimentales nous avons examiné dans le premier chapitre les mécanismes de diffusion des atomes d'impuretés dans les semiconducteurs d'une façon générale et dans le silicium en particulier et qui sont soumis à des lois physiques complexes, à cause de leurs interactions avec le réseau cristallin du semiconducteur sujet de dopage. Ensuite nous avons présenté les techniques de formation des jonctions électriques n⁺p sur du silicium destinées aux cellules solaires et qui sont utilisées par l'industrie photovoltaïque.

Dans le deuxième chapitre une étude théorique sur les différentes techniques de gettering du silicium a été effectuée et nous citons à titre d'exemple : le gettering externe et interne par diffusion de phosphore, le gettering par aluminium. Cette partie nous a permis de comprendre d'une façon générale quelques mécanismes selon lesquels se fait le gettering des métaux de transition tels que (Fe, Cu, Ni, Co, Au) et qui sont les plus rencontrés dans les composants optoélectroniques à base de silicium. Leur présence dans le matériau joue un rôle néfaste sur les qualités électriques du matériau et les performances des dispositifs tel que le rendement de conversion photovoltaïque des cellules solaires. Ces investigations nous guident durant nos expériences pour mieux cerner les paramètres technologiques durant le procédé gettering externe par diffusion de phosphore.

Le troisième chapitre a été consacré à la formation de la jonction électrique n⁺p sur des plaquettes de silicium multicristallin à partir des émulsions dopantes à base d'acide phosphorique (H₃PO₄) mélangé avec plusieurs solvants organiques. Ces émulsions sont déposées par les techniques spray et spin-on. Nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation électriques et optiques sur les couches d'oxyde dopé avant et après redistribution des impuretés dopantes, le phosphore dans notre cas. Le profil des émetteurs réalisés a été mesuré par la sonde ionique SIMS et par la technique ECV (ElectroChemical Voltage). La méthode des quatre pointes automatisée a été utilisée pour élaborer la cartographie de la résistivité surfacique de l'émetteur. Les couches d'oxyde

dopé ont été analysées par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Des cellules solaires sur des plaquettes de silicium multicristallin (HEM/UDTS) ont été fabriquées en utilisant les émulsions dopantes à base d'acide phosphorique. Les caractérisations électriques sous illumination ont été effectuées sous conditions standards AM1.5. Les performances électriques mesurées sur ces cellules attestent que l'émulsion utilisée est fiable et elle peut être exploitée dans un procédé de fabrication continue comme le spray.

L'étude consacrée aux techniques de gettering a été présentée dans le quatrième chapitre. Dans cette partie nous avons examiné plusieurs procédés de gettering externe, par diffusion du phosphore, sur des plaquettes de silicium multicristallin avec des dimensions $5 \times 5 \text{ cm}^2$ et $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Nous avons étudié le gettering homogène sur des plaquettes Si-mc de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ en utilisant des sources préformées comme sources de phosphore. Cette opération a été effectuée dans un four à moufle et qui peut atteindre une température de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Deux autres procédés de gettering homogène et étendu par diffusion de phosphore ont été effectués sur des plaquettes de Si-mc de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ dans un four à tube de quartz, en utilisant une source liquide de POCl_3 . Dans cette partie nous avons examiné l'évolution des résistivités surfaciques obtenues avec les différents procédés ainsi que les profils de dopage des émetteurs formés. En utilisant la technique FTIR nous avons étudié le comportement de l'oxygène interstitiel avec et sans gettering dans chaque plaquette de Si-mc traitée. Des cellules solaires avec et sans gettering ont été fabriquées dans des conditions similaires pour pouvoir évaluer l'impact du procédé gettering sur les performances électriques.

Les principaux résultats obtenus sont rappelés dans une conclusion générale ponctuée par une analyse critique pour mieux cadrer la suite et les perspectives de notre travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. A. Atwater, B. Sopori, T. Ciszek, L. C. Feldman, J. Gee and A. Rohatgi, Internal report, NREL/CP-520-29585, 1999.
- [2] B. L. Sopori, Proc. ICDS-19, Trans Tech Pub., Edited by G. Davies and M.H. Nazare, 527 (1997).
- [3] B. L. Sopori, L. Jastrzebski, T. Y. Tan, and S. Narayanan, Proc. 12th PVSEC, 1003(1994).
- [4] S. A. McHugo, A. Thompson, I. Perichaud and S. Martinuzzi, 'Direct correlation of transition metal impurities and minority carrier recombination in multicrystalline silicon' *Appl. Phys. Lett.* **72** 3482-3484 (1998).
- [5] B. L. Sopori, L. Jastrzebski and T. Tan, Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Washington 625-628 (1996).
- [6] LE Quang Nam, « Photopile de haut rendement en silicium multicristallin », Thèse de Doctorat, IMEC-Université Louvain la Neuve, Belgique, 1992.
- [7] I. Périchaud et S. Martinuzzi, *J. Phys. III France* 2 (1992) 313-324
- [8] A. Bentzen, E. S. Marstein, R. Kopecek and A. Holt, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France
- [9] S. M. Joshi U. M. Gösele and T. Y. Tan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70(2001) 231-238
- [10] O. N. Hartley, R. Russell, K. C. Heasman, N. B. Mason and T. M. Bruton, 29th IEEE PVSC, New Orleans, 20-24th May, 2002
- [11] R. Flaster, V. Voronkov and F. Quast, *Phys.Stat.Sol. (b)* **222**, 219 (2000)

CHAPITRE I

**TECHNIQUES DE FORMATION DES
JONCTIONS ELECTRIQUES N⁺P SUR DU
SILICIUM DESTINE AUX CELLULES
PHOTOVOLTAIQUES**

I.1 INTRODUCTION

Les composants photovoltaïques sont en général fabriqués avec des matériaux semiconducteurs comme le silicium lesquels possèdent des propriétés optoélectroniques intrinsèques leur permettant la conversion des photons absorbés en énergie électrique. Ce phénomène est régi par l'interaction photon-matière et il dépend de plusieurs paramètres physiques liés à la nature du rayonnement et surtout aux propriétés intrinsèques du matériau récepteur. Parmi ces propriétés nous citons : le gap d'énergie du semiconducteur, le type et le niveau de dopage, le libre parcours moyen des porteurs de charges électriques photogénérés qui détermine la durée de vie, le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion en surface, la nature et la densité d'impuretés et défauts de croissance du matériaux, ...etc. Tous ces paramètres contribuent à l'effet photovoltaïque et à la création des paires électrons-trous libres. Toutefois, un semiconducteur d'une épaisseur quelconque, que ce soit intrinsèque ou dopé, exposé à un flux photonique ne peut nous un courant électrique malgré l'existence du phénomène de photogénération des porteurs de charges électriques. A l'opposé, un autre phénomène simultané de recombinaison de ces derniers prendra place et il est prédominant quant à la détermination de la durée de vie des porteurs de charges créés. Pour permettre la collection des charges libérées au sein du semiconducteur, il faut appliquer un champ électrique qui va les transporter en dehors du matériau à travers un contact métallique. L'inversion du type de conductivité du matériau, par son dopage avec des impuretés possédant des propriétés adéquates change le type de dopage en surface. Nous prenons désormais le silicium comme exemple dans la suite de notre démonstration. Le silicium est le semiconducteur le plus répandu dans la fabrication des composants optoélectroniques dans le monde depuis plus de 60 ans (diodes, transistors, circuits intégrés et cellules solaires). Une plaquette de silicium de type p (dopée au bore), et ensuite dopée au phosphore P (ou à l'arsenic), donne lieu à une structure communément appelée jonction ou émetteur électrique n⁺p. Ce dopage supplémentaire en surface (de l'ordre du micromètre de profondeur), crée un champ électrique à travers une zone de déplétion (zone de charge d'espace ZCE) qui va entraîner les porteurs photogénérés vers les deux extrémités de la plaquette. La figure I.1 représente une structure n+p d'un substrat de silicium type. L'apparition de la jonction dite métallurgique est le résultat de la diffusion

des trous (majoritaires) de la région P en se recombinant avec les électrons de la région N, et la migration des électrons dans l'autre sens en se recombinant avec les trous de la région P. Le côté chargé négativement représente les atomes de Bore ionisés et en face les atomes de phosphore ionisés positivement.

Afin de procéder à la collection des paires électron-trou photogénérées, on réalise des contacts ohmiques sur les deux faces de la plaquette avant et arrière. Pour des raisons économiques, dans le domaine photovoltaïque, ces contacts sont réalisés exclusivement par la sérigraphie en utilisant des pâtes métalliques possédant des propriétés spécifiques ; l'argent (Ag) pour la face avant et l'argent /Aluminium (Ag/Al) sur la face arrière. Cette réalisation permet la collecte du courant photogénéré et notre structure devient un générateur photovoltaïque (PV) comme l'illustre la figure I.2. Cette démonstration nous montre l'importance de l'émetteur dans une cellule solaire photovoltaïque à base de silicium. Sachant que le silicium intrinsèque à la température ambiante, avec une densité de porteurs de charges libres $n_i=10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à l'équilibre thermique est proche d'un isolant. Cette conversion de conductivité électrique de la plaquette du silicium, par le dopage d'impuretés tel que le phosphore sur une épaisseur de l'ordre de micron, constitue le principe fondamental de la réussite de cette structure dans la conversion photovoltaïque. Les propriétés électroniques intéressantes sont donc liées à la possibilité de "doper" le matériau par l'introduction d'impuretés adéquates (les dopants) permettant d'introduire des porteurs libres et d'améliorer la conductivité du matériau [1].

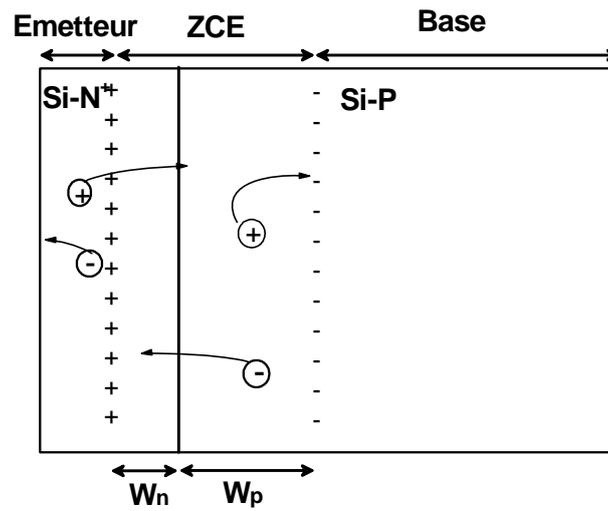


Fig.I.1: Jonction n+p à l'équilibre thermodynamique.

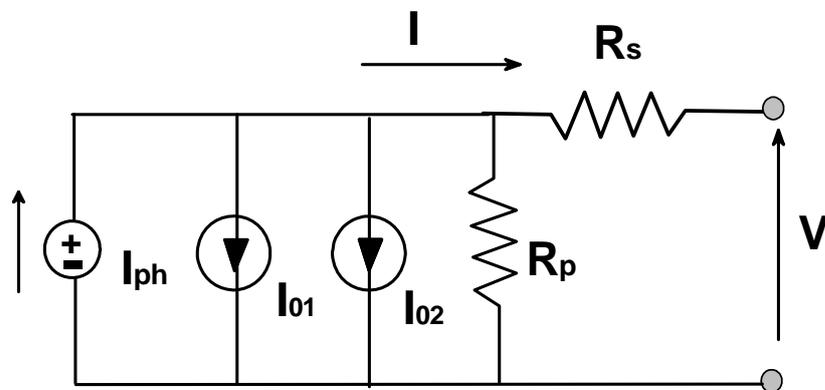


Fig.I.2: Circuit équivalent d'une cellule solaire n+p sous illumination selon le modèle à deux diodes.

Avec :

I_{ph} : courant photogénéré.

I_{01} : courant de diffusion dans les zones neutres.

I_{02} : courant de génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace.

R_s : résistance série.

R_p : résistance parallèle.

I.2 MECANISMES DE DIFFUSION DES IMPURETES DANS LE SILICIUM

Les mécanismes de diffusion des atomes d'impuretés dans les semiconducteurs d'une façon générale et dans le silicium en particulier sont soumis à des lois physiques complexes, du principalement à l'interaction avec le réseau cristallin du semiconducteur et qui sont caractérisés par les paramètres suivants :

- Nature de la maille du réseau cristallin décrivant la disposition de chaque atome dans l'ensemble.
- La distribution du potentiel et l'homogénéité de sa périodicité au sein du réseau
- La nature des atomes constituant le semiconducteur. L'introduction des atomes dans le silicium ne semble pas répondre au même lois que d'autres matériaux tel que le germanium [2].
- La nature d'impuretés influe directement sur le profil de diffusion d'un spécimen dans un semiconducteur. Le Bore et le Phosphore n'ont pas toujours les mêmes profils de dopage dans le silicium sous des conditions identiques de diffusion [3]. Ceci se traduit par le coefficient de diffusion:

$$D \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)} = D_0 \exp (-E_A/kT) \quad (1)$$

Avec E_A l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann, T la température et D_0 une constante intrinsèque à chaque élément.

- Le temps et la température de diffusion sont des paramètres clés dans la détermination d'un profil de dopage d'une impureté dans un semiconducteur.
- La concentration d'impuretés en surface à introduire dans le volume du semiconducteur.
- Comme la diffusion se déroule dans une enceinte, généralement un four équipé d'un tube de quartz, l'ambiance constituée de flux des gaz (Azote, Oxygène, POCl_3 , BBr_3 , etc.) marque sa signature sur le profil final de dopage des impuretés [4].
- La nature et la densité des défauts cristallins du semiconducteur sont des facteurs non négligeables durant l'étape de diffusion notamment dans des matériaux comme le silicium multicristallin, caractérisé par une densité élevée de joints de grains et de défauts [5],[6].

Les deux lois de Fick, régissant la diffusion des atomes d'impuretés dans les semiconducteurs et dans leur simple forme décrivent d'une façon macroscopique ce phénomène. La première loi explique la relation entre le flux de masse par unité de surface des impuretés diffusées, à l'état d'équilibre thermodynamique, et le gradient de concentration :

$$J = -D(\partial C(x)/\partial x)_t \quad (2)$$

J est le flux (Atomes/cm²/sec), D le coefficient de diffusion (équation 1), x la direction du gradient et C la concentration des impuretés (Atomes/cm³) et t le variable temps.

Cette première équation peut être élargie dans le cas où la concentration C varie avec le temps t, ce qui donne lieu à la seconde loi de Fick :

$$(\partial C(x,t)/\partial t) = \partial/\partial x(D \cdot \partial C(x,t)/\partial x) = D \cdot \partial^2 C(x,t)/\partial x^2 \quad (3)$$

En considérant que la constante D est indépendante du temps et de l'espace, elle varie en réalité avec la température de diffusion T. Aussi ce paramètre est fonction de l'espace ou bien de la direction du gradient, notamment dans les matériaux caractérisés par une forte concentration de défauts cristallins qui activent la diffusion des atomes et donne

lieu à une diffusion à deux vitesses [7]. En se basant sur ce modèle simple, les résultats de simulation ne corrélaient pas avec les profils expérimentaux obtenus dans le cas du fort dopage, où la concentration des impuretés dopantes dépasse un certain seuil. Cette différence est attribuée à l'existence d'une concentration importante de précipités, comme par exemple SiP (diffusion du phosphore dans le silicium) [8] [9].

La diffusion d'un atome impuretés dans le réseau cristallin du silicium se fait par différents mécanismes :

- la diffusion assistée par les sites interstitiels ou vacances, se produit quand un atome substitutionnel de dopant échange la position avec un emplacement voisin le plus proche inoccupé. La diffusion dans ce cas peut se produire par deux échanges de mécanismes, de "kick-out" et d'interstitialité. Le mécanisme interstitiel de "kick-out" se produit quand un atome substitutionnel de dopant est remplacé par un interstice propre et se répand comme un interstice pur, avant son retour à un emplacement substitutionnel par le "kick-out" renversé ou par recombinaison avec une vacance.
- Le deuxième mécanisme est celui d'interstitialité qui se produit quand un dopant et un interstice propre occupent un emplacement simple du réseau, formant une paire. Dans ce cas-ci le dopant se répand en échangeant des positions avec les voisins les plus proches sans déplacer les atomes de silicium de leurs emplacements du réseau.
- En plus des modèles de diffusion précédemment décrits, quelques dopants montrent des caractéristiques étranges de diffusion. Dans certaines conditions, la diffusion du phosphore dans le silicium montre un repli et une queue, comportements communément appelés « Kink and Tail ». Le profil est caractérisé par une région de plateau près de la surface suivi d'une inflexion et d'une queue graduellement inclinée. Ceci est illustré dans la figure I.3. Les expériences réalisées, avec une forte concentration en surface, sur la diffusion du phosphore et du bore dans le silicium, ont montré que la diffusivité D augmente dans la région Tail [10, 11].

Ce phénomène est beaucoup plus perceptible dans le cas du phosphore et légèrement prononcé dans le cas du bore. La région électriquement inactive du plateau près de la surface a été attribuée aux précipités de silicium-phosphore SiP [8]. Ce phénomène se produit habituellement à des concentrations de phosphore au-delà de 3.5×10^{20} atomes/cm⁻³ et à des températures élevées. La formation des précipités SiP explique un peu l'apparition de la région "Kink", qui traduit un retardement de la diffusion des atomes de phosphore dû à leur ionisation incomplète. Ce phénomène s'atténue avec le contrôle de la concentration en surface et il est négligeable au-dessous de 3.10^{20} cm⁻³ [12].

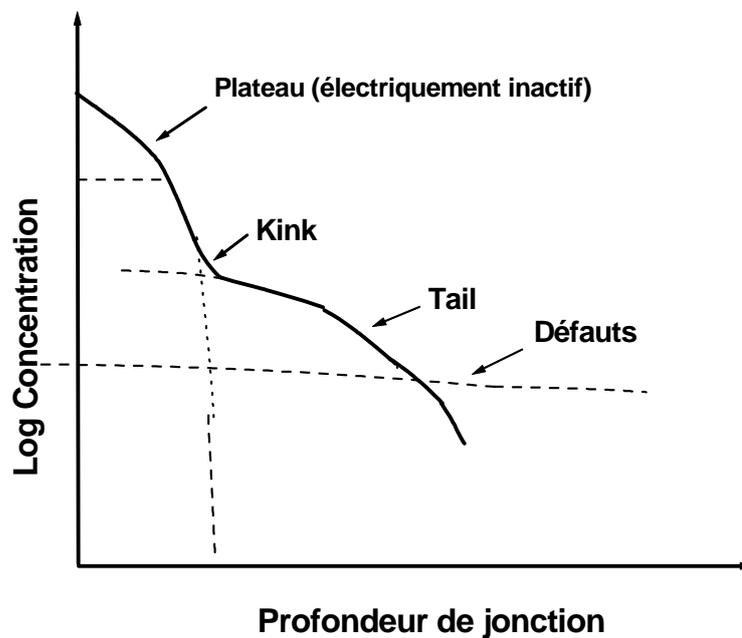


Fig.I.3 : Différents mécanismes expliquant la forme du profil de diffusion du phosphore dans le silicium

I.3 TECHNIQUES DE DIFFUSION DANS LE DOMAINE PHOTOVOLTAÏQUE

I.3.1 Réalisation des émetteurs n+p par source liquide

Historiquement, c'est l'une des premières techniques largement utilisées par l'industrie photovoltaïque pour l'élaboration des émetteurs électriques sur la surface d'une plaquette de silicium, que ce soit de structure n⁺p ou p⁺n. Le procédé est d'abord développé par la microélectronique pour la fabrication des composants tels que les transistors et les circuits intégrés, avant qu'il ne soit adapté à la formation des jonctions électriques destinées aux cellules solaires au silicium. Le principe consiste en la diffusion à haute température (800-900°C), des impuretés dopantes d'atomes de bore B pour les structures p+n ou de phosphore P pour les structures n+p, dans un four à tube de quartz. La figure I.4 représente un schéma décrivant les principes de ce procédé et les paramètres technologiques influençant les caractéristiques de l'émetteur formé dans le cas de la diffusion du phosphore dans le silicium (Jonction n⁺p).

La première étape consiste à faire croître une couche de dioxyde de silicium SiO₂, fortement dopé en phosphore à la surface du silicium. Cette étape est réalisée à une température supérieure à 850°C sous flux d'oxygène (O₂) et d'azote (N₂). Durant cette étape les molécules P₂O₅ se formeront dans la couche d'oxyde selon la réaction chimique suivante :



La seconde étape dite de redistribution, consiste à faire diffuser le phosphore de l'oxyde en volume de la plaquette et les caractéristiques de la jonction dépendront de la température, du temps et des flux des gaz utilisés dans le tube. Durant cette étape les molécules P₂O₅ se décomposent selon la réaction :



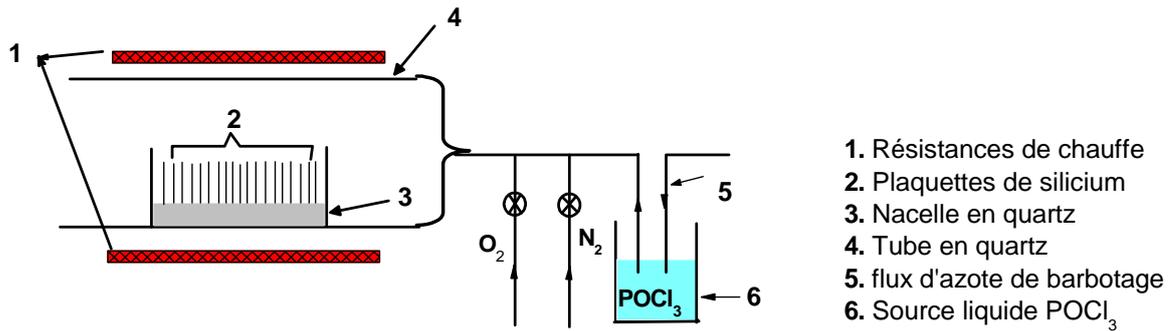


Fig.I.4 : Diffusion du phosphore à partir d'une source liquide POCl_3 .

1.3.2 Réalisation des émetteurs n^+p par spray

Cette technique permet le dépôt de couches minces en général sur un substrat quelconque, par atomisation d'une émulsion sous l'effet des pressions de propulsion et d'atomisation. Elle est utilisée dans le domaine photovoltaïque pour la réalisation des couches antireflet appliquées aux cellules solaires au silicium [13, 14] ainsi que pour la formation des jonctions n^+p dans le même domaine [15, 16]. La figure I.5 illustre le principe de la technique spray.

L'équipement spray est constitué généralement de trois compartiments :

- Une chambre de chargement de plaquettes sur le chariot.
- Une chambre de dépôt, équipée avec un ou plusieurs atomiseurs.
- Une chambre de séchage dotée d'un four infrarouge dont les températures peuvent atteindre 400 °C.

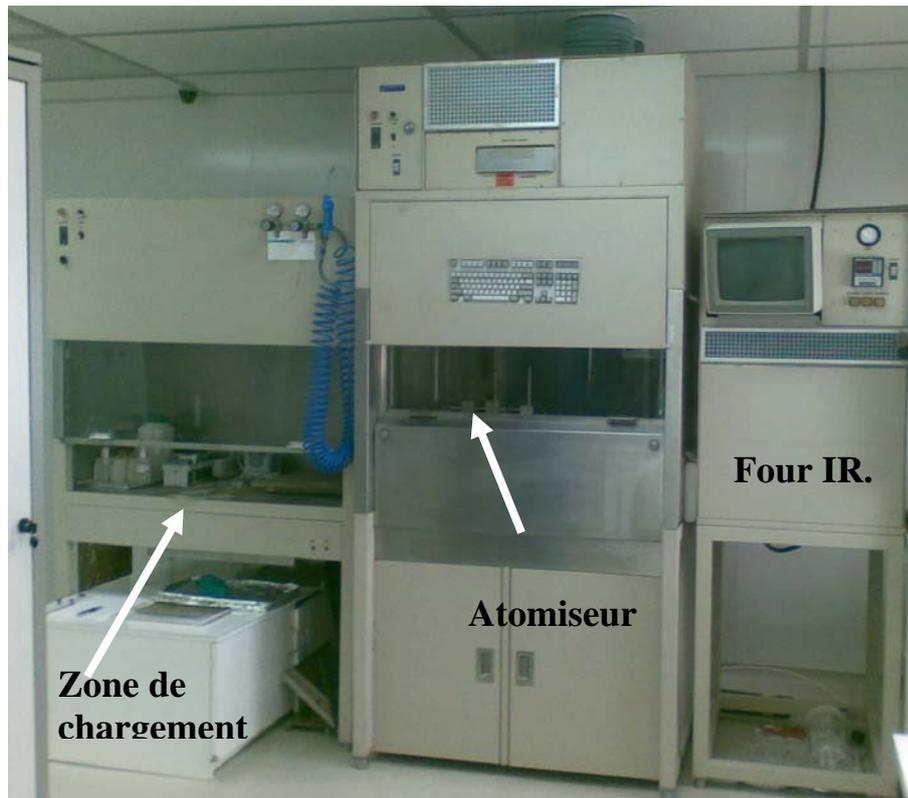


Fig.I.5 : Schéma de la technique de dépôt par atomisation [17].

Les plaquettes sont placées sur le porte substrat qui repose sur un chariot. Ce dernier est déplacé par un moteur mécanique vers la chambre de dépôt. La solution est atomisée sur la surface de la plaquette par l'atomiseur qui est fixé à un bras mobile, et dont la vitesse transversale définit la vitesse de balayage. Après le dépôt, le chariot marque un temps d'arrêt, permettant l'étalement uniforme sur toute la surface de la plaquette. Ensuite les dépôts subiront un séchage entre 150 et 250 °C pendant quelques minutes avant le traitement à haute température selon la nature des dépôts.

Les paramètres technologiques qui influent sur le dépôt par spray sont :

- La viscosité et la composition de l'émulsion.
- La pression de propulsion vers la chambre d'atomisation.
- La pression d'atomisation.
- La distance atomiseur-substrat.
- La vitesse de balayage de l'atomiseur
- Le pas d'avancement du chariot.
- Le temps d'étalement

Ces cinq dernières années et avec l'explosion de la demande mondiale en modules photovoltaïques à base de silicium, une nouvelle stratégie a été adoptée par différents laboratoires pour remplacer la technique de diffusion au phosphore dans un four conventionnel, pour la formation de la jonction n^+p , par la technique spray jugée un procédé simple et continu ce qui le prédispose pour une production de masse sur des plaquettes de silicium ultra large (400 cm^2) [18-21]

1.3.3 Réalisation des émetteurs n^+p spin-on

La technique spin-on consiste à étaler une émulsion dopante (source de matériau à déposer) par rotation, sur une surface d'une plaquette fixée, par aspiration du vide, sur un porte substrat qui est lui même monté sur la tête de la tournette. Cette technique est largement utilisée dans l'industrie microélectronique pour les dépôts de résines, de couches d'oxyde dopées pour la formation de jonctions électriques n^+p ou p^+p . Elle est aussi utilisée dans le domaine photovoltaïque pour le dépôt des couches antireflet [22-23] et la formation des jonctions n^+p [24-25]. La figure I.6 montre une photo d'une tournette spin-on.

Les paramètres technologiques qui influent le dépôt sont :

- La composition et la viscosité de l'émulsion
- La vitesse de rotation (tr/mn)
- Le temps de rotation
- La température et le temps de traitement thermique des couches déposées.

Pour une bonne adhérence et uniformité de dépôt, on procède au nettoyage systématique, par un procédé chimique, des surfaces des substrats.

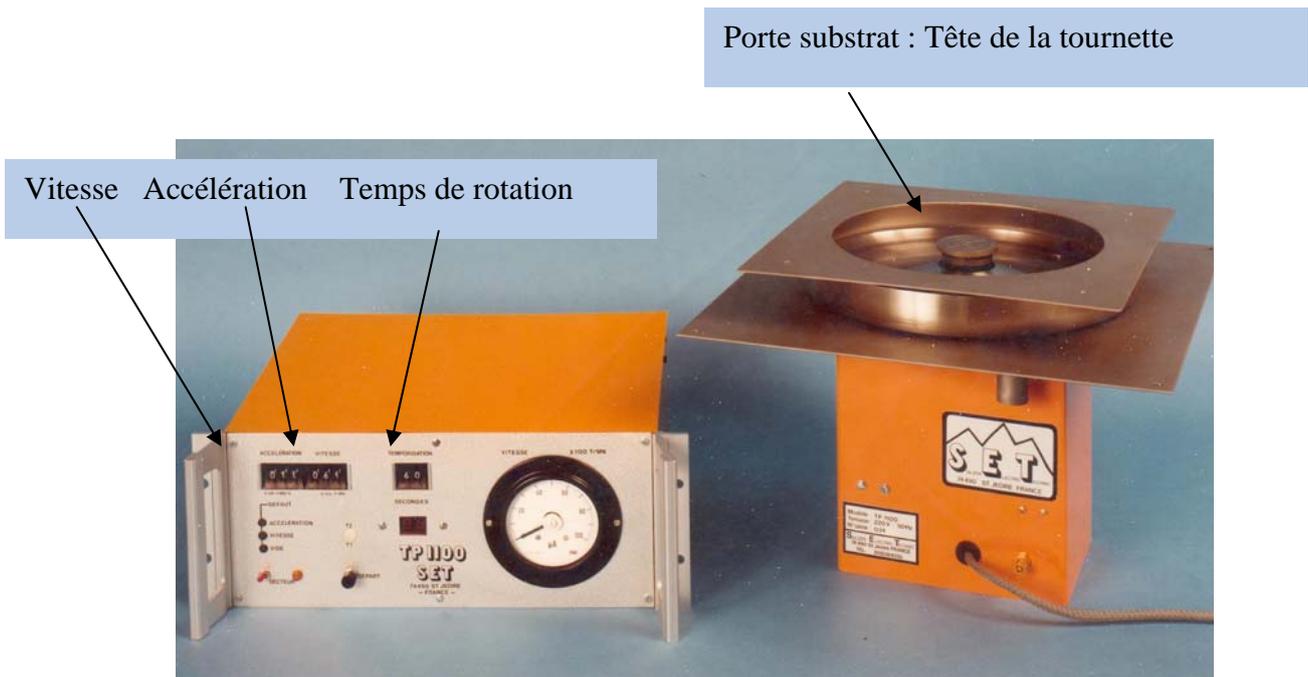


Fig.I.6 : Photo d'une tournette spin-on utilisée dans notre laboratoire

1.3.4 Réalisation des émetteurs n^+p par sérigraphie

La technique de sérigraphie est utilisée par l'industrie photovoltaïque dans plusieurs étapes du procédé de fabrication des cellules solaires à base de silicium, telles que la formation de jonctions [26-27], la métallisation [28] et les couches antireflets [29]. Cette technique consiste à imprimer une pâte sur la surface de la plaquette à travers des ouvertures fines dans un écran fait d'une toile de fils horizontaux et verticaux d'acier inoxydable. L'impression à travers l'écran se fait à l'aide d'une raclette pour accomplir le processus illustré dans la figure I.7. La pâte est alors séchée et traitée à haute température dans un four convoyeur. La formation de jonction n^+p par sérigraphie est une technique continue caractérisée par une masse de productivité importante et un coût plus faible par rapport à la diffusion dans un four conventionnel [30].

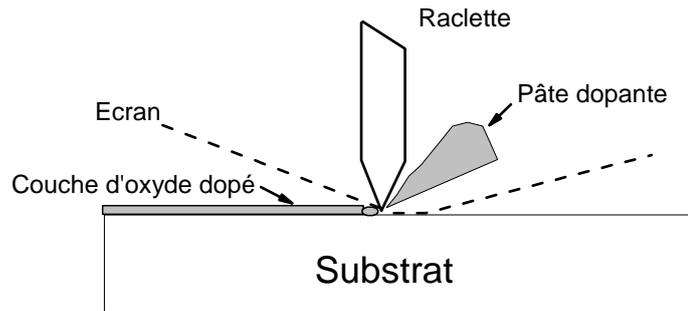


Fig.I.7: Schéma illustrant le principe de la technique de dépôt par sérigraphie

I.4 ETUDE COMPARATIVE DES TECHNIQUES DE DIFFUSION

L'émetteur dans une cellule solaire collecte les porteurs minoritaires photo générés dans le substrat et exige de faibles vitesses de recombinaison et une résistivité superficielle uniforme pour obtenir des rendements de conversion photovoltaïques élevés. Des efforts ont été faits pour développer un procédé rentable de diffusion de phosphore, parce que la diffusion d'émetteur peut influencer la production en ligne de fabrication de cellules solaires, la durée de vie des plaquettes traitées, et la qualité de l'émetteur. La diffusion en lots (batch) en utilisant l'oxychlorure de phosphore POCl_3 dans un four de tube à quartz est fréquemment employée pour la formation de jonctions dans l'industrie photovoltaïque parce qu'elle est moins contaminante et elle profite aussi de la disponibilité des équipements de l'industrie microélectronique. Cependant, le coût et la masse de production du système de diffusion par POCl_3 ne sont pas satisfaisants en raison du traitement thermique prolongé et de la manipulation excessive des plaquettes, incluant l'insertion des plaquettes dans les nacelles en quartz.

Pour répondre aux exigences de l'industrie photovoltaïque actuelle (une demande autour de 6000 MWatts en 2007) y compris le bas coût et une masse de production élevée, d'autres types de lignes de procédé de diffusion et d'équipement sont considérés.

Dans cette optique, diverses techniques de diffusion de phosphore ont été développées pour des applications photovoltaïques que nous avons sus cités à savoir ; la sérigraphie qui présente certains avantages comme la continuité du procédé et la masse importante de la ligne de production et son adaptation à plusieurs étapes : formation de

jonction, métallisation avant et arrière, et couche antireflet. Cette dernière étape ne se fait plus par cette technique dans le procédé de fabrication des cellules solaires au silicium multicristallin. Elle est remplacée par le dépôt d'une couche de nitrure de silicium (SiN_x) riche en hydrogène, en utilisant d'autres techniques comme le PECVD ou l'APCVD « Air Pressure Chemical Vapour Deposition ».

La technique spin-on conventionnelle ne répond pas aux critères d'une ligne de production simple, continue et économique. Pour ces raisons, nous ne trouvons pas son utilisation dans le photovoltaïque. Néanmoins, un groupe de recherche allemand a apporté des modifications pour la rendre en procédé continu.

La diffusion par atomisation 'spray' à froid est effectuée par jet d'émulsion à base d'acide phosphorique. Le jet à froid de l'acide phosphorique offre beaucoup d'avantages par rapport à la technologie conventionnelle de diffusion en raison de sa simplicité, productivité élevée et bas coût. En outre, la diffusion par atomisation permet d'avoir un procédé souple parce que la source dopante est déposée seulement sur une face. Afin de devenir concurrentielle aux énergies conventionnelles et réduire le prix de revient du watt crête (W_c), l'industrie photovoltaïque utilise des plaquettes de silicium de plus en plus large jusqu'à 8 pouces (20 cm) appelées ULS (Ultra Large Scale). Ceci implique naturellement des coûts de production inférieurs par W_c en raison d'une capacité plus élevée de production et moins de manipulations. Le profil final de l'émetteur est obtenu dans un four à tapis roulant pouvant supporter quatre rangés de plaquettes de $20 \times 20 \text{ cm}^2$ de surfaces.

A la lumière de cette étude nous pensons que les deux techniques en l'occurrence ; la sérigraphie intégrale et le "spray" seront les mieux adaptées à des lignes de production de cellules solaires avec une cadence continue, une manipulation moindre des plaquettes et un coût plus faible. Ceci répond aux exigences de la demande de l'industrie photovoltaïque appelée ces dernières années à trouver des technologies alternatives à celles héritées de l'industrie microélectronique.

I.5 CONCLUSION

Le silicium est le semiconducteur le plus utilisé par l'industrie photovoltaïque dans les procédés de fabrication des cellules solaires (90% des ventes industriels). Le substrat le plus utilisé est le silicium type P, dopé bore. Le matériau multicristallin en nette progression, représente en 2007 et à lui seul plus de 60% de la production des modules photovoltaïques à base de silicium. La structure des cellules est dominée par la jonction électrique n⁺p obtenu par la diffusion des atomes de phosphore par plusieurs technologies. Dans les lignes de production industrielles de cellules solaires, plusieurs procédés pour la réalisation de l'émetteur sont employés. Nous citons dans ce domaine, la diffusion du phosphore à partir d'une source liquide POCl₃ dans un four de tube de quartz, et par sérigraphie d'une pâte riche en phosphore suivie d'un traitement à haute température dans four à tapis roulant. La réduction du coût de fabrication du dispositif photovoltaïque a vu l'émergence d'autres techniques. Le dépôt par spin-on et par atomisation " Spray " des émulsions dopantes sur des de silicium surfaces extra large, on fait l'objet de travaux d'optimisation et leur adaptation aux lignes de production industrielle des cellules solaires. Ces techniques une fois automatisées, n'incluent pas des étapes longues et compliquées. Ce sont ces deux techniques que nous allons utiliser pour l'élaboration des émetteurs n+p sur des plaquettes de silicium multicristallin, obtenu dans notre Unité par le procédé de tirage à échangeur thermique (HEM). Ce choix est motivé par la recherche de nouvelles sources dopantes économiques combinées à des techniques de diffusions simples, continues et à bas coût. Tous ces paramètres sont d'une grande importance pour permettre à l'industrie photovoltaïque de trouver les technologies alternatives qui peuvent répondre à la demande mondiale croissante de l'énergie propre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Daniel MATHIOT, " Dopage et Diffusion dans le Silicium", Laboratoire de Physique et Applications des Semi-conducteurs (PHASE, UPR 292, CNRS/SPI) , STRASBOURG
- [2] H. Bracht, *Materials Science in Semiconductor Processing* 7 (2004) 113–124
- [3] B. Richard Fair," Diffusion and Implantation in Silicon, *Semiconductor Materials and Process technology Handbook*", Mc Guire Eds, 1988, P455
- [4] K. Tanigushi, K. Kurosawa, M. Kashiwagi, *J. Electrochem. Soc.* 127:2243 (1980)
- [5] J. A. Van Vechten, "Lattice Defect Semicond." 1975
- [6] B. L. Sopori, L. Jastrzebski, T.Y. Tan, and S. Narayanan, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 11-15 April 1994, Amsterdam, The Netherlands, P.1003
- [7] A. Bentzen, B.G. Svensson, E. Marstein and A. Holt, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3193–3198
- [8] G.Masetti, , D.Nobili and S.Solmi, , in *Semiconductor Silicon 1977*, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series,Princeton, 1977,P. 647
- [9] P. Ostojca, S. Geurri, P. Negrini and S. Solmi, *Solar Cells*, 11 (1984) 1-12
- [10] F.N. Schwettmann, D.L. Kendall, *Appl. Phys. Lett.* 21, 2 (1972).
- [11] Fair, R.B., & Tsai, C.C., *J. Electrochem. Soc.* 124, 1107 (1977)
- [12] A. Bentzen E. Marstein, R. Kopecek and A. Holt, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June, Paris, France, P.935
- [13] W. Kern and E. Tracy, *RCA Review*, vol.41, P.33, 1980
- [14] H. J. Hovel, *J. Electrochem. Soc.* Vol.125, P.913, 1978
- [15] S. R. Chitre, C. Olson, *Proceedings of the fourteenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1980 pp935-940
- [16] A. Moussi, D. Bouhafs, L. Mahiou, in: A.A.M. Sayigh (Ed.), VIIth World Renewable Energy Congress, Cologne, Germany, June 29–July 5, 2002, p. 365.
- [17] Manuel d'utilisation –Equipement spray Zicon 12000, Zicon CorpLTD, USA.
- [18] D. S. Kim, M. Hilali, A. Rohatgi, K. Nakano, A. Hariharan and K. J. Matthei *Electrochem. Soc.* **153**, 2006 PP1391–1396
- [19] B. Herzog, E. Rüland and P. Fath, 15th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf. , Shanghai, China, 10–15 October 2005

- [20] B. Herzog, and K. Peter, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conf., Dresden, Germany, 4–8 September 2006
- [21] C. Voyer, D. Biro, G. Emanuel, R. Preu, J. Kariath and H. Wanka, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Paris, France, 7–11 June 2004
- [22] M. Lipinski and T. Zdanowicz, Solar Energy Materials and Solar Cells, **26**, (1992) P.331
- [23] R. B. Petit, C. J. Brinker and C. S. Ashley, Solar Cells, **15** (1985) P.267
- [24] L. Ventura, A. Slaoui, R. Schindler, M. Loghmarti, J. C. Muller, R. Stuck and P. Siffert, 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, April 1994
- [25] T. Krygowski, A. Rohatgi and D. Ruby, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997, 29 Sep-3 Oct 1997 PP.19 – 24
- [26] K. De Clercq, L. Frisson, J. Szlufcik, L. Dupas, J. Nijs and R. Mertens, EUROSUN,1996, P.608
- [27] D. Biro, O. Chultz, R. Preu, C. BALLIF, D. Zieckermann and R. Lüdemann, 17th EU-PVSEC, 2001, Munich, Germany
- [28] J. F. Nijs, J. Szlufcik, J. Poortmans, IEEE Trans. Electron Devices **46** (1999) P.1948
- [29] S. Tanaka, S. Okamoto, K. Nakajima, K. Shibuya, K. Okamoto, T. Nammori, T. Nuno T, Tsuji T Proceedings of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-5), November 26-30, 1990, Kyoto, Japan, pp.315-318.
- [30] A. Rohatgi, S. Narasimha, A.U. Ebong, P. Doshi, IEEE Transactions Electron Devices Volume 46, Issue 10, Oct 1999 Page(s):1970 - 1977

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE GETTERING DES IMPURETES DANS LE SILICIUM

II.1 INTRODUCTION

L'effet des impuretés sur le rendement des cellules solaires de silicium est un domaine de recherche très active. La figure II.1 montre les résultats d'une étude sur la sensibilité du rendement des cellules solaires monocristalline (Cz) aux doses de diverses impuretés intentionnellement introduites dans le substrat. D'une telle étude, on peut déduire les limites du seuil pour la dégradation du dispositif pour chaque impureté et qui peuvent être établies et employées par des producteurs de silicium comme des critères ou normes pour leur développement du procédé de tirage de silicium destiné à la fabrication des cellules photovoltaïques. L'effet des impuretés sur les piles solaires au silicium multicristallin est encore plus complexe parce que leur ségrégation est préférentielle aux niveau des joints de grains et aux niveau des défauts dans le grain tels que les dislocations, où leur comportement électrique peut être tout à fait différent une fois dissous dans l'intérieur du grain durant les étape de traitement thermique à haute température (formation de l'émetteur, oxydation, métallisation,...).

D'autres éléments comme l'oxygène, l'azote, ou les niveaux de carbone dépassent la solubilité limite dans le silicium. Ils se précipiteront pour former une phase séparée. Ces précipités peuvent également servir de zones de piégeage aux impuretés métalliques. La nature exacte des précipités, leur dissolution et leur interaction avec les différentes impuretés et les défauts semble parfois compliquée [1]. Mais les études faites sur l'extraction de ces éléments indésirables qui dégradent les propriétés optoélectroniques du silicium et la durée de vie des porteurs de charge électrique en particulier, ont donné des résultats satisfaisants en utilisant le procédé gettering. Ce procédé est basé sur la création d'un gradient de concentration d'un élément comme le phosphore ou l'aluminium au niveau de l'une ou des deux extrémités du substrat. Un traitement thermique à haute température favorise l'immigration des impuretés vers les zones à concentration élevée, selon les lois de Fick, et deviennent naturellement des centres de piégeage. Une fois le procédé terminé, on procède au décapage, (généralement chimique) de la surface des substrats traités éliminant ainsi les éléments piégés. Bien que l'efficacité du gettering

dépend fortement de l'historique du lingot du silicium et de la méthode de croissance. Ceci suggère que des cycles de gettering appropriés doivent être développés individuellement pour chaque matériau. Néanmoins, la diffusion de phosphore, aussi bien que celle de l'aluminium, semblent être des techniques efficaces et rentables pour améliorer les propriétés des plaquettes du silicium et des rendements de conversion appréciables ont été obtenus [2-4].

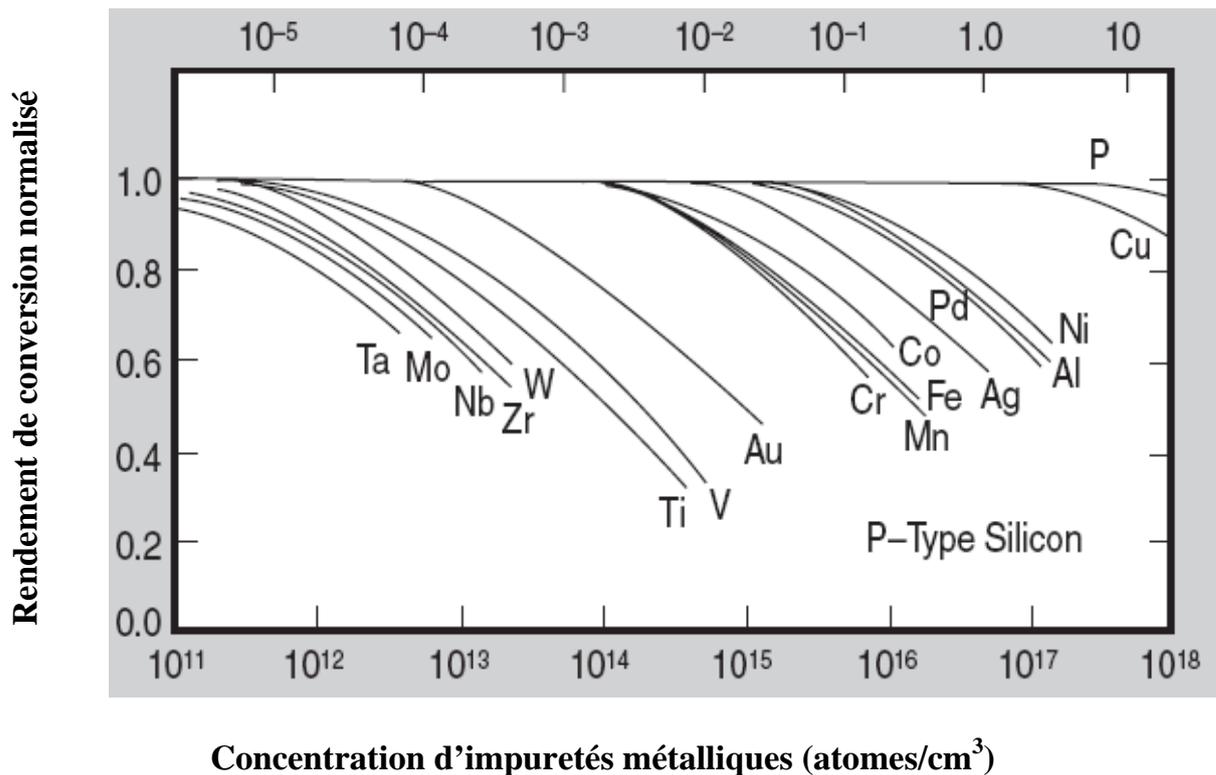


Fig.II.1: Sensibilité du rendement de la cellule solaire à base de silicium monocristallin à diverses impuretés [1]

Avant de procéder aux expériences sur le gettering appliqué au silicium, nous avons effectué une étude sur les différents techniques de gettering externe par sources préformes, sources liquides et par Aluminium ou bien gettering interne utilisé notamment dans la microélectronique. Cette étude est menée en vue de comprendre aussi le mécanisme du gettering des impuretés dans les semiconducteurs en général et le silicium en particulier.

II.2 GETTERING EXTRNE PAR SOURCES PREFORMES.

II.2.1 Principes du procédé

Le gettering par phosphore est probablement le procédé le plus étudié pour les applications photovoltaïques, principalement dû à la facilité de formation de l'émetteur n⁺p. L'efficacité de gettering dépend de la qualité cristallographique du matériau de départ et par conséquent de la partie du lingot duquel les plaquettes sont sciées. De plus, la mobilité des impuretés qui limitent la durée de vie des porteurs, affecte fortement l'efficacité du gettering. Etant donné que le but final de l'étape gettering est naturellement l'amélioration de la longueur de diffusion [$L_n = (D \cdot \tau_n)^{1/2}$] du substrat, ces facteurs doivent être pris en considération pour évaluer l'efficacité du procédé.

Le mécanisme de gettering dans le silicium est régi par plusieurs facteurs : la génération des sites de piégeage et d'interstitiels qui favorisent la diffusion des impuretés métalliques, la température du traitement, la concentration de précipités d'oxygène ainsi que celles de carbone [5] dans le matériau du départ et aussi la méthode par laquelle ont introduit le dopant (comme le phosphore) à travers la surface de la plaquette. Différentes techniques de dopage de silicium multicristallin au phosphore, ont donné différents résultats du point de vue amélioration de la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires [6]. Nous citons la diffusion par source gazeuse de POCl₃, pâtes de phosphore, source solides ; comme techniques les plus répandues dans le domaine photovoltaïque, appliquées notamment aux plaquettes de silicium multicristallin.

Les sources préformes comme moyen de gettering externe du silicium, dans le domaine photovoltaïque ont été utilisées pour la première fois par H. Djani [7] en utilisant des substrats monocristallins. Dans son étude, elle présente des résultats comparatifs entre trois procédés de gettering selon la source de dopage : POCl₃, sources solides et sources préformes. Pour les mêmes paramètres technologiques de diffusion (temps et température), l'auteur a obtenu des profondeurs de jonction n+p de 1.5 et 2.5 μm avec les sources POCl₃ et préformes respectivement [7]. La profondeur de jonction remarquable pour les sources

préformes, est un premier indicateur sur l'éventualité de réaliser un gettering externe plus efficace.

II.3 PRINCIPE DU GETTERING DANS LE SILICIUM PAR DIFFUSION DU PHOSPHORE

Les plaquettes de silicium multicristallin que nous utilisons dans le process de fabrication des cellules solaires possèdent des caractéristiques structurelles et électriques en corrélation directe avec l'étape de croissance du lingot. En effet, durant cette étape les taux d'oxygène et de carbone et d'autres impuretés métalliques indésirables telles que le fer, le cuivre et le nickel seront déterminés. Aussi les défauts cristallins tous types confondus, sont générés au cours du process de croissance du lingot.

En raison de leur coefficient de diffusion élevés, les métaux de transition (Fe, Cu, Ni, Co, Au) sont les plus observés dans les composants optoélectroniques à base de silicium. Leur présence dans le matériau ou le composant joue un rôle néfaste sur les qualités du matériau et les performances des dispositifs tel que le rendement de conversion photovoltaïque des cellules solaires. En plus de leur origine durant la croissance du lingot, le procédé de fabrication des dispositifs en passant par la préparation des plaquettes (mécanique), le traitement de surface par voie chimique, oxydation et la diffusion thermique, constituent des sources supplémentaires de contamination par les métaux de transition susmentionnés [8]. Nous présentons dans la figure II.2 la solubilité des principaux métaux de transition dans le silicium selon les résultats obtenus par Weber [9] dans une plage de température de 500 °C à 1300 °C. Ces études montrent, que le cuivre possède une constante de diffusion thermique élevée et une activité électrique complexe, résultat de son interaction avec les différents défauts présents en volume.

Dans le silicium multicristallin, le comportement du cuivre est influencé par les différents défauts ou impuretés résiduels. Son activité électrique dépend, dans ce cas, très fortement des complexes formés, eux-mêmes dépendent de l'histoire thermique du matériau. La tolérance en terme de concentration d'impuretés métalliques dans le silicium monocristallin ne peut donc être extrapolée au matériau multicristallin [10].

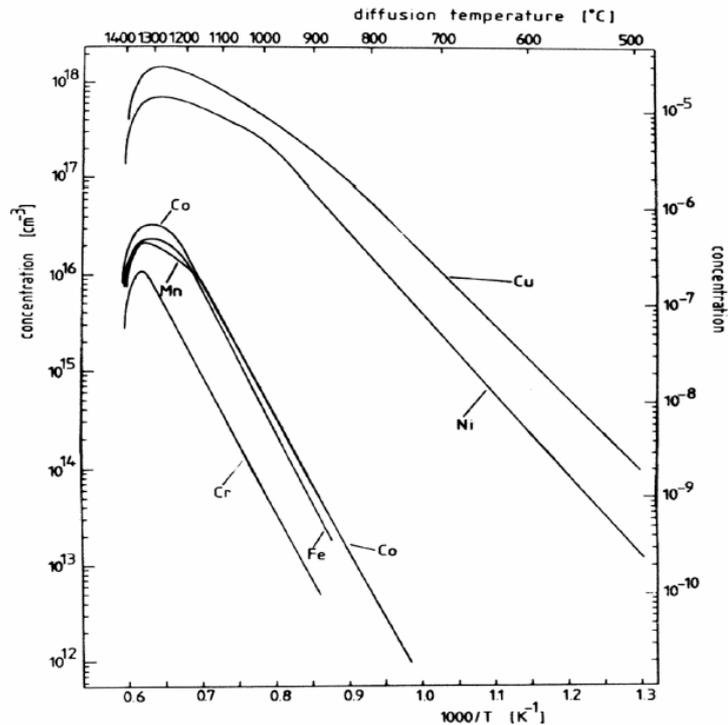


Fig.II.2 : Solubilité limite dans le silicium, des métaux de transition 3d [10].

Un autre facteur important qui rend les atomes de cuivre dans le silicium électriquement actifs - que se soit dans une position substitutionnelle (Cu_s) ou interstitielle (Cu_i)- est la lumière blanche. Ce phénomène a été étudié par Henley et al [11] en exposant un échantillon de silicium contaminé localement par le cuivre, à la lumière blanche. L'évolution de la longueur de diffusion est tracée en fonction de la position sur la plaquette. La figure II.3 montre ce comportement pour le silicium type n et type P. Il est clair que la longueur de diffusion est plus sensible à la contamination du cuivre dans le silicium type P. Cette étude est d'une importance majeure pour le domaine photovoltaïque parce que les cellules solaires répondent dans la gamme spectrale de la lumière blanche.

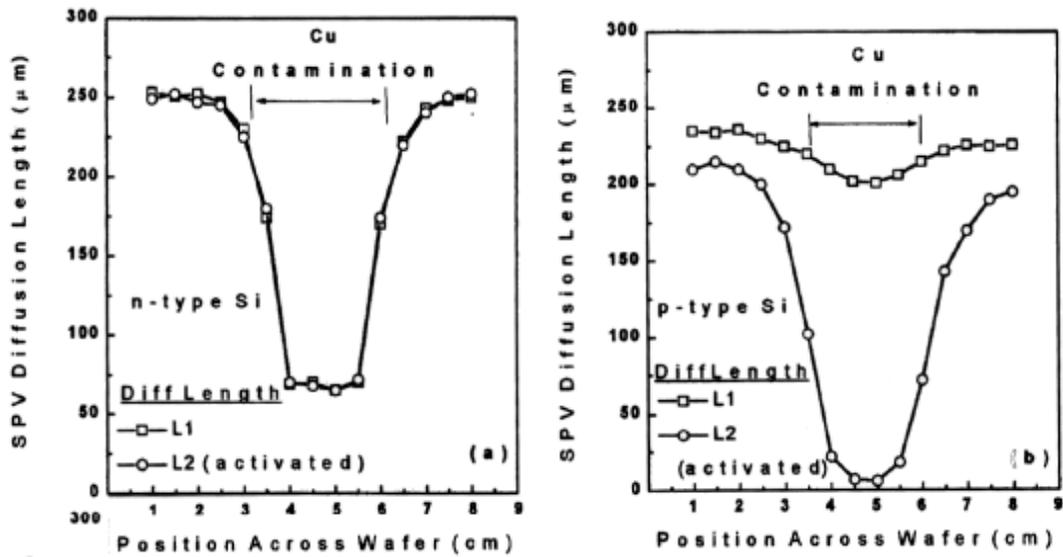


Fig.II.3 : Evolution, sous éclairage de la longueur de diffusion dans le silicium type n (a) et type p (b), contaminé par les atomes de cuivre [11].

Malgré sa faible conductivité thermique par rapport au cuivre et à celle des autres éléments métalliques (Ni, Co), le fer (Fe) est classé parmi les impuretés les plus actives dans le domaine de la microélectronique en général et du photovoltaïque en particulier [12][13].

Comme il a été démontré dans une étude effectuée par Istratov et al [14], il existe deux états énergétiques de la paire FeB dans le silicium. Un état se comporte comme niveau donneur à $E_V + 0.1\text{eV}$, et un autre comme niveau accepteur $E_C - 0.26\text{ eV}$. Du fait que le niveau accepteur est le plus profond des deux états, il doit être le centre dominant le mécanisme de recombinaison. A la température ambiante, Hayamizu et al. [15] ont prouvé que le niveau accepteur est celui qui domine la recombinaison liée aux paires FeB. Dans ce cas, le fer interstitiel Fe_i joue un rôle important dans la formation des paires Fe_iB avec les atomes de bore et par conséquent dans le processus de dégradation de la durée de vie τ_n des porteurs de charges minoritaires dans les plaquettes de silicium dopées au bore.

Une fois les plaquettes découpées et nettoyées, on peut réduire par l'effet getter le taux d'impuretés métalliques (Fe, Cu, Ni, Co, Au) par diffusion de phosphore à des températures de 850 °C à 1200 °C pendant différents temps de traitement. Ce procédé de "gettering" s'effectue par deux voies : interne ou externe.

Les techniques utilisant les régions superficielles qui peuvent être, plus tard décapées, sont appelées gettering externe, tandis que celles qui exploitent d'avantage les régions internes du dispositif tels que les précipités d'oxygène, les dislocations, les joints de grains, ou des micro défauts, sont connues sous le nom de gettering interne. Ces dernières sont généralement employées dans la microélectronique où une grande partie de la plaquette est électroniquement isolée dans le dispositif ; une situation qui se produit rarement dans les cellules solaires [8] parce que toutes les régions (émetteur, zone d'espace de charge, base) sont actives ; contribuent et influencent les performances électriques.

a- Gettering externe

Il s'agit dans ce cas d'extraire ces impuretés des régions actives du composant et de les éliminer ensuite selon ces trois étapes :

- 1- Extraction des impuretés des sites substitutionnels
- 2- Diffusion rapide vers la surface.
- 3- Capture par les sites de piégeage.

Le schéma représentatif des trois étapes est illustré dans la figure II.4.

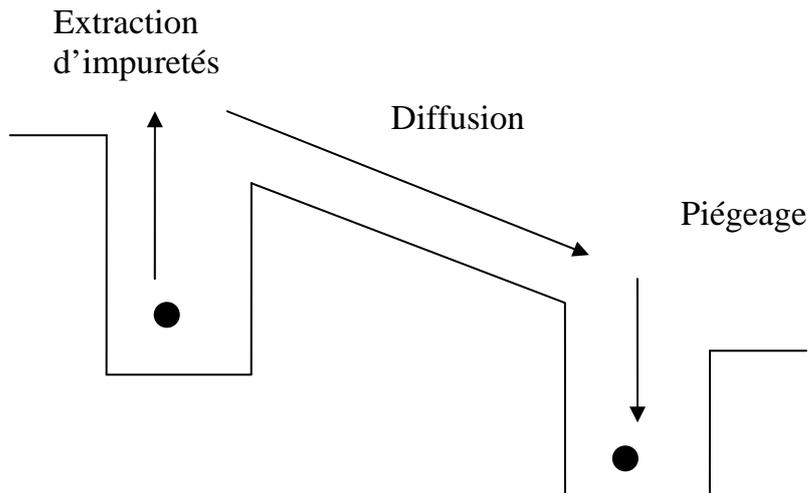


Fig.II.4: Principe du gettering externe.

La première étape est dépendante de la température du traitement, mais elle est dépendante aussi de la concentration des sites interstitiels et d'autres précipités comme le SiP ou celles créés par la présence d'oxygène. Pour cette raison, la concentration d'oxygène joue un rôle important durant l'étape de gettering, tout comme la concentration de phosphore parce qu'il forme des complexes avec les impuretés métalliques. Les sites de piégeage peuvent être aussi des défauts cristallographiques étendus et des lacunes.

Pour que l'effet getter soit efficace il faut :

- que la concentration des sites interstitiels soit importante parce qu'à travers ces sites transitent les impuretés.
- Une diffusivité rapide des éléments métalliques, de façon à ce que la longueur de diffusion des impuretés à la température de gettering $[2(D.t)^{1/2}]^*$, soit plus grande que la distance entre les sites de capture et ceux d'extraction [16].

*) D : le coefficient de diffusion de l'impureté à une température donnée T .

t : le temps du gettering.

- que la température de traitement soit optimale de façon à pouvoir extraire les impuretés des sites substitutionnels et des précipités. Mais dans la pratique ceci est très complexe du fait de l'existence des grains, joints de grains, précipités et une grande concentration de défauts cristallins (dislocations, lacunes). Dans certains cas, en dépassant des températures de 900 °C, on constate une dégradation de la durée de vie des porteurs de charge électrique τ_e . Elle est due principalement à la dissolution des précipités dans le volume de la plaquette de silicium multicristallin ce qui donne un mauvais gettering [17]. Pour extraire les impuretés de la plupart des régions (joint de grains, défauts, précipités) il faut des températures de 1000 °C à 1100 °C durant 5 heures [18][19] ;ce qui est très long comme process et très coûteux pour l'industrie photovoltaïque.
- IL faut rappeler qu'un procédé de gettering efficace et fiable, est celui qui améliore sensiblement la qualité électrique du matériau avec des températures et des temps optimisés afin de le rendre économiquement attractif.

b- Gettering interne.

Le principe de ce mode de gettering repose sur la migration d'impuretés métalliques des régions actives du composant vers des précipités formées essentiellement par l'oxygène [20-22], mais aussi de la concentration des sites interstitiels [23][24]. Ce procédé qui donne lieu à une zone de plusieurs microns, quasi déserte des impuretés indésirables est appelé MDZ (Magic Denued Zone). La figure II.5 montre le résultat final d'un tel procédé sur une plaquette de silicium monocristallin FZ (Float Zone). Il convient de noter aussi que le gettering interne est souvent utilisé pour les plaquettes de Si monocristallin destinées à la fabrication des circuits intégrés et des transistors.

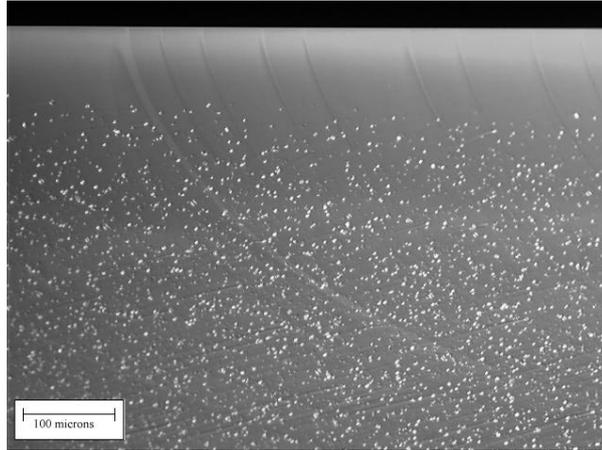


Fig.II.5 : Vue en section d'une plaquette de silicium monocristallin (après révélation chimique) avec une distribution idéale de précipités d'oxygène ($8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$). Après gettering interne, la zone dénudée est d'environ 80 microns.

Les principales étapes du gettering interne sont les suivantes :

1. Traitement à des températures élevées, souvent supérieures à $950 \text{ }^\circ\text{C}$, pour permettre l'exo diffusion de l'oxygène qui existe en surface de la plaquette et une diffusion interne vers le volume de la plaquette du silicium. C'est cet oxygène qui migre en volume qui va former des précipités qui seront le cœur de l'effet getter par la suite du procédé.
2. Un recuit à température moyenne ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) pour générer des vacances dans le volume. Une sorte de nucléation de micro-défauts ainsi que des défauts d'empilement.
3. Traitement à haute température ($950 \text{ }^\circ\text{C}$ - $1200 \text{ }^\circ\text{C}$) pour la croissance des précipités d'oxygène autour des défauts générés et qui vont servir à des centres de piégeage d'impuretés métalliques.

II.4 GETTERING PAR ALUMINIUM.

Le gettering par aluminium est souvent utilisé, comme le phosphore, pour la purification du silicium. Dans le domaine photovoltaïque les deux procédés (gettering par phosphore et par aluminium) peuvent être effectués simultanément. Ceci est appelé communément co-diffusion P-Al. Ce procédé est basé sur la ségrégation dans une deuxième phase impliquant la présence d'une région spécifique constituée de silicium et quelques autres espèces, habituellement le Bore ou l'Aluminium avec une forte concentration. Dans le gettering par ségrégation dans une deuxième phase, la solubilité des impuretés métalliques est beaucoup plus élevée dans la couche riche en atomes métalliques (Al) que dans le volume de la plaquette, et ainsi, à des températures assez élevées pour permettre une mobilité suffisante, les métaux de transition seront piégés dans la couche.

Pour réaliser ce procédé, il suffit de déposer une couche métallique d'aluminium de quelques microns d'épaisseur suivie d'un recuit à des températures supérieures que la température correspondante au point eutectique Al/Si (577 °C). On obtient un fondu d'alliage Al/Si riche en impuretés métalliques qui ont migré durant le traitement thermique. A la fin de l'opération, la couche Al/Si sera décapée complètement dans un bain chimique approprié. Pour mesurer la longueur de diffusion des porteurs L_n , les techniques de caractérisations utilisées sont multiples : LBIC (Light Beam Induced Current), la micro photoconductance decay (μ PCD). La figure II.6 montre le résultat d'un gettering par aluminium effectué sur des plaquettes de silicium multicristallin à 1100 °C durant 4 heures [25]. Sur un demi plaquette, une couche de $1\mu\text{m}$ d'aluminium a été évaporée et sur cette surface on observe une amélioration de la longueur de diffusion L_n comme le montre la cartographie LBIC. L'histogramme de la figure II.6 montre que L_n est passé des valeurs (54-87) μm à (100-142) μm , attestant l'efficacité du gettering.

Mais le décapage de cette couche Al-Si n'est pas nécessaire et sa présence n'affecte en rien les performances du gettering Al. D'ailleurs, cette étape vient en dernier lieu, dans le process de fabrication des cellules solaires Si-mc. Nous pouvons donc estimer son effet sur les paramètres électriques de la cellule tels que la tension du circuit ouvert V_{oc} et le courant de court-circuit J_{sc} [26][27].

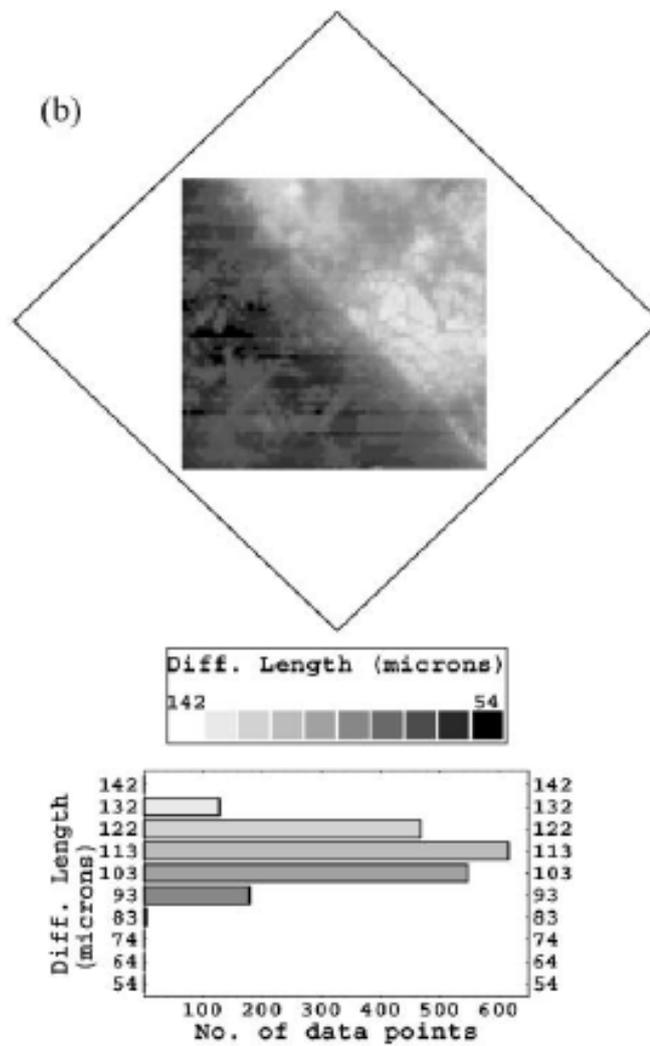


Fig.II.6 : Cartographie LBIC de la longueur de diffusion d'une plaquette de Si-mc 10x10 cm² [25]: - Zone sombre (sans Al gettering) 54 μm < L_n < 87 μm .
 - Zone claire (Al gettering) 100 μm < L_n < 142 μm .

II.5 CONCLUSION

Nous avons consacré cette partie à l'étude du phénomène de gettering dans le silicium et les différents procédés utilisés dans ce domaine tels que : le gettering externe par diffusion de phosphore, gettering par aluminium et le gettering interne par diffusion de phosphore. Il ressort que le mécanisme "getter" est très complexe et il dépend d'une multitude de paramètres tels que : l'histoire thermique du lingot (technique de tirage), la concentration d'impuretés métalliques, les précipités et leurs natures (oxygène, carbone et autres agrégats ou cluster). Le coefficient de diffusion de différents métaux de transition, connus pour leur rôle néfaste dans la dégradation de la qualité électrique du matériau, est un paramètre important pour réaliser un processus de gettering efficace. Nous avons noté aussi que les différentes techniques utilisées améliorent la longueur de diffusion, mais le degré de cette amélioration diffère d'une technique à une autre. Parfois on combine deux techniques comme le gettering par phosphore et celui par l'aluminium. Il est à noter que le gettering externe est le plus utilisé dans le domaine photovoltaïque à l'inverse de l'interne qui accompagne souvent les processus de fabrication en microélectronique.

Dans un début d'étude expérimentale, nous avons effectué un processus de gettering externe en utilisant des sources préformées -P71K- correspondant à une concentration en phosphore de 1.9×10^{21} atomes/cm³. Les plaquettes de silicium traitées sont de type P de 5x5 cm² de surface. Les émetteurs obtenus présentent des résistivités superficielles de 13 et 85 Ω/□. Ces résultats nous ont été très utiles quant à la préparation des échantillons et l'opération de collage des sources sur les surfaces des plaquettes. L'ambiance dans laquelle se déroule le processus de gettering (nature des gaz et leurs pressions dans le tube), peut jouer un rôle important sur les résultats.

À la lumière de cette étude, nous avons établi un programme de travail dans lequel nous allons examiner d'une façon plus adéquate le gettering externe par sources préformées dans le Si-mc. L'effet de la température et du temps sera étudié et une étude comparative avec le gettering par diffusion de POCl₃ sera réalisée. Des caractérisations appropriées seront utilisées pour déterminer l'efficacité du procédé. La sonde ionique (SIMS) pour mesurer la

profondeur de jonction et tracer le profil des impuretés métalliques (Fe, Cu, etc.). Ce travail est tributaire de l'acquisition d'échantillons de références. La mesure de la durée de vie des porteurs de charge avant et après gettering est le paramètre le plus explicite pour observer l'effet getter. D'autres caractérisations telles que la fluorescence X, le tracé courant-tension des cellules solaires avec et sans gettering seront exécutées pour mieux évaluer la validité du process et compléter l'étude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Michael G. Mauk, Physical Metallurgy, May 2003, PP.38-42
- [2] O. Schultz, High Efficiency Multi-Crystalline Silicon Solar Cells (Doctoral Thesis). 2005
- [3] C. Tool et al., Proceeding 31st IEEE Conference, 1324-1327, 2005
- [4] A. Rohatgi and S. Narasimha, Sol. Ener. Mat and Sol. Cells, Vol 48, 187, 1997
- [5] H. J. Möller, L. Long, M. Werner and D. Yang, Phys. Stat. Solid (a) **171**, P.175 (1999)
- [6] LE Quang Nam, « Photopile de haut rendement en silicium multicristallin », Thèse de Doctorat, IMEC-Leuven- Belgique, 1992.
- [7] H. Djani Aït Aïssa, « Conception et réalisation d'une cellule photovoltaïque au silicium monocristallin au moyen de sources préformées. Etude des recuits post-métallisation », Thèse de Magistère, Centre Universitaire Amar Telidji de Laghouat, 2001.
- [8] D. H. Macdonald, "Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells", Thèse de Doctorat, Australian National University, 2001
- [9] E. R. Weber, Appl. Phys. A, **30** (1983) 1
- [10] A. BELAYACHI « Contribution à l'étude du cuivre dans le silicium et d'une technique de caractérisation associée », These de Doctorat, l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I, 2003
- [11] W. B. Henley, D. A. Ramappa, Appl. Phys. Lett, **74** (1999) 278
- [12] D. Macdonald and A. Cuevas, In *Proceedings 11th Workshop of Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, pages 24-31, Estes Park, Colorado.
- [13] R. H. Hopkins and A. Rohatgi, 'Impurity effects in silicon for high efficiency solar cells, *Journal of Crystal Growth* **75** 67-79 (1986)
- [14] A. A. Istratov, H. Hieslmair and E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **69** (1999) 13-44
- [15] Y. Hayamizu, T. Hamaguchi, S. Ushio and T. Abe, *J. Appl. Phys.* **69** 3077-3081 (1991)
- [16] I. Périchaud et S. Martinuzzi, *J. Phys. III*, **2** (1992) 313-324
- [17] P. S. Plekanov & al, *J. Appl. Phys.*, **86**(1999)2453
- [18] I. Périchaud, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **72**(2002)315-326
- [19] Subhash M. Joshi & al, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **70**(2001)231-238

- [20] K. Sueoko, M. Akatsuka, T. Ono, E. Asayama, N. Adachi, S Sadamitsu and H.Katahama, *Electrochem. Soc. Proc.* Vol. **2000-17**, (2000) p. 164
- [21] R Falster and W Bergholz, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1548 (1990)
- [22] T.Y. Tan, E.E. Gardner and W.K. Tice, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, p.175 (1977).
- [23] R Falster and VV Voronkov, *MRS Bulletin*, Vol. **25**, p25 (2000).
- [24] R. Falster, V. Voronkov and F. Quast, *phys. stat. sol. (b)* **222**, 219 (2000)
- [25] S. M. Joshi U. M. Gösele and T. Y. Tan, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **70**(2001) 231-238
- [26] O. N. Hartley, R. Russell, K. C. Heasman, N. B. Mason and T. M. Bruton, 29th IEEE PVSC, New Orleans, 20-24th May, 2002
- [27] P. S. Plekhanov, R. Gafiteanu, U. M. Gosele and T. Y. Tan, *J. Appl. Phys.*, **86**, 2453-2458 (1999)

CHAPITRE III

**AMELIORATION DE LA QUALITE DU
SILICIUM MULTICRISTALLIN PAR
GETTERING EXTRINSEQUE AU
PHOSPHORE**

III.1 INTRODUCTION

L'industrie photovoltaïque (PV) à base de silicium cristallin a pour stratégie depuis quatre décennies, la réduction du coût du générateur PV à travers l'amélioration du rendement de la cellule solaire et la réduction de son prix de revient. Cet objectif est réalisable par la réduction du nombre des étapes technologiques de fabrication de la cellule, et aussi par la diminution du coût du matériau de base utilisé qui est le silicium. Pour cela, les plaquettes de silicium monocristallin élaborées par la technique Czochralski CZ ont été remplacées par celles élaborées par des techniques moins onéreuses, telles que le HEM (Heat Exchanger Method) et EFG (Edge-defined Film-fed Growth). Néanmoins, le matériau obtenu par ces dernières présente des qualités optoélectroniques moindres par rapport à celles du silicium monocristallin dues à la présence des joints de grains, densité des grains, densité élevée de défauts cristallins, importante densité d'impuretés métalliques et autres précipités ; ce qui résulte en une forte densité de recombinaison des porteurs de charges électriques et enfin une faible durée de vie de ces derniers.

Afin d'améliorer la durée de vie des porteurs de charges, le procédé gettering et l'une des techniques utilisées pour réduire la densité des impuretés et des précipités dans le silicium. Ce procédé conduit à augmenter le courant photogénéré et rétablir les performances électriques du dispositif photovoltaïque fabriqué à base du matériau traité.

Dans ce chapitre nous avons étudié le procédé gettering par sources préformes dopées au phosphore, et qui n'a pas fait l'objet d'études auparavant, à part celle de H. Djani qui a utilisé ces sources comme moyen de gettering externe sur des substrat de silicium monocristallin [1].

A titre comparatif nous avons examiné aussi d'autres procédés de gettering avec une source liquide de POCl_3 dans un four tubulaire en quartz, sur des plaquettes de Si-mc $10 \times 10 \text{ cm}^2$, élaborées par la technique HEM utilisée dans notre Unité. Ce matériau présente des caractéristiques électriques de moindre qualité, dûes aux fortes concentrations de défauts cristallins [2, 3] qui se traduit par une longueur de diffusion de charges électriques très faible. L'utilisation de tels matériaux directement dans le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques, risque de ne pas donner les résultats escomptés, à savoir un rendement de conversion appréciable.

III.2 GETTERING EXTERNE DU SILICIUM PAR SOURCES PREFORMES

Le matériau de départ est le Si-mc /UDTS, découpé en plaquettes de $5 \times 5 \text{ cm}^2$. La révélation chimique des défauts cristallins montre que leurs concentrations varient dans la gamme 10^5 cm^{-3} et $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. La figure III.1 montre une surface Si-mc révélée par une solution d'attaque secco durant 2 mn. Nous pouvons observer clairement les lignes de dislocations, les joints de grains ainsi que des zones saines caractérisées par une faible concentration de défauts.

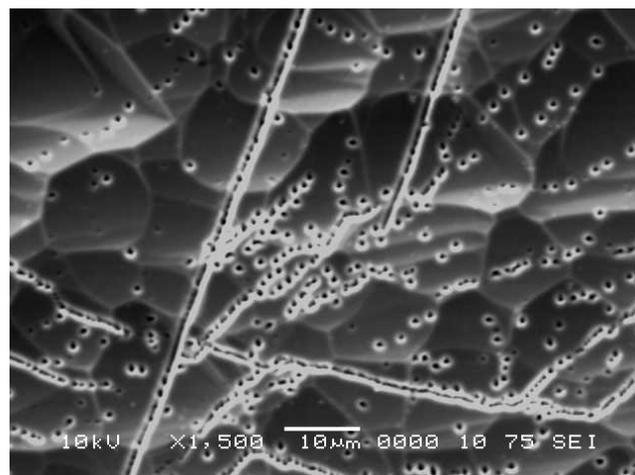


Fig.III.1 : Révélation Secco 2 mn. d'une surface de Si-mc HEM/UDTS

Nous avons effectué un process de gettering externe sur des plaquettes de silicium multicristallin type HEM (Heat Exchanger Method) –UDTS, en utilisant des sources préformes -P71K- correspondant à une concentration en phosphore de 1.9×10^{21} Atomes/cm³. Les plaquettes sont de type P (dopées au Bore) de 5x5 cm² de surface. Les sources préformes que nous disposons sont commercialisées par la Compagnie FILMTRONICS. Ils sont sous forme de papier revêtu d'un film riche en phosphore disponibles avec différentes concentrations et leur couleur est caractéristique de leur la concentration.

III.2.1 Préparation de la surface des plaquettes de silicium

La surface de silicium doit être propre avant son introduction dans le four pour effectuer l'une de trois étapes importantes : gettering, formation de la jonction et dépôt de la couche de nitrure SiN_x. En effet, la surface est nettoyée avant chaque procédé dans plusieurs bains chimiques pour enlever les impuretés et les particules indésirables (poussières, résines, huiles), résiduels de l'étape de découpe. L'attaque chimique que nous appliquons est la suivante :

- Tricoroéthylène : 80 °C, 10 minutes
- Acétone : 2 minutes à température ambiante
- Alcool isopropylique : 1 minute à température ambiante
- Rinçage dans de l'eau désionisée (EDI) et séchage avec de l'azote
- Légère amincissement dans un bain NaOH :H₂O pour enlever 10 µm environs de chaque face.
- Neutralisation dans un bain de HCl : H₂O.
- Rinçage abondant EDI. + Séchage avec un flux d'azote.

III.2.2 Gettering par sources préformes du silicium multicristallin avec une surface polie basique

Après nettoyage de la surface par le procédé décrit au paragraphe précédent, on effectue une désoxydation dans un bain HF (10%) suivie d'un rinçage avec de l'eau désionisée et séchage de la surface sous flux d'azote. A l'aide d'un ciseau, Nous découpons les sources préformes en $5 \times 5 \text{ cm}^2$ pour qu'ils correspondent parfaitement aux dimensions des plaquettes utilisées. Le film découpé est plaqué à la face du substrat de silicium. Durant cette opération on doit utiliser des gants protecteurs pour éviter la contamination de la source et de la surface du silicium. L'ajustement du film sur l'échantillon est nécessaire, et plusieurs passages sur le film collé, permet une bonne adhérence à la surface de la plaquette.

Une fois cette opération terminée, les échantillons sont placés dans une nacelle en quartz qui sera introduite dans un four à moufle dans le quel ils subissent un recuit à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 30 minutes. Pour assurer une bonne stabilité, Les plaquettes sont maintenues par deux disques de quartz (figure III.2). Ce recuit est nécessaire car il permet de brûler les véhicules organiques existants dans le film dopant. Une quantité d'oxygène 200 cc/min est injectée dans l'enceinte du four pour contrôler la combustion de la matière organique de la source et favoriser la formation des molécules P_2O_5 . Les plaquettes sont maintenues back to back sur la nacelle en quartz à l'aide de deux disques compacts de quartz pour assurer une bonne stabilité et un bon contact des faces.

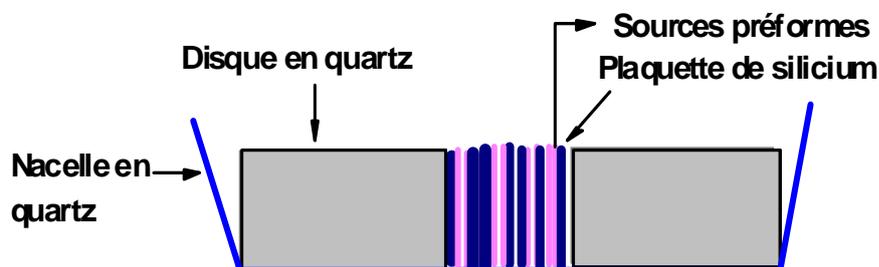


Fig.III.2 : Disposition des plaquettes Si-mc dans la nacelle en quartz durant l'étape gettering

Un process test a été effectué sur un lot de plaquettes Si-mc 5x5 cm², à une température de 950 °C durant 45 minutes. Nous avons remarqué sur quelques échantillons, que le film a été légèrement décollé de la surface de la plaquette. Ceci a influé sur l'uniformité des résistivités superficielles des jonctions n⁺p obtenues. Le tableau III.1 illustre les valeurs R_□ mesurées sur deux plaquettes PF1T et PF2T.

Les résultats obtenus durant ce test préliminaire, ne nous permettent pas d'évaluer correctement la validité du procédé effectué, et il est nécessaire de refaire d'autres procédés avec des températures et des temps de recuit différents pour arriver à des résistivités superficielles de 5 à 7 ohms/□, comme indicateur d'un gettering efficace [4]. D'autres auteurs parlent de 50 ohms/□ avec un procédé gettering externe à température variable [5]. Le tableau III.1, montre une valeur de 85 ohms/□ mesurées sur l'échantillon PF1T. Après examen, nous avons remarqué que le film préforme s'est décollé de la surface de la plaquette, ce qui justifie toute l'importance qu'on doit accorder au procédé de collage et d'adhérence sur la surface. Après ce test, nous avons réajusté et collé attentivement un lot de plaquettes Si-mc destinées à l'étude du procédé gettering externe par sources performs dopées au phosphore.

Process	Plaquettes	R_□ (Ω/□)
GPF1 950°C/45min	PF1T	85
GPF1 950°C/45min	PF2T	13

Tab.III.1 : Résistivité superficielle mesurée sur des plaquettes de Si-mc après gettering par sources préformes P71K.

Les températures du procédé gettering ont été choisies dans une gamme de 900 °C à 1000 °C durant 60 minutes, dans une ambiance contrôlée d'azote et d'oxygène. Le retrait des plaquettes s'est effectué à 600 °C. La couche phospho silica Glass appelée PSG résiduelle de cette étape est décapée dans un bain chimique de HF 10% pendant quelques minutes. Nous avons remarqué que le PSG ne se décape pas facilement de la surface de silicium et nous avons appliqué d'autres procédés chimiques pour enlever cette couche tel que le bain HF (41%).

La profondeur de jonction a été mesurée par deux techniques différentes :

- La micro sonde ionique SIMS
- La méthode électrochimique ECV

La première technique donne le profil de dopage avec la concentration totale des atomes de phosphore. La technique ECV donne le profil des atomes électriquement actifs. En dessous d'une concentration de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, les deux profils sont presque identiques, parce que le phénomène des précipités des atomes de phosphore devient négligeable et la concentration des atomes ionisés égale la concentration totale.

La figure III.3 montre des concentrations en surfaces N_s de $4.17 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à $1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, relatives à des température de diffusion de 900 °C et 975 °C durant 60 minutes. Ce résultat explique que les sources préformes exigent des températures supérieures à 925 °C pour obtenir des émetteurs n^+p fortement dopés avec une concentration N_s supérieure à 10^{20} cm^{-3} . D'ailleurs, ces sources étaient destinées initialement pour l'élaboration des jonctions électriques très profondes et fortement dopées pour des dispositifs tels que les thyristors.

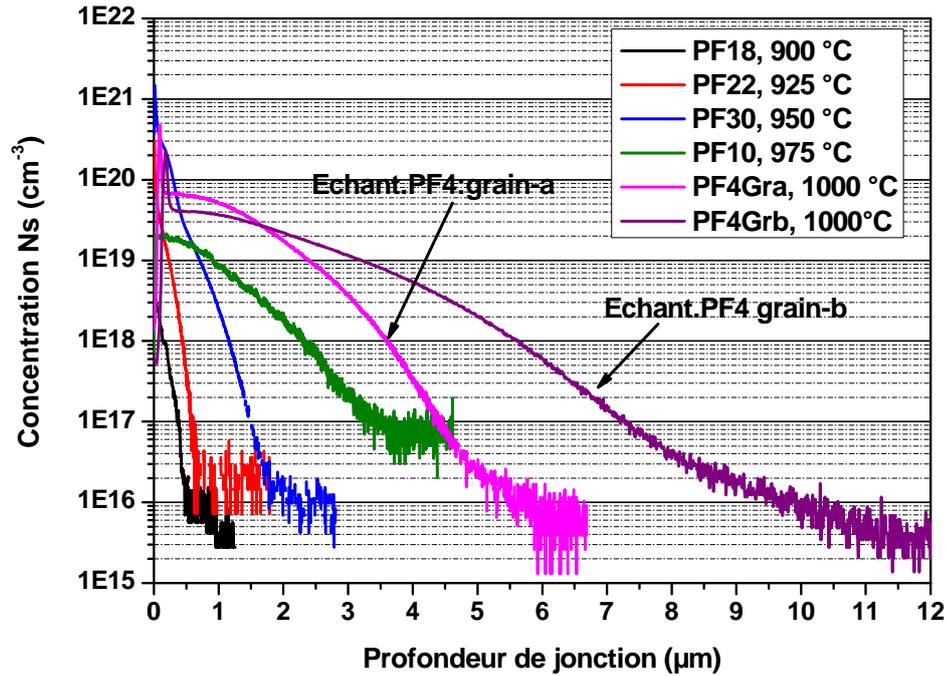


Fig.III.3 : Profils SIMS du phosphore dans le silicium multicristallin type P obtenus par sources préformes à différentes températures.

Le tableau III.2 résume les paramètres électriques et structuraux de la jonction obtenue dans chaque procédé. La résistivité superficielle est mesurée par la technique des quatre pointes. Nous remarquons une diminution de la résistivité en fonction de la température, dans ce cas là une diminution de $38.3 \Omega/\square$ à $5.6 \Omega/\square$, correspondant aux températures $900 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement

Echant.n°	Etat de Surface	Température (C°)	Temps (mn)	Résistivité (Ω/\square)	X _j (μm)
PF18	Polie basique	900	60	38.3	0.5
PF20	//	925	//	23.8	0.9
PF30	//	950	//	9.3	1.8
PF8	//	975	//	7.8	3.7
PF4	//	1000	//	5.6	5
PF4- Grain-a	//	1000	//	10.6	5.
PF4- Grain-b	//	1000	//	6.5	8.5

Tab.III.2 : Résistivité et profondeur de jonction n⁺p en fonction de la température de gettering sur des plaquettes Si-mc.

III.3 GETTERING PAR SOURCES PREFORMES DU SILICIUM MULTICRISTALLIN AVEC UNE SURFACE POREUSE

Les paramètres physiques et technologiques assurant un gettering efficace sur des substrats de silicium sont multiples ; à savoir la source de dopage, la température, la durée du traitement ainsi que le nombre de palier de température. Le gettering homogène est caractérisé par un seul palier de température tandis que dans un procédé étendu on trouve deux paliers au minimum. Ces variantes ont été utilisées dans les laboratoires travaillant sur l'amélioration des propriétés électriques du silicium que ce soit monocristallin ou multicristallin. Les études reposent sur un même concept physique basé sur la ségrégation des impuretés au voisinage des sites de piégeage et qu'on peut définir comme le ratio de la solubilité des impuretés dans la zone du gettering et leur solubilité dans le réseau cristallin du silicium [6-9]. Ce coefficient de ségrégation augmente dans les zones à forte densité de

défauts cristallins tels que les dislocations et les joints de grains. Pour cette raison, des travaux sur des plaquettes de silicium dont la surface est intentionnellement endommagée soit mécaniquement ou par une attaque chimique (formation d'une couche poreuse), ont montré que pour les mêmes températures et durées de traitement, le gettering est plus efficace, à cause de la création d'une couche sacrificielle caractérisée par une forte densité de défauts cristallins favorisant le piégeage des impuretés indésirables [10,11]. A cause du coefficient de ségrégation élevé dans le milieu poreux, le taux de capture des impuretés est remarquable par rapport à une surface lisse.

III.3.1 Résultats expérimentaux

Pour élaborer une couche de silicium poreux (PS) sur des substrats Si-mc HEM, de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ de surface, nous avons effectué un nettoyage de cette dernière selon le procédé décrit précédemment (§III.2.1), suivi d'une attaque chimique dans une solution à base d'acides ; HF :HNO₃ :CH₃COOH durant quelques secondes. Les observations au MEB, de la couche PS formée, montre une porosité uniforme avec des pores de 10 μm de diamètre (figure III.4). Les plaquettes identifiées comme PR2 et PR6 ont subi un gettering externe à 975 °C et 1000 °C respectivement, selon le procédé décrit précédemment dans le paragraphe III.2.2. Les résistivités superficielles mesurées sont présentées dans le tableau III.3. Nous constatons que les valeurs R_{\square} obtenues sur PR2 et PR6 (5.3 et 4.9 Ω/\square), sont inférieures à celles relevées sur les échantillons PF8 et PF4 (7.8 et 5.6 Ω/\square), relatives au gettering par préformes à 975 °C et 1000°C respectivement (voir tableau III.2). Ceci est le résultat de la porosité de la surface qui favorise la croissance d'une plus grande densité d'espèces P₂O₅ conduisant à plus de diffusion d'atomes de phosphore dans le silicium.

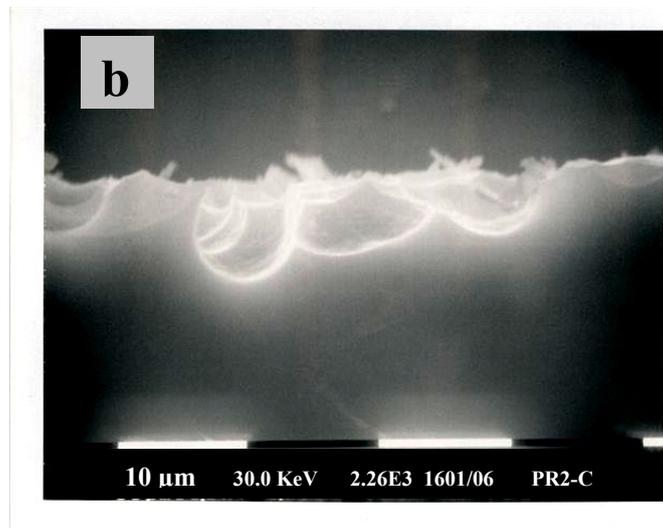
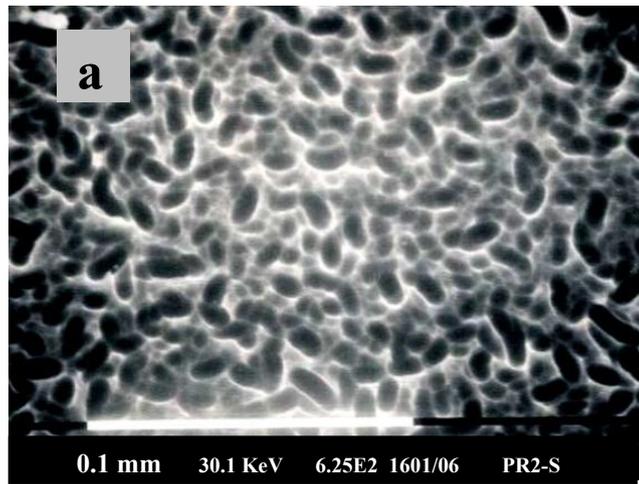


Fig.III.4 : Photos MEB d'une surface de silicium poreux obtenu par une attaque acide
 -a Vue de la morphologie de surface.
 -b Vue en section de la même surface.

Echant.n°	Etat de Surface	Température (C°)	Temps (mn)	Résistivité (Ω/\square)
PR2	Poreux	975	60	5.3
PR6	//	1000	//	4.9

Tab.III.3 : résistivité d'une jonction en fonction de la température du gettering sur des plaquettes Si-mc avec surface poreuse.

III.4 LA TECHNIQUE DU GETTERING APPLIQUEE AU SILICIUM MULTICRISTALLIN AVEC UNE SOURCE POCl_3

III.4.1 Gettering étendu au phosphore appliquée au silicium multicristallin

Dans cette partie nous examinons un autre procédé de gettering basé sur une température variable durant le traitement des plaquettes de silicium multicristallin. En effet, le procédé gettering est très complexe, et jusqu'à nos jours, beaucoup de phénomènes physiques liés à la dissolution des impuretés, notamment les métaux de transition et leur réaction avec les agrégats et les différents défauts cristallins du matériau étudié, restent difficiles à modéliser et expliquer ce qui se passe réellement au cœur du matériau durant cette étape [12,13]. Ceci est plus significatif quand il s'agit d'un matériau avec une forte densité de grains et joints de grains et autres défauts cristallins générés par la méthode du tirage elle-même. La philosophie de cette technique repose sur l'exploitation de deux phénomènes qui caractérisent le gettering externe du silicium multicristallin. Plusieurs études (gettering) sur le silicium monocristallin obtenu par la méthode CZ ont montré l'efficacité d'un tel procédé à des températures relativement élevées 850-950 °C, pour des durées de 1 à 4 heures [14-17]. La durée de vie des porteurs de charges ($\tau_{n,p}$) ou bien la longueur de diffusion ($L_{n,p}$), des plaquettes traitées, présente une nette amélioration. Généralement des valeurs $L_n > 200 \mu\text{m}$ sont obtenues parce que le matériau de départ contient une concentration d'impuretés raisonnable (10^{11} - 10^{12} cm^{-3}).

L'application directe et sans une étude préalable des procédés suscités, sur le Si-mc, ne donne pas satisfaction dans tout les cas étudiés à cause de l'extrême inhomogénéité de la distribution des impuretés métalliques à travers la surfaces de la plaquette et par conséquent la réponse au gettering est totalement différente d'une région à une autre [18,19]. Il s'avère que l'origine ou bien l'historique thermique du lingot ainsi que la méthode du tirage adoptée influent énormément sur la valeur et la distribution spatiale de la durée de vie des porteurs de charges qui en résulte après gettering [20-21]. Il est démontré que les traitements prolongés (>1heure) à des températures supérieures à 900 °C dégradent les caractéristiques électriques du matériau sur une bonne partie de la plaquette, et cela est due à la dissolution des impuretés

métalliques piégés dans des agrégats ou précipités et autres défauts tel que les joint de grains et les défauts cristallins [22-24]. Leur concentration se situe dans la gamme (10^{12} - 10^{14} cm⁻³). Pour atteindre un gettering efficace dans un tel cas de figure, il faut prolonger le traitement à des températures supérieures à 950 °C pendant trente quatre (34) à quarante huit (48) heures [25,26].

D'autre part, il a été prouvé l'efficacité du gettering à des températures modérées 750-850 °C en exploitant les mécanismes de piégeage autour des précipités d'oxygène [27-29], mais qui demande aussi des temps trop longs et d'autres passivation supplémentaires, tel que l'hydrogénation par plasma. Cependant, de tels procédés ne peuvent pas être attractifs dans le domaine photovoltaïque pour des applications terrestres vu leurs gourmandises en énergie et en temps, ce qui se traduit par un coût supplémentaire important du Watt crête (Wc) du module photovoltaïque. Le procédé que nous avons étudié dans cette partie, exploite l'avantage du gettering à haute température T_H pour extraire les impuretés durant un temps relativement courts pour limiter la dissolution complète des impuretés au niveau des agrégats, joints de grains et autres défauts, suivie par un gettering à des températures modérées $700\text{ °C} < T_L < 850\text{ °C}$. Ce procédé appelé gettering externe étendu est schématisé dans la figure III.5.

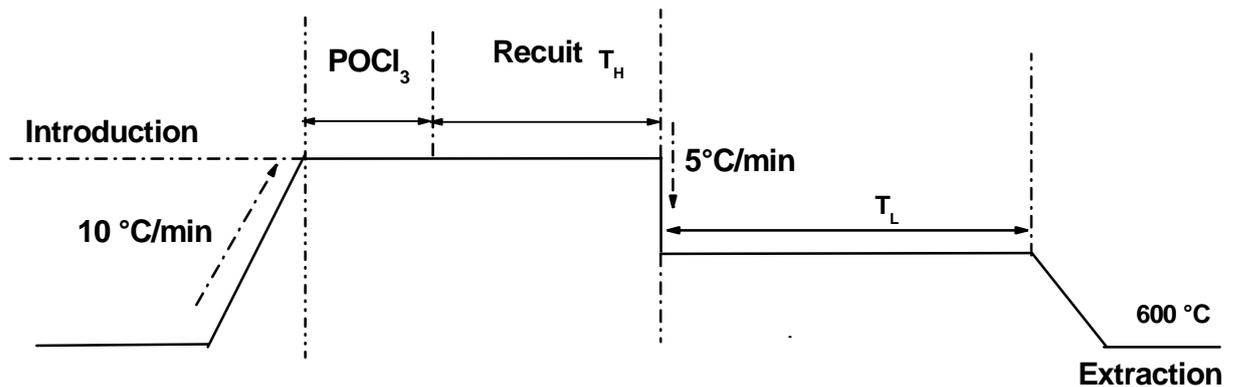
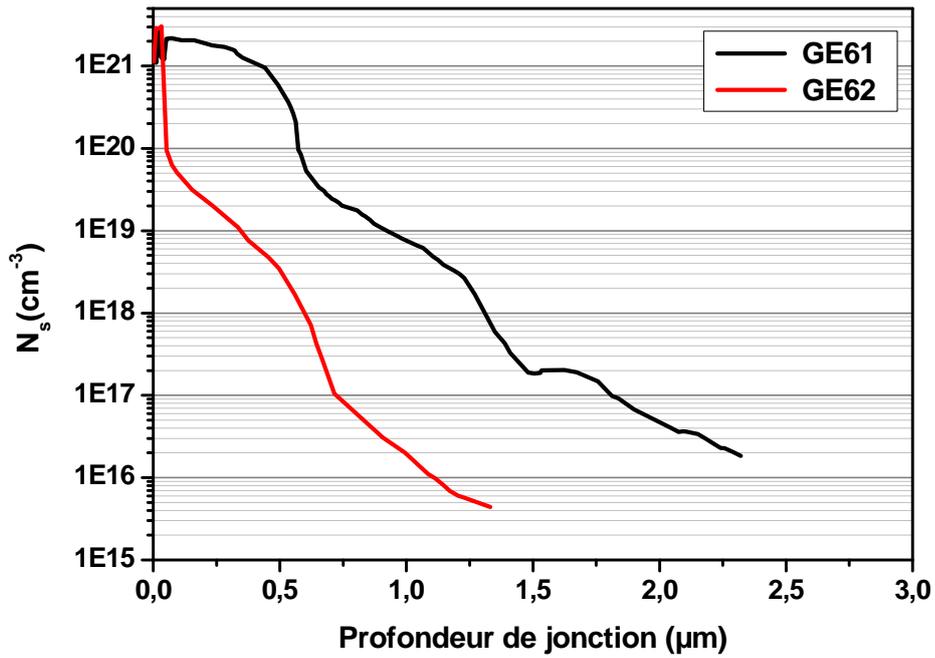


Fig.III.5 : Schéma illustrant les différentes étapes du gettering étendu dans un four tubulaire

Il est bien connu que la solubilité de beaucoup d'éléments métalliques est plus élevée dans le silicium fortement dopé par les atomes de phosphore, que dans le volume modérément dopé. Pendant les courts cycles de diffusion à hautes températures, des précipités de siliciures métalliques sont dissouts au niveau des défauts et des joints de grain pendant la phase de refroidissement de 800 °C à 700 °C. Le phosphore ne diffuse pas de manière significative dans le silicium contrairement aux impuretés métalliques qui ont une vitesse de diffusion remarquable dans cette gamme de température, de ce fait ces impuretés métalliques ont tendance à migrer dans la couche n^+ , à cause de leur coefficient de ségrégation élevé [30].

En exploitant les travaux publiés dans ce domaine, nous avons constaté que la température T_H se situe autour de 900 °C [31-33]. Dans les expériences que nous avons effectuées, la température T_H varie entre 900 et 975 °C. De même, nous avons travaillé sur l'optimisation de la température T_L ainsi que le temps t_L relatif à ce palier. Dans le deuxième palier du procédé, la température T_L varie entre 700 °C et 850 °C et la durée de traitement t_L est de 120 minutes. Toutes les expériences, sont effectuées dans un four de diffusion sous pression contrôlée (LYDOP). La diffusion des atomes de phosphore se fait avec une source liquide $POCl_3$. Avant leur introduction, les plaquettes subissent un dégraissage dans un bain de trichloréthylène durant 10 min. à 80 °C, suivie d'une attaque basique $NaOH : H_2O$ durant deux minutes, ce qui permet d'enlever 10 μm de chaque face. Cette opération fournit une surface de silicium propre. Les profils illustrés dans la figure III.6 correspondent aux émetteurs obtenus avec les différents paramètres du gettering étendu. Les valeurs de la résistivité R_{\square} et la profondeur x_j sont données dans le tableau III.4.



FigIII.6 Profils ECV de la jonction n⁺p sur silicium obtenus avec gettering étendu EG

	T_H	T_L	Temps t_L(mn)	POCL₃	O₂	R_□ (Ω/□)
Echant.n°	(°C)	(°C)		SCCM	SCCM	
GE1	900	800	120	200	500	17.0
GE2	900	750	//	//	//	18
GE3	900	700	//	//	//	19
GE61	930	850	120	200	500	5.0
GE62	975	850	120	//	//	9.0

Tab.III.4: Résistivité superficielle d'une jonction n⁺p en fonction des paramètres du gettering étendu sur silicium multicristallin HEM.

Nous avons procédé à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de Si-mc sans et avec gettering étendu illustrés dans le tableau III.4. Les étapes du procédé de fabrication comportent un nettoyage de la surface, la formation de l'émetteur n⁺p par source POCl₃ suivi du décapage de la jonction parasite aux bords de la plaquette et à la fin la réalisation des contacts métalliques avant et arrière. Les performances électriques des cellules caractérisées sous conditions standards sont présentées dans le tableau III.5. Nous observons une amélioration du rendement de conversion de 0.7 à 1.4% sur les cellules fabriquées avec des plaquettes ayant subi un gettering étendu à T_H= 900 °C pour GE1 et T_H=850°C pour GE2 (voir Tab.III.4). La tension du circuit ouvert V_{oc} est un paramètre indicatif sur l'efficacité du gettering où le gain enregistré est de l'ordre de 14 à 22 mVolts. Les performances des cellules auraient pu être meilleures avec un procédé de métallisation optimum avec de nouvelles pâtes.

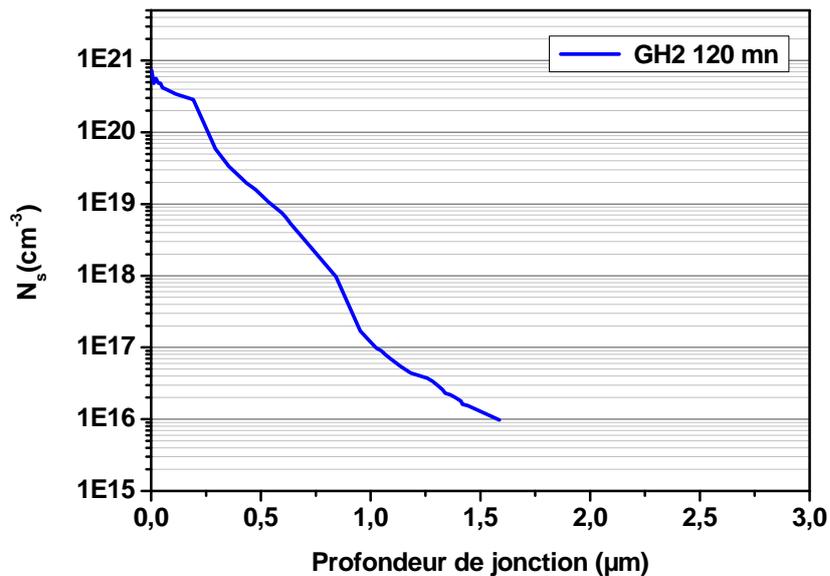
Cell.n°	Isc (mA)	Voc (mV)	FF%	η%
SG	1868	566	61	7.0
GE1	2278	580	57.0	7.7
GE2	2246	588	62.0	8.4

Tab.III.5 : Performances électriques, sous illumination, des cellules Si-mc 10x10cm² avec et sans gettering étendu

III.4.2 Gettering homogène au phosphore appliquée au silicium multicristallin

Dans cette partie nous étudions l'effet du gettering homogène externe au phosphore sur du silicium multicristallin avec un seul palier de température. Toutes les expériences ont été effectuées à 900 °C avec des durées de gettering allant de 90 à 180 minutes. Ce choix est un compromis entre la dissolution complète des précipités et le coefficient de ségrégation des métaux de transitions aux températures élevées. Ceci assure un gettering efficace des éléments indésirables dans le matériau et leur migration aux deux extrémités de la plaquette.

Trois procédés ont été réalisés dans un four tubulaire avec des durées de 90, 120 et 180 minutes. Après retrait, les plaquettes ont subi une attaque chimique dans un bain HF10% pour enlever la couche d'oxyde résiduelle et la résistivité R_{\square} des émetteurs a été mesurée. Les valeurs de R_{\square} sont représentées dans le tableau III.6. Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la durée augmente la résistivité diminue. La profondeur de jonction est naturellement plus profonde en augmentant la durée du traitement. Le profil de l'émetteur, mesuré par la technique ECV, obtenu avec un procédé gettering homogène à 900°C est illustré dans la figure III.7. Une comparaison avec les deux profils (fig.III.6), montre que dans le procédé de gettering étendu, la température du premier palier (T_H) détermine la profondeur de jonction. En effet, $X_j=1.4 \mu\text{m}$ avec un procédé homogène à 900 °C durant 120 minutes et $X_j=1 \mu\text{m}$ avec un procédé étendu ($T_H=930$ et $T_L=850$ °C). Ceci est du au retardement de la diffusion des atomes de phosphore durant le deuxième palier caractérisé par une température moins élevée.



FigIII.7: Profils ECV de la jonction n^+p sur silicium obtenus avec gettering homogène

chant. N°	T_H °C	Temps t _L (mn)	POCL₃ SCCM	O₂ SCCM	R_□ (Ω/□)
GH1	900	90	200	500	15
GH2	900	120	//	//	11.0
GH3	900	180	//	//	8

Tab.III.6 : Résistivité superficielle d'une jonction n⁺p en fonction des paramètres du gettering homogène sur silicium multicristallin HEM.

Des cellules photovoltaïques à base de Si-mc ont été réalisées avec des plaquettes ayant subi un gettering homogène (voir Tab.III.6), selon le même procédé décrit précédemment §III.4.1. Les performances électriques des cellules caractérisées sous conditions standards sont présentées dans le tableau III.7. Nous observons une amélioration du rendement de conversion de 2 à 2.5% après gettering avec un rendement de 9.5% obtenu sur la cellule GH1 (figIII.8). Un gain de 20 mVolts environ est obtenu au niveau du circuit ouvert V_{oc}. A la différence des performances obtenues avec le gettering homogène, nous constatons que le facteur de forme FF dans cette série est appréciable, FF=70% mesuré sur les cellules GH1 et GH2. Par contre la cellule SG (sans gettering) présente un facteur relativement faible 60% attestant la non reproductibilité du procédé de métallisation. Pour ces raisons il est trop tôt de se prononcer sur la supériorité et l'efficacité de tel ou tel procédé gettering qu'il soit homogène ou étendu avant d'ajuster tous les paramètres des étapes de fabrication notamment au niveau de la métallisation ; qualité des pâtes, profils de température de séchage et de recuit, reproductibilité,... etc.

Cell.n°	Isc (mA)	Voc (mV)	FF%	η%
SG	1868	566	61	7.1
GH1	2291	587	70.5	9.5
GH2	2180	586	69.2	9.0

Tab.III.7 : Performances électriques, sous illumination, des cellules Si-mc 10x10cm² avec et sans gettering homogène

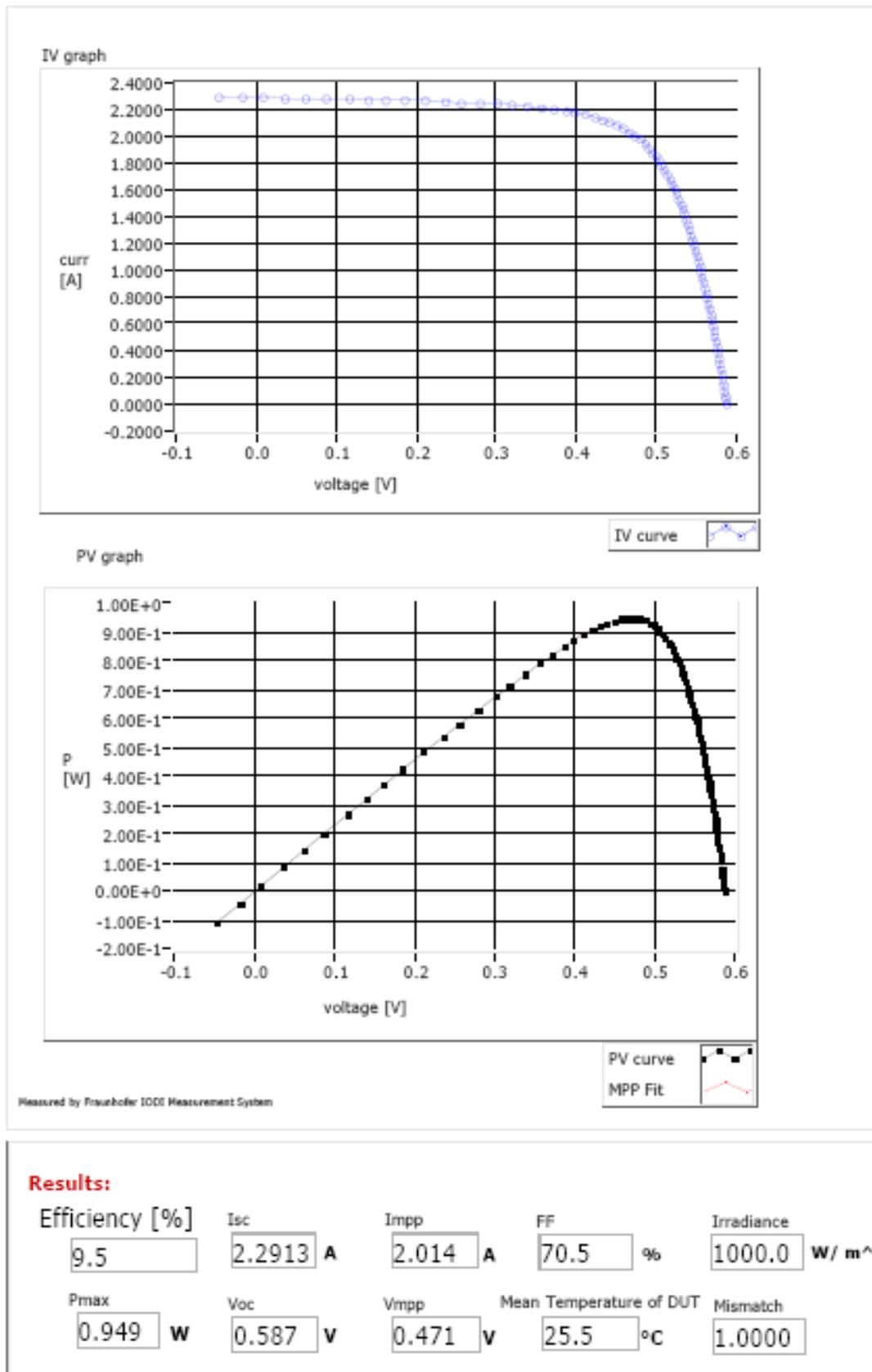


Fig.III.10: Performances électriques d'une cellule solaire au Si-mc après gettering homogène à 900 °C.

III.4.3 Le rôle des précipités d'oxygène dans le procédé gettering du silicium

L'oxygène est connu pour son rôle néfaste dans la diminution de la durée de vie des porteurs de charge dans le volume du silicium multicristallin [34]. Ainsi, les cellules solaires fabriquées à base de ce matériau devraient subir une dégradation selon la position des plaquettes dans le lingot suivant laquelle la concentration des atomes d'oxygène interstitiel O_i varie. De l'avis de certains auteurs [35,36], les atomes d'oxygène occupant individuellement des sites interstitiels dans le réseau cristallin du silicium, sont électriquement passifs et de ce fait n'influencent pas les propriétés électriques du matériau comme la durée de vie des porteurs bien entendu. Par contre, la présence de l'oxygène sous forme de précipités représente un facteur majeur quant à la dégradation de la durée de vie des porteurs électriques libres. Les études qui ont été accomplies dans ce domaine précis associent l'oxygène à des niveaux d'énergies dans le gap E_g , comme des donneurs thermiques « Thermal Donors » (TD) L'énergie d'ionisation des TD ($E_C - E_{TD}$) varie de 110 à 160 meV [37]. Leur apparition est le fait du regroupement de quelques atomes d'oxygène « Clusters » électriquement actifs, qui parfois interagissent avec les précipités SiO_2 est donne lieu à des centres de recombinaisons appelé « New donors » (ND) [38]. Durant le procédé de fabrication des cellules solaires, les traitements thermiques jouent un grand rôle dans la génération et l'annihilation de ce type de défauts couplés à l'oxygène dans le silicium en général et le multicristallin en particulier, parce que l'oxygène dans ce cas, forme des précipités au niveau des joints de grains et les dislocations affectant leur comportement électrique [39]. Dans la gamme 400 °C -500 °C la densité des donneurs thermiques des ions d'oxygène (O^{++}) augmente. Cette augmentation est accompagnée par une réduction de la résistivité du silicium type P. Des traitements au-delà de 600 °C (températures typiques d'un procédé de fabrication d'une cellule solaire) sont très efficaces pour l'annihilation de ce type de défauts [40]. Par contre les ND se forment entre 600 °C et 900 °C et leur neutralisation nécessite des recuits à des températures avoisinant les 1100 °C [41]. A la lumière de ces données nous ne pouvons pas conclure définitivement sur le rôle de l'oxygène durant l'étape du gettering à cause de plusieurs phénomènes complexes liés à

la génération, annihilation et interaction avec le matériau, des défauts électriquement actifs induit par les atomes d'oxygène.

Toutefois le gettering à des températures supérieures à 850 °C produit un effet positif quant à la neutralisation des défauts TD et ND liés à l'oxygène. Pour les types ND, il y a lieu de signaler le rôle des atomes d'azote dans la liaison N–O. Les plaquettes situées en bas du lingot présentent des durées de vie très réduite à cause de la forte concentration d'oxygène et d'azote dans la source (Creuset du quartz revêtu d'une couche de nitrure Si₃N₄) [32]. Cet effet néfaste est plus prononcé dans le Si-mc contenant une concentration d'oxygène élevée. Dans ce contexte nous avons mesuré la concentration O_i dans les plaquettes Si-mc/HEM/UDTS par la technique FTIR à température ambiante avant et. Le tableau III.8 montre la concentration d'oxygène dans des substrats de silicium multicristallin élaborés par différents fournisseurs. Nous constatons que la valeur 3.45x10¹⁷cm⁻³ mesurée sur notre matériau est comparable à celle mesurée sur d'autres substrats élaborés par différentes techniques de croissance cristallographique. Après un gettering homogène par diffusion de phosphore à 900 °C durant 90 minutes, cette concentration a chuté à 1.64x10¹⁷ cm⁻³.

Matériau	Oxygène interstitiel
	O _i (cm ⁻³)
Si-mc HEM/UDTS	3.45x10 ¹⁷
Si-CZ [29]	1.05x10 ¹⁸
Si-mc – Bayer [42]	(0.5-6.5) x10 ¹⁷
Si-mc, EMC [43]	<10 ¹⁶
SOLAREX [45]	0.3 - 1.2x10 ¹⁸

Tab.III.8: Concentration d'oxygène dans le silicium multicristallin HEM/UDTS mesurée par FTIR à température ambiante.

Cette réduction de la concentration d'oxygène ne se traduit par une amélioration de la durée de vie des porteurs de charges dans le matériau durant l'étape du gettering externe, et la présence de l'oxygène reste une barrière sérieuse pour obtenir un matériau Si-mc de qualité électrique appréciable dans le domaine photovoltaïque.

En réalité, durant les traitements thermiques dans la gamme de 800 °C à 950 °C, la quantité O_i réduite se transforme en précipités de quelques nanomètres de taille (leurs taille et densité varie en fonction du profil de recuit), et pour les détecter, la technique d'analyse FTIR ne suffit pas, à moins d'utiliser d'autres techniques telle que la S.I.R.M (Scanning Infrared Microscopy) [27]. Les analyses faites par le FTIR sur des échantillons de Si-mc ayants subit des procédés gettering homogène et étendu montrent clairement l'aspect de la formation des précipités (fig.III.9).

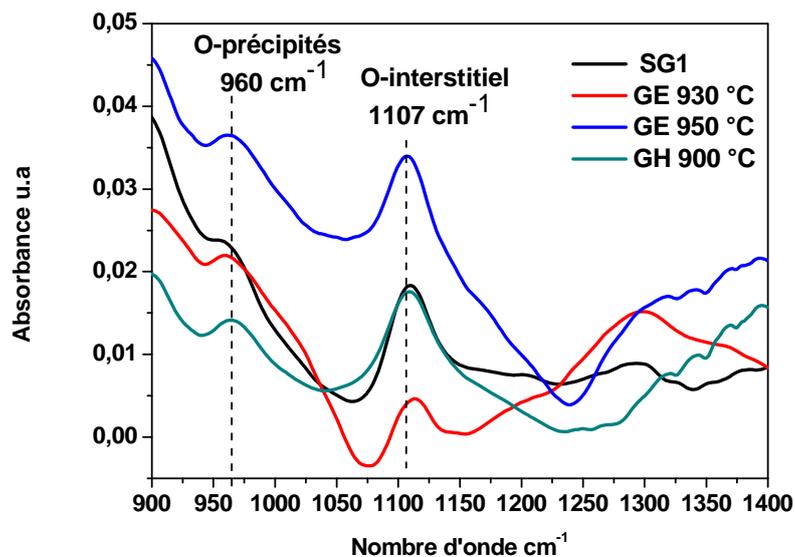


Fig.III.9: Evolution de l'oxygène dans le silicium multicristallin en fonction du gettering externe par source $POCl_3$.

A la lumière de ces analyses nous pouvons conclure qu'il faut adopter la stratégie suivante : réduire au maximum la concentration d'oxygène durant l'étape de tirage du lingot, avec l'optimisation de plusieurs facteurs et paramètres technologiques à commencer par le feed-Stock, car cet élément chimique est un paramètre clé dans la limitation du rendement de conversion photovoltaïque des cellules à base de silicium multicristallin.

III.4.4 Evolution de l'oxygène durant le gettering du silicium par source préformes

En utilisant le spectrophotomètre à transformée de fourrier, nous avons essayé de suivre le comportement de l'oxygène dans les plaquettes de silicium multicristallin sans et avec procédé gettering par sources préformes (§.III.2.2). La figure III. 10 illustre les spectres FTIR des échantillons de Si-mc traités à des températures allant de 900 à 1000 °C. Nous avons constaté que l'oxygène interstitiel O_i associé à la bande située autour de 1107 cm^{-1} et relatif à la liaison Si-O, diminue après un traitement gettering. Cette diminution de la densité des atomes O_i est expliquée par la nucléation des précipités d'oxygène de différentes tailles (3 à 5 nm) [27]. Le phénomène de nucléation, d'après les spectres FTIR, est plus prononcé à 900 °C. Le tableau III.9 illustre la variation de l'oxygène interstitielle représenté par la figure III.10. Nous pensons que la formation de précipités d'oxygène ralentit au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à leur dissolution à des températures élevées (>1000 °C).

Nous constatons par ailleurs que ce phénomène est moins exprimé à partir de 950 °C. Sinon la courbe relative à l'échantillon PR4 qui a subi un gettering par préforme à 1000 °C durant 1 heure, présente une forte densité d'oxygène qui est en réalité constitué de deux composantes : les atomes interstitiels et les atomes d'oxygène adsorbées en surface qui est dans ce cas de plusieurs mètres carrés à cause de la surface poreuse. Pour des plaquettes de silicium avec polissage acide ou basique cette composante de l'oxyde en surface n'altère pas la densité de O_i mesurée par FTIR même dans le cas où la couche d'oxyde natif n'est pas décapée.

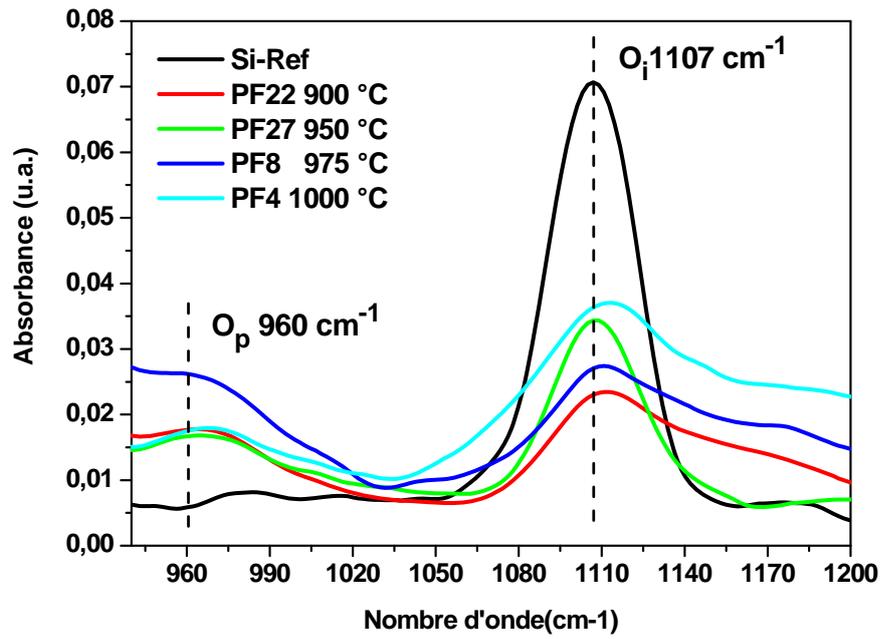


Fig.III.10: Evolution de l'oxygène dans le silicium multicristallin en fonction du gettering externe par source préformes.

Echantillon n°	Densité
	O_i ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)
Si-Ref	
Sans gettering	9.7
PF22-900 °C	1.3
PF27-950 °C	2.8
PF8-975 °C	1.7
PF4-1000 °C	1.9

Tab.III.9: Concentration d'oxygène interstitiel dans le silicium multicristallin HEM/UDTS avant et après gettering externe par sources préformes.

III.5 CARACTERISATION DES PLAQUETTES DE SILICIUM AVANT ET APRES GETTERING

III.5.1 Caractérisation des métaux de transition dans le silicium par la fluorescence X (XRF)

La spectroscopie de fluorescence des rayons X en dispersion d'énergie est employée pour analyser le contenu des éléments métalliques dans les plaquettes de Si-mc avant et après gettering. Quatre éléments métalliques de transition ont été analysés par cette technique ; Fe, Cr, Ni et Cu qui sont les plus nocifs dans la dégradation des propriétés optoélectroniques au silicium. La source d'excitation des rayons X est le cadmium ^{109}Cd avec l'émission de deux raies K_{α} à 22.16 keV et à K_{β} à 24.92 keV. La taille de la tache est d'environ 0.78 cm^2 . C'est une analyse qualitative qui nous permet d'observer la présence prédominante de tel élément métallique et pour mesurer la concentration dans la limite d'atomes/ cm^3 , nous devons employer des étalons de calibration pour chaque élément. Dans notre étude, nous avons comparé l'intensité maximale des métaux caractérisés. L'inconvénient de cette technique est son incapacité de discrimination entre les différentes formes chimiques des éléments. Une telle information permet de déterminer la force de dégradation électrique de la concentration d'éléments et les formes de précipités ainsi que leur distribution dans le substrat. La figure III.11 montre les spectres de XRF du $\text{Cr}k_{\alpha}$, $\text{Mn}k_{\alpha}$, $\text{Fe}k_{\alpha}$, $\text{Fe}k_{\beta}$, $\text{Ni}k_{\alpha}$ et $\text{Cu}k_{\alpha}$ correspondant respectivement aux énergies 5.4, 5.9, 6.4, 7.0, 7.47, et 8.05 keV obtenus avant et après gettering homogène à 925°C pendant 60 mn. Les pics intenses à 5.9 et 6.4 keV (canaux n° 207 et n°225 respectivement) indiquent une concentration relativement élevée de manganèse et de fer par rapport aux autres éléments dans les plaquettes traitées. Les résultats présentés dans la figure III.12 correspondant au gettering par sources préformes à 1000°C , indiquent clairement que l'efficacité du gettering est plus prononcée dans le cas des atomes de Fe. Pour le fer une fraction de concentration est extraite par le gettering externe et aussi via un piégeage interne dans les précipités d'oxygène. Car il est connu que les précipités d'oxygène pourraient agir comme des sites de piégeage des éléments métalliques caractérisés par un coefficient de diffusion rapide [44]. Pour cette raison nous pouvons observer une amélioration de la durée de vie des porteurs de

charges électrique et des performances électriques des cellules, sans observer une réelle diminution de la concentration des éléments métalliques avant et après gettering.

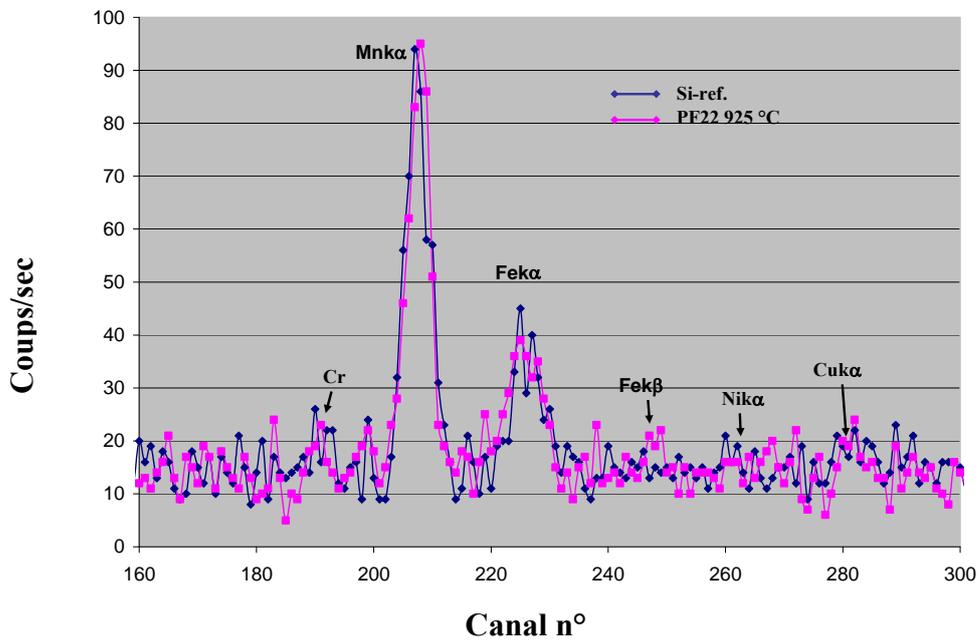


Fig.III.11: Spectres XRF de métaux de transition dans le silicium multicristallin avant et après gettering homogène par sources préformées à 925 °C.

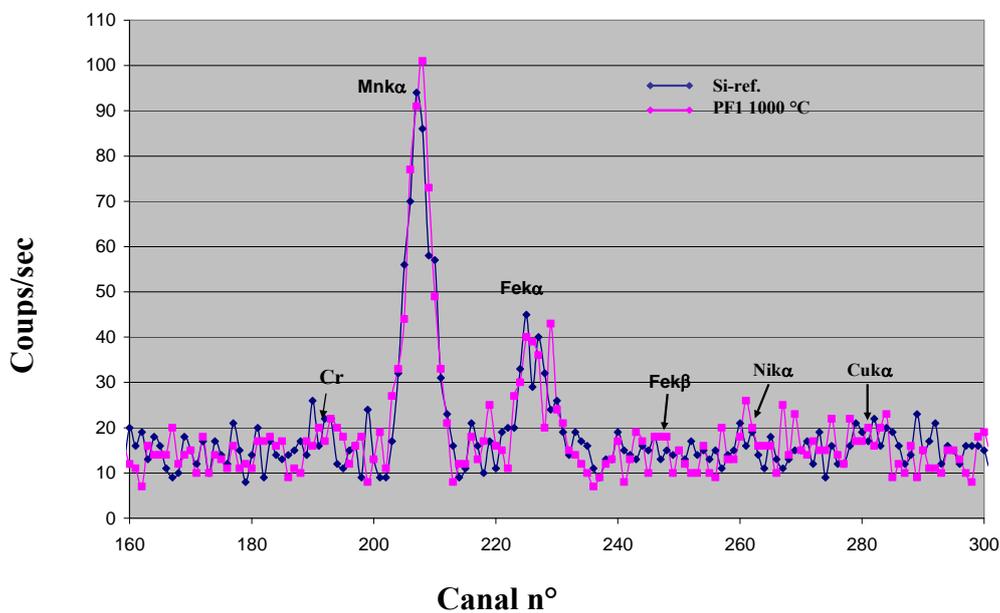


Fig.III.12: Spectres XRF de métaux de transition dans le silicium multicristallin avant et après gettering homogène par sources préformées à 1000 °C.

La figure III.13 montre les spectres XRF effectués sur des échantillons qui ont subi un procédé gettering étendu à $T_H = 925^\circ\text{C}$ et $T_H = 975^\circ\text{C}$. Il faut noter que les plaquettes traitées viennent d'un lingot différent n°6. On observe un pic relativement intense du manganèse $\text{Mn}k_\alpha$ correspondant au canal n°221. L'intensité liée aux atomes de Cr, Fe et Ni est moindre par rapport à celle mesurée sur l'échantillon de référence Si-ref. Ceci confirme un effet gettering de ces éléments durant ce procédé, par contre le pic relatif au manganèse reste pratiquement inchangé après gettering. Ces résultats nous aident à une meilleure compréhension des phénomènes de gettering des éléments métalliques et nous permettent une meilleure optimisation des paramètres technologiques. Nous concluons que durant l'étape de gettering étendu, il n'est pas approprié d'atteindre une très haute température T_H qui accélère la dissolution des précipités métalliques notamment au voisinage des joints de grain et des défauts en interaction aussi avec les précipités d'oxygène.

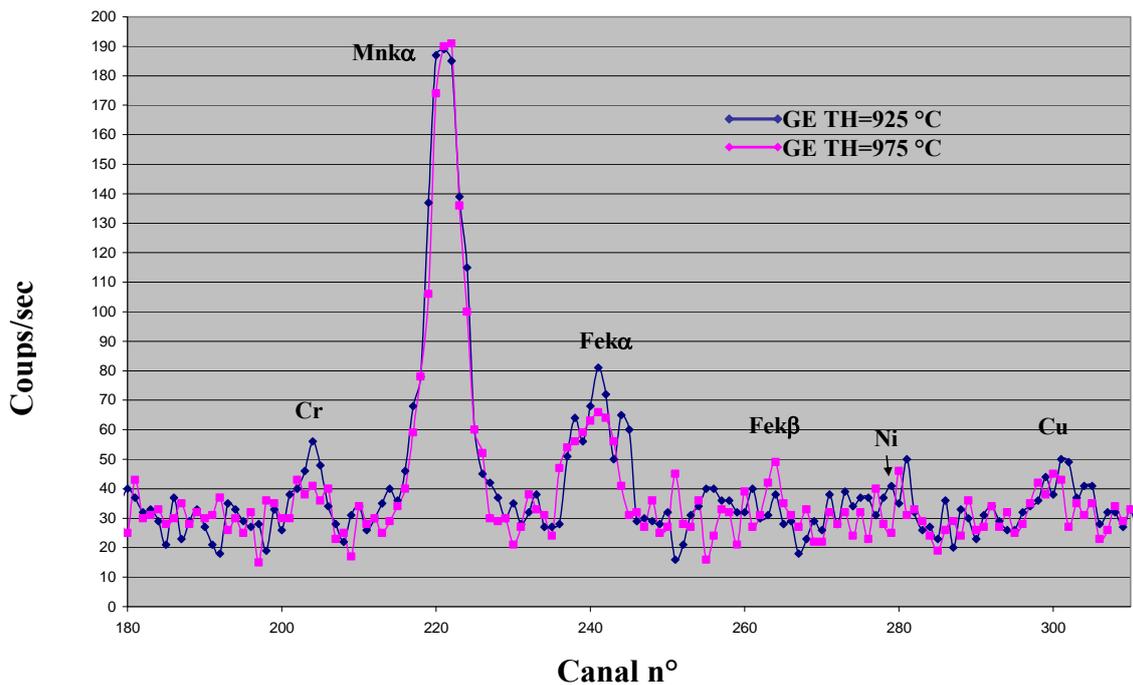


Fig.III.13: Spectres XRF de métaux de transition dans le silicium multicristallin avant et après gettering étendu à 925°C et 975°C .

III.5.2 Mesure de la durée de vie

Toutes les mesures de la durée de vie des porteurs de charges électriques ont été effectuées par la technique QSSPC (quasi-steady-state photo conductance). Elle est basée sur le temps et la vitesse de relaxation de la photo conductance qui sujet à des phénomènes de piégeage dûs aux impuretés métalliques. Ces dernières créent des niveaux électriques profonds dans la bande interdite du semiconducteur et leur densité régit le mécanisme de génération- recombinaison par le modèle établi par Shockley-Reed-Hall (SRH). En présence d'un émetteur n⁺p dopé au phosphore, un deuxième mécanisme influence la durée de vie des porteurs, à savoir la composante Auger due au phénomène de forts dopages. La durée de vie effective dans ce cas est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{J_0}{qn_i^2 W} (N_A + \Delta n)$$

Avec $\tau_{SRH} = \tau_{no} + \tau_{po} \frac{\Delta n}{\Delta n + N_A}$

N_A : la concentration du dopant ; n_i : la densité de porteurs de charges en état d'équilibre ; Δn : l'excès de la densité de porteurs minoritaires ; τ_{no} et τ_{po} correspondent à la durée de vie des porteurs à l'état d'équilibre et J_0 : le courant de saturation de l'émetteur.

La présence d'une forte densité de défauts et d'impuretés métalliques donne la prédominance au mécanisme SRH qui influe directement sur la valeur τ_{eff} . Les mesures effectuées sur la plaquette de dimension 5x5 cm² en fonction de l'intensité de lumière correspondant à un certain niveau d'injection des porteurs minoritaires, montre clairement l'effet des contaminants métalliques avant (figure III.14-a) et après gettering (figure III.14-b), sur la tension du circuit ouvert Voc. Par extrapolation, la valeur de la tension est inférieure à 600 mVolt avant gettering et elle est de 650 mVolts après gettering, prouvant clairement l'efficacité du procédé utilisé.

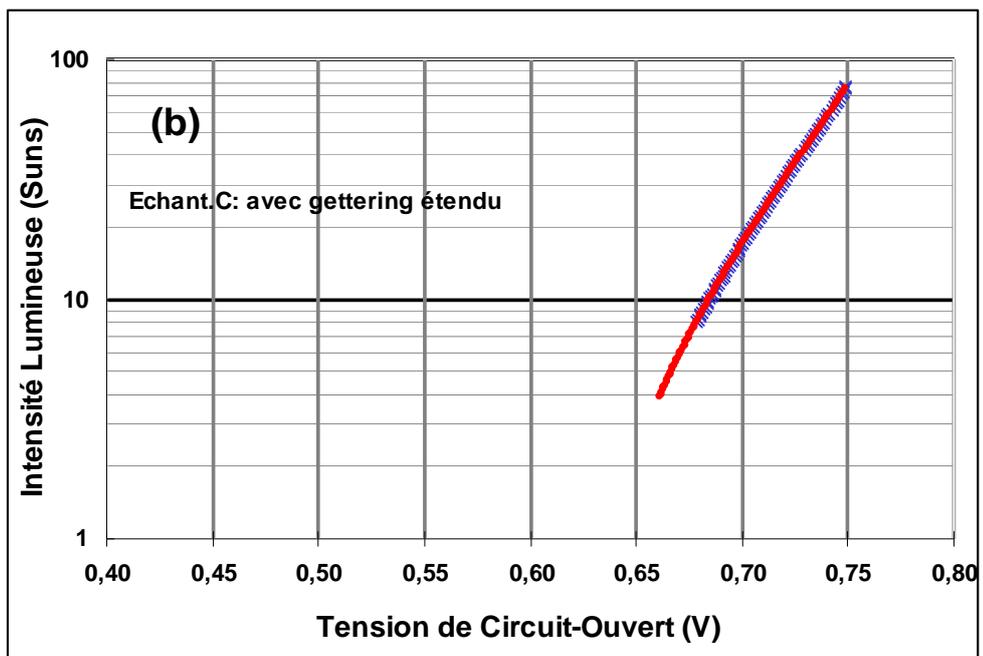
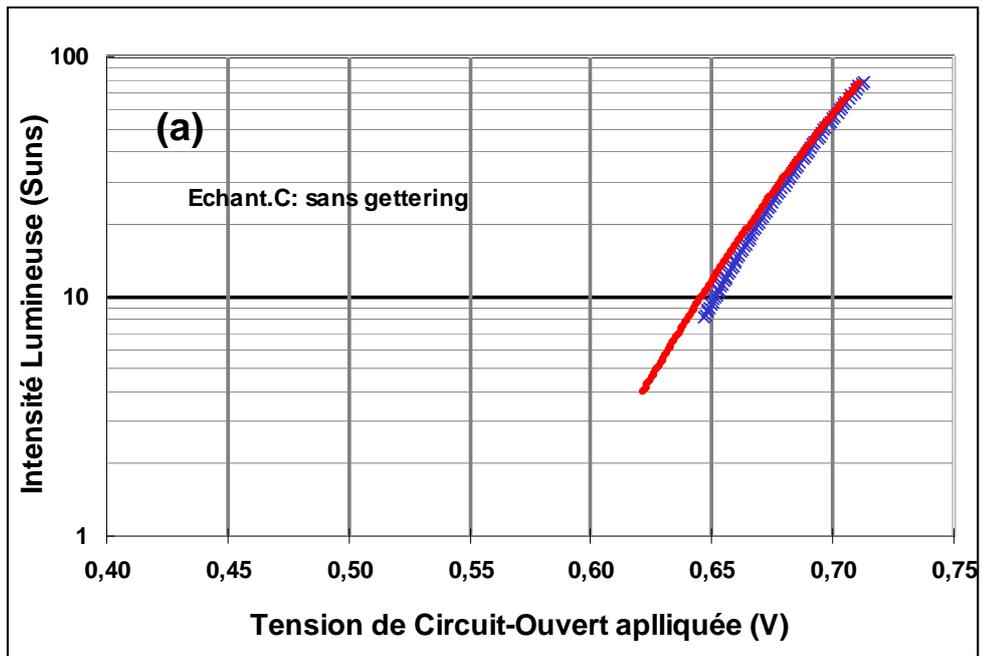
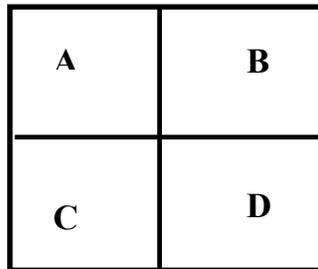


Fig.III.14 : Tension appliquée en fonction de l'intensité lumineuse de l'échantillon C sans (a) et avec gettering étendu (b).

Les mesures de la durée de vie sont effectuées par la technique QSSPC sur des échantillons de Si-mc de 5x5 cm² découpées de la même plaquette selon le schéma ci-dessous. Avant la mesure ils sont traités dans un bain de HF dilué à 1% pour réduire la vitesse de recombinaison en surface.



A travers toute la plaquette, nous constatons une amélioration sensible de la durée de vie après l'application du procédé gettering qu'il soit homogène ou étendu. Toute fois il y a une différence apparente entre les zones traitées, due principalement à la nature même des substrats. Dans l'échantillon A, τ_{eff} est quatre fois supérieure avec gettering homogène et six fois avec le procédé étendu par rapport à la valeur initiale qui est de 2.45 microsecondes (μsec) comme le montre la figure III.15. La même remarque pour la partie B de la plaquette (fig.III.16).

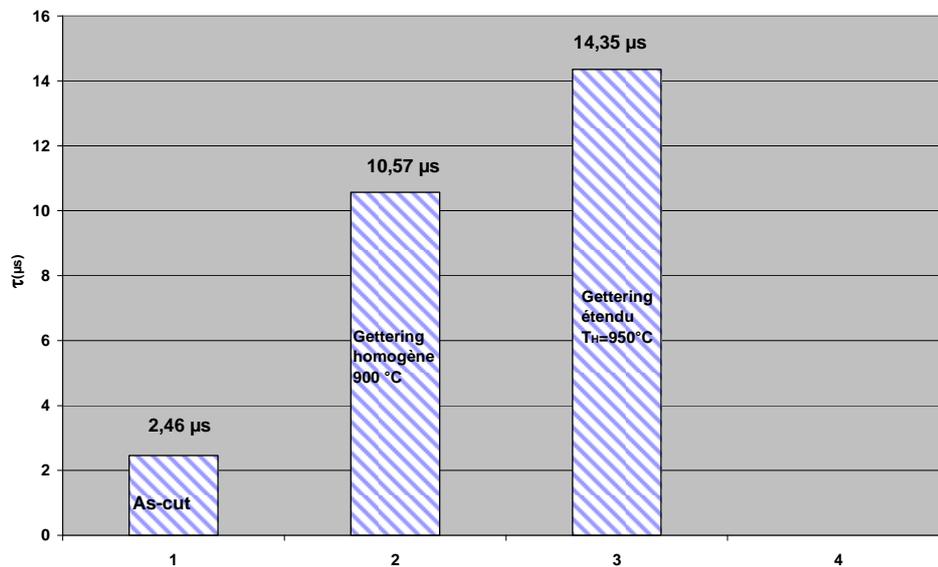


Fig.III.15 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} . De l'échantillon A ; sans et avec gettering homogène et étendu.

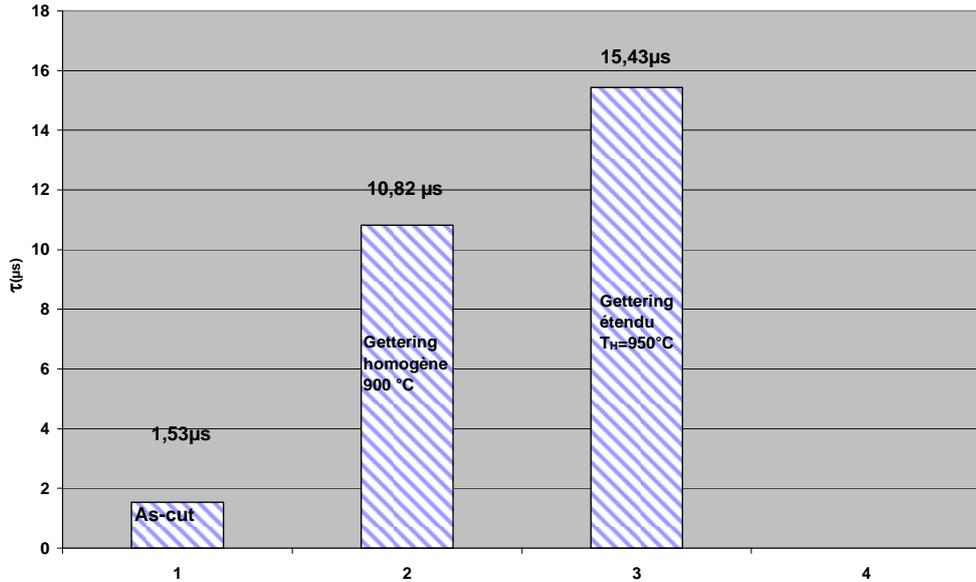


Fig.III.16 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} . De l'échantillon **B** ; sans et avec gettering homogène et étendu.

Les deux autres échantillons C et D présentent des valeurs initiales acceptables de 7 à 8 μsec . Mais après gettering homogène et étendu, leur réponse aux deux procédés est carrément différente. Dans la partie C, le gettering homogène augmente de quatre fois la valeur τ_{eff} à 30.5 μsec (fig.III.17), tandis que dans la partie D le procédé étendu est plus efficace avec une valeur $\tau_{eff} = 37 \mu sec$, pratiquement cinq fois la valeur initiale (fig.III18). Ceci est dû principalement à la redistribution de la densité des défauts cristallins et à la densité des impuretés métalliques et leur forme de présence à travers les grains et les joints de grains.

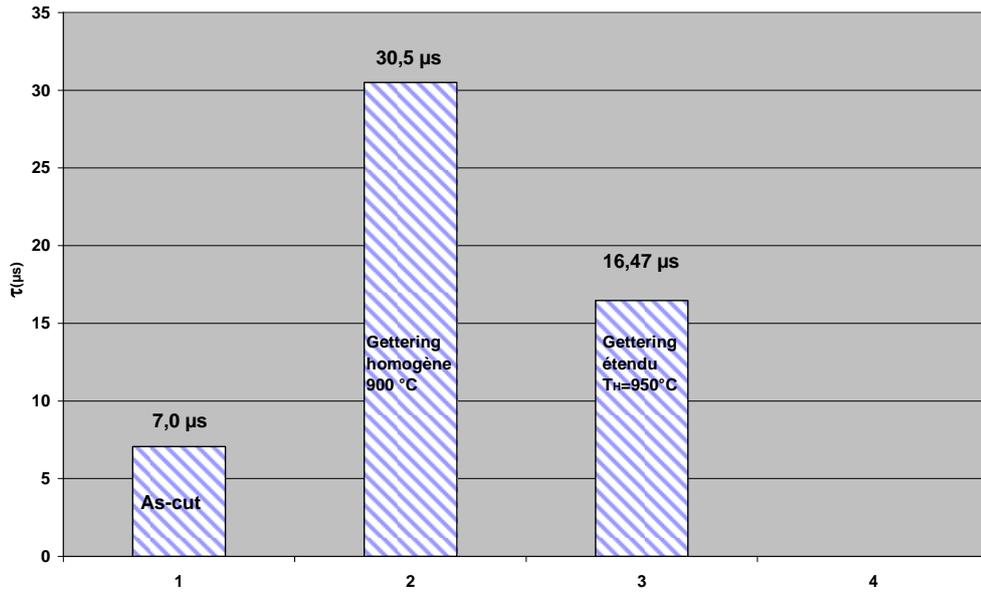


Fig.III.17 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} . De l'échantillon **C** ; sans et avec gettering homogène et étendu.

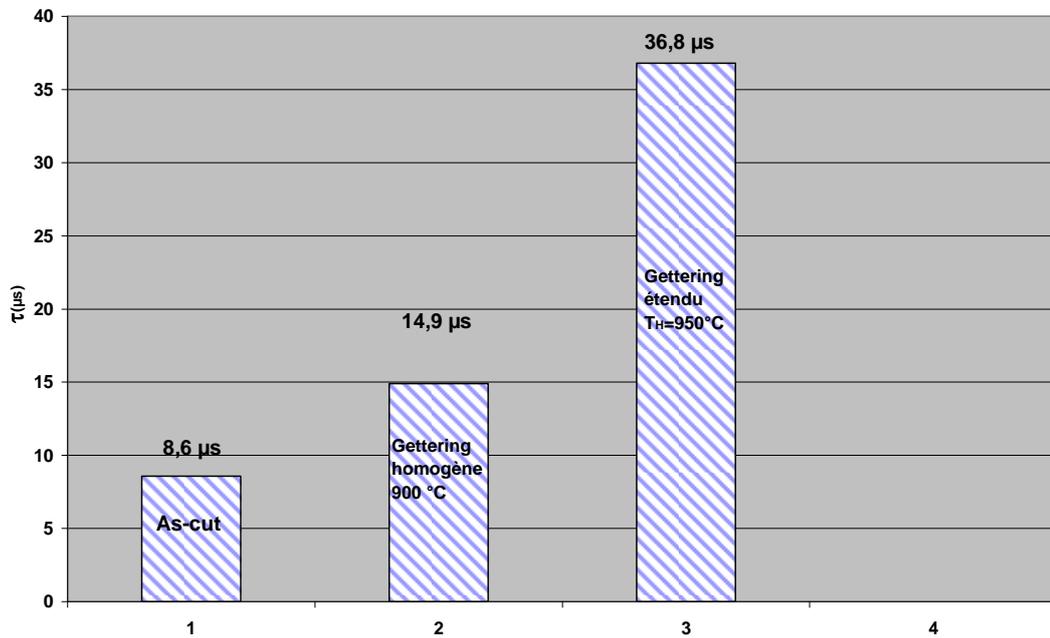


Fig.III.18 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} . De l'échantillon **D** ; sans et avec gettering homogène et étendu.

En ce qui concerne les résultats obtenus avec le gettering homogène par source préforme nous constatons une amélioration de la durée de vie comme le montre la figure III.19. Ces résultats sont en relation directe avec l'environnement technologique dans lequel s'est déroulé le gettering par sources préformes, qui est totalement différent de celui du four à tube de quartz. Nous remarquons que l'efficacité du gettering par préformes dépend de la température. Elle commence à partir de 950 °C comme le montre la figure III.19, avec une durée de vie mesurée de 9.3 μ sec et de 20.2 μ sec avec un gettering à 1000 °C. Cela nécessite bien entendu un travail supplémentaire pour ajuster les paramètres cruciaux afin d'obtenir une amélioration de la qualité électrique des plaquettes avec les sources préformes dans un four à moufle. Ce travail sera donc poursuivi en recherchant les conditions spécifiques à ce type de sources.

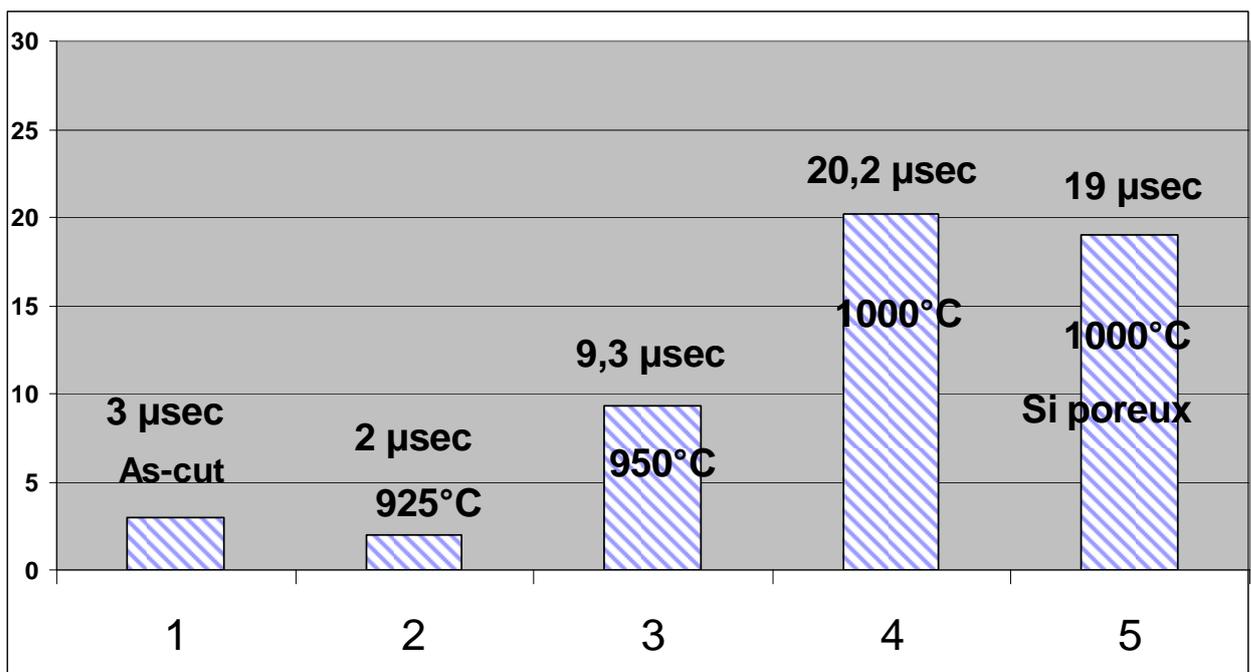


Fig.III.19 : Evolution de la durée de vie τ_{eff} dans le silicium multicristallin ; sans et avec gettering par source préforme à différentes températures.

III.6 CONCLUSION

Dans cette partie nous avons étudié le procédé gettering dans le silicium multicristallin avec les sources préformes de phosphore caractérisées par une concentration de 1.9×10^{21} atomes/cm³. Pour pouvoir comparer l'efficacité du gettering par source préforme, nous avons effectué différentes expériences sur le gettering homogène et étendu par source liquide POCl₃, une source classique dans ce domaine.

Il ressort que le mécanisme "getter" est très complexe et il dépend d'une multitude de paramètres tels que : l'histoire thermique du lingot (procédé de tirage), la concentration d'impuretés métalliques, les précipités et leur nature (oxygène, carbone et autres agrégats ou cluster).

Les caractérisations par fluorescence X ont montré la prédominance de deux éléments, à savoir le manganèse et le fer dans les plaquettes de silicium analysées, en plus d'autres éléments comme le Cr, Ni et Cu. La comparaison des spectres XRF avant et après gettering a montré une diminution de la concentration des éléments (Cr, Fe, Cu) notamment avec le procédé étendu à $T_H=950$ °C. Le gettering par sources préformes a conduit à une augmentation de la concentration des éléments métalliques due probablement aux conditions appliquées dans ce procédé ainsi qu'aux propriétés des plaquettes utilisées comme la densité des défauts cristallins. Ceci s'est traduit par une dégradation de la durée de vie des porteurs de charges électriques τ_{eff} .

Une nette amélioration de la durée de vie est enregistrée avec les procédés homogènes et étendus avec une augmentation d'un facteur quatre à cinq de la valeur initiale des plaquettes traitées. Les meilleures valeurs obtenues sont 30.5 μ sec et 37 μ sec relatives aux procédés homogène et étendu appliqués sur du silicium multicristallin HEM/UDTS avec une source liquide POCl₃. Avec le gettering par sources préformes nous avons enregistré des valeurs de la durée de vie de 9 à 20 μ sec selon la température de traitement utilisée. Il faut noter que les valeurs initiales étaient de l'ordre de 3 μ sec.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Djani Aït Aïssa, « Conception et réalisation d'une cellule photovoltaïque au silicium monocristallin au moyen de sources préformées. Etude des recuits post-métallisation », Thèse de Magistère, Centre Universitaire Amar Telidji de Laghouat, 2001.
- [2] B. Sopori, *J. Electron. Mater.*, **31** (2002) 972-980
- [3] M. Loghmarti, K. Mahfoud, L. Ventura, J. C. Muller, D. Sayah et P. Siffert, *J. Phys. III*, **5** (1995) 1365-1370
- [4] D. H. Macdonald, "Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells", Thèse de Doctorat, Australian National University, 2001
- [5] J. Härkönen, V. P. Lempinen, T. Juvonen, J. Kymäluoma, *Solar Energy Material and Solar Cells*, **73** (2003) 125-130.
- [6] C. Ballif, S. Peters, D. Brochert, J. Isenberg, R. Schindler, W. Warta, G. Willeke, 17th Photovoltaic Solar Energy Conference, München, Allemagne, 2001, pp.1818-1821.
- [7] M. Rinio, C. Ballif, T. Buonassisi, D. Borchert, 18th, Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 2004
- [8] S. Martinuzzi, I. Perichaud, O. Palais, *Solar Energy Material and Solar Cells*, **91** (2007) 1172-1175
- [9] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, L. J. Geerligs, *J. Appl.Phys.* **97** (2005) 33523
- [10] M. Hassen, A. Ben Jaballah, M. Hajji, H. Rahmouni, A. Selmi, H. Ezzaouia, *Material Science and Engineering B* **124-125** (2005) 297-300.
- [11] N. Khedher, A. Ben Jaballah, M. Hassen, , M. Hajji, H. Ezzaouia, B. Bessaïs, A. Selmi, R. Bennaceur , *Material Science in Semiconductor Processing* **7** (2004) 297-300.
- [12] P. S. Plekanov, R. Gafiteanu, U. Gösele, and T. Y. Tan, *J. Appl. Phys.*, **86**(1999) 2453
- [13] A. A. Istratov, H. Hieslmair, and E. R. Weber, "Advanced Gettering Techniques in ULSI Technology, *MRS Bulltin/June* 2000, pp.33-38.
- [14] I. Périchaud, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **72** (2002) 315-326.
- [15] H. Hieslmair, S. A. Mc Hugo, E. R. Weber, *Mater.Res. Soc. Symp. Proc.*, **378** (1995)327.

- [16] A. El Moussaoui, C. del Canizo, A. Mohelecke, and A. Luque, 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference Barcelona, Spain, 30 June-4 July 1997.
- [17] A. Broghesi, B. Piva, A. Assasella and, A. Stella, *J. Appl.Phys.***77** (1995) 4169
- [18] S. Pizzini, L. Bigoni, M. Beghi, C. Chemelli, *J. Electrochem. Soc.* **133**(1986) 2363
- [19] I. Perichaud, F. Floret, M. Stemmer, S. Martinuzzi, *Solid state Phenomena*, **32-33** (1993) p.77
- [20] B. L. Sopori, L. Jastrzebski, T. Tan, *Proceeding of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1996, P.625.
- [21] D. Macdonald, A. Cuevas, F. Ferrazza, *Solide State Electronics* **43** (1999) 575-581
- [22] S. Narayanan, S. R. Wenham, M. A. Green, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-37** (1990) 382.
- [23] J. M. Gee, B. L. Sopori, 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New York, 1997, P.155.
- [24] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura and Yukihiro Nakano, 29th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans, May2002.
- [25] M. Joshi, M. Gösele, T.Y.Tan, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **70** (2001) 231-238.
- [26] S. Martinuzzi , I. Perichaud, J. Gervais, D. Sarti, 10th Photovoltaic Solar Energy Conf., Kluwer, (1991) 320-323
- [27] C. Veve, N. Gay, M. Stemmer, S. Martinuzzi, *J. Phys. III* **5** (1995) 1353-1363
- [28] T.Y. Tan, E.E. Gardner and W.K. Tice, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, p. 175 (1977)
- [29] S. Cadeo, S. Pizzini, M. Acciarri, A. Cavallini, *Materials Science in Semiconductor Processing* **2** (1999) 57-68.
- [30] J. Harkonen, V-P. Lempinen, T. Juvonen, J. Kylm.aluoma, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **73** (2002) 125–130
- [31] P. S. Plekhanov, R. Gafiteaunu, U.M. Gösele, T. Y. Tan, *Journal of Applied Physics*, Volume **86**, N°5 ,September 1999, pp. 2453-2458.
- [32] M. Rinio¹, C. Ballif², T. Buonassisi³, D. Borchert¹, *19th European Photovoltaic32Solar Energy Conference*, 7-11 June, 2004, Paris, France
- [33] S. Ponce-Alcántara, C. Del Cañizo, A. Luque, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **87** (2005) 411–421

- [34] S. De Wolf, P. Choulat, J. Szlufcik, I. Perichaud, S. Martinuzzi, C. Haßler, and W. Krumbe, *Proc. of the 28th IEEE PVSC*, p.53, Alaska, 2000
- [35] C. Häbler, H. U. Höfs, W. Koch, G. Stolwerck, A. Müller, D. Karg, G. Pensl, *Material Science and Engineering*, **B71** (2000) 39-46
- [36] K. Yasutake, M. Umemo, H. Kawabe, *Appl.Phys.lett.*, **37** (1980) 789
- [37] D. Karg, G. Pensl, M. Shulz, C. Kässler, W. Koch, *Phys.Stat.Sol.(b)*, **222** (2000) p.379
- [38] J. Michel, L. C. Kimmerling, *Semiconductors and Semimetals* **42** (Academic Press, 1994) p.251
- [39] H. J. Möller, L. Long, M. Werner, D. Yang, *Phys. Stat. Sol.(a)* **171** (1999) p.175
- [40] P. Wagner, J. Hage, *Appl. Phys. A Solids Surf.***49** (1989) p.123
- [41] V. Cazcarra, P. Zunino, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) p.4206
- [42] W. Koch, W. Krumbe, H.-U. Höfs and P. Woditsch, *Proceedings of the 1st E.U.-International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Madrid, Spain, 1994*
- [43] R. Einhaus et al., *Material Science and Engineering*, **B58** (1999) pp. 81-85
- [44] TY Tan, EE Gardner and WK Rice, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 175 (1977)
- [45] H.E.A. Elgamel, J. Nijs, R. Mertens, M.G. Mauk and A.M. Barnett, *Sol. Energy Mat.Sol. Cells*, **53**, 1998, p. 277-284.

CHAPITRE IV

**FORMATION DES JONCTIONS N⁺P A
PARTIR DES EMULSIONS DOPANTES**

IV.1 INTRODUCTION

Notre motivation principale est la recherche de nouvelles sources dopantes au phosphore adéquates avec le dépôt par la technique de spray et leur mise en application pour la réalisation de l'émetteur n^+p . Des produits peu onéreux et disponibles sur le marché tels que les acides phosphoriques seront utilisés.

Le procédé de diffusion de l'émetteur n^+p est une étape critique et coûteuse dans la fabrication des cellules solaires au silicium. La diffusion gazeuse d'une source $POCl_3$ est une technique employée couramment dans l'industrie photovoltaïque et microélectronique [1, 2]. Dans cette technique, le contrôle des paramètres technologiques, comme la pression des gaz et les flux dans un four à tube ouvert est crucial pour la qualité de l'émetteur et l'amélioration du rendement de conversion de cellules. Alors que le coût photovoltaïque de cellules solaires est identifié comme une barrière principale empêchant leur large utilisation, des technologies alternatives ont été souvent étudiées pour chercher des méthodes simples caractérisées par une cadence de production continue, permettant d'optimiser le rapport coût/ rendement et de rendre cette source d'énergie propre plus attractive. La technique de sérigraphie, généralement mise en application pour la métallisation des contacts avant et arrière, a été étendue avec de bons résultats au dopage du phosphore pour obtenir les jonctions électriques n^+p et aussi pour déposer les couches antireflet [3, 4]. Les techniques de dépôt comme le spin-on [5] et l'atomisation "spray" [6] sont aussi des techniques de dépôts employées pour réaliser l'émetteur n^+p sur des plaquettes de silicium. La technique spray est utilisée généralement pour les couches minces antireflet (comme TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , ZnO) et d'autres oxydes conducteurs transparents. Cette technique est simple à réaliser et peut être caractérisée par une production de masse élevée comparée aux autres techniques citées ci-dessus, comme la diffusion gazeuse d'une source $POCl_3$ et la technique spin-on. Ces caractéristiques (simplicité, faible coût), sont d'une importance primordiale pour assurer un développement durable d'une industrie photovoltaïque dans les pays en voie de développement où les équipements sophistiqués et chers sont rarement disponibles. Dans l'un de nos travaux antérieurs [6], en utilisant un procédé spray, nous avons fabriqué des cellules solaires au

silicium monocristallin (Czochralski) de type p de 10 cm de diamètre, ayant un rendement de conversion de 11% en utilisant les émulsions dopantes de phosphore commerciales (N250, Emulsitone Company, New Jersey, Etats-Unis). Dans cette contribution, ce travail est poursuivi en remplaçant la source dopante N250 par une émulsion fabriquée maison et à prix réduit déposée sur une plaquette de silicium multicristallin. La préparation de la source est effectuée dans notre laboratoire à base d'acide phosphorique (H_3PO_4) mélangé à d'autres solutions chimiques telles que des solvants organiques.

IV.2 FABRICATION DES EMULSIONS DOPANTES

IV.2.1 Propriétés de l'acide phosphorique H_3PO_4

L'acide phosphorique de formule chimique brute, H_3PO_4 est un acide faible, de forme liquide. Il est incolore et inodore et aussi ininflammable. Sa masse volumique à 20 °C est de 1.71 g/cm³. Pour sa stabilité il recommande d'éviter le fort réchauffement de l'acide. Les matières à éviter sont les oxydes de métaux, les alliages de métaux car il y a formation d'hydrogène. Il présente une incompatibilité chimique avec des composés contenant du fer, d'acier et d'aluminium.

IV.2.2. Caractéristiques du solvant organique sec-butanol

Le solvant appelé Sec butanol de formule chimique brute, C_4H_9OH est un alcool aliphatique, de forme liquide. Il est incolore avec une odeur d'alcool et aussi ininflammable. Sa masse volumique à 20 °C est de 0.81 g/cm³. Il permet l'homogénéité du mélange et évite la formation de particules pendant le stockage. Pour sa stabilité il est recommandé d'éviter le fort réchauffement. Les matières à éviter sont les agents oxydants forts (dont le chrome (VI) oxyde), les réducteurs, les halogénures d'acide, les métaux alcalins, les alliages de métaux. Il présente une incompatibilité chimique avec certaines matières plastiques ou caoutchouc.

IV.2.3 Préparation des émulsions dopantes à partir de différents solvant organiques

C'est une expérience innovante que nous avons menée dans ce domaine dans le but de diversifier les sources dopantes au niveau de notre Unité.

Nous avons choisi l'acide phosphorique H_3PO_4 comme source de phosphore pour la réalisation de l'émetteur n^+p . Une émulsion diluée est préparée en combinant l'acide H_3PO_4 avec l'eau D.I. (H_2O), et avec d'autres solvants organiques. Bien que l'acide H_3PO_4 est totalement soluble dans l'eau, le dépôt de l'émulsion $H_3PO_4 : H_2O$, n'adhère pas à la surface de la plaquette. Malgré le passage à des températures de dépôt de 250 °C, nous n'avons pas réussi le dépôt. Pour cette raison, l'émulsion $H_3PO_4 : H_2O$ a été écartée.

Nous sommes donc passés à l'utilisation d'autres solvants organiques tels que l'éthanol, le 2-butanol, l'alcool isopropanol (IPA). Trois solutions dopantes ont été préparées avec des concentrations connues de chaque composant : (H_3PO_4 : solvant organique). Le dépôt a été effectué par arrosage, en utilisant une seringue, à température ambiante. Nous avons observé une bonne adhérence et une uniformité du dépôt sur toute la plaquette de silicium. Nous rappelons que les plaquettes utilisées sont du silicium mono et multicristallin de 10 cm de diamètre. Le tableau IV.1 illustre les caractéristiques de dépôt effectué avec les différentes émulsions.

	Mouillabilité		Uniformité	Adhérence
	Substrat chauffé 60 °C	Substrat froid		
H ₃ PO ₄ : IPA	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise	Mauvaise
H ₃ PO ₄ : ethanol	Mauvaise	Acceptable	Acceptable	Adhérence sur 70% de la surface
H ₃ PO ₄ : sec-butanol	Mauvaise	Bonne	Bonne	Sur 100% de la surface

Tab.IV.1: Caractéristiques des dépôts, par spray, des émulsions dopantes sur des substrats de silicium.

Après le dépôt, les échantillons subissent un séchage à 250 C° pendant 15 minutes dans le four de séchage à tapis roulant. La redistribution a été effectuée dans le four de diffusion à une température de 850 °C durant 20 minutes sous azote. Après décapage de la couche résiduelle de l'oxyde phosphoro-silica-glass (PSG)- avec du HF10% (cette opération est parfois impossible), la résistivité R_{\square} des échantillons a été mesurée (tab.IV.2). Ces émetteurs possèdent des résistivités élevées supérieures à 40 Ω/\square les rendant incompatibles avec le procédé de métallisation par la sérigraphie avec les pâtes dont notre laboratoire dispose. Il est impératif, donc, de réajuster le profil de distribution pour obtenir des résistivités de l'ordre de 40 Ω/\square avec une profondeur de jonction supérieure à 0.4 μm . Nous verrons plus loin (§I IV.3.2) que les valeurs X_j correspondants aux jonctions présentées dans le tableau IV.2 sont inférieures à 0.3 μm .

Echantillon n°	Emulsion	$R_{\square}(\Omega/\square)$
HP2-A	H ₃ PO ₄ : IPA	62.3
HP2-B	H ₃ PO ₄ : éthanol	70.7
HP2-C	H ₃ PO ₄ : sec-butanol	86

Tab.IV.2 : Valeurs de la résistivité de la couche n⁺ obtenue avec trois différentes émulsions.

IV.2.4 Préparation de la surface des plaquettes de silicium

Le matériau utilisé dans nos expériences est le silicium multicristallin dopé au bore (type P) de dimension 10x10 cm² avec une résistivité $\rho \approx 1-3 \Omega.cm$. Il est obtenu à partir d'un lingot élaboré dans notre Unité par la méthode de croissance cristalline par échange de chaleur (HEM). Les plaquettes sont d'abord nettoyées dans un bain ultrasonique dans de l'eau désionisée plus un détergent spécial pour éliminer toutes les traces de poussière et de graisse présentes sur la surface. Ensuite, elles sont immergées dans un bain de trichloréthylène (TCE) à 80°C pendant 10 minutes, suivi d'un bain d'acétone pendant 2 minutes. La dernière étape est celle de l'amincissement dans une solution de NaOH: H₂O à 80 °C pendant 10 minutes pour éliminer les dommages en surface, générés au cours de la découpe des substrats de silicium.

IV.3 REALISATION DE L'EMETTEUR N⁺P AVEC L'EMULSION H₃PO₄ : SOLVANT ORGANIQUE

IV.3.1 Caractérisation des couches déposées

IV.3.1.1 Caractérisation optique des couches déposées

Pour vérifier l'existence de la source dopante dans la couche déposée sur la surface du silicium, nous avons procédé à des caractérisations par la technique de transformée de Fourier dans la gamme infrarouge (FTIR). L'acquisition a été effectuée en mode absorbance dans la gamme spectrale (400-4000) cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. La figure IV.1 montre les spectres FTIR correspondant aux quatre dépôts obtenus en combinant l'acide H₃PO₄ avec l'un des quatre solvants : isopropélique, éthanol, sec-butanol et le méthanol. L'analyse des différents pics au niveau de chaque spectre tel que résumé dans le tableau IV.3, l'existence de phosphore sous plusieurs formes de liaisons minérales et organiques selon la gamme spectrale du nombre d'onde.

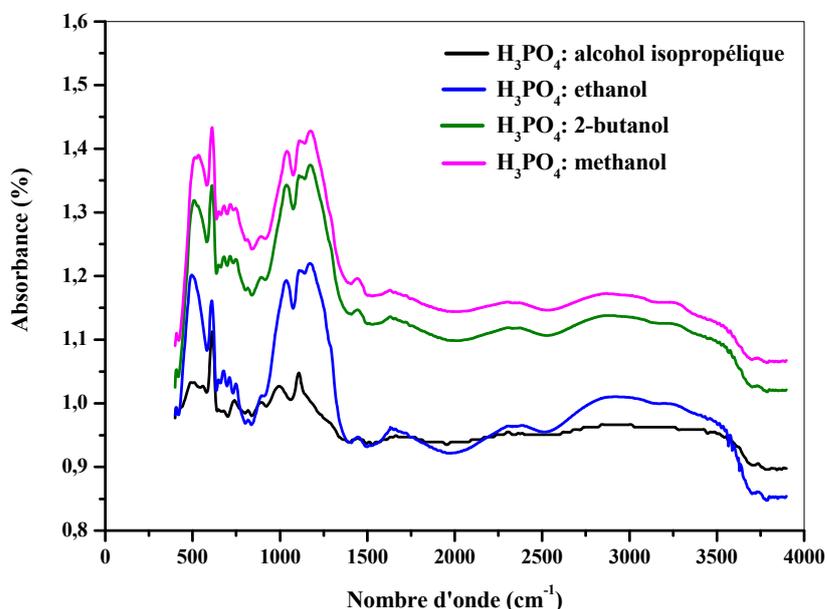


Fig.IV.1 : Spectres FTIR des couches réalisées sur silicium par dépôt des émulsions H₃PO₄ : solvant organique.

liaisons minérales	liaisons organiques
P-H : 2280/2410 cm^{-1}	P-O-R : 870/1110 cm^{-1}
P-H : 1040/1100 cm^{-1}	P-OH: elongation : 3300/1600 cm^{-1}
P-C : 650/700 cm^{-1}	P-O-C: 950/1050 cm^{-1}
P-O-C : 1190/1240 cm^{-1}	
P=O : 1255/1285 cm^{-1}	
P-H: élongation: 2420-2480 cm^{-1}	
P-O: 1250/1320 cm^{-1}	
P=O: 1500-1455 et 870-900 cm^{-1}	

Tab.IV.3: Différentes liaisons minérales et organiques du phosphore dans la couche PSG détectées par FTIR

La figure IV.2 montre une comparaison entre deux spectres FTIR d'une couche d'oxyde dopé obtenue avec une émulsion H_3PO_4 : sec-butanol. Le spectre 1 a été mesuré juste après le séchage à 250 °C pendant 20 minutes et le spectre 2 après un recuit à 850 °C durant 20 minutes. Nous pouvons noter que les pics situés à 1050, 1455 et 2280/2480 cm^{-1} relatifs aux liaisons P-O-C, P-H et P-O-R ont disparu. Un pic large dans la gamme spectrale (900-1050) cm^{-1} est le résultat des modes vibrationnels des liaisons P-O et P-O-C attestant l'existence d'une forte concentration en phosphore dans la couche caractérisée.

Par contre, nous avons observé l'apparition de nouveaux pics dans la gamme spectrale (400-600) cm^{-1} - figure IV.3. Nos investigations sur les modes vibrationnels à 414, 430, 450 et 465 cm^{-1} , indiquent que l'origine de ces pics est due essentiellement aux états électroniques induits par l'activation électrique des atomes d'oxygène et des défauts associés [7].

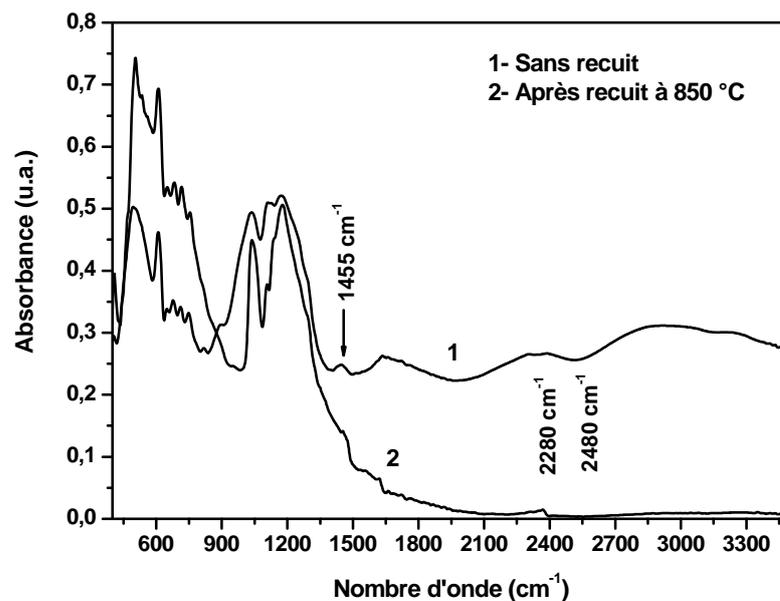


Fig.IV.2: Spectres FTIR de l'échantillon HP4 avant et après diffusion à 850 °C durant 30 min.

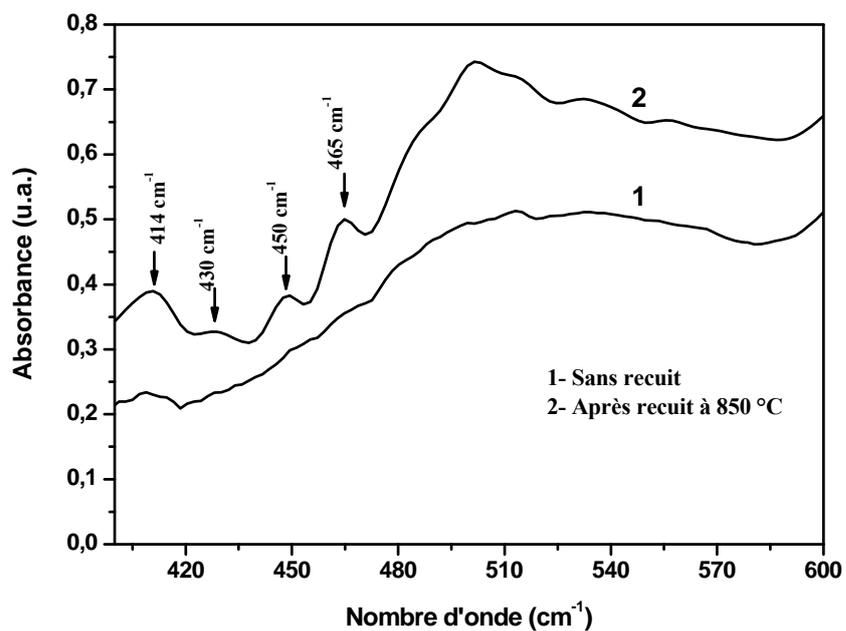


Fig.IV.3: Spectres FTIR de l'échantillon HP6 avant et après recuit à 850 °C durant 30 min.

Nous avons aussi utilisé la technique FTIR pour caractériser, sur plusieurs points, l'échantillon du silicium juste après l'étape de séchage. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV.4. Les spectres FTIR représentent l'absorbance moyenne de dix points avec sa variation dans la gamme spectrale indiquée. Aucun décalage de pics n'est constaté, mais une variation de l'ordre de 0.2 dans les gammes 600-800 cm^{-1} et 1800-2200 cm^{-1} . Dans la gamme supérieure à 2700 cm^{-1} et inférieure à 500 cm^{-1} l'absorbance est pratiquement la même. L'origine de cette variation est due à la différence de l'épaisseur de la couche déposée sur la plaquette qui se traduit par une densité de molécules ($\text{mol}/\text{cm}^{-3}$) dans chaque point caractérisé.

Nous avons illustré une corrélation entre la variation de l'épaisseur dans la même couche et la résistivité surfacique R_{\square} de la jonction obtenue sur chaque point à la figure IV.5. Les spectres FTIR 1, 2 et 3 correspondent aux valeurs R_{\square} : 61.1, 59.5 et 55.8 Ω/\square respectivement. Ceci indique que l'épaisseur de la couche n'est pas la même comme le montre le pic FTIR à 1107 cm^{-1} caractéristique de la liaison Si-O_x.

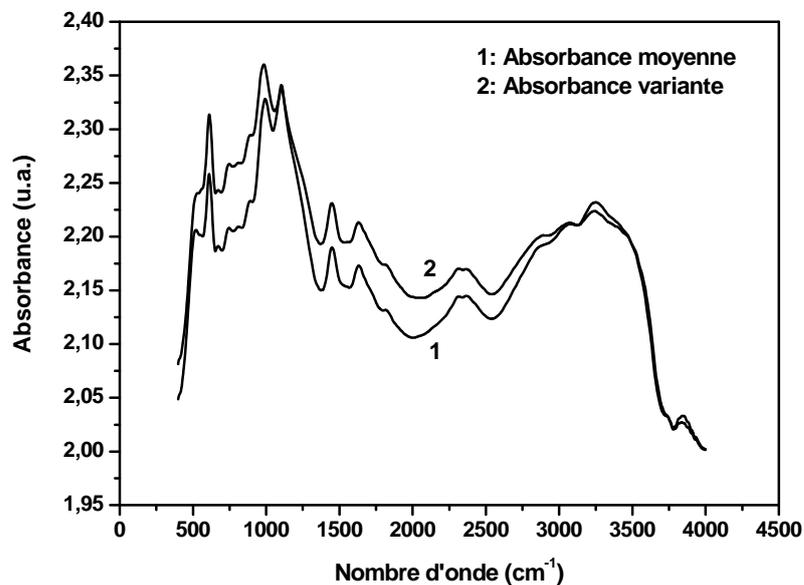


Fig.IV.4 : Spectres FTIR d'absorbance moyenne et variante obtenues sur différents points de la surface de l'échantillon traité à 900°C pendant 20 mn.

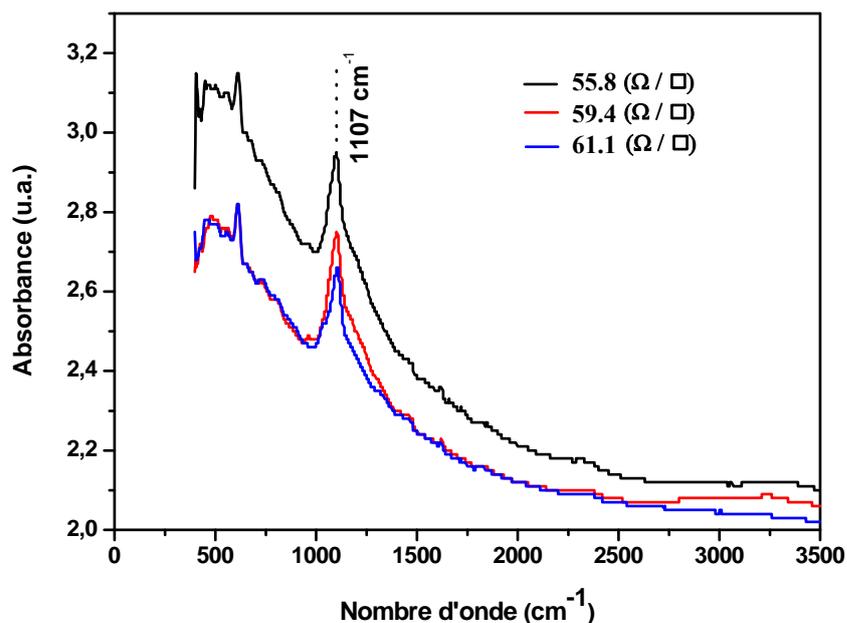


Fig.IV.5: Corrélation de la résistance superficielle et les spectres FTIR mesurés sur l'échantillon traité à 900°C pendant 20 mn.

IV.3.1.2 Caractérisation par spectroscopie en dispersion d'énergie EDS

L'analyse par spectroscopie en dispersion d'énergie EDS a été effectuée, en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB), qui permet d'élaborer une image en exploitant le spectre des électrons secondaires (contraste topographique de la surface de l'échantillon). Le MEB équipé d'un spectromètre EDAX, permet une caractérisation qualitative et semi-quantitative des éléments dans l'échantillon. L'analyse EDS indique une grande quantité d'atomes de phosphore dans l'oxyde dopé (fig.IV.6). Nous avons mesuré une teneur de 11.6% en atomes de phosphore dans la couche juste après séchage à 250 °C. Cette valeur chute à 4.5 atomes% après traitement thermique à 875°C et pendant 30 minutes (fig.IV.6-b). La diminution des atomes phosphore dans la couche caractérisée résulte de leur diffusion dans le volume de silicium via l'interface oxyde-silicium.

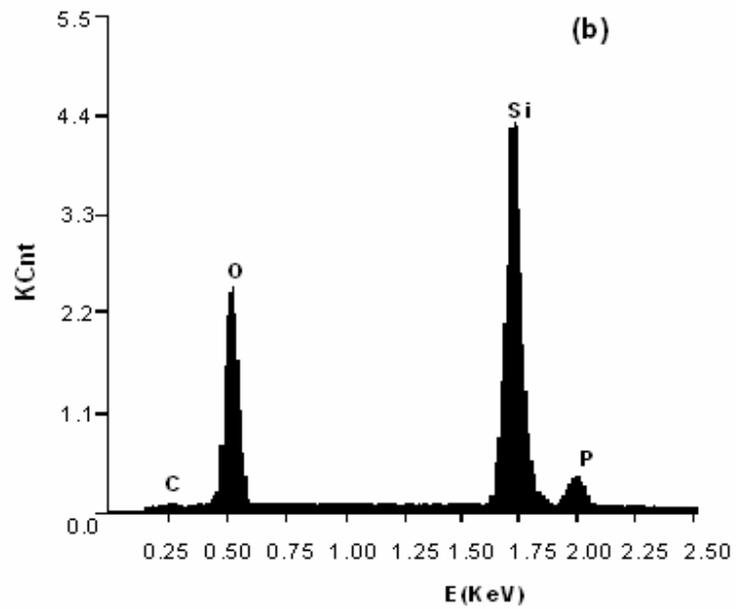
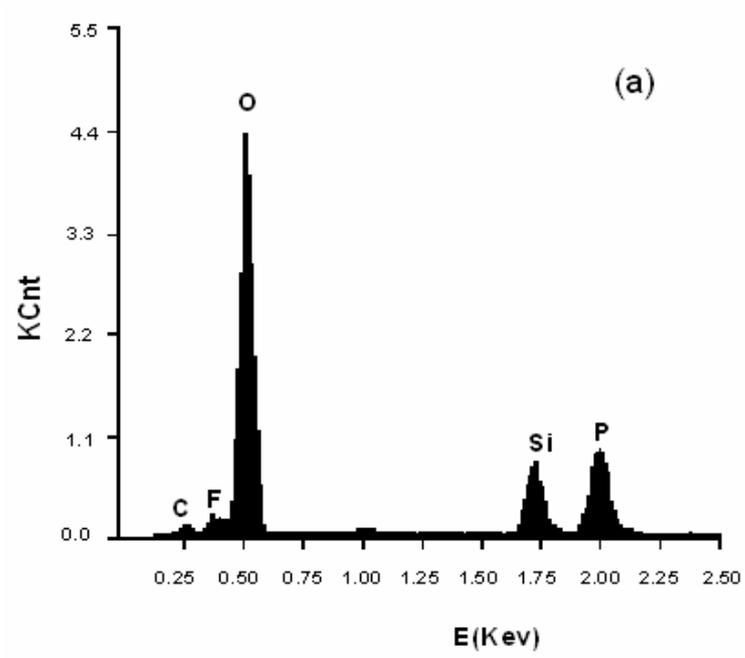


Fig.IV.6 : Spectres EDS d'une couche PSG déposée sur Si-mc

a) : après séchage à 250 °C, 15 mn.

b) : après recuit à 875 °C, 30 mn.

IV.3.2 Caractérisation électrique de l'émetteur réalisé

Nous avons mesuré le profil de dopage en utilisant la technique de l'effet Hall. La figure IV.7, montre les profils obtenus sur les échantillons correspondants aux solvants organiques utilisés dans la solution à savoir ; (a) L'alcool isopropanol (IPA), (b) l'éthanol et (c) le sec-butanol. Nous observons que l'émetteur obtenu avec la solution (c) est caractérisé par une profondeur de $0.32 \mu\text{m}$ et une concentration en surface de $3.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Les deux autres émetteurs (a,b) présentent une profondeur de l'ordre de $0.22 \mu\text{m}$ et une concentration en surface de $2.06 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ pour la solution a et $2.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ pour la solution (b). Les trois profils illustrés dans la figure IV.7 sont obtenus un recuit dans un four de diffusion à tube à quartz à 850°C pendant 20 minutes. Nous pouvons toujours ajuster la résistivité superficielle et la profondeur de jonction de l'émetteur par le contrôle du profil de recuit à haute température, comme le montre le tableau IV.4. Nous observons pour les deux échantillons HP9 et HP11 traités à 875°C et 900°C pendant 20 minutes, leur émetteur est caractérisé par des résistivités R_{\square} de $35 \Omega/\square$ et $10 \Omega/\square$ et des profondeurs de jonctions de 0.5 et $0.75 \mu\text{m}$ respectivement. La jonction avec $35 \Omega/\square$ et $0.5 \mu\text{m}$ présente un émetteur optimum qui convient à la fabrication des cellules solaires au silicium avec la technologie de sérigraphie pour réalisation des contacts métalliques. Cet émetteur est caractérisé par une réponse spectrale et un taux de collection de porteurs de charges plus performantes par rapport à l'émetteur avec une résistivité de $10 \Omega/\square$ et $x_j = 0.75 \mu\text{m}$. Dans ce dernier, le taux de recombinaison est plus important, à cause du fort dopage qui induit des défauts liés notamment au précipités SiP. Les autres émetteurs (tab.IV.4) avec des profondeurs de jonction de 0.2 à $0.3 \mu\text{m}$ sont incompatibles avec la technologie de sérigraphie qui nécessite des valeurs (x_j) supérieures à $0.4 \mu\text{m}$ afin d'éviter le phénomène de court-circuit de l'émetteur. La déviation standard de la résistivité mesurée est inférieure à 5% indiquant une uniformité acceptable de l'émetteur à travers la surface de la plaquette.

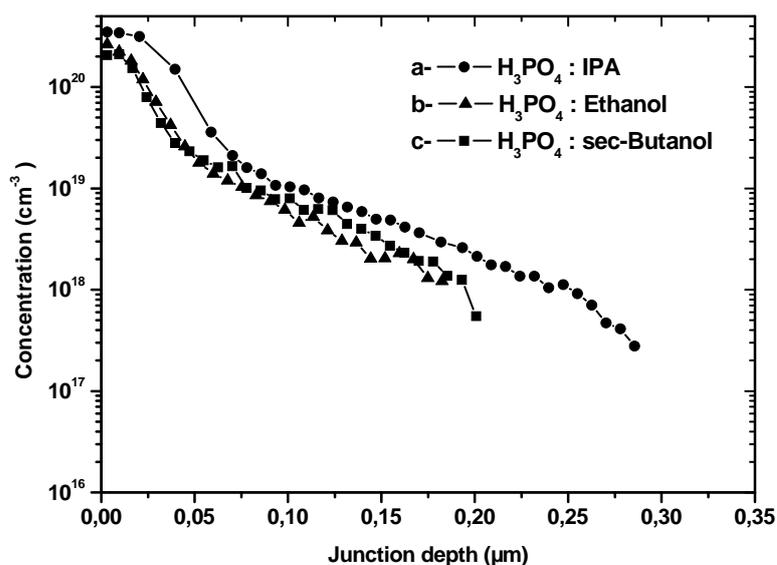


Fig.IV.7 : Profils de l'émetteur n^+ p obtenus avec trois émulsions dopantes à 850 °C durant 30 minutes.

N°Echantillons	Emulsion	R_{\square} (Ω/\square)	X_j (μm)	déviati on standard (Ω/\square)
HP2-(a)	H_3PO_4 : IPA	62.3	0.32	5
HP2-(b)	H_3PO_4 : éthanol	70.7	0.22	5
HP2-(c)	H_3PO_4 : 2-butanol	86	0.22	4.5
HP9	//	35	0.5	3.7
HP11	//	10	0.75	4.3

Tab.IV.4: Valeurs de la résistivité superficielle et de la profondeur de jonction obtenues avec trois émulsions différentes. HP9 et HP11 ont subi deux différents recuits de redistribution (875 °C et 900°C).

IV.3.3. Réalisation d'émetteur n^+p avec l'émulsion H_3PO_4 : sec-butanol

Dans cette partie l'émulsion H_3PO_4 : sec-butanol, qui donne des dépôts uniformes caractérisés par une bonne adhérence a été déposée par spin-on sur des plaquette de silicium multicristallin HEM d'origine UDTS. Des échantillons témoins de silicium monocristallin ont été utilisés pour les besoins de caractérisation.

Après dépôt, les plaquettes ont subi un séchage à 250 °C pendant 15 minutes suivit d'un recuit à haute température. Après recuit, la couche d'oxyde résiduelle PSG a été caractérisée par MEB et son épaisseur est estimée entre 1 à 2 μm selon le profil de température utilisé. La figure IV.8 illustre une observation MEB d'une couche PSG sur silicium après redistribution à 900°C. Le décapage chimique de la couche (PSG) et parfois difficile avec une solution à base d'acide fluorhydrique dilué HF (10%). Nous avons eu recours à une autre attaque chimique appelée piranha etch et qui s'effectue en trois séquences:

- HF 10% durant 1 mn.
- Oxydation dans un mélange $H_2SO_4 : H_2O_2$
- Décapage HF 10% suivi d'un rinçage avec de l'eau désionisée.

Cette attaque chimique est plus efficace pour le décapage de la couche PSG, mais il faut contrôler le temps d'oxydation durant la deuxième séquence pour éviter d'amincir l'émetteur.

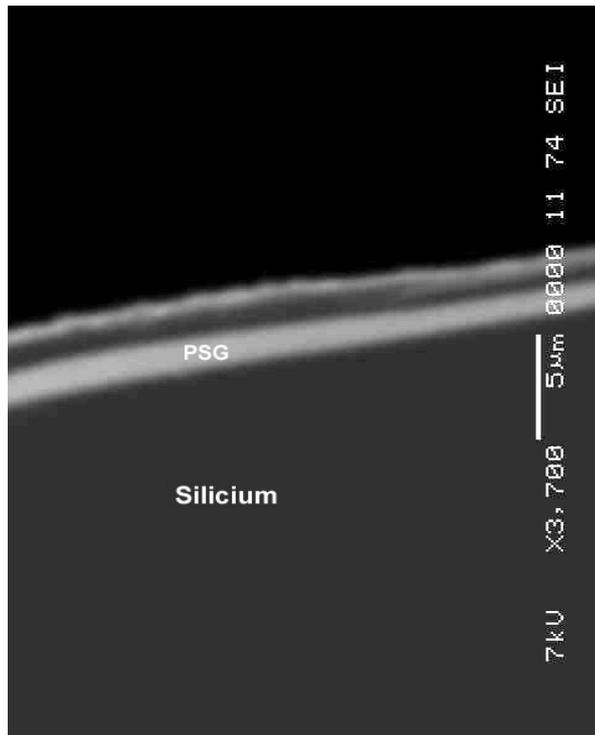


Fig.IV.8: Observation MEB en section d'une couche PSG sur silicium.

Dans le but d'observer la variation du profil de l'émetteur avec les paramètres de redistribution, les plaquettes de silicium ont subi quatre traitements à haute température dans un tube à quartz sous ambiance inerte. Les températures utilisées varient entre 850 °C et 900 °C et le temps de redistribution de 20 à 30 minutes. Les profils des émetteurs réalisés sont illustrés dans la figure IV.9.

Le tableau IV.5 montre les valeurs relatives à la résistivité et aux profondeurs de jonction mesurées correspondantes aux profils présentés dans la figure IV.9. Nous observons une variation de x_j de 0.2 μm à 0.7 μm et une résistivité de 10 Ω/\square à 32 Ω/\square . Ces jonctions peuvent être utilisés dans un procédé de fabrication de cellules solaires à base de silicium. Avec un traitement chimique dans un bain HF/HNO₃ la concentration des dopants en surface de l'émetteur peut être ajustée pour réduire la vitesse de recombinaison des porteurs de charges électriques. La figure IV.9 montre également que la concentration en surface du phosphore N_s varie de $2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. De telles concentrations élevées, sont nécessaires à la formation d'un contact ohmique sur un émetteur homogène en utilisant la sérigraphie comme technique de métallisation.

N° Echantillon	T _{red.} (°C)	t(min.)	R _□ (Ω/□)	X _j (μm)
HP5-a	850	30	32.4	0.4
HP5-b	875	30	15.0	0.7
HP5-c	875	20	20.3	0.55
HP5-d	900	20	13.6	0.8

Tab.IV.5: Caractéristiques électriques d'un émetteur n⁺p élaboré par atomisation de l'émulsion H₃PO₄ :sec-butanol en fonction du profil de redistribution

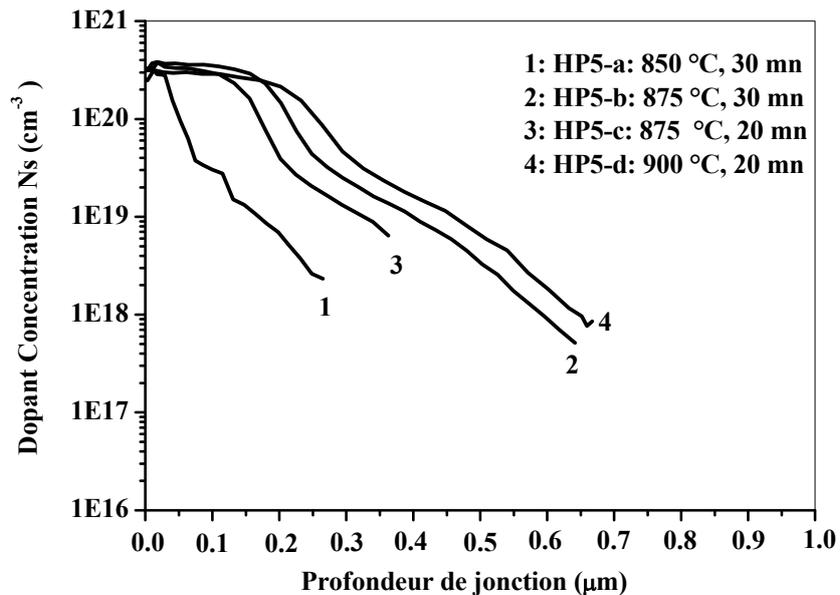


Fig.IV.9: Profils d'émetteur n⁺p mesurés par effet Hall obtenu avec atomisation d'une source (H₃PO₄: sec-butanol) sur du Si-mc traité à différentes températures.

Ces niveaux élevés de concentrations contribuent néanmoins au courant de recombinaison de l'émetteur, notamment la composante Auger [8], ce qui conduit à la dégradation de la tension du circuit-ouvert V_{oc} [9] du dispositif. Un bon compromis entre ces deux conditions est la conception d'un émetteur sélectif en contrôlant la concentration de dopant en surface de sorte que l'émetteur soit modérément dopé entre les doigts de

métallisation, mais profond et fortement dopé en dessous des doigts [10, 11]. D'autres ajustements sont possibles en adaptant la concentration H_3PO_4 dans la solution et en changeant le temps et la température de l'étape de redistribution des atomes de phosphore, pour atteindre des valeurs N_s comprises entre $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Nous avons également analysé l'uniformité de dopage de l'émetteur, en traçant la cartographie des résistivités avec la technique des quatre pointes totalement automatisée. Nous avons constaté que les émetteurs obtenus par cette technique sont compatibles avec les exigences du procédé de fabrication des cellules solaires au silicium. Les figures IV.10 et IV.11 montrent la redistribution des valeurs R_{\square} à travers la surface de la plaquette du silicium de 100 cm^2 de surface, avec une moyenne résistivité de R_{\square} de $35 \Omega/\square$, l'écart type σ est de 3.7 en utilisant la formule suivantes:

$$\sigma = \left(\frac{[n \cdot \sum (R_{sh})^2 - (\sum R_{sh})^2]}{[n \cdot (n-1)]} \right)^{1/2}$$

n étant le nombre de points mesurés.

Cette valeur de l'écart type est acceptable dans un tel procédé comparé aux $3.0 \Omega/\square$ obtenue par le groupe de C. Voyer *et al.* sur des cellules solaires au silicium multicristallin de $12,5 \times 12,5 \text{ cm}^2$, en utilisant un pulvérisateur ultrasonique [12]. Notre procédé permet de diminuer d'avantage cette dispersion en contrôlant mieux la composition de l'émulsion et les paramètres de dépôt.

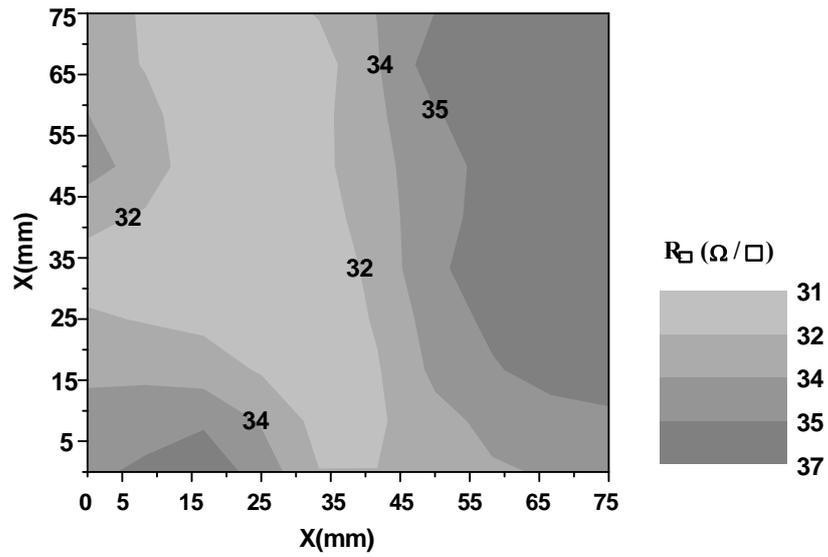


Fig.IV.10: Cartographie de la résistivité d'un émetteur n⁺p de la plaquette HP9 (10x10cm²).

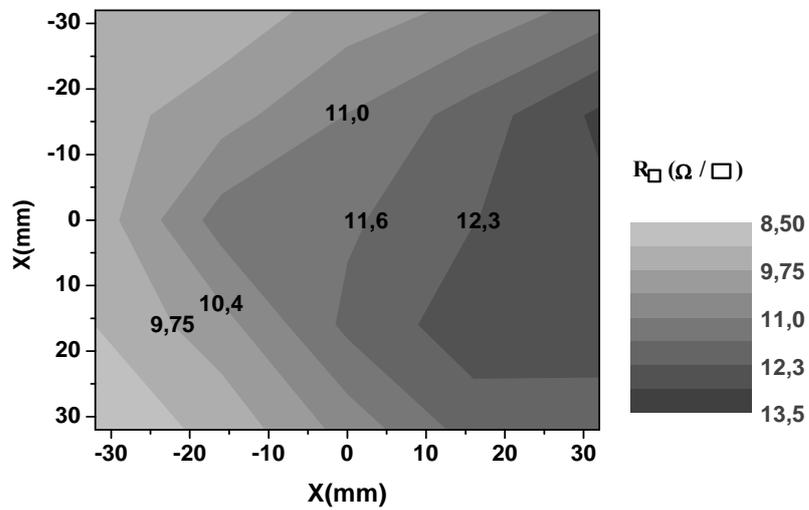


Fig.IV.11 : Cartographie de la résistivité d'un émetteur n⁺p de la plaquette HP11 (10x10cm²).

IV.4 FABRICATION DE CELLULES SOLAIRES A BASE D'EMULSIONS DOPANTES

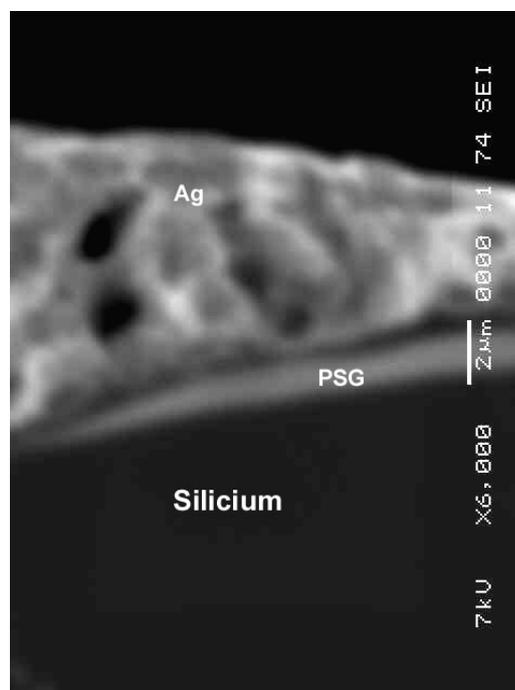
Avant l'étape de métallisation, la jonction parasite aux bords des plaquettes a été décapée par un procédé de plasma. Les plaquettes sont ensuite métallisées par la technique de sérigraphie selon un procédé (A) à l'université de Konstanz en Allemagne. La grille collectrice est réalisée avec une pâte d'argent (Ag) et le contact face arrière avec une pâte d'Aluminium (Al). L'opération de recuit est effectuée simultanément pour les deux faces. Nous donnons dans le tableau IV.6 les performances électriques des cellules fabriquées obtenues sous illumination à 25°C.

Cell.n°	Surface (cm ²)	J _{sc} (A/cm ²)	V _{oc} (mVolts)	FF(%)	η (%)
HP8	98	23.22	582.3	42.08	5.69
HP9	//	21.51	576.2	69.08	8.56
HP10	//	22.59	581.5	37.8	4.96
HP11	//	17.35	563.5	76.19	7.45

Tab.IV.6 : Performances électriques des cellules solaires de silicium multicristallin sous conditions standards sans couche SiN_x avec un procédé A de métallisation par sérigraphie

Les cellules HP8 et HP10 ont été métallisées avec la couche d'oxyde résiduelle de l'étape de redistribution du dopant. Cette couche a été décapée complètement dans le cas des cellules HP9 et HP11. Les résultats obtenues avec les cellules HP9 et HP11 sont encourageants, puisque les deux cellules ont été réalisées sans passivation, ni texturation, ni couche antireflet.

Vu le faible facteur de forme des cellules HP8 et HP10, nous avons pensé que le métal n'a pas adhéré complètement à la surface du silicium en présence de la couche de PSG. Les analyses effectuées au microscope à balayage sur les échantillons HP8 et HP10 montrent que la couche PSG n'est pas transpercée par le contact métallique (Ag) durant l'étape de métallisation notamment au niveau des bords du doigt métallique comme le montre la figure IV.12. La présence de la couche de PSG entre le contact métallique et le silicium induit une grande résistance série expliquant le faible facteur de forme obtenu au tableau IV.6.



FigIV.12: Observation MEB montrant la présence d'une couche de PSG entre la grille collectrice (Ag) et le silicium.

IV.4.1 Réalisation des cellules solaires au silicium multicristallin avec une couche de nitrure SiN_x

En utilisant la technique de spin-on, plusieurs dépôts de couches dopantes riches en phosphore ont été réalisés sur des plaquettes de silicium multicristallin. L'émulsion utilisée a été fabriquée au laboratoire avec un mélange d'acide phosphorique H_3PO_4 et un solvant organique, le sec-butanol. Durant tout le procédé de diffusion, le flux d'oxygène a été maintenu pour permettre la formation d'une couche de SiO_2 plus au moins épaisse à l'interface PSG- silicium. La présence de l'oxyde de silicium thermique facilite le décapage de la couche PSG post diffusion.

Après formation de la jonction électrique, une couche de SiN_x est déposée sur la surface dans un tube PECVD. Au préalable, la jonction parasite au bord des plaquettes a été éliminée par un procédé de décapage plasma. Ensuite nous avons réalisé les contacts métalliques avant et arrière par sérigraphie avec les pâtes d'argent (Ag) et argent/aluminium (Ag/Al) respectivement selon un procédé B différent du A (Tab.IV.6). Cette opération s'est avérée très délicate en présence de la couche de nitrure en surface. La figure IV.13 schématise les séquences du procédé de fabrication de la cellule solaire réalisée dans notre laboratoire.

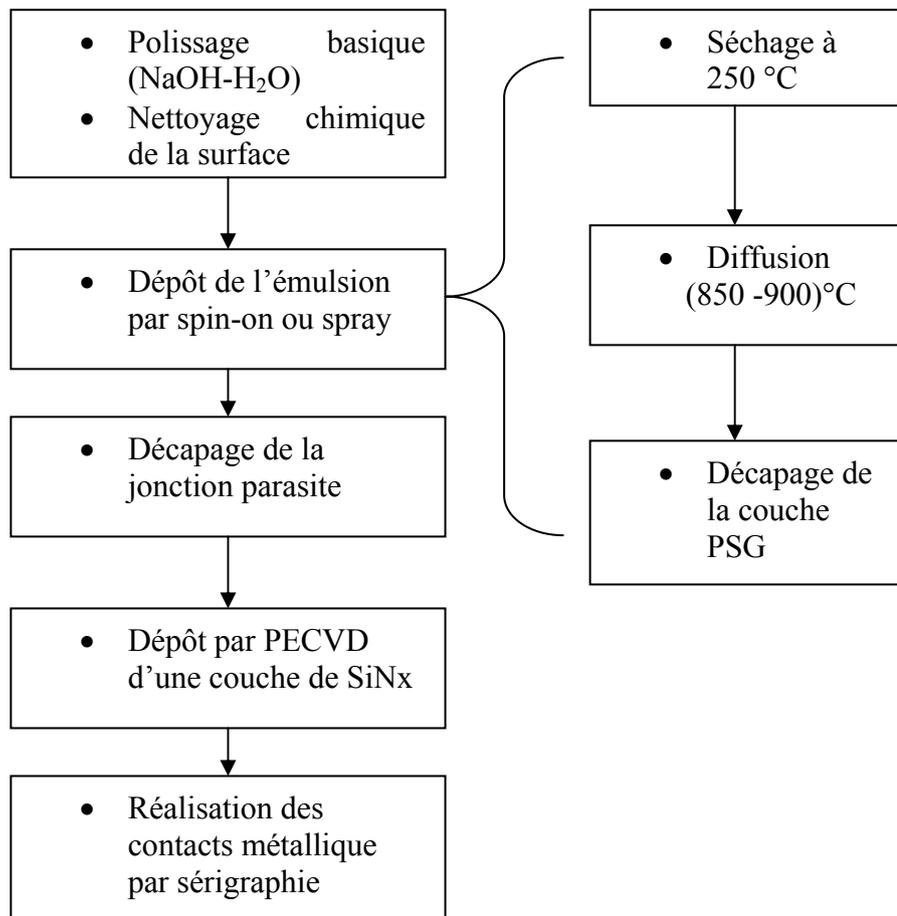


Fig.IV.13 : Schéma du procédé de fabrication de la cellule solaire

Plusieurs profils de recuit dans le four de frittage à tapis roulant, ont été utilisés sans toutefois obtenir un contact ohmique caractérisé par une résistance série (R_s) faible. Tous les contacts métalliques obtenus montrent une R_s élevée comme l'atteste les performances électriques mesurées sur les cellules fabriquées.

Le tableau IV.7 récapitule les performances électriques des cellules HP7, HP11 et HP17 caractérisées sous illumination

Cell.n°	Surface (cm ²)	J _{sc} (A/cm ²)	V _{oc} (mVolts)	FF(%)	η(%)
HP7	98	20.3	562	54	6.0
HP12	//	15.3	561	75.6	6.4
HP17	//	15.9	539	68.7	5.9

Tab.IV.7 : Performances électriques des cellules solaires de silicium multicristallin sous illumination avec une couche SiN_x selon un procédé B de métallisation par sérigraphie.

Le courant de court-circuit J_{sc} et la tension du circuit ouvert V_{oc} des cellules HP12 et HP17 présentent des valeurs faibles dues principalement au phénomène du fort dopage, ce qui conduit à une mauvaise qualité électrique de la jonction. Le deuxième facteur qui influe sur les caractéristiques I-V est le facteur de forme FF. Il est lié directement à l'optimisation de l'étape de réalisation des contacts métalliques par sérigraphie compatibles avec des émetteurs d'une profondeur de 0.4-0.5 μm et des résistivité 30-50 (Ω/□). Ces émetteurs sont seuls capables de donner des rendements de conversion supérieurs à 10%. La cellule HP12 a été métallisée séparément avec d'autres pâtes Ag et Al avec un profil de recuit différent et sans couche de nitrure. Vue la valeur appréciable du FF qui est de 75.6% les autres performances électriques notamment le V_{oc} ressemblent à celles mesurées en présence d'une couche de SiN_x sur les cellules HP7 et HP1. Les faibles performances mesurées sur les cellules réalisées avec le procédé B sont probablement du à la qualité douteuse des pâtes, certainement périmées, et à l'équipement de sérigraphie (frittage) qui n'est plus adapté (4 zones au lieu de 8) pour obtenir un profil de recuit adéquat.

IV.5 CONCLUSION

Nos efforts se sont concentrés sur la fabrication de l'émulsion dopante à base d'acide phosphorique H_3PO_4 mélangé avec plusieurs solvants organiques. L'émulsion H_3PO_4 :sec-butanol a été retenue parce qu'elle donne des couches uniformes avec une bonne adhérence sur la surface des plaquettes.

Nous avons exploité les résultats antérieurs obtenus avec l'élaboration d'une nouvelle émulsion dopante à base d'acide phosphorique (H_3PO_4 -sec butanol), pour réaliser des jonctions n^+p sur des plaquettes de silicium multicristallin $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Ces jonctions sont caractérisées, selon le profil de diffusion, par des résistivités superficielles (R_{\square}) de 7 à $86 \text{ } \Omega/\square$, et des profondeurs de 0.6 à 0.8 μm . A partir des ces émetteurs, des cellules complètes de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ont été fabriquées avec et sans couche de nitrure déposée par la technique PECVD. Les performances électriques mesurées sur ces cellules attestent que l'émulsion utilisée est fiable et elle peut être utilisée dans un procédé de fabrication continue comme le spray. Le courant de court-circuit J_{sc} et les rendements de conversions sont proches de ceux obtenus sur des cellules avec des émetteurs réalisés par diffusion en phase gazeuse ($POCl_3$). Durant le procédé de fabrication, l'étape de métallisation n'a pas été optimisée et elle a quelque peu altéré les performances obtenues dans les deux cas : avec ou sans couche de nitrure. Toutefois, les paramètres tels que le courant de court-circuit J_{sc} et la tension du circuit ouvert V_{oc} indiquent que le matériau utilisé est caractérisé par une longueur de diffusion (L_n) de porteurs de charges faible. Pour remédier à cela, il faut impérativement songer à un procédé de guérison du matériau qui assure une amélioration sensible de sa qualité électrique représentée par L_n . Le gettering est l'un des procédés utilisés pour purifier le silicium des impuretés métalliques et autres précipités et défauts qui agissent comme des centres de recombinaisons. Nous avons choisi le gettering externe par sources gazeuse et préform, sur le silicium multicristallin, dans le but d'améliorer la qualité des plaquettes HEM-UDTS par l'amélioration de la longueur de diffusion afin d'obtenir des performances électriques et des rendements de conversions meilleurs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Nayaka, M. Nishida, Y. Takeda, S. Moriuchi, T. Tonegawa, T. Machida, T. Nuno, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **34** (1994) 219.
- [2] A. Rohatgi, Z. Chen, P. Sana, J. Crotty, J. Salami, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **34** (1994) 227.
- [3] F. Duerinckx, J. Szlufcik, J. Nijs, R. Mertens, C. Gerhards, C. Marckmann, P. Fath, G. Willeke, in: J. Schmid, H.A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehm, E.D. Dunlop (Eds.), 2nd World Conference and exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, AUSTRIA, July 6–10 1998, p. 1248.
- [4] R. Preu, R. Lüdeman, G. Emanuel, W. Wettling, W. Eversheim, G. Güthenke, D. Untiedt, G. Schweitzer, in: W. Hoffmann, J.L. Bal, H. Ossenbrink, W. Palz, P. Helm (Eds.), 16th European Photovoltaic Energy Conference, Glasgow, U.K., May 1–5 2000, p. 1451.
- [5] R. Shimokawa, K. Nishida, A. Susuki, Y. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, (1987) 1667.
- [6] A. Moussi, D. Bouhafs, L. Mahiou, in: A.A.M. Sayigh (Ed.), VIIth World Renewable Energy Congress, Cologne, Germany, June 29–July 5 2002, p. 365.
- [7] V.V. Emtsev Jr., C.A.J. Ammerlaan, V.V. Emtsev, G.A. Oganessian, A. Misiuk, B. Surma, A. Bukowski, C.A. Londos, M.S. Potsidi, J. Cryst. Res. Technol., **38** (2003) 394.
- [8] M. J Kerr, PhD Thesis, Australian National University, June 2002
- [9] M. A. Green, Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice. Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Sydney (1995).
- [10] D. S. Ruby, C. B. Fleddermann, M. Roy, S. Narayanan, Solar Energy Materials & Solar Cells, **48(1-4)**, (1997) 255.
- [11] L. Debarge, J. Boudaden, D. Ballutaud, R. Monna, J. C. Muller, Solar Energy Materials & Solar Cells, **72** (2002) 247.
- [12] C. Voyer, D. Biro, G. Emanuel, R. Preu, J. Kariath, H. Wanka, in: W. Hoffmann, J. L. Bal, H. A. Ossenbrink, W. Palz, P. Helm, (Eds), 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, June 7-11, 2004, p. 848.

CONCLUSION GENERALE

V. CONCLUSION GENERALE

Dans ces travaux de thèse, nous avons présenté les résultats sur la formation de l'émetteur n^+p d'une cellule solaire avec une nouvelle émulsion dopante à base d'acide phosphorique, en utilisant les techniques d'atomisation et de spin-on à température ambiante. Cinq émulsions à base de H_3PO_4 ont été préparées, avec l'un de ces solvants organiques : éthanol ; 2-butanol, alcool isopropanol, le méthanol et l'eau désionisée. Les cinq émulsions ont été alors atomisées sur les plaquettes de silicium à température ambiante. L'émulsion $H_3PO_4:H_2O$ a été écartée pour mauvaise adhérence sur la surface. La suite des expériences avec les autres émulsions nous a confirmé que le H_3PO_4 :sec-butanol donne la meilleure couche déposée du point de vue uniformité, résultant d'une bonne mouillabilité de la surface et qui peut être visuellement observée. Des émetteurs n^+p avec différentes profondeurs de jonction ont été obtenus avec des traitements thermiques entre 850 et 900 °C pendant 20 à 40 mn. Elles ont été caractérisées selon le profil de diffusion, par des résistivités superficielles (R_{\square}) de 7 à 86 Ω/\square , et des profondeurs de 0.6 à 1.2 μm .

Les analyses par spectroscopie infrarouge FTIR montrent la présence de liens phosphoreux organiques et minéraux dans la couche formée. Quand les échantillons sont traités à températures élevées de 850 à 875°C. D'autre part, nous avons observé de nouveaux pics d'absorption dans la gamme spectrale de 400 cm^{-1} à 600 cm^{-1} . Nos investigations sur les modes vibratoires à 449, 465 et 528 cm^{-1} indiquent que leur origine peut être attribuée aux niveaux donneurs thermiques (TD1–Les espèces TD6) dues à l'activation des atomes d'oxygène et qui sont reliés aux défauts dans silicium.

La caractérisation par EDS effectuée sur les couches d'oxyde dopé indique la présence d'une grande quantité d'atomes de phosphore. Nous avons mesuré 11.6 at.% dans les couches juste après séchage à 250°C. Cette valeur chute à 4.5 at.% après traitement thermique à 875 °C pendant 30 minutes. Cette diminution résulte de leur diffusion dans le volume de la plaquette de silicium à travers l'interface oxyde– silicium. Les analyses faites par les techniques SIMS et ECV prouvent également que la concentration surfacique N_s varie entre 2.6×10^{20} et $3.5 \times 10^{20} cm^{-3}$. De telles concentrations élevées, qui sont nécessaires pour assurer un contact ohmique sur les émetteurs uniformes avec la technique de sérigraphie, contribuent néanmoins

aux courants de recombinaison d'émetteur conduisant à la dégradation la tension de circuit-ouvert et le photocourant de la cellule solaire. Pour résoudre ce problème nous avons développé des traitements chimiques pour réduire la zone morte (dead layer) par un procédé de etch back.

Dans la dernière partie, nous avons présenté les résultats relatifs aux procédés gettering externe par diffusion de phosphore appliqués sur des plaquettes de silicium multicristallin HEM/UDTS. Deux sources ont été utilisées pour effectuer le gettering ; une source préforms avec un gettering homogène et une source liquide de POCl_3 avec deux schémas : gettering homogène et étendu. Les jonctions obtenues sur les échantillons par sources préforms présentent des résistivités superficielles de $5 \Omega/\square$ à $38 \Omega/\square$ et des profondeurs de $0.5\mu\text{m}$ à $5\mu\text{m}$. Contrairement au silicium monocristallin, la profondeur de jonction varie selon l'orientation du grain dans le silicium multicristallin. Nous avons mesuré par SIMS sur un même échantillon, une profondeur de $5 \mu\text{m}$ sur le grain (a) et $8.5 \mu\text{m}$ sur le grain (b) ou probablement une cristallite (twin). Nous avons aussi étudié l'évolution de l'oxygène interstitiel et ces précipités en utilisant la spectroscopie infrarouge FTIR. Nous avons constaté que l'oxygène interstitiel O_i caractérisé par le nombre d'onde 1107 cm^{-1} relatif à la liaison Si-O , diminue avec l'augmentation de la température du gettering. Cette diminution de la densité des atomes O_i est expliquée par la nucléation des précipités d'oxygène des différentes tailles (3 à 5 nm). Le phénomène de nucléation, d'après les spectres FTIR est plus actif à une température de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous pensons que la formation des précipités d'oxygène ralentit au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à leur dissolution à des températures élevée, $950\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les analyses par fluorescence X que nous avons effectuées nous ont montré que deux éléments le fer et le manganèse présentent des intensités supérieures. Toutefois, faute d'étalons nous n'avons pas réussi à quantifier les éléments métalliques en atomes/cm^{-3} . Les spectres XRF indiquent la présence de plusieurs métaux de transitions tels que le Chrome (Cr), le Nickel (Ni) et le Cuivre (Cu), connus comme les plus nocifs dans l'industrie semiconducteur, mais leur intensité mesurée inférieure à 30 Coups/sec, nous laisse conclure que leur densité est en dessous du seuil toléré.

En ce qui concerne les résultats obtenus avec le gettering homogène par sources préforms nous constatons une dégradation de la durée de vie. Ceci est en relation directe avec l'environnement technologique dans lequel s'est déroulé le gettering par sources préforms, qui est totalement différent de celui du four à tube de quartz. Cette partie nécessite un effort supplémentaire pour ajuster les paramètres technologiques afin d'obtenir une amélioration de la qualité électrique des plaquettes avec les sources préforms dans un four à moufle

L'application du gettering externe par source liquide de POCl_3 dans un four de diffusion conventionnel, a conduit à une nette amélioration de la durée de vie, enregistrée avec les procédés homogène et étendu avec une augmentation de quatre à cinq fois la valeur initiale ($7\mu\text{s}$) de la durée de vie dans les plaquettes traitées. Les meilleures valeurs obtenus sont $30.5\mu\text{s}$ et $37\mu\text{s}$ relatives aux procédés homogène et étendu appliquées aux substrats de silicium multicristallin HEM/UDTS. Nous remarquons aussi que l'efficacité du gettering par préformes dépend de la température, et l'effet "getter" devient efficace à partir de $950\text{ }^\circ\text{C}$, où la durée de vie mesurée est passée de 3 à 9 μsec et à 20 μsec avec un traitement à $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Les cellules réalisées ont été caractérisées sous illumination dans les conditions standard AM1.5 (100 mW/cm^2 , 25°C). La meilleure amélioration du rendement de conversion a été 2.5% avec un gettering homogène et de 1.4% avec un procédé étendu.

Cette étude inachevée, vu son caractère (nombre de paramètres physiques intervenant dans les procédés gettering et de réalisation de jonction sur des plaquettes de silicium multicristallin), nous laisse envisager plusieurs pistes pour la continuité de ce travail notamment la révision des conditions du procédé par préformes et une connaissance plus approfondie sur la nature et la densité des précipités métalliques dans les plaquettes de silicium multicristallin. L'importance d'une telle approche nous guidera quant au choix du procédé à utiliser, homogène ou étendu, et les plages de températures de traitement et leur durée afin d'éviter toute dégradation des propriétés électriques du matériau.

VALORISATION

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

PUBLICATIONS

1. “*n⁺ silicon solar cells emitters realized using phosphoric acid as doping source in a spray process*”

D. Bouhafs, A. Moussi, M. Boumaour, S. E. K. Abaïdia¹, and L. Mahiou
Laboratoire des Cellules Photovoltaïques - U.D.T.S, 2, Bd. Frantz Fanon, B.P.399,
Alger-Gare, Algiers, Algeria
¹Laboratoire des Matériaux Minéraux & Composites, Université de Boumerdès, Algeria.

Thin Solid Films, Vol. 510, Issues 1-2 (2006) P.P.325-328

2. *n⁺p emitters on multicrystalline silicon obtained by H₃PO₄:sec butanol emulsion as a phosphorous doping source.*”

D. Bouhafs, A. Moussi, M. Boumaour, S. E. K. Abaïdia¹, and L. Mahiou
L.C.P. / U.D.T.S, 2, Bd. Frantz Fanon, B.P.399, Alger-Gare, Algiers, Algeria
¹: Laboratoire des Matériaux Minéraux & composites, Univ. Boumerdès, Algeria.

Algerian journal of Advanced Materials, Vol.3, 261 (2006)

3. “*Influence of the organic solvents on the properties of the phosphoric acid dopant emulsion deposited on multicrystalline silicon wafers*”

D Bouhafs, A Moussi, M Boumaour, S E K Abaïdia¹, L Mahiou and A Messaoud
LCP/UDTS, 2 Bd. Frantz Fanon, BP 140, Alger-Gare, Algiers, Algeria
¹ Laboratoire des Matériaux Minéraux & Composites, Université M’hamed Bougara,
Avenue de l’Indépendance, 35000 - Boumerdès, Algeria

J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 2728–2731

4. “*10x10 cm² multicrystalline silicon solar cells realized with H₃PO₄-2 butanol emulsion as phosphorous doping source*”

D. Bouhafs, A. Moussi, M. Boumaour, S. E. K. Abaïdia¹, and L. Mahiou
L.C.P. / U.D.T.S, 2, Bd. Frantz Fanon, B.P.399, Alger-Gare, Algiers, Algeria
¹: Laboratoire des Matériaux Minéraux & composites, Univ. Boumerdès, Algeria.

**Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied sciences,
Vol.4 (2007) PP.103-107**

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

1. “n⁺p emitters on multicrystalline silicon obtained by H₃PO₄ :sec butanol emulsion as a phosphorous doping source.”

D. Bouhafs, A. Moussi, M. Boumaour, S. E. K. Abaïdia¹, and L. Mahiou
L.C.P. / U.D.T.S, 2, Bd. Frantz Fanon, B.P.399, Alger-Gare, Algiers, Algeria
¹: Laboratoire des Matériaux Minéraux & composites, Univ. Boumerdès, Algeria.

Communication poster: 4^{ème} Congrès International en Sciences et Génie des Matériaux CISGM-4, 02-04 Mai, 2006, Tlemcen, Algérie.

2. “10x10 cm² multicrystalline silicon solar cells realized with H₃PO₄-2 butanol emulsion as phosphorous doping source

D. Bouhafs, A. Moussi, M. Boumaour, S. E. K. Abaïdia¹, and L. Mahiou
L.C.P. / U.D.T.S, 2, Bd. Frantz Fanon, B.P.399, Alger-Gare, Algiers, Algeria
¹: Laboratoire des Matériaux Minéraux & composites, Univ. Boumerdès, Algeria.

Communication orale présentée au :

The Arab Regional Solar Energy Conference (ARSEC 2006), 5-7 November 2006, University of Bahrain, Kingdom of Bahrain

3. “The effect of homogenous and extended external phosphorous gettering on the performances of multicrystalline silicon solar cells”

D. Bouhafs, M. Boumaour, S.E.H. Abaïdia¹, I. Menous.
Laboratoire des Cellules Photovoltaïques – U.D.T.S, 2, Bd. Frantz Fanon, Alger, Algeria
¹ Laboratoire des Matériaux Minéraux & Composites, Université de Boumerdès, Algeria

*Communication orale présentée au : 1st Algerian German International Conference on New Technologies and Their Impact on Society- AGICNT2008
Université Ferhat Abbas Sétif; 4– 7 Mai 2008*

4. “X-Ray fluorescence and FTIR study of external phosphorous gettering on multicrystalline silicon”

D. Bouhafs^a, M. Boumaour^a, A. Moussi^a, S.E.H. Abaïdia^b, I. Menous^a.
^a Laboratoire des Cellules Photovoltaïques – U.D.T.S, 2, Bd. Frantz Fanon, B.P.140, les sept merveilles, Algiers, Algeria
^b Laboratoire des Matériaux Minéraux & Composites, Université de Boumerdès, Algeria

Communication orale :

The Tenth Arab International Solar Energy Conference (AISEC-10) & Exhibition & the Third Regional World Renewable Energy Congress, 10-13 November, 2008, Kuwait City, Kuwait