

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE PHYSIQUE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR EN SCIENCES

En : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux et Composants

Par : **ZOUGAR Lyes**

Sujet

Contribution à l'étude de nouvelles voies de passivation par dépôt combiné de multicouches oxydées sur la face arrière de cellules solaires au silicium multicristallin et à contacts sérigraphiés

Soutenue publiquement, le 09/12/2019, devant le jury composé de :

M. D. BRADAI	Professeur à l'U.S.T.H.B	Président
M. M. BOUMAOUR	Directeur de Recherche au CRTSE	Directeur de thèse
M. M. KECHOUANE	Professeur à l'U.S.T.H.B	Co-directeur de thèse
M. A. CHAFA	Professeur à l'U.S.T.H.B	Examineur
M. D. OUADJAOUT	Directeur de Recherche au CRTSE	Examineur
Mme. S. MESSACI	Directrice de Recherche au CDTA	Examinatrice

Remerciements

Ce travail s'est déroulé au sein de la Division de Développement des Dispositifs de Conversion à Semiconducteurs (DDCS) du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'énergétique (C.R.T.S.E), en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Matériaux de l'USTHB.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mes encadreurs :

Monsieur M. Boumaour, l'homme de valeur scientifique et de qualité humaine, directeur de recherche au CRTSE et le directeur de thèse le plus proche de la perfection qui s'y connaît en tout et qui malgré son agenda surchargé, se donne entièrement à ses étudiants. Son orientation, ses conseils généreusement transmis, son suivi, sa patience et sa gentillesse m'ont appris beaucoup de choses aux niveaux scientifique et moral et m'ont permis de progresser dans cette phase. Je le remercie profondément pour tous les efforts qu'il a fournis et surtout pour le temps qu'il m'a consacré pour que ce travail soit accompli.

Monsieur M. Kechouane, Professeur à l'USTHB, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et me permettre de réaliser un travail en collaboration avec la DDCS/CRTSE.

Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance, mes remerciements et toute ma gratitude pour avoir co-dirigé ce travail avec beaucoup de patience. Ses encouragements dans mes démarches scientifiques, sa confiance, son soutien, sa rigueur scientifique, ses remarques très pertinentes m'ont été d'une grande aide.

Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements à Monsieur D. Bradai, Professeur à la Faculté de Physique de l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur A. Chafa, Professeur à la Faculté de physique de l'USTHB, à Monsieur D. Ouadjaout, Directeur de recherche au CRTSE et à Madame S. Messaci, Directrice de recherche au CDTA, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur A. Benkrid, Directeur du Centre, ainsi que tout le personnel du CRTSE, qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Un grand merci à ma partenaire de vie et ma collègue au travail S. Samira pour ses contributions scientifiques, sa patience, sa confiance et ses multiples coups de main. Je n'oublie pas S. Kermadi et l'ensemble de mes collègues de l'équipe DPI12 avec qui les discussions furent longues et enrichissantes.

Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur, N. Tabet, Professeur à l'université Hamad Bin Khalifa (Qatar) pour son extrême attention pour le thème d'étude et sa grande disponibilité pour les analyses XPS, SIMS et AFM.

Mes collègues responsables de moyens de caractérisations que j'ai sollicités durant toutes mes recherches trouveront ici la plénitude du témoignage de ma gratitude.

J'adresse mes vifs remerciements à H. Menari, pour les mesures optiques et pour la réalisation des contacts métalliques des échantillons et à A. Boucheham pour les mesures de la durée de vie et les analyses AFM.

Je voudrais de tout cœur remercier ma famille. Je pense tout particulièrement à mes parents, mes enfants Mohammed, Yacine et ma petite fille Lina ; ma bonheur le plus doux.

A la fin je dis un grand MERCI à tous.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	
1. Evolution technologique de la cellule photovoltaïque au silicium	2
2. Intérêt de la passivation de surface en technologie des cellules photovoltaïques.....	4
3. Problématiques.....	4
4. Motivations	5
5. Objectifs et plan de la thèse	6
Références	7
 CHAPITRE I - CONCEPTS THEORIQUES & ETAT DE L'ART.....	11
Introduction.....	11
I.1 Effet photovoltaïque	11
I.2 Cellules photovoltaïques au silicium.....	12
I.3 Cellules photovoltaïques à base de couches minces.....	13
I.4 Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque	14
I.5 Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque.....	16
I.6 Problématique du rendement d'une cellule photovoltaïque.....	18
I.7 Technologies de perfectionnement	19
I.8 Mécanismes de recombinaison	21
I.9 Conception de la passivation de surface	28
I.9.1 Densité des défauts de surface et d'interface	29
I.9.2 Passivation chimique.....	31
I.9.3 Passivation par effet de champ.....	31
I.9.4 Origine des charges à travers de la couche passivante.....	32
I.9.5 Différents types de charges dans la couche passivante	32
I.9.6 Matériaux de passivation de surface	34
I.9.7 Passivation arrière d'une cellule photovoltaïque	36
I.9.7.1 Technologie 'Back Surface Field' (BSF)	36
I.9.7.2 Technologie BSF localisé (LBSF).....	37
Conclusion.....	39
Références	40
 CHAPITRE II : PROCEDURES EXPERIMENTALES : ELABORATION ET	45
CARACTERISATION	
Introduction.....	45

Partie A : Procédures d'élaboration	45
II.1 Choix des substrats	45
II.2 Procédés de nettoyage	46
II.3 Dépôt des couches minces d'Al_2O_3	47
II.3.1 Les techniques de dépôt	47
II.3.2 Dépôt des couches minces d' Al_2O_3 par spray	49
II.3.3 Description du dispositif expérimental	50
II.3.4 Préparation de la solution	51
II.3.5 Conditions expérimentales	51
II.3.6 Recuit d'activation de passivation	51
II.4 Dépôt des couches minces de SiNx:H	51
II.4.1 Dépôt du SiNx:H par PECVD	51
II.4.2 Description du dispositif expérimental	52
II.4.3 Conditions expérimentales	52
Partie B : Techniques de caractérisation	53
II.5 Méthodes d'analyse des couches minces	53
II.5.1 Caractérisation optique	53
a. Spectrophotomètre UV-visible-NIR	53
b. Ellipsométrie spectroscopique	55
II.5.2 Caractérisation structurale par DRX	56
II.5.3 Caractérisation morphologique	57
a. Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
b. Microscopie à force atomique (AFM)	58
II.5.4 Caractérisation chimique	59
a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	59
b. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)	60
c. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	62
II.6 Méthodes d'analyse de la passivation de surface	63
II.6.1 Mesure de durée de vie effective	64
II.6.1.1 Dispositif expérimental	64
II.6.1.2 Principe de fonctionnement	65
II.6.2 Structure MIS et caractéristiques C-V	66
II.6.2.1 Diagramme de bandes d'une structure MIS	67
II.6.2.2 Caractérisation électrique d'une structure MIS	68
II.6.2.3 Dispositif expérimental	68
II.6.2.4 Procédure des mesures	69

II.6.2.5 Détermination de la densité de charges effectives	72
II.6.2.6 Détermination de la densité de défauts d'interface	75
Conclusion.....	78
Références	79
 CHAPITRE III : PROPRIETES DES COUCHES MINCES ELABOREES.....	82
Introduction.....	82
III.1 Propriétés des couches minces d'Al₂O₃	82
III.1.1 Propriétés optiques	82
III.1.2 Propriétés structurales	86
III.1.3 Propriétés morphologiques.....	86
III.1.3.1 Caractérisation par MEB.....	86
III.1.3.2 Caractérisation par AFM.....	87
III.1.4 Caractérisation chimique par FTIR	87
III.1.5 Caractérisation chimique par XPS	88
III.2 Caractérisation de nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x:H)	90
III.2.1 Caractéristiques morphologiques par MEB	90
III.2.2 Caractéristiques optiques.....	91
III.2.3 Caractéristiques électriques à l'interface SiN _x :H/Si.....	91
Conclusion.....	94
Références	94
 CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIETES DE L'INTERFACE Al₂O₃/Si	97
Introduction.....	97
IV.1 Propriétés électriques	97
IV.1.1 Effet de recuit	97
IV.1.2 Effet de l'épaisseur	102
IV.2 Analyse par SIMS.....	104
IV.3 Qualité de passivation de surface	105
IV.3.1 Sur le silicium monocristallin.....	105
IV.3.2 Sur le silicium multicristallin	106
Conclusion.....	107
Références	107

CHAPITRE V : ETUDE DE L'INTRODUCTION D'OXYGENE.....	110
DURANT LE DEPOT DE L'Al_2O_3	
Introduction.....	110
V.1 Propriétés électriques à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$.....	110
V.1.1 Densité de charges effectives	110
V.1.2 Densité de défauts d'interface	111
V.1.3 Effet de recuit sur la densité de charges effectives.....	112
V.1.4 Effet de recuit sur la densité de défauts d'interface.....	113
V.1.5 Effet de l'oxygène sur les caractéristiques XPS	114
V.2 Qualité de passivation sur le silicium multi cristallin	116
V.2.1 Effet de la température de dépôt.....	116
V.2.2 Effet du temps de recuit.....	117
V.3 Etude de la passivation de bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$	118
V.3.1 Evolution de la durée de vie des porteurs minoritaires	119
V.3.2 Détermination de charges effectives.....	120
V.3.3 Détermination de défauts d'interface	121
Conclusion.....	121
Références	122
Conclusion générale et Perspectives	125
Annexe.....	129
Valorisation scientifique :.....	132
Résumé	135
Summary	136

Liste des abréviations

HIT	Heterostructure with Intrinsic Thin layer <i>Hétérojonction avec couche mince intrinsèque</i>
PERC	Passivated Emitter and Rear Contacts solar cells <i>Cellules solaires silicium avec émetteur et contact arrière passivés.</i>
PERL	Passivated Emitter, Rear Locally-diffused solar cells <i>Technologie PERC avec un BSF diffusé</i>
PV	Photovoltaïc <i>Photovoltaïque</i>
IBC	Interdigitated Back Contact <i>Cellule solaire avec des contacts interdigités en face arrière</i>
CVD	Chemical Vapor Deposition <i>Dépôt Chimique en phase vapeur</i>
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition <i>Dépôt Chimique en phase vapeur assisté par plasma.</i>
ALD	(Atomic Layer Deposition) Dépôt de couches atomiques.
Th-ALD	Dépôt ALD par oxydation thermique
PE-ALD	Dépôt ALD assisté par Plasma.
RCC	Rear Contact Cell <i>Cellules à contacts arrière</i>
CAR	Couche antireflets.
TCO	Transparent Conductives Oxides <i>Les oxydes transparents et conducteurs</i>
Al-BSF	Aluminium-BSF, obtenue par diffusion de l'aluminium en face arrière.
LBSF	Local Back Surface Field <i>Champ de surface arrière local</i>
BSR	Back Surface Reflectance <i>Réflectance en surface arrière</i>
BSRV	Back Surface Recombination Velocity <i>Vitesse de recombinaison à la surface arrière</i>
SRH	Shockley -Read-Hall
SRV	Surface Recombination Velocity <i>Vitesse de recombinaison de surface</i>
S _{eff}	Effective Surface Recombination Velocity <i>Vitesse effective de recombinaison de surface</i>
τ _{eff}	Effective lifetime <i>Durée de vie effective</i>
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
PSE	Pousse-Seringue Electrique
DMF	Dimethylformamide
UV	Ultraviolet.
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
AFM	Atomic Force Microscope <i>Microscope à force atomique</i>
RMS	Root Mean Square <i>Valeur quadratique moyenne</i>
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy <i>Spectrométrie photoélectronique X</i>
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry <i>Spectrométrie de masse d'ions secondaires</i>
QSSPC	Quasi-Steady-State Photoconductance <i>Photoconductivité quasi statique</i>

MCD	Minority Carrier Density <i>Densité de porteurs minoritaires</i>
MIS	Metal- Insulator - Semiconductor <i>Métal- Isolant- Semiconducteur</i>
C-V	Capacitance-Voltage <i>Capacité-tension</i>
G-V	Conductance-Voltage <i>Conductance-tension</i>
VMP3	Versatile Multichannel Potentiostat <i>Potentiostat multicanaux</i>
HF-BF	Haute Fréquence - Basse Fréquence
PDA	Post Deposition Annealing <i>Recuit après dépôt</i>
PMA	Post Metallization Annealing <i>Recuit après métallisation</i>
Φ_{MS}	Différence de travail de sortie entre le métal et semi-conducteur
V_{FB}	Tension de bande plate
Q_f	Densité de charges fixes
D_{it}	Densité de défauts d'interface

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie. Un sujet actuel et tellement important qui se place comme l'eau au cœur des crises mondiales affectant les sociétés. En effet, l'écart grandissant entre réserves d'énergie disponibles en déclin et une démographie galopante aspirant à un meilleur niveau de vie, implique que désormais gérer et contrôler l'énergie représente un immense challenge scientifique et technologique de notre planète des 50 années à venir. A cette échéance, les prévisions donnent une consommation énergétique de 150.000 TWh/an ; soit le double de celle d'aujourd'hui [1].

Ainsi changer de paradigme en adoptant de nouveaux modes de production et de consommation viables à long terme est un impératif crucial et urgent.

Pour éviter un emballement excessif du réchauffement climatique, l'énergie consommée par l'homme dans les prochaines décennies devra être produite en proportion de plus en plus grande à partir de ressources renouvelables.

L'un des principaux enjeux socio-économiques dans la transition énergétique vers des sources d'énergie décarbonée est le coût car les énergies renouvelables (en particulier photovoltaïque) doivent être compétitives pour espérer se substituer aux énergies fossiles de façon durable. Par ailleurs, le problème du stockage d'une source intermittente d'énergie et celui de l'impact sur les émissions de CO₂, doivent être intégrés dans une analyse crédible du cycle de vie des produits en termes d'abondance des matériaux intrants, de toxicité et d'utilisation de métaux rares.

Comme défis pour la recherche et le développement technologique, il faudra qu'elle s'insère dans une dynamique d'amélioration continue des rendements de conversion énergétique, permettre le développement à grande échelle des productions (industriabilité) et l'encadrement des émissions de carbone (notamment dans la partie métallurgique en amont de la chaîne de valeur).

La filière photovoltaïque a connu depuis 2000 une progression rapide grâce à un soutien important de certains états gouvernementaux (à l'instar du Feed-In Tariff). La capacité installée pour la seule année 2018 a été l'équivalent de ce qui avait été installé jusqu'en 2012 (109 GW). Cette dynamique devrait conduire à une capacité totale d'énergie photovoltaïque cumulée de plus de 600 GW à la fin de 2019, après que cette capacité ait dépassé la barre de 400 GW en 2017 (**Figure.1**).

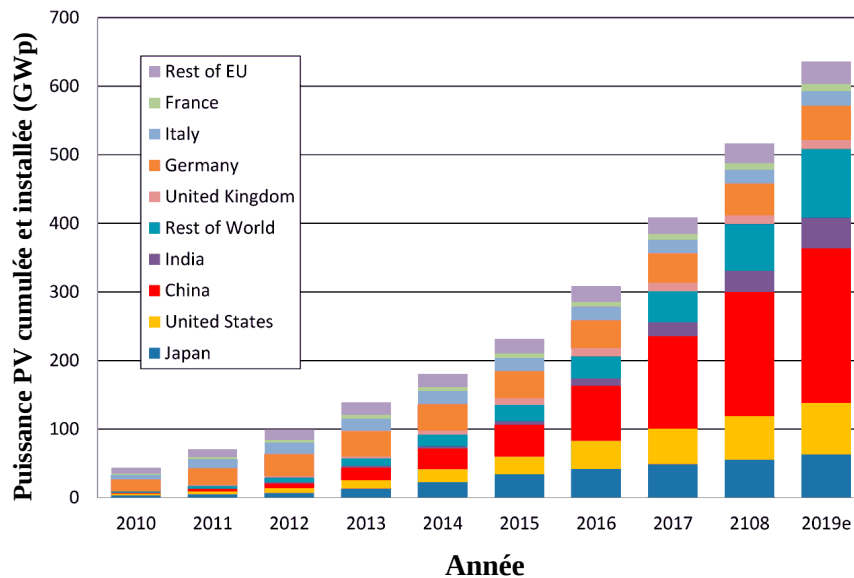


Figure. 1 Evolution de la capacité globale d'énergie photovoltaïque installée dans le monde entre 2010 et 2018 [2]

Parallèlement, les panneaux photovoltaïques ont connu une forte évolution en 10 ans en termes de production et de prix. En 2008, un kWc de panneaux coûtait 4 000€ dans des conditions optimales. Aujourd'hui, selon les cas, le prix s'établit entre 1 400 et 1 800€. Les prix ont donc été quasiment divisés par 3 en moins de 10 ans. La réduction du prix des panneaux est liée à diverses causes: innovations tant sur les concepts que les procédés de fabrication des cellules, prix du silicium, augmentation des capacités de production mono site, nouveaux designs...

Cette dynamique baissière des coûts rend la recherche dans l'énergie photovoltaïque d'autant plus cruciale. Cependant, toute amélioration du procédé de fabrication pour améliorer le rendement de conversion d'une cellule, ne devrait pas impacter significativement le coût de cette dernière.

Pour cette raison, les efforts de recherche ont été axés vers de nouvelles architectures et des concepts innovants basés sur les nanostructures et ont connu un fort développement ces dernières années. Néanmoins, jusque maintenant, de nombreux résultats obtenus en recherche n'ont pas été concrétisés au niveau industriel et la filière silicium cristallin occupe encore la majeure partie du marché.

1. Evolution technologique de la cellule photovoltaïque au silicium

En 1954, les recherches entreprises conduisirent à la réalisation des premières cellules solaires stables au silicium monocristallin, qui atteignaient un rendement de conversion de 6 % [3]. Le premier emploi notable des cellules solaires consista à fournir de l'électricité à un satellite avec un rendement d'environ 10 % [4]. Mais il faudra attendre les années 70 pour que les gouvernements et les industries investissent dans la technologie photovoltaïque. En effet, des efforts ont été consacrés pour réduire les coûts de sorte à ce que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres. De nouveaux perfectionnements portèrent en 1974 le rendement à 15 % [5]

et ce, à travers la formation d'une surface rugueuse à la face avant de la cellule permettant un meilleur confinement du rayonnement solaire.

Il faudra attendre près d'une décennie (en 1984) pour que l'université de New South Wales (UNSW) démontre pour la première fois un rendement de 18% [6].

Actuellement, les programmes de recherche et de développement de l'industrie photovoltaïque revêtent une extrême importance aux nouveaux procédés de croissance du silicium cristallin, à la réduction de l'épaisseur des cellules qui représente 60% du coût final du module photovoltaïque, à l'optimisation du concept des structures photovoltaïques et à la minimisation des étapes technologiques de fabrication. Dans ce contexte, la société japonaise Panasonic a pu présenter en Novembre 2014, la première cellule solaire HIT avec un rendement de conversion de 25,6% [7] et basée sur une conception en hétérostructure 'silicium cristallin / TCO' mais dont la performance résulte de l'insertion de couches de silicium amorphe hydrogéné passivantes. Cette cellule a ainsi battu le record obtenu sur la cellule PERL de l'UNSW affichant un rendement de 25% en 2009 [8].

Plus récemment, l'ajout d'une couche de passivation à l'arrière d'une cellule solaire classique Al-BSF a permis l'émergence d'une nouvelle classe de cellules de type PERC avec un bond significatif de l'efficacité. A ce propos, le fabricant chinois Longi a annoncé un rendement de conversion record de 24,06 % [9] pour des cellules solaires PERC. Cette technologie ayant déjà été développée dans de nombreux instituts durant les 5 dernières années, le rythme d'adoption s'est accéléré et devrait à court terme remplacer complètement la technologie classique Al-BSF en tant que technologie standard de l'industrie.

De 20%, le rendement des cellules commerciales pourrait atteindre 26% en suivant une courbe de progression de +0,6% par an et l'efficacité de conversion tendra à se rapprocher de la limite théorique de ~29% (**Figure.2**).

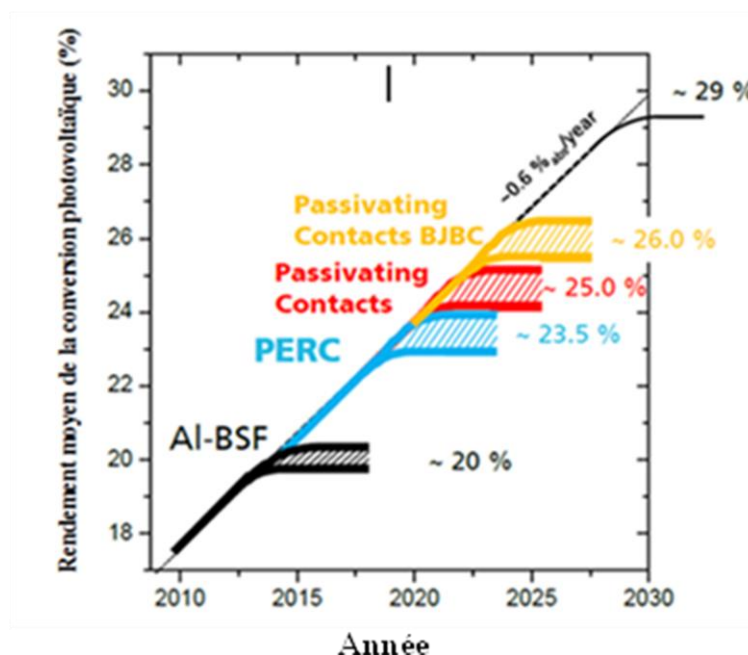


Figure. 2 Evolution attendue des rendements de conversion photovoltaïque [10]

En 2015, des chercheurs de l'institut allemand Fraunhofer ISE ont pu atteindre un rendement de conversion de 25,1% avec des cellules réalisées en utilisant la technologie TOPCon (Tunnel Oxide Passivated Contact) [11]. Dans cette conception, la face arrière des cellules solaires est constituée d'une couche de passivation très réduite (de 10 à 20Å) de manière à laisser passer les porteurs majoritaires par effet tunnel, sans que les porteurs minoritaires ne se recombinent. Cette technologie semble tracer la prochaine voie pour un gain d'efficacité des cellules cristallines.

Ces remarquables résultats ont été obtenus grâce à l'optimisation poussée des plusieurs étapes du procédé de fabrication. Le point commun à l'amélioration des performances de ces dispositifs avancés est l'incontournable recours à des techniques de passivation, que ce soit au niveau des surfaces ou des interfaces.

2. Intérêt de la passivation de surface en technologie des cellules photovoltaïques

A travers la passivation de surface des cellules solaires à base de silicium, le but recherché est la réduction de l'ensemble des sources de recombinaison affectant *in fine* l'efficacité du dispositif.

En effet, la surface du silicium cristallin représente une forte discontinuité dans le réseau ordonné d'atomes et génère une densité importante de centres de recombinaison. Ces zones localisées de défauts vont agir comme des siphons pour les porteurs minoritaires de charge. Lorsqu'une zone se retrouve en déplétion de porteurs, elle attire les porteurs situés dans les zones adjacentes ayant des concentrations plus élevées. Le taux de recombinaison est alors directement relié à la vitesse de recombinaison des porteurs en surface définie pour illustrer la quantité de défauts de surface et son impact sur les porteurs minoritaires de charge. Pour diminuer la vitesse de recombinaison de surface, deux voies de passivation peuvent être envisagées : la passivation par voie chimique dont l'emploi sur la surface de silicium conduit à combler les liaisons pendantes avec de l'hydrogène et la passivation par effet de champ basée sur l'emploi des couches minces diélectriques.

De nombreux exemples de couches diélectriques simples ou en empilements déposées à basse température ont démontré leur efficacité pour la passivation de surface ; par exemple, le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x:\text{H}$) [12,13], le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) [14], l'oxynitrure ($\text{a-SiO}_x\text{N}_y:\text{H}$) [15,16], l'alumine (Al_2O_3) [17] ainsi que de nombreuses combinaisons de couches diélectriques telles que les empilements $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$ [18,19] ou $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ [20] .

L'atténuation des pertes de recombinaison de surface est l'une des stratégies actuelles les plus importantes dans la recherche de rendements plus élevés.

3. Problématiques

Le dépôt des matériaux de passivation en face arrière des cellules au silicium tels que SiO_2 ou de SiN_x fait apparaître des charges positives à l'interface avec le silicium [21]. Ces charges sont à

l'origine d'une couche d'inversion en surface de silicium de type p [22]. En face arrière, le contact entre la couche d'inversion et le métal entraîne un courant de fuite entre ces deux zones : le courant collecté par la jonction induite n'est pas réinjecté dans la base mais circule latéralement vers les contacts. Il apparaît alors l'effet inverse de la passivation par effet de champ qui au lieu de repousser les porteurs les attire près des centres de recombinaison. C'est pourquoi, les couches à base de ces matériaux ne sont pas adéquates pour la face arrière de la cellule photovoltaïque au silicium type p. Cette problématique de couche d'inversion due aux charges positives a donc orienté la recherche vers d'autres matériaux permettant d'amener des charges négatives à la surface du silicium.

Parmi ces matériaux, l'oxyde d'aluminium, aussi appelé alumine, de formule chimique Al_2O_3 , répond à ce critère. Depuis quelques années, ce matériau a prouvé son efficacité à traiter la surface du silicium de type p grâce à son excellente passivation chimique, en plus des fortes charges négatives qu'il génère en surface du silicium. L'introduction de ce matériau comme couche de passivation en face arrière de la cellule solaire a également suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche dans le monde. Agostinelli et al. [23,24] et ensuite, Hoex et al. [25,17] ont rapporté des couches minces Al_2O_3 en tant que couches de passivation élaborées par ALD.

Le choix du procédé ALD présente l'avantage de permettre un contrôle très précis de l'épaisseur des couches minces déposées grâce à un mécanisme de réaction chimique à la surface du substrat. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique réside dans sa faible vitesse de dépôt (~ 40 nm/h) donnant une couche monoatomique par cycle et rendant difficile d'envisager son utilisation en milieu industriel.

Ainsi et pour pallier à cette seconde problématique, il conviendra d'envisager d'autres techniques d'élaboration d'alumine adéquates pour une utilisation à grande échelle.

4. Motivations

Des performances de cellules photovoltaïques d'avantage améliorées pour une réduction des coûts et permettant une diffusion la plus large de cette technologie nécessiteront le développement de procédés technologiques avec des traitements qui minimisent les pertes de collecte des porteurs de charge notamment à travers leur recombinaison inévitable sur les surfaces de silicium.

En effet et comme prouvé par les résultats de travaux de laboratoires et instituts internationaux réputés, une grande partie de l'amélioration obtenue dans les cellules de silicium a été possible grâce à une passivation de surface remarquable. L'usage de couches diélectriques a été largement démontré pour prévenir ces pertes grâce à une combinaison de différents mécanismes de passivation. Comme sus-mentionné, le développement de couches d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) par

la technique ALD est l'une des principales méthodes de passivation de surface au cours des deux dernières décennies.

Toutefois, plusieurs méthodes alternatives sont actuellement appliquées pour déposer des couches d'alumine et reposent généralement sur des techniques CVD et de pulvérisation cathodique qui présentent également des avantages et des inconvénients spécifiques [26]. S'agissant de l'utilisation de la technique de pulvérisation chimique (spray), méthode qui allie simplicité et moindre coût, elle n'est à notre connaissance pas bien rapportée dans la littérature.

A cet effet, le travail à mener sera axé sur la recherche de solutions aux problématiques soulevées précédemment : Expérimenter le matériau Al_2O_3 et l'optimisation de ses propriétés optiques, structurales, morphologiques et sa qualité de passivation sur la surface du silicium, tenant compte de son élaboration par la technique spray. Le choix de cette technique de dépôt a été motivé par les raisons indiquées précédemment (simplicité et coût), en signalant en outre une bonne flexibilité pour sa mise en œuvre. L'utilisation, pour le dépôt des couches d'alumine, de produits chimiques à bas prix dans les conditions atmosphériques est très attrayante du point de vue économique. Contrairement aux autres techniques de dépôt ayant recours au vide, on peut réaliser par ce procédé des couches de grandes surfaces et le processus d'élaboration peut être suivi pas à pas. Tous ces avantages permettent un meilleur contrôle des diverses caractéristiques de l'alumine pulvérisé. C'est aussi une base pour combiner ces couches d'alumine quand elles seront optimisées avec d'autres couches diélectriques dans la passivation de la face arrière du dispositif et de comparer les performances obtenues avec celles déposées par d'autres techniques (en particulier ALD).

5. Objectifs et plan de la thèse

L'objet de cette thèse est de conduire une étude expérimentale du phénomène de passivation de l'alumine, d'optimiser les paramètres de dépôt de la couche Al_2O_3 appropriée pour la passivation de surface et d'étudier le comportement de la passivation de bicouches diélectriques sur un substrat de silicium.

Une partie importante de ce travail sera consacrée à analyser les propriétés des couches minces de l'alumine élaborée en explorant une nouvelle voie par la méthode de spray. Spécifiquement à cette technique, il s'agira de mieux comprendre les propriétés électriques à l'interface $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et d'expérimenter diverses conditions (recuits, ambiances, ...) permettant d'améliorer les propriétés de passivation. Nous présentons dans un autre volet de ce travail la procédure d'élaboration des couches minces de nitrure de silicium hydrogéné par le réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Cette étude vise deux objectifs principaux ; à savoir, expliciter l'ensemble des propriétés électriques, optiques et structurales des couches minces déposées, d'une part et évaluer la qualité

de passivation des structures SiNx/Si et SiNx/Al₂O₃/Si en termes de densité de défauts d'interface et de densité de charges effectives, d'autre part.

Ainsi, le plan de cette thèse se décline comme suit :

Le premier chapitre est consacré à présenter un état de l'art détaillé sur les principes de fonctionnement des cellules photovoltaïques au silicium ainsi que les technologies de perfectionnement associées. Nous abordons ensuite les différents facteurs influençant le rendement de conversion, avec un aperçu particulier sur les phénomènes de recombinaison aux surfaces. Enfin, ce chapitre s'achève par un rappel des différentes notions fondamentales inhérentes à l'étude de la passivation de surface et des matériaux de passivation (en particulier Al₂O₃).

Dans le deuxième chapitre structuré en deux parties, nous décrivons l'ensemble des techniques expérimentales employées. Nous présentons dans une première partie les procédures d'élaboration des couches minces d'Al₂O₃ par la technique spray ultrasonique et de nitrure de silicium (SiNx) par PECVD. Dans la seconde partie consacrée aux techniques de caractérisation des couches minces élaborées et de la passivation de surface, nous décrivons plus en détail la structure MIS et mesures capacité-tension (C-V) utilisées spécifiquement pour étudier les propriétés électriques à l'interface Si/Al₂O₃.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de caractérisation optique, structurale, morphologique et chimique des couches minces d'alumine et de nitrure de silicium amorphe hydrogéné.

Les résultats des propriétés électriques à l'interface Si/Al₂O₃ sont présentés et discutés en fonction de l'ensemble des paramètres expérimentaux dans le quatrième chapitre de ce travail.

Le dernier chapitre porte sur l'expérimentation d'une voie novatrice en vue de l'amélioration des propriétés passivantes (en particulier à travers la durée de vie des porteurs de charge) à l'interface et de la structure bicouche Al₂O₃/SiNx.

La conclusion générale synthétise l'essentiel des résultats obtenus sur l'optimisation de la passivation de surface pour des applications photovoltaïques et présente des pistes prospectives susceptibles de constituer la suite à ce travail.

Références

- [1] F. Lempérière, Juillet 2011 - www.hydrocoop.org
- [2] Eur Observer Photovoltaic Energy Barometer 2018. In Systèmes Solaires, le Journal du Photovoltaïque; PE Barometer: London, UK, 2018.
- [3] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, J. Appl.Phys, vol.25 (5), pp. 676-677 (1954).

- [4] Bell Laboratories Record, 166 (1955).
- [5] J. Haynos, J. Allison, R. Arndt, A. Meulenberg, International Conference on Photovoltaic Power Generation, Hamburg, pp. 487-500. (1974).
- [6] M.A. Green, A.W. Blakers, C.R. Osterwald, J. Appl Phys, vol. 58, pp. 4402-4408 (1985)
- [7] “Panasonic HIT(R) Solar Cell Achieves World's Highest Energy Conversion Efficiency of 25.6%,” Research Level | Headquarters News | Panasonic Global, Osaka, Japan (2014).
- [8] M. A. Green, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 17 (3), pp.183-189 (2009).
- [9] <https://www.pv-magazine.fr/2019/05/15/longi-annonce-un-nouveau-record-pour-ses-panneaux-bifaciaux/>
- [10] M. Hermle, ETIP PV, PV Manufacturing in Europe, Brussels, 2017.
- [11] S. Glunz. European Photovoltaic Conference EU PVSEC, 2015.
- [12] J.-F. Lelièvre, Thèse de Doctorat : Elaboration de SiNx :H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques, INSA (Rennes), (2007).
- [13] Mark. John. Kerr, Thèse de Doctorat : “Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells”. The Australian National University (2002).
- [14] M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz, and R. Brendel, Progress in Photovoltaics : Research and Applications, vol.13 (5). pp. 381-386 (2005).
- [15] J. Dupuis, E. Fourmond, J. F. Lelièvre, D. Ballutaud, M. Lemiti, Thin Solid Films, vol.516 (20), pp. 6954-6958 (2008).
- [16] J. Dupuis, Thèse de Doctorat: « Elaboration et caractérisation de couches de SiOxNy:H et SiNx:H réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium ». Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2009).
- [17] B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, J. Appl. Phys, vol.104 (4), p.044903 (2008).
- [18] M. Hofmann, S. Kambor, C. Schmidt, D. Grambole, J. Rentsch, S. Glunz and R. Preu, Advances in OptoElectronics, vol. 2008, pp. 1-10 (2008).
- [19] G. Dingemans, M. M. Mandoc, S. Bordihn, M. C. M. van de Sanden and W. M. M. Kessels, Appl. Phys Letter, vol. 98, p. 2221023 (2011).
- [20] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden and W. M. M. Kessels, Progress in Photovoltaics : Research and Applications, vol. 16 (6), pp. 461- 466 (2008).
- [21] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 37th IEEE, p. 003568 (2011).

- [22] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz and R. Hezel, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 10 (4), pp. 271- 278 (2002).
- [23] G. Agostinelli, P. Vitanov, Z. Alexieva, A. Harizanova, H. F. W. Dekkers and S. De Wolf, in: *Proc. 19th Eur.Photovolt. Sol. Energy. Conf. Paris*, pp.132-134 (2004).
- [24] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F.W. F. W. Dekkers, S. De Wolf and G. Beaucarne, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90 (18-19), pp. 3438-3443 (2006).
- [25] B. Hoex, S.B.S. Heil, E. Langereis, M.C.M. van de Sanden and W.M.M. Kessels, *Appl. Phys Lett. Vol.89 (4)*, p. 042112 (2006).
- [26] R. Kotipalli, R. Delamare, F. Henry, J. Proost, D. Flandre, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and exhibition (EU PVSEC 2013).

CHAPITRE I

CONCEPTS THEORIQUES & ETAT DE L'ART

CHAPITRE I - CONCEPTS THEORIQUES & ETAT DE L'ART

Introduction

Nous commençons ce chapitre par un rappel de quelques concepts de base qui seront utilisés dans ce travail. D'abord, le fonctionnement d'une cellule solaire au silicium cristallin, ses principaux paramètres caractéristiques, la problématique du rendement imposé par la technologie de fabrication et les technologies de base utilisées pour l'amélioration de performance de la cellule photovoltaïque industrielle seront brièvement exposés.

Un aspect théorique sur les phénomènes de recombinaison qui se trouvent au sein du matériau donnera une base de la mesure de durée de vie des porteurs minoritaires. Cette mesure constitue un facteur clé renseignant sur la qualité du matériau pour la réalisation d'une cellule solaire. Ensuite, deux types de passivation de surface sont présentés : la passivation chimique et la passivation par effet de champ. L'origine et la distribution des charges au sein de la couche passivante seront également décrits.

Enfin, les matériaux de passivation seront présentés avec une attention particulière pour l'alumine (Al_2O_3) et son rôle dans la passivation de la surface de silicium. Un état de l'art de la passivation arrière d'une cellule photovoltaïque par Al_2O_3 ou par bicouches diélectriques sera présenté.

I.1 Effet photovoltaïque

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons d'un matériau semi-conducteur, lorsqu'il est éclairé. Les électrons ne sont émis que si la fréquence de la lumière est suffisamment élevée, alors que leur nombre, qui détermine l'intensité du courant, est proportionnel à l'intensité de la source lumineuse. Deux effets sont à distinguer : l'émission d'électrons proprement dite et la modification de la conductivité du matériau qui donne l'effet photovoltaïque. Cet effet est le principe des cellules photovoltaïques et est donc fondamental pour la production d'électricité à travers l'énergie solaire.

Le principe de ce phénomène a été découvert par *Alexandre Edmond Becquerel* en 1839. Un siècle plus tard, Albert Einstein a publié les explications théoriques de l'effet photoélectrique qui lui consacrent le prix Nobel de Physique en 1921. Mais ce n'est qu'en 1954 que la première cellule photovoltaïque en semi-conducteur a été mise au point par des chercheurs du laboratoire Bell aux USA permettant d'obtenir un rendement de conversion de 4,5% [1]. Cette réalisation constitue pour l'industrie spatiale une solution idoine pour satisfaire les besoins en électricité des satellites. Une cellule photovoltaïque convertit directement le rayonnement solaire en électricité. L'absorption des photons dans un matériau semi-conducteur permet de générer des paires électrons-trous (excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction) créant une tension ou un courant

électrique. Le matériau utilisé doit donc à la fois permettre le transfert d'énergie du photon absorbé à un électron et la collecte de cet électron de plus haute énergie par un circuit extérieur. De nombreux matériaux peuvent potentiellement satisfaire ces conditions pour donner une conversion photovoltaïque. En pratique, les matériaux semi-conducteurs, et plus particulièrement le silicium, sont les plus utilisés, le plus souvent sous la forme d'une homojonction n-p.

I.2 Cellules photovoltaïques au silicium

Le silicium est aujourd'hui le matériau le plus utilisé pour fabriquer les cellules photovoltaïques. Ce matériau se présente sous différentes formes, les plus répandues étant le silicium multicristallin, le silicium monocristallin et le silicium amorphe.

Le silicium offre de nombreux avantages. Présent en abondance dans la croûte terrestre (20%), c'est un matériau non toxique. Outre ses propriétés semi-conductrices, le silicium présente un oxyde naturel SiO_2 qui trouve de nombreuses applications en micro-électronique. Il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant dans la matrice cristalline des atomes dopants tels que le Bore (induisant un dopage de type P) ou le Phosphore (induisant un dopage de type N). D'un point de vue photovoltaïque, le seul inconvénient du silicium réside dans sa structure électronique qui présente un gap indirect, $E_g = 1.12 \text{ eV}$ à température ambiante, correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 1107 \text{ nm}$. Par conséquent, l'absorption du rayonnement solaire par le silicium sera plus faible que celle d'un semi-conducteur à gap direct. Le silicium est produit sous forme de barres appelées «lingots» de section ronde ou carrée. Ces lingots sont ensuite sciés en fines plaques mises au carré de 300 micromètres d'épaisseur qui sont nommées «wafers». Les différentes formes sous lesquelles est employé le silicium dans l'industrie photovoltaïque sont :

I.2.1 Silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est souvent élaboré par la fusion de zone et le tirage en creuset (méthode Czochralski) pour obtenir des lingots monocristallins de grande pureté longs de plusieurs mètres et d'un diamètre allant jusqu'à 300 mm [2,3]. Le silicium monocristallin comporte peu de défauts recombinants et permet d'obtenir les meilleurs rendements de conversion. Cependant, son élaboration est lente et coûteuse, ce qui constitue un frein à son développement industriel pour les applications photovoltaïques.

I.2.2 Silicium multi cristallin

Une grande partie de notre travail a été menée avec comme objectif les applications sur le silicium multicristallin (mc-Si) élaboré au CRTSE (**Fig. I.1**), matériau occupant une place prépondérante dans l'industrie photovoltaïque. Nous abordons donc dans ce paragraphe quelques notions spécifiques à ce

matériau. Dans le but de réduire les coûts de production comparativement au silicium monocristallin, le silicium multi cristallin a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 70.



Figure I.1 Photo d'une plaquette de silicium multicristallin élaborée au CRTSE

Le silicium multicristallin est élaboré à partir de sources de matériaux moins raffinées. Il se caractérise par la présence de joints de grains qui introduisent des zones fortement recombinaisons et limitent par conséquent la durée de vie des porteurs (de 1 μ s à 100 μ s). Ces joints sont constitués par les surfaces adjacentes de grains d'orientations cristallographiques différentes et contiennent beaucoup de liaisons pendantes favorisant les centres de recombinaisons. Il en résulte un rendement de conversion de 2 à 3% inférieur à celui obtenu par une cellule réalisée en matériau monocristallin. Jusqu'en 2017, les cellules à base de silicium multicristallin restent prépondérantes dans l'industrie photovoltaïque (**Fig. I.2**). Cependant, la production de cellules mono-c-Si a connu une forte augmentation (49%) des parts de marché en 2018 et tend à devenir la technologie la plus utilisée à la fin de l'année 2019 [4].

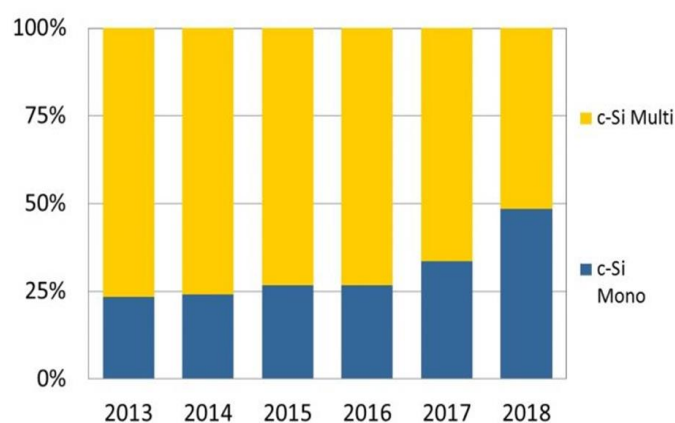


Figure I.2 Production des cellules photovoltaïques selon le type de silicium utilisé [4]

I.3 Cellules photovoltaïques à base de couches minces

Les technologies cristallines à base de silicium (multicristallin et monocristallin) sont les plus utilisées aujourd'hui mais les technologies "couches minces", en particulier silicium amorphe, CIGS

et CdTe se développent de plus en plus sur le marché. D'autres filières basées sur l'utilisation de colorants ou de matériaux organiques, encore à leur balbutiements, promettent un bel avenir à l'énergie photovoltaïque.

La part de film mince pour toutes les technologies de couches minces était d'environ 7% en 2018, contre 18% en 2009 [5]. Les autres technologies n'ayant pas atteint le stade de la production de masse.

Les cellules à base de CIGS sont généralement sous forme d'une hétérojonction de type CIGS/CdS/ZnO dans les dispositifs à plus haut rendement. Les rendements record obtenus avec cette technologie sont de l'ordre de 22.9% pour une cellule, 17.5% pour un module et environ 13.5% pour les modules industriels [6].

Les cellules à base de CdTe sont en plein développement et elles occupent, depuis 2009, une part importante du marché des cellules en couches minces avec des rendements qui atteignent les 21% pour une cellule et 18.6% pour un module photovoltaïque [6].

Les inconvénients majeurs des cellules à base de CIGS et de CdTe sont la toxicité du cadmium et du sélénium et la rareté du tellure et l'indium.

Les cellules à base de silicium amorphe ont comme avantage de fonctionner avec un éclairage faible, comme à l'intérieur d'une maison mais affichent un rendement assez faible par rapport aux autres. Elles présentent comme inconvénient un rendement de conversion faible (environ 13%) [6] par rapport aux autres technologies et une faible durée de vie des panneaux solaires.

Un autre domaine de recherche sur le solaire, plus récent, concerne les cellules photovoltaïques à base de pérovskites. Il s'agit d'un type de cellule photovoltaïque qui comprend un élément chimique ayant une structure de pérovskite, le plus souvent un hybride organique-inorganique de plomb ou un halogénure d'étain, dans sa couche active. C'est une nouvelle technologie pleine de promesses, mais elle se heurte également à des verrous très importants, comme leur mauvaise résistance à l'eau, effet de la chaleur et des ultraviolets. Actuellement le rendement record obtenu en laboratoire est de 20.9 % [6].

Les couches minces ont confirmé leur intérêt en tant que solution photovoltaïque. Cependant, leur complexité de mise en œuvre et le manque de connaissances concernant les matériaux utilisés (en comparaison avec le Si) suggèrent que ces technologies ne sont pas encore arrivées à maturité.

I.4 Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

Le principe d'une cellule photovoltaïque est de transformer des photons absorbés par un semi-conducteur en porteurs de charges électriques (électrons et trous). Cette création de charges va entraîner la création d'une différence de potentiel aux bornes d'électrodes et d'un courant électrique

dans un circuit connecté aux électrodes. La **figure I.3** illustre pour une cellule solaire sous éclairement les régions sièges de la conversion photovoltaïque.

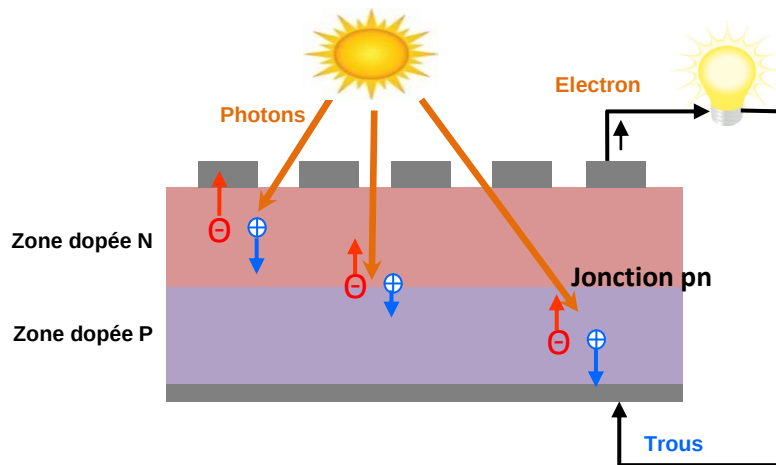


Figure I. 3 Schéma des diverses zones de conversion d'une cellule photovoltaïque

La réalisation d'une jonction pn par sur-dopage du silicium représente le principe de base de la cellule photovoltaïque. La formation d'un champ électrique interne E dans le semi-conducteur permet de séparer les électrons et les trous qui sont générés par l'absorption de la lumière dans le matériau. Le potentiel de ce champ peut être créé par une jonction p-n avec un même semi-conducteur que l'on appelle homojonction ou une jonction p-n avec deux semi-conducteurs différents que l'on appelle hétérojonction. La structure d'une cellule à jonction p-n de type homojonction est décrite dans la **figure I. 4**. Les photons incidents créent des paires électron-trou soit dans une zone électriquement neutre (p ou n) ou dans la zone de charge d'espace. Dans le premier cas, les porteurs diffusent et contribuent ainsi au courant dit de diffusion. Le second, l'électron et le trou sont séparés par le champ électrique et chacun est propulsé dans la région où il est porteur majoritaire (région n pour l'électron et région p pour le trou). Ces porteurs donnent naissance à un courant de génération. Sur la base de l'approximation de la théorie de Boltzmann, il est clairement établi que la densité totale de courant d'électron dans un semi-conducteur est constituée de la somme des composantes dérive et diffusion du courant [7]:

$$J_n = q n \mu_n E + q D_n \frac{dn}{dx} \quad (I.1)$$

Avec une expression similaire J_p pour les trous.

Dans l'équation (I.1), μ_n représente la mobilité, n la concentration des électrons, E le champ électrique interne, D_n le coefficient de diffusion et $\frac{dn}{dx}$ le gradient de concentration des électrons.

La densité totale du courant circulant en un point quelconque du semi-conducteur est simplement obtenue en ajoutant les densités de courant des électrons et des trous :

$$J = J_n + J_p \quad (I.2)$$

Ces deux contributions donnent naissance à un photo-courant qui contribue au courant inverse de la diode formée par la jonction. La densité du courant inverse d'une jonction p-n est fonction des densités de porteurs minoritaires dans les régions neutres de la diode et de la génération de paires électron-trou dans la zone de charge d'espace. L'éclairement de la jonction entraîne la création de porteurs minoritaires dans les zones neutres et la génération de paires électron-trou dans la zone de charge d'espace qui augmentent par la suite la densité du courant inverse.

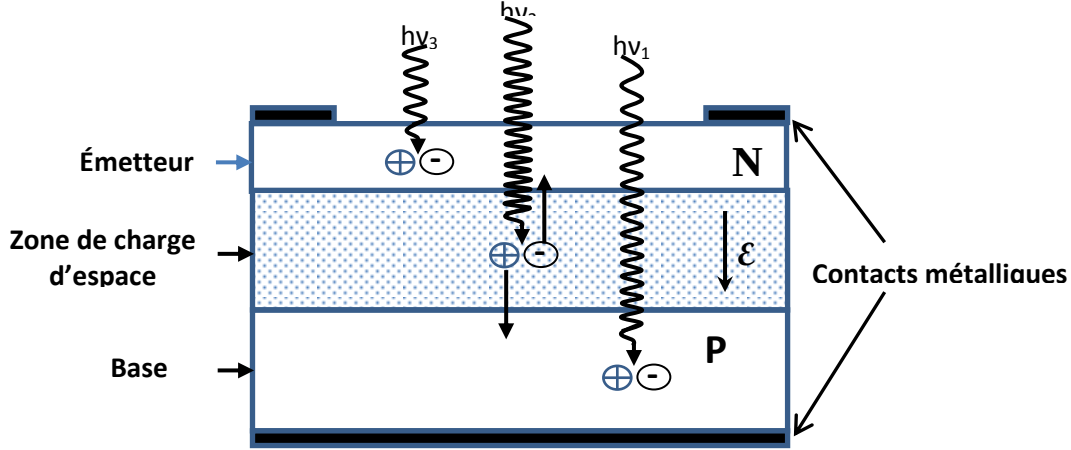


Figure I. 4 Schéma de structure d'une cellule à jonction pn

I.5 Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

Sous éclairement, le courant aux bornes d'une jonction p-n qui constitue une cellule idéale est donné par la relation suivante :

$$I = I_s \left(\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right) - I_{ph} \quad (I.3)$$

Où I_s est le courant de saturation, V est la tension appliquée, n est le facteur d'idéalité de la jonction, I_{ph} le courant photogénéré, q la valeur absolue de la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Pour une cellule réelle, les résistances série R_s et parallèle R_p sont considérées non négligeables et l'expression (I.3) s'écrit :

$$I = I_s \left(\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right) - \frac{V - R_s I}{R_p} - I_{ph} \quad (I.4)$$

A partir de la caractéristique $I(V)$ sous éclairement présentée sur la **figure I.5**, les paramètres importants d'une cellule photovoltaïque sont définis comme suit :

I_{SC} est le courant de court-circuit qui correspond au courant obtenu à $V=0$.

V_{OC} est la tension de circuit ouvert qui correspond à $I=0$.

I_m et V_m représentent respectivement le courant et la tension obtenus au point de fonctionnement maximal (puissance maximale).

Le facteur de forme FF traduit les pertes provoquées par les résistances série R_s et parallèle R_p de la cellule est défini par l'expression suivante :

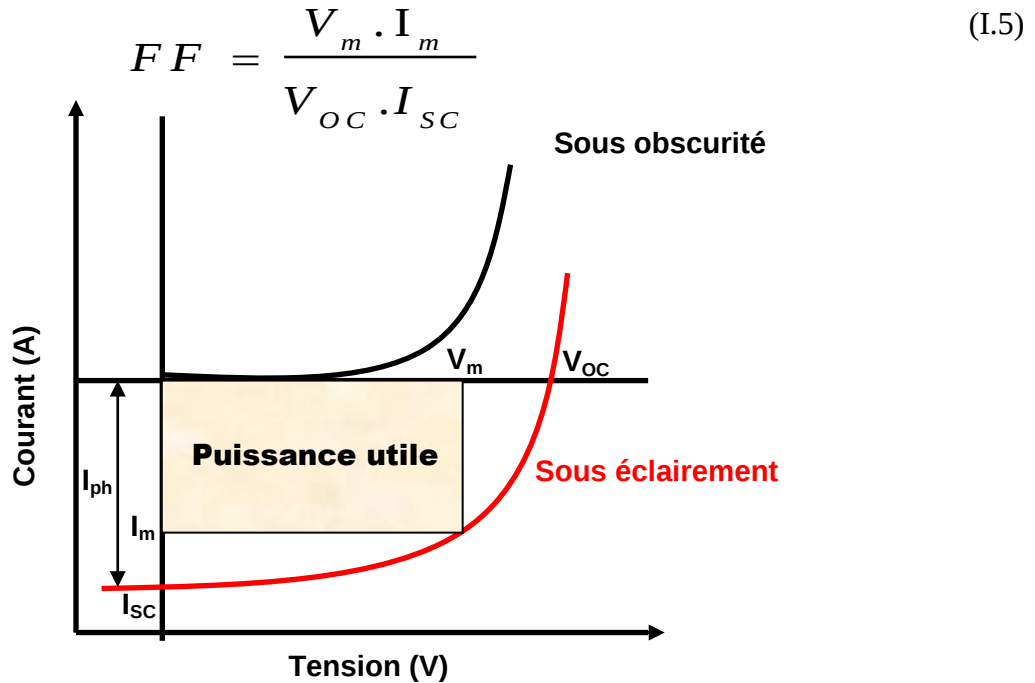


Figure I. 5 Caractéristiques courant-tension sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque

Le rendement de conversion photovoltaïque η correspond au rapport de la puissance maximale P_{max} délivrée par la cellule sur la puissance incidente P_i par une unité de surface S et s'exprimer par la relation suivante :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i \cdot S} = \frac{V_m \cdot I_m}{P_i \cdot S} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}}{P_i \cdot S} \quad (I.6)$$

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque sous éclairement est approximé au niveau électrique par le schéma équivalent **figure I.6**. On y retrouve le courant de photogénération (I_{ph}), la résistance série (R_s), la résistance parallèle (R_p) et le courant de saturation I_s .

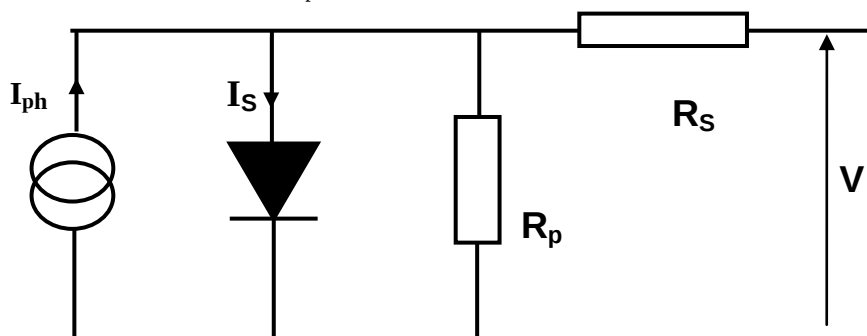


Figure I. 6 Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairement

La résistance série R_S est due principalement à la résistance des différentes couches de la cellule. Ce terme doit idéalement être le plus faible possible (quelques dizaines de $m\Omega$) pour limiter son influence sur le courant de la cellule. Ceci peut être réalisé en optimisant le contact métal/semiconducteur, et en diminuant la résistivité du matériau utilisé. Cependant, un dopage trop élevé entraîne une augmentation de la recombinaison des porteurs.

La résistance parallèle ou de court-circuit R_P traduit quant à elle, la présence d'un courant de fuite à travers l'émetteur, causé par un défaut. Ceci est le cas lorsque la diffusion des contacts métalliques à haute température perce l'émetteur. Elle peut aussi être due à un court-circuit sur les bords de la cellule. Cette valeur devra être la plus élevée possible (de l'ordre du $k\Omega$).

Is le courant de saturation représente le courant de diffusion dans la base et l'émetteur et le courant de la recombinaison des porteurs au sein de la zone de charge d'espace.

I.6 Problématique du rendement d'une cellule photovoltaïque

Le rendement actuel des cellules PV industrielles est compris entre 20 et 23% [8] pour les cellules conventionnelles au silicium monocristallin et 19 % environ pour les cellules au silicium multicristallin. La différence entre les cellules PV industrielles et la cellule PERL (élaborée en laboratoire et qui détient le record de rendement) peut être expliquée par l'existence de deux facteurs clés : le rendement et le coût. En effet, d'une part, certaines pertes limitent le rendement de la conversion photovoltaïque et peuvent être divisé principalement en deux secteurs soit aux restrictions purement physiques liées au matériau (silicium), soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication [9]. D'autre part, les matériaux et techniques (lithographie, silicium FZ, double couche antireflet, émetteur sélectif et la passivation) utilisés pour la cellule PV record ne peuvent pas être adaptés pour l'industrie car ils sont trop chers.

I.6.1 Pertes physiques

- Les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée à la largeur de la bande interdite du silicium ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent générer de paires électron-trou et sont donc perdus.
- Les photons possédant une énergie trop grande par rapport à la largeur de la bande interdite ne peuvent générer qu'une seule paire électron-trou. L'excès d'énergie est principalement dissipé en chaleur.
- Le facteur de tension est le rapport entre la tension de circuit ouvert (V_{oc}) et la tension de gap (E_g/q).
- Le facteur de forme FF est essentiellement limité par toute sorte de résistance série telles que la résistance de contact entre le métal et le semi-conducteur, la résistance des doigts de

métallisation et la résistance de substrat. Minimiser ces résistances au niveau des contacts est aussi indispensable pour avoir de bonnes performances.

- Recombinaison des porteurs générés soit en surface qui due aux défauts cristallographiques présents à la surface et à la contamination, soit en volume qui sont dues aux défauts cristallographiques du substrat, notamment à la présence d'impuretés et de dislocations au sein du matériau.

I.6.2 Pertes technologiques

- Les pertes de photons par réflexion sur la face avant sont considérés comme un problème technologique qui peut être diminué par la mise en œuvre de traitements en surface spéciaux et de couches antireflet.
- Le dépôt de la grille de métallisation sur la face avant de la cellule pour collecter les charges photogénérées entraîne une zone d'ombrage qui est perdue pour la conversion photovoltaïque. Dans le cas des cellules à contacts arrière (RCC- IBC) par exemple le taux d'ombrage est nul.
- L'épaisseur limitée de la cellule peut engendrer l'absorption incomplète de certains photons. Dans le cas du silicium, du fait de son gap indirect, les photons infrarouges sont particulièrement vulnérables à ce problème.
- Rendement de collect correspond au rapport entre le nombre de porteurs de charge effectivement collectés et le nombre total de charges photogénérés. En effet, certains porteurs se recombinent dans le volume ou à la surface de la cellule, ce phénomène dépendant directement de la durée de vie des porteurs minoritaires.

I.7 Technologies de perfectionnement

Les technologies actuelles ont contribué à diminuer significativement les pertes. La **figure I.7** représente la coupe d'une cellule photovoltaïque au silicium qui comprend les optimisations industrielles les plus courantes :

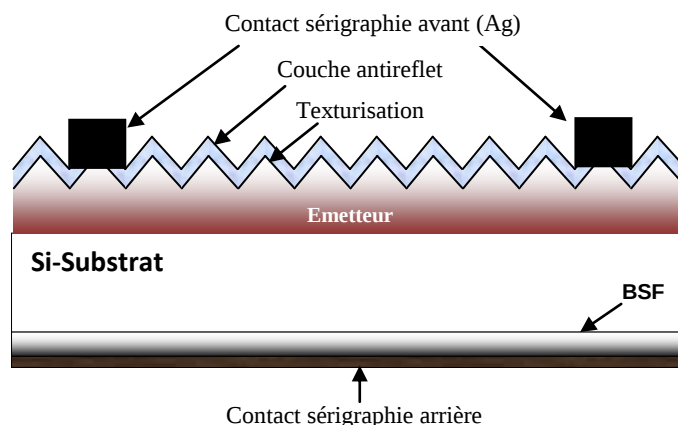


Figure I. 7 Structure d'une cellule photovoltaïque industrielle

I.7.1 Sur la face avant

Les pertes de rayonnement correspondent aux photons réfléchis sur la face avant et à ceux transmis à travers la cellule sans être absorbés, sans pouvoir générer des paires électron/trou. Ceci affecte fortement le courant de court-circuit I_{cc} , notamment le rendement de la cellule photovoltaïque. En plus de la minimisation du recouvrement de la surface avant par les contacts métalliques qui doit être un compromis avec l'obtention d'une bonne résistance série. La réflectivité de la face avant peut être réduite grâce à la texturisation et à l'utilisation d'une couche antireflet (CAR).

- Texturisation de la surface

La texturisation de la surface est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Ce procédé vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. Le relief créé permet d'augmenter la surface et induit des réflexions multiples sur les facettes des pyramides [10]. La texturation assure ainsi le piégeage d'un maximum de lumière réduisant les pertes liées à la réflectivité. Le type de texturation isotropique (indépendant de l'orientation cristalline) ou anisotropique (dépendant de l'orientation cristalline) suppose l'utilisation de techniques chimiques différentes. Les méthodes de texturisation possibles sont :

- Texturisation basique par des solutions : NaOH et KOH, [11].
- Texturisation acide (HF/HNO_3) qui présente l'avantage d'attaquer la surface de façon isotropique [12].
- Texturisation mécanique [13] et texturisation laser [14].

Toutes ces méthodes peuvent faire passer la réflectivité de 39 % à moins de 10 %.

- Couche antireflet

L'utilisation d'une couche antireflet (CAR) s'impose afin de diminuer davantage la réflectivité. Dans la structure standard d'une cellule photovoltaïque, un oxyde transparent conducteur (TCO) est placé sur la face avant (face éclairée) de la cellule. Le TCO doit avoir à la fois une excellente transparence optique pour avoir le maximum de lumière qui pénètre dans la cellule et une bonne conductivité pour assurer la collecte des porteurs. Il existe une grande variété d'oxydes transparents conducteurs tels que les oxydes de zinc, les oxydes d'étain et les oxydes d'indium qui peuvent être dopés avec un grand nombre d'éléments atomiques. Pour les cellules à contact arrière, les TCO en face avant sont remplacés par des matériaux qui jouent à la fois le rôle de couche antireflet et de couche de passivation de la surface du substrat c-Si. Le nitrure de silicium (SiN_x) est généralement utilisé pour ce type de structure.

- Contacts métalliques face avant

Les contacts métalliques sur l'émetteur servent à collecter le courant de porteurs photo générés. Différents procédés sont utilisés pour réaliser les contacts. Dans le cadre des cellules photovoltaïques industrielles au silicium multicristallin, les contacts sont généralement réalisés par sérigraphie [15].

La technique de la sérigraphie consiste en une couche de la pâte constituée principalement de l'argent déposée sur la surface de la cellule, suivie d'un traitement thermique conduisant à la solidification de la pâte et sa densification à la cellule.

I.7.2 Sur la face arrière

- Contacts métalliques face arrière

Le dépôt des contacts sur la face arrière de la cellule s'effectue après le dépôt des contacts de la face avant. Les contacts arrière qui sont à base d'aluminium, doivent être ohmiques et viennent former un alliage avec le silicium lors de leur recuit. Dans ce cas, il se forme une zone dopée P^+ sur l'ensemble de la face arrière de la cellule (on parle donc de champ de surface arrière ou BSF). La résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme et le rendement [16].

- La passivation

Sur les surfaces de silicium cristallin, les liaisons électroniques du silicium sont pendantes et deviennent des centres de recombinaisons pour les porteurs de charges. A ces liaisons s'ajoutent les impuretés présentes dans le réseau cristallin et les défauts du cristal. La passivation consiste à améliorer la qualité électronique en surface et en volume en neutralisant les sites actifs, source de recombinaison. Nous aborderons le concept de passivation de surface avec plus de détail au cours de ce chapitre.

I.8 Mécanismes de recombinaison

Dans un semi-conducteur, il est possible d'exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. On parle alors des porteurs en excès Δn ou Δp par rapport à la concentration d'équilibre n_0 ou p_0 . Certains mécanismes interviennent alors pour ramener le cristal à son état d'équilibre : il s'agit des mécanismes de recombinaison. Ces mécanismes peuvent avoir lieu dans le volume ou en surface et sont décrits par le taux de recombinaison U , exprimé en $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ en volume et en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en surface. Ce taux est proportionnel à la variation de concentration de porteurs par rapport à l'équilibre thermique et décrit par l'équation :

$$U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad \text{Pour les électrons} \quad (\text{I.7})$$

$$U_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad \text{Pour les trous} \quad (\text{I.8})$$

Avec Δn et Δp la concentration d'électrons et des trous en excès, τ la durée de vie des porteurs. Nous étudierons les durées de vie associées aux différents mécanismes de recombinaison observés dans le silicium.

I.8.1 Recombinaisons Shockley Read Hall (SRH)

Ce premier mécanisme est le mode de recombinaison dominant dans le silicium, il a été décrit pour la première fois par Shockley et Read en 1952 [17]. Dans ce modèle, la recombinaison ne se fait pas par transition directe d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence mais par l'intermédiaire d'un centre de recombinaison dont le niveau d'énergie est situé dans la bande interdite. Nous le décrirons ici avec un seul centre de recombinaison monovalent c'est-à-dire un défaut ne pouvant avoir que deux états de charge. On écrit alors le taux de recombinaison SRH:

$$U_{SRH} = \frac{\sigma_p \cdot \sigma_n \cdot v_{th} \cdot N_T \cdot (n \cdot p - n_i^2)}{\sigma_p \cdot (n + n_1) + \sigma_n \cdot (p + p_1)} \quad (I.9)$$

Avec σ_n et σ_p les sections efficaces de capture du centre de recombinaison pour les électrons et les trous respectivement, v_{th} la vitesse thermique des porteurs, n_i la concentration de porteurs intrinsèques, N_T la densité de centres de recombinaison, n et p les concentrations des porteurs tels que $n = n_0 + \Delta n$ et $p = p_0 + \Delta p$, n_0 et p_0 les concentrations de porteurs à l'équilibre, Δn et Δp les concentrations de porteurs en excès, et n_1 et p_1 les concentrations décrites par les équations :

$$n_1 = n_i \cdot \exp(E_T - E_i) / kT \quad (I.10)$$

$$p_1 = p_i \cdot \exp(E_i - E_T) / kT \quad (I.11)$$

Avec E_T l'énergie du piège, E_i l'énergie intrinsèque qui correspond à la position énergétique du niveau de fermi dans le silicium et se situe généralement très proche du milieu de la bande interdite, k la constante de Boltzmann et T la température. L'énergie libérée durant la recombinaison est transmise au réseau par l'émission d'un phonon. Ce mécanisme est présenté sur la **figure 1.8**.

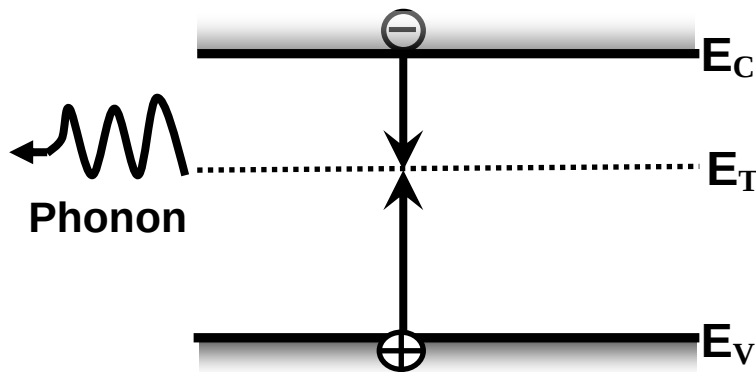


Figure I. 8 Recombinaison SRH via un défaut dans le gap et l'énergie libérée durant la recombinaison

En utilisant les équations (I-5), (I-6) et (I-7), on déduit la durée de vie SRH comme :

$$\tau_{SRH} = \frac{\Delta n}{U_{SRH}} = \frac{\tau_{p_0} \cdot (n_0 + \Delta n + n_1) + \tau_{n_0} \cdot (p_0 + \Delta n + p_1)}{(n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (I.12)$$

Avec $\tau_{n_0} = \frac{1}{\sigma_n \cdot \nu_{th} \cdot N_T}$ et $\tau_{p_0} = \frac{1}{\sigma_p \cdot \nu_{th} \cdot N_T}$ (I.13)

Les limites de l'équation (I.12) correspondant aux cas de forte et faible injection sont:

- En forte injection : $\Delta n \gg p_0$ ou $\Delta p \gg n_0$ on aura $\tau_{SRH} = \tau_{p_0} + \tau_{n_0}$ (I.14)

- En faible injection : $\Delta n \ll p_0$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pour le silicium de type p: } \tau_{SRH} = \tau_{n_0} \\ \text{Pour le silicium de type n: } \tau_{SRH} = \tau_{p_0} \end{array} \right.$ (I.15)
(I.16)

I.8.2 Recombinaisons en surface

Par analogie avec les recombinaisons en volume, on peut décrire l'équivalent en surface. On considère alors la surface comme un défaut bidimensionnel du cristal (ou une rupture de périodicité du cristal causant l'apparition de liaisons pendantes et/ou l'adsorption d'impuretés sur la surface).

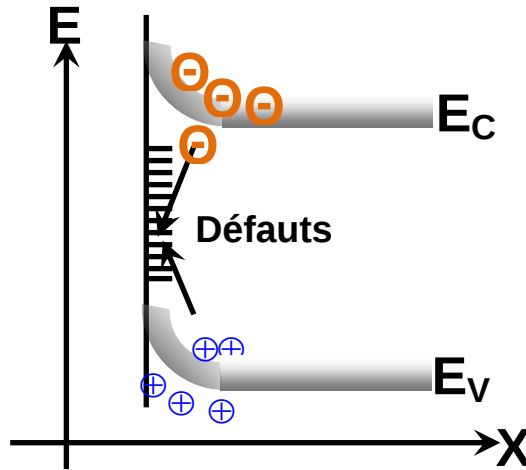


Figure I. 9 Recombinaisons en surface de silicium via les défauts d'interfaces

La recombinaison de surface est souvent décrite via le mécanisme SRH en choisissant d'intégrer la distribution des défauts à la surface (Dit) et les sections de capture efficace $\sigma_n(E)$ et $\sigma_p(E)$ en fonction de l'énergie (**Fig. I.9**). On peut définir le taux de recombinaison en surface U_{SRH}^{Surf} en utilisant le même formalisme que pour le volume, mais en considérant les concentrations de porteurs en surface. On obtient alors [18]:

$$S = \frac{U_{SRH}^{surf}}{\Delta n} = \frac{S_{p_0} \cdot S_{n_0} \cdot (n_0^{surf} + p_0^{surf} + \Delta n^{surf})}{S_{p_0} \cdot (n_0^{surf} + n_1^{surf}) + S_{n_0} \cdot (p_0^{surf} + p_1^{surf})} \quad (I.17)$$

Avec S , $S_{p_0} = \sigma_p \cdot \nu_{th} \cdot N_T^{surf}$ et $S_{n_0} = \sigma_n \cdot \nu_{th} \cdot N_T^{surf}$ ayant la dimension de vitesses de recombinaison en surface (cm/s) et N_T^{surf} la densité de défauts surfaciques (en cm⁻²). Les valeurs de recombinaison de surface sont comprises entre 10⁶ cm/s pour du silicium non passivé et 10² cm/s, voire inférieures à 10 cm/s pour du silicium très bien passivé.

I.8.3 Recombinaisons radiatives

La recombinaison des porteurs en excès peut également se faire directement bande à bande [17]. Dans un matériau à gap direct ce type de transition est très probable et l'énergie résultant de la recombinaison est évacuée en totalité par l'émission d'un photon de fréquence ν telle que $h\nu \sim E_c - E_v$ (la différence d'énergie entre la bande de conduction BC et de valence BV. **Fig. I.10**). Dans un matériau à gap indirect, cela nécessite l'émission de phonons afin de conserver la quantité de mouvement. C'est le mécanisme inverse de l'absorption. Il est décrit par la relation suivante :

$$U_{rad} = \beta \cdot (n \cdot p - n_i^2) \quad (I.18)$$

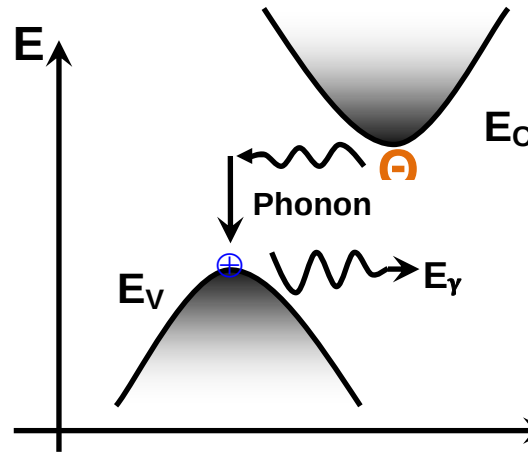


Figure I. 10 Recombinaison radiative dans un semi-conducteur a gap indirect et l'émission simultanée d'un photon et d'un phonon

La durée de vie associée au taux de recombinaison radiatif s'exprime par :

$$\tau_{rad} = \frac{\Delta n}{U_{rad}} = \frac{1}{\beta \cdot (n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (I.19)$$

Avec U_{rad} le taux de recombinaison radiative et β le coefficient de recombinaison radiative $\sim 9,5 \times 10^{-15}$ cm³/s dans le silicium.

I.8.4 Recombinaisons Auger

Le dernier mécanisme de recombinaison est le mécanisme Auger [19]. Les porteurs se recombinent bande à bande, mais contrairement à la désexcitation radiative, l'énergie libérée est transmise à un troisième porteur qui se retrouve excité dans un niveau supérieur de la bande de conduction dans le cas d'un électron ou un niveau plus profond de la bande de valence dans le cas d'un trou. Le troisième porteur se thermalise alors en émettant un ou plusieurs phonons (Fig. I.11).

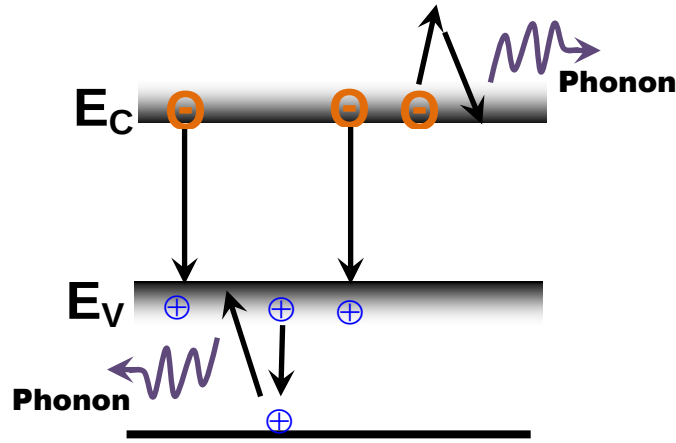


Figure I. 11 Recombinaison Auger

Du fait de l'interaction à trois particules, c'est un mécanisme qui va dominer lorsque la concentration de porteurs va être importante (fort dopage ou forte injection). Il est décrit par l'équation [20] :

$$U_{Auger} = (n \cdot p - n_i^2) \cdot (C_p \cdot p + C_n \cdot n) \quad (I.20)$$

La durée de vie associée au mécanisme de recombinaison est donnée par la formule suivante (pour un semi-conducteur de type p):

$$\tau_{Auger} = \frac{\Delta n}{U_{Auger}} = \left[C_p \cdot (p_0^2 + 2 p_0 \cdot \Delta n + \Delta n^2) + C_n \cdot (n_0^2 + 2 n_0 \cdot \Delta n + \Delta n^2) \right]^{-1} \quad (I.21)$$

Avec U_{Auger} le taux de recombinaison Auger, C_n et C_p les coefficients Auger pour les électrons et les trous dont les valeurs mesurées expérimentalement sont $C_p = 9, 9 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ et $C_n = 2, 8 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300K [21].

En forte injection l'équation (I.21) se simplifie en :

$$\tau_{Auger} = \frac{\Delta n}{U_{Auger}} = \left[(C_p + C_n) \cdot \Delta n^2 \right]^{-1} \quad (I.22)$$

I.8.5 Durée de vie en volume et longueur de diffusion

A partir des différents taux de recombinaison en volume que nous venons de décrire (SRH, Auger et radiatif), nous pouvons exprimer un taux de recombinaison en volume U_{bulk} par :

$$U_{bulk} = U_{SRH} + U_{rad} + U_{Auger} \quad (I.23)$$

Il permet de définir une durée de vie en volume τ_{volume} (parfois également notée τ_{bulk}

$$\frac{1}{\tau_{bulk}} = \frac{\Delta n}{U_{bulk}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \quad (I.24)$$

Cette durée de vie en volume nous permet de définir la notion de longueur de diffusion des porteurs minoritaires qui représente la distance moyenne que peut parcourir un porteur photogénéré avant de se recombiner. Elle est définie par la formule suivante :

$$L_{diff} = \sqrt{D \cdot \tau_{bulk}} \quad (I.25)$$

Avec D le coefficient de diffusion et τ_{bulk} la durée de vie des porteurs minoritaires en volume.

La **figure I.12** représente les différentes composantes de la durée de vie en volume en fonction du niveau d'injection pour un silicium de type p, d'épaisseur 300 μm et un dopage de $10^{16} cm^{-3}$. La durée de vie en volume est calculée à partir de l'équation (I.24) et des équations (I.12), (I.19) et (I.21) qui représentent respectivement la durée de vie SRH, radiative et Auger. Ces différentes durées de vie varient différemment en fonction de la concentration de porteurs en excès présents dans le matériau. Ainsi, pour une faible concentration de porteurs en excès, les recombinaisons de type SRH vont être prépondérantes et pour des concentrations plus élevées, les recombinaisons Auger domineront. Comme le gap de c-Si est indirect, un phonon doit nécessairement être impliqué dans la transition, la probabilité des transitions radiatives est donc relativement faible. Le coefficient de recombinaison radiative β mesuré expérimentalement vaut $9,5 \cdot 10^{-15} cm^{-3} \cdot s^{-1}$ à 300K soit environ 10^5 fois moins que pour les matériaux à gap direct. La valeur du coefficient β peut légèrement varier avec la température et le dopage. Toutefois, le taux de recombinaison radiative n'est que très rarement le terme dominant dans la recombinaison totale. Par conséquent, la durée de vie radiative est toujours supérieure aux durées de vie Auger et SRH.

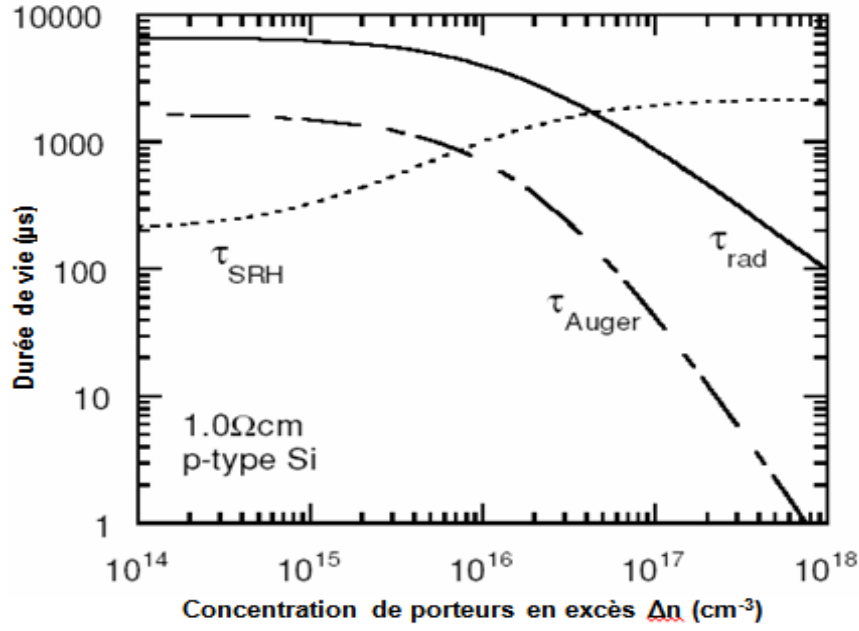


Figure I. 12 L'évolution de la durée de vie de SRH, Auger et radiative en fonction de la concentration de porteurs en excès [22]

I.8.6 Durée de vie effective

Le taux de recombinaison effectif U_{eff} est utilisé afin de tenir compte de tous les effets présents en volume et des recombinaisons de surface. Il est défini comme :

$$U_{eff} = U_{SRH} + U_{rad} + U_{Auger} + U_{surface\ avant} + U_{surface\ arriere} \quad (I.26)$$

Ce taux de recombinaison correspond une durée de vie effective définie par :

$$\frac{\Delta n}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta n}{\tau_{SRH}} + \frac{\Delta n}{\tau_{rad}} + \frac{\Delta n}{\tau_{Auger}} + \frac{\Delta n_s}{\tau_{surface}} \quad (I.27)$$

Le taux de recombinaison aux deux surfaces de substrat a été étudié pour différentes épaisseurs W et vitesses de recombinaison S par Sproul [23]. Il s'exprime par

$$\frac{\Delta n_s}{\tau_{surface}} = \frac{S_{avant} \cdot \Delta n_s}{W} + \frac{S_{arriere} \cdot \Delta n_s}{W} \quad (I.28)$$

Avec s_{avant} et $s_{arriere}$ les vitesses de recombinaison en surface avant et arrière.

En supposant que la concentration des porteurs à la surface est égale à celle de volume $\Delta n = \Delta n_s$ (ce qui est valable pour une bonne passivation des surfaces) et qu'on a la même vitesse de recombinaison S des porteurs sur les deux surfaces, l'équation (I.27) devient d'après [23] :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{2.S}{W} \quad (I.29)$$

La qualité d'une surface est généralement donnée par la valeur de la vitesse de recombinaison de surface (contrairement à la durée de vie pour le volume). Dans le simple cas où l'échantillon d'épaisseur (W) possède une durée de vie constante (τ_b) et une faible vitesse de recombinaison (S) sur chaque surface, la durée de vie effective (τ_{eff}) est donnée par [18]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2.S}{W} \quad (I.30)$$

I.9 Conception de la passivation de surface

Après avoir explicité les phénomènes de la recombinaison, l'impact de la réduction de la recombinaison pour obtenir un rendement de conversion plus élevé des cellules solaires sera brièvement discuté. Les plaquettes de silicium représentent environ la moitié du coût des cellules solaires c-Si actuelles [24]. La réduction de l'épaisseur de la plaquette entraînerait une utilisation plus efficace des lingots de silicium, ce qui améliorerait le coût en $\$/W_p$ si l'efficacité de la PV pouvait être maintenue. En raison des réductions continues de l'épaisseur de la plaquette, la passivation de surface devient de plus en plus importante. La réduction des pertes de recombinaison de surface au niveau de la surface arrière ($S_{eff, \text{arrière}}$) de la cellule solaire à plaquette Si devient impérative lorsque l'épaisseur de la plaquette est réduite.

La norme actuelle de l'industrie en face arrière de la cellule solaire est toujours avec Al-BSF où $S_{eff, \text{arrière}}$ est d'environ 500 à 1000 cm/s et une épaisseur de substrat d'environ 180 μm . La réduction de $S_{eff, \text{arrière}}$ à <100 cm/s entraîne une amélioration efficace du rendement de la cellule solaire sans modifier aucun autre paramètre [25,26]. L'incorporation de diélectriques de passivation de surface à l'arrière peut entraîner une réduction impérative du S_{eff} et une augmentation de la réflexion optique sur la surface arrière [26].

Il est également important de comprendre l'importance de la réduction de S_{eff} à l'arrière des cellules solaires en utilisant des substrats de silicium à durée de vie plus importante. Cette réduction devient plus efficace lorsque les pertes de recombinaison dans le matériau en volume sont faibles. Par exemple, pour le silicium multicristallin (durées effectives de 10 à 150 μs), la réduction de S_{eff} à l'arrière semble être efficace pour permettre des rendements plus élevés, mais l'impact est grandement amplifié lorsqu'on utilise le silicium monocristallin avec une durée de vie en volume élevée (la durée de vie effective se situe entre 100 et 5000 μs).

Une passivation de surface optimisée à la fois à l'avant et à l'arrière de la cellule photovoltaïque a un impact significatif sur son rendement de conversion. Ce dernier devient plus important par la réduction de S_{eff} , à l'avant et surtout lorsque l'arrière est bien passivé. Aujourd'hui, pour des émetteurs homogènes avec une résistance de $70\text{-}100\ \Omega/\square$, la vitesse de recombinaison de surface avant S_{eff} , est généralement de l'ordre de $10^4\text{-}10^6\ \text{cm/s}$ [27] en fonction des conditions de diffusion et des performances de passivation. La nécessité de réduire S_{eff} avant devient très critique pour obtenir un rendement plus élevé. Il est évident à partir de la **figure I.13** que l'efficacité d'une cellule solaire c-Si à faible S_{eff} , à l'arrière ($10\text{-}100\ \text{cm/s}$) peut encore être améliorée de plus de 1% en réduisant S_{eff} en face avant à $10^3\ \text{cm/s}$ par rapport à l'état actuel de l'art de $10^4\text{-}10^6\ \text{cm/s}$.

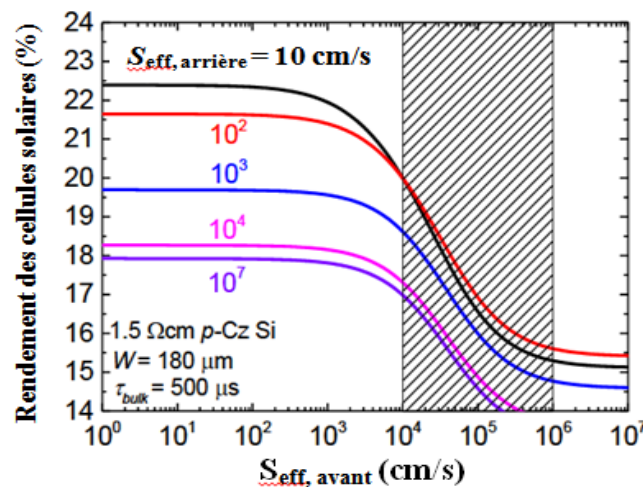


Figure I. 13 Rendement simulé d'une cellule solaire en fonction de S_{eff} à la face avant pour plusieurs valeurs de S_{eff} en face arrière [28]

La réduction de S_{eff} peut être obtenue en utilisant un profil d'émetteur optimisé associé à une passivation de haute qualité. L'optimisation de la passivation de surface se traduit par une réduction de la densité des défauts de surface et d'interface qui a un impact significatif sur la performance de la cellule photovoltaïque.

I.9.1 Densité des défauts de surface et d'interface

Le silicium a une structure cristalline dans laquelle chaque atome de silicium est relié à quatre autres atomes de silicium, avec une distance interatomique de l'ordre de $2.352\ \text{\AA}$ [29]. L'oxyde de silicium (SiO_2) a une structure amorphe dans laquelle chaque atome de silicium est relié à quatre atomes d'oxygène, avec une distance interatomique Si-O de l'ordre de $1.6\ \text{\AA}$ à $1.8\ \text{\AA}$, inférieure à celle du silicium cristallin. Ces différences de structures auront deux conséquences : le passage du silicium cristallin (Si-Si_4) à l'oxyde de silicium amorphe (Si-O_4) va se faire sur quelques couches atomiques [30], pouvant s'étendre sur environ $2\ \text{\AA}$ à $10\ \text{\AA}$ [31,32]. Le désaccord de maille entre silicium et SiO_2 entraîne ainsi des contraintes locales laissant des liaisons pendantes de silicium proche de l'interface ;

ces dernières sont à priori les candidats les plus plausibles pour expliquer la présence de niveaux d'énergie accessibles par les porteurs dans la bande interdite du SiO_2 , constituant ainsi des défauts électriquement actifs. Ces liaisons pendantes ont été mises en évidence par les travaux de Nishi [33] suite à des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE), qui leur a donné le nom de centre P_b , pour centre paramagnétique de site de résonance d'indice b . Deux types de centres P_b ont été mis en évidence : les P_{b0} et les P_{b1} . Les P_{b0} correspondent à la formule chimique $\bullet\text{Si}\equiv\text{Si}_3$ (le symbole $\bullet$ représente un électron non apparié) [33], alors que la nature P_{b1} correspond à une structure de type $\text{Si}\equiv\text{Si}_2\text{O}$ (Fig. I.14) [34].

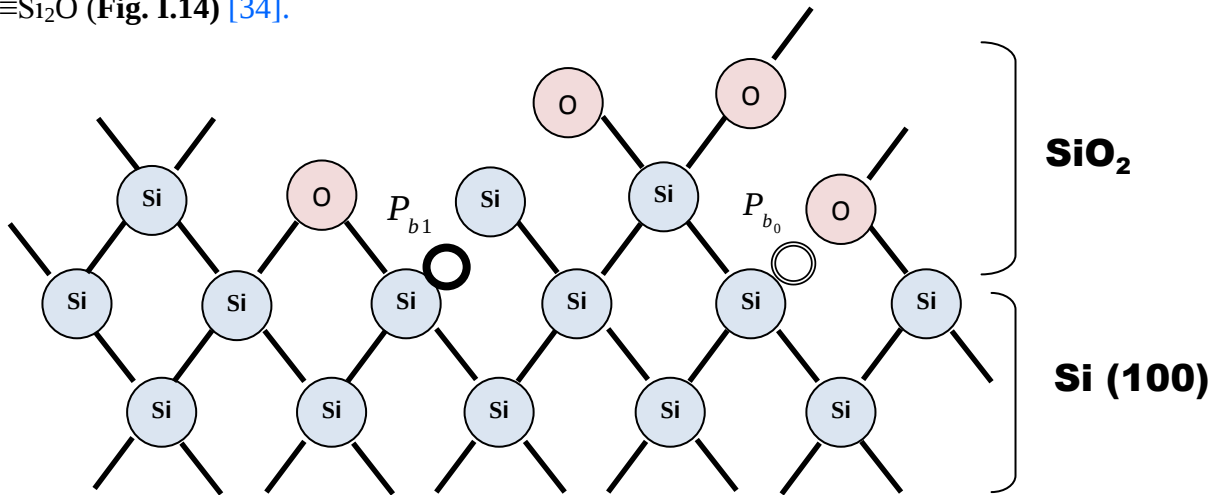


Figure I. 14 Représentation schématique des liaisons pendantes et configuration des pièges de type p_{b0} et p_{b1}

Les études réalisées par RPE [35] ont permis de localiser les densités d'états d'interfaces introduites par ces deux types de défauts de nature amphotère (capable de piéger des électrons et des trous), comme indiqués sur la **figure I.15**, le défaut de type P_{b0} est électriquement actif et possède deux niveaux d'énergie au sein du gap du silicium. Il se comporte soit comme donneur soit comme accepteur; dans le premier cas le niveau d'énergie se situe à environ 0,25 eV et dans le second cas à 0,85 eV au-dessus de la bande de valence [36], alors que les P_{b1} introduisent des densités d'états plus proches de la bande de valence et écartés de seulement quelques meV.

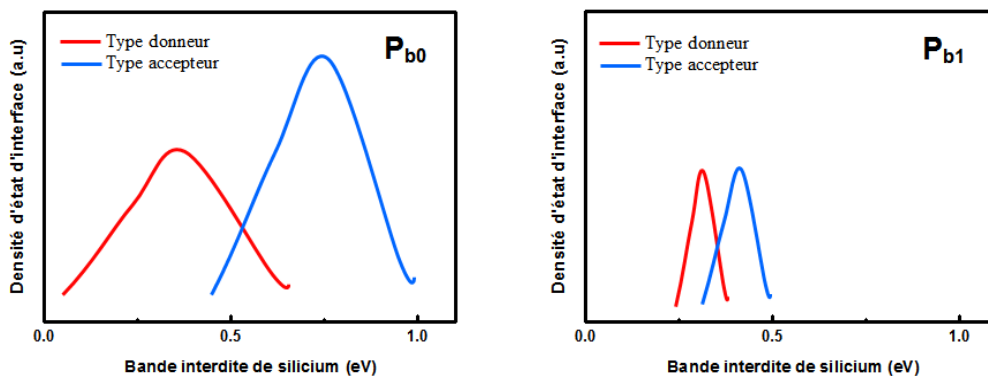


Figure I. 15 Représentation schématique de la densité d'état d'interface pour des pièges de type p_{b0} et p_{b1}

Ceux de type donneur sont des pièges positifs qui, une fois rempli par un électron, deviennent neutres. Ceux de type accepteur sont des pièges neutres qui deviennent négatifs lorsqu'ils sont

remplis par un électron. Dans le paragraphe précédent, il a été rapporté que sur les surfaces de silicium, le réseau cristallin peut s'interrompre brutalement. Certaines liaisons pendantes deviennent des centres de recombinaison pour les porteurs de charge. A ces liaisons s'ajoutent les impuretés présentes dans le réseau cristallin et les défauts du cristal (dislocations, ...).

Dans la pratique, il existe deux mécanismes fondamentaux pour minimiser les recombinaisons à la surface du silicium :

- Passivation chimique (neutralisation des défauts d'interface)
- Passivation par effet de champ

I.9.2 Passivation chimique

La passivation chimique est nécessaire pour voir un impact de la passivation à effet de champ sur le niveau global de la passivation de surface. La passivation chimique se développe en appliquant un film mince sur la surface en raison de la formation de liaisons chimiques saturées au niveau de centres de recombinaison par la formation de liaisons Si-H, où l'hydrogène est fourni à l'interface lors du dépôt d'une couche. L'hydrogène peut jouer le rôle d'élément de passivation et s'avère alors beaucoup plus efficace que l'oxygène en venant combler la plupart des liaisons pendantes après un recuit. L'impact de la passivation chimique est évalué en regardant l'évolution de la densité de défauts d'interface D_{it} (E) situés dans la bande interdite de silicium. La diminution de la densité de défauts d'interface va réduire la probabilité de recombinaison des porteurs en surface et ainsi leur vitesse de recombinaison. Il en résulte une augmentation de leur durée de vie.

I.9.3 Passivation par effet de champ

La passivation à effet de champ décrit le mécanisme de protection des porteurs minoritaires de la surface de Si par un champ électrique qui peut provenir de profils de dopants dans le silicium ou de charges intégrées dans des matériaux de passivation diélectriques (appelée densité de charge fixe). Ce processus de passivation est complémentaire avec le précédent, pour lequel la probabilité de recombinaison en surface est diminuée, non pas comme dans le cas de la passivation chimique par la diminution de la densité des centres de recombinaison potentiels, mais par la diminution de la densité de porteurs pouvant y avoir accès. Pour donner un exemple d'un matériau de passivation important, les couches minces de SiNx sont couramment adoptées comme matériau de passivation de surface pour la face avant des cellules solaires de type n fortement dopées en raison de leur densité de charge fixe positive. Pour atteindre un niveau élevé de passivation de surface de silicium type p, une couche de passivation à densité élevée de charge fixe positive ou négative est nécessaire. A cet égard, plusieurs couches et bicouches minces diélectriques ont été étudiées, par exemple SiO₂/SiN_x et en particulier les couches d'Al₂O₃ ont attiré l'attention remarquable en raison de leur densité de charge fixe négative élevée qui suggère la viabilité des couches de passivation.

I.9.4 Origine des charges à travers de la couche passivante

Le tableau (I.1) récapitule l'origine des charges positives ou négatives au sein des couches de passivation et les interfaces de SiO_2/Si et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Tableau I.1 : Résumé de l'origine des charges au sein des couches de passivation et les interfaces

	Localisation	Origine des charges
Charges positives	Interface SiO_2/Si	Vacance d'oxygène (O^+)
	Au sein de l' Al_2O_3	Aluminium interstitiel (Al^{+3})
	Interface SiO_2/Si	Pièges de type donneur (+/0)
Charges négatives	Interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Au sein du SiO_2	Oxygène interstitiel (O^-)
	Interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Vacance d'Aluminium (Al^{3-})
	Au sein de l' Al_2O_3 Interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Hydrogène interstitiel (H^-)
	Interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Hydroxyde interstitiel (OH^-)
	Interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Au sein du SiO_2	Anions $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$ et AlSiO_4^- liés aux aluminosilicates AlO_4
	Interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Pièges de type accepteur (0/-)

I.9.5 Différents types de charges dans la couche passivante

Un oxyde possède un certain nombre de charges réparties entre son volume, ses interfaces avec le contact métallique et le semiconducteur. La quantité de charges ainsi que leur nature et répartition dépendent de la nature de l'oxyde, des éléments d'interface mais aussi de la technique de dépôt utilisée.

Certain oxydes vont générer des charges fixes d'interface positives ou négatives suivant la nature du matériau sur lequel ils sont déposés. Dans le cas de l'oxyde de silicium, ces charges vont être positives sur du silicium. Pour l'oxyde d'aluminium, ces charges sont négatives sur de l'oxyde de silicium [37]. On distingue quatre types de charges : les charges fixes, les charges piégées, les charges mobiles ioniques et les charges des états d'interface comme illustrés sur la **figure I.16**.

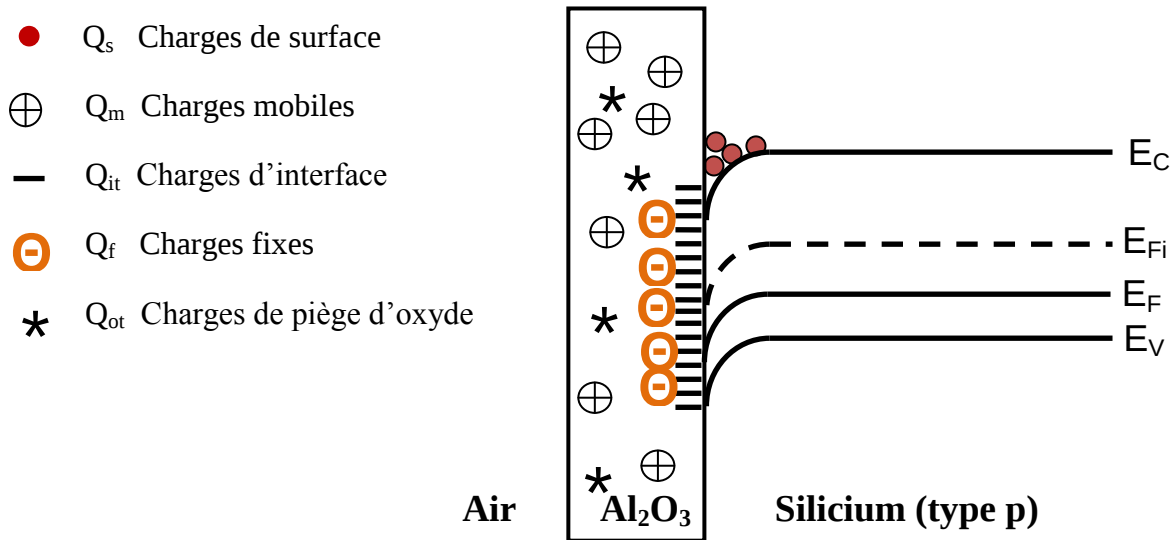


Figure I. 16 Répartition des charges au sein de l' Al_2O_3 déposé sur du silicium type-p

Les charges de surface Q_s sont localisées dans le semi-conducteur, et les charges d'oxyde peuvent être regroupées en quatre catégories :

- Les charges de piège d'oxyde Q_{ot} qui proviennent essentiellement de défauts de stœchiométrie dans le matériau. Leur signe dépend alors de la nature de l'élément manquant.
- Les charges mobiles Q_m quant à elles, proviennent d'impuretés ionisées comme par exemple, des contaminations métalliques issues des chambres de réaction ou d'éléments présents dans les précurseurs, comme du sodium ou de l'hydrogène. Ces charges sont mobiles dans l'oxyde mais généralement avec un temps de réponse long.
- Les charges fixes Q_f correspondent à des défauts de stœchiométrie. Elles sont donc très influencées par les conditions de nettoyage avant dépôt, par le processus de dépôt ainsi que par le recuit après dépôt, elles se trouvent généralement proche de l'interface et peuvent être positive ou négative.
- Les charges d'interface Q_{it} sont généralement issues du remplissage des états d'interface en fonction de la courbure de bande et du niveau de Fermi. Ces charges sont caractérisées par des états d'énergie se situant dans le gap du silicium et possèdent un temps de réponse court. Les charges d'interface et les charges fixes sont toutes les deux situées à l'interface, et l'ensemble de ces charges est appelé densité de charges d'état de surface.

L'ensemble de ces charges est appelé la charge totale, Q_{total} qui peut-être renommée en Q_{eff} densité des charges effectives définie par la relation :

$$Q_{eff} = Q_f + Q_m + Q_{ot} + Q_{it} \quad (I.31)$$

I.9.6 Matériaux de passivation de surface

Les matériaux de passivation de surface les plus importants utilisés dans l'industrie de photovoltaïque incluent SiO_2 , a-Si:H et a-SiN_x:H. Compte tenu des progrès récents, Al_2O_3 est ajouté à cette liste.

a. L'oxyde de silicium

La première couche de passivation étudiée était l'oxyde de silicium naturel (SiO_2). La croissance de la couche d'oxyde sur la surface de silicium peut être effectuée par une oxydation thermique ou humide [38]. La passivation par l'oxyde thermique permet d'atteindre des vitesses de recombinaison de surface effectives inférieures à 10 cm/s. Le phénomène principal lié à la passivation obtenue à partir d'oxyde de silicium consiste à réduire la densité d'états d'interface ($D_{it} = 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) [39]. Les charges fixes positives constatées à l'interface avec le silicium sont de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} [40]. Cependant, les hautes températures d'oxydation (950°C - 1000°C) peuvent endommager le silicium et réduire les durées de vie en volume [41]. De plus, de tels budgets thermiques engendrent des coûts de fabrication élevés. Des techniques basses températures de type PECVD [42] ou par voie chimique [43] ont alors été étudiées. Toutefois, les interfaces obtenues présentent des propriétés de passivation moindres que celles réalisées par l'oxydation thermique.

b. Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)

Ce matériau conduit à d'excellentes propriétés de passivation avec S_{eff} aussi faible que 2 cm/s [44,45]. Les propriétés du matériau a-Si:H élaboré par PECVD ont été étudiées en profondeur pour des applications telles que les cellules solaires en couches minces [46]. Cette connaissance est également utile pour l'optimisation et la compréhension des propriétés de l'a-Si:H pour la technologie de silicium cristallin. En particulier, les cellules solaires à hétérojonction ont attiré une attention considérable ces dernières années [47]. Les processus de diffusion de dopants à haute température ont été remplacés par le dépôt des couches de l'a-Si:H à basse température. Des rendements de 23,7% ont été obtenus grâce à l'utilisation de ces couches amorphes [48]. Les limites de l'application de films de a-Si:H comme couche de passivation de surface sont les effets d'absorption et le manque de stabilité thermique lors de processus à haute température. Ce dernier est un obstacle à l'utilisation d'a-Si:H dans les cellules solaires standards.

c. Nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x :H)

Une attention importante a été menée depuis quelques années pour passiver la surface par une technique basse température ($T < 500^\circ\text{C}$). La technique la plus connue est fondée sur le dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) d'une couche de nitrure de silicium. Cette

technique permet d'obtenir une excellente qualité de passivation sur surface de type p surtout sur des surfaces de faible résistivité [49] et également sur les surfaces fortement dopées. Le dépôt d'une couche de SiN_x par PECVD a démontré une meilleure stabilité de la couche contre le rayonnement UV [50] ainsi qu'une meilleure stabilité thermique [51]. En général, les couches minces de nitrure de silicium présentent un indice de réfraction compris entre 1.95 (stoechiométrie) et 2.4 (riche en Si). La variation du taux d'azote et d'hydrogène permet de contrôler efficacement son indice et d'en faire conjointement une couche anti-réfléchissante optimale. Si la densité de défauts d'interface avec le silicium est plus élevée que celle obtenue par oxydation thermique, les charges fixes induites sont d'un ordre de grandeur supérieur (10^{12} cm^{-2}), ce qui permet d'obtenir une passivation par effet de champ plus efficace [52].

Cependant un dépôt de SiN_x ou de SiO₂ fait apparaître des charges positives à l'interface avec le silicium [53]. Ces charges positives sont à l'origine d'un courant parasite lorsque la passivation est réalisée sur une surface de type p [54].

d. L'oxyde d'aluminium

Les premiers tests de l'Al₂O₃ en tant que couche de passivation de surface ont été réalisés par Hezel et Jaeger en 1989 [55]. Cette étude a montré la forte densité de charges négatives effectives de l'alumine sur le silicium à $Q_{eff} = -3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. En 2006, il a été démontré que les couches d'Al₂O₃ peuvent induire une excellente passivation de surface (chimique et passivation par effet de champ) pour les cellules solaires [56]. La passivation par effet de champ est causée par un effet de la densité de charge fixe négative dans la gamme de 2×10^{12} à $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Quant à la passivation chimique, elle est le résultat de la présence d'une densité de défauts de $\sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, pour les couches d'Al₂O₃ déposé par la technique de dépôt de couche atomique, ALD (*Atomic Layer Déposition*), de type thermique (Th-ALD) ou de type plasma (PE-ALD) [57]. A cause de la présence de charges fixes négatives, l'Al₂O₃ est essentiellement utilisée sur des surfaces de type p. La caractérisation de la qualité d'une passivation se fait soit par la mesure de la durée de vie effective des porteurs minoritaires de charges qui doit être la plus élevée possible, soit par la vitesse de recombinaison effective qui doit être la plus faible possible. Ces valeurs dépendent du type de substrat, de son dopage et du type de polissage. L'efficacité de l'alumine a aussi été montrée sur du silicium très dopé (cas typique de l'émetteur des cellules). Les paramètres utilisés sont alors la densité de courant de saturation de l'émetteur J_{0e} ainsi que la tension en circuit ouvert V_{oc} . Une bonne passivation se traduit par un J_{0e} le plus faible possible et un V_{oc} le plus élevé possible. Dans le cas de fort dopage, la durée de vie ou la vitesse de recombinaison ne permettent pas d'évaluer efficacement la passivation de surface. Actuellement, la plupart des concepts de cellules solaires comportant un système de passivation de surface à base de l'Al₂O₃ adoptent des combinaisons de couches diélectriques. Du

point de vue d'une couche de passivation Al_2O_3 , deux types de combinaison de couches sont généralement pris en compte: une couche intermédiaire en SiO_2 entre Al_2O_3 et la surface Si, qui sont intentionnellement introduits et une couche de SiN_x ou SiO_2 sur la couche Al_2O_3 . Les combinaisons Al_2O_3 à base de couche intermédiaire SiO_2 permettent de contrôler les propriétés d'interface, par exemple en terme d'adaptation de surface plus stable avant le dépôt de l' Al_2O_3 [58] et en terme de contrôle la passivation de l'effet de champ (densité de charge fixe) de l' Al_2O_3 [53]. La passivation, aussi bien sur surface dopée ou non dopée, permet une utilisation de l'alumine sur les structures PN ou NP, en face avant ou en face arrière.

I.9.7 Passivation arrière d'une cellule photovoltaïque

I.9.7.1 Technologie 'Back Surface Field' (BSF)

La cellule Al-BSF (**Fig. I.17**) est la forme de cellule la plus simple encore utilisée [59]. En face avant, elle est texturisée, comporte un émetteur n^+ dopé au phosphore (pour des cellules de type p), une couche antireflet et des contacts sérigraphiés. En face arrière, une pâte d'aluminium est déposée par sérigraphie sur toute la surface, et la cellule subit un recuit à haute température (*firing*) qui permet l'inter-diffusion de l'aluminium et du silicium et forme une couche eutectique à l'interface. L'intérêt est à la fois de former un contact ohmique peu résistif, et de d'utiliser l'aluminium diffusé en face arrière de l'absorbeur en silicium comme une source de dopants de type p, créant une zone dopée p^+ qui, par différence de potentiel électrochimique avec l'absorbeur moins dopé, va repousser les porteurs minoritaires loin de l'interface Al-Si afin de limiter les recombinaisons surfaciques. Cette région est souvent nommée *Back Surface Field* (BSF), bien que cette appellation soit sujette à débats à cause du mécanisme de répulsion des porteurs minoritaires qui ne viendrait pas nécessairement d'un champ électrique [60].

Les cellules solaires conventionnelles utilisant la technologie BSF ont une vitesse de recombinaison de surface arrière généralement supérieure à 250 cm/s. Cette valeur élevée est l'un des principaux facteurs limitant le rendement des cellules solaires. Les valeurs typiques de vitesse de recombinaison pour un métal directement en contact avec la surface de silicium peuvent être > 105 cm/s. De plus, une cellule avec BSF complète présente également une faible réflectance de la surface arrière (BSR), avec des valeurs typiques inférieures à 75%.

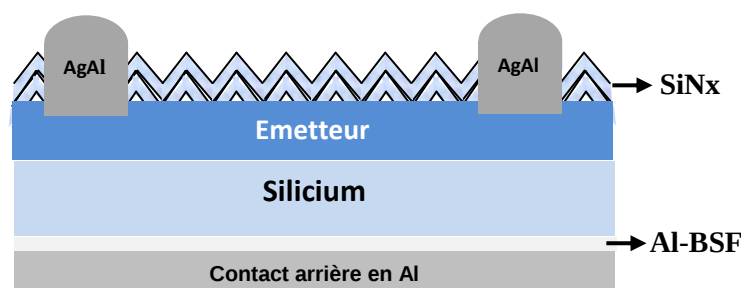


Figure I. 17 Schéma d'une cellule solaire avec BSF sur toute la surface arrière

I.9.7.2 Technologie BSF localisé (LBSF)

Une cellule avec BSF localisé (**Fig. I.18**) est une amélioration substantielle par rapport aux structures complètes de BSF. Un pourcentage élevé de rendement est pour la surface arrière passivée avec un diélectrique. Cela contribue à l'amélioration électriquement et optiquement des performances de la cellule. Les diélectriques les plus utilisés pour la cellule photovoltaïque (SiO_x , SiN_x , Al_2O_3) ont en effet des propriétés passivantes bien supérieures aux métaux et permettent, grâce à leur l'indice de réfraction, d'améliorer la réflectivité de la lumière. Un autre point fort de cette architecture est la grande proximité de son procédé de fabrication avec celui de la cellule Al-BSF [61] : les étapes (polissage, texturisation, dépôt de couche antireflet, sérigraphie, recuit) sont identiques, et seules deux principales étapes sont ajoutées dans le procédé PERC : le dépôt d'une couche diélectrique (ou la croissance d'oxyde thermique) en face arrière, et l'ouverture localisée des diélectriques, par voie chimique ou à l'aide d'un laser.

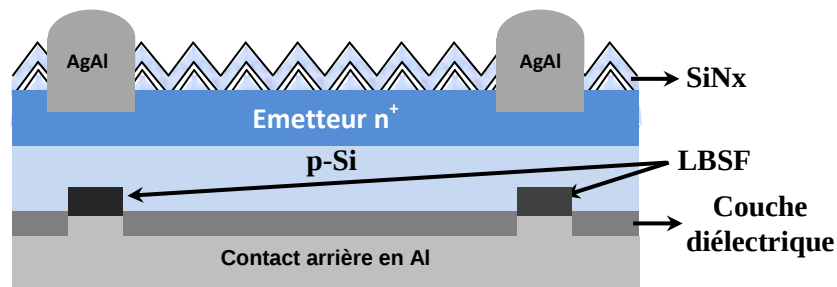


Figure I. 18 Schéma d'une cellule solaire avec BSF localisé

a. Passivation arrière par SiO_2 thermique

Le SiO_2 thermique est le diélectrique le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque et présente plusieurs avantages lorsqu'il est utilisé sur des substrats de silicium cristallin. Dans n'importe quel matériau, les surfaces sont considérées comme la région la plus imparfaite. La passivation par des couches diélectriques est donc considérée comme élément clé de la réduction de la recombinaison à la surface du silicium pour obtenir les performances maximales d'une cellule solaire.

Les premières cellules solaires au silicium cristallin ayant un rendement supérieur à 20% ont été connues sous le nom de cellules PERC et PERL [62]. Le succès de ces cellules est basé sur la passivation de haute qualité obtenue par un oxyde thermique à l'arrière, associée à une réflectance interne élevée. Une bonne réflectance interne à l'arrière résulte de l'aluminium évaporé au-dessus de l'oxyde passivant. La cellule PERL a une vitesse de recombinaison à l'arrière (BSRV) ~ 60 cm/s et la réflectance interne à l'arrière (BSR) $> 96\%$, tandis que la cellule PERC a une vitesse BSRV supérieure à ~ 200 cm/s et un BSR de 95%. Cette combinaison a donné des tensions de circuit ouvert V_{OC} supérieures à 680 mV et des courants de court-circuit J_{CC} supérieurs à 40 mA/cm².

La structure PERC est plus simple en raison de l'absence de diffusion du Bore à l'arrière et est devenue un modèle pour les cellules plus simples avec des procédés de traitement modifiés. La cellule PERL est toutefois plus résistante aux variations de la géométrie des contacts, de la résistivité du substrat et de la charge de diélectrique en raison des régions localement diffusées sous les contacts arrière. Ces cellules sur substrat de silicium cristallin ont ouvert la voie aux technologies photovoltaïques à haut rendement ($> 20\%$).

b. Passivation arrière par silicium amorphe

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est une autre classe de diélectriques qui possède un effet élevé de la passivation dans les cellules solaires. Des rendements supérieurs à 21% ont été démontrés avec ce diélectrique [63]. L'avantage du matériau a-Si :H est qu'il peut passiver la surface mieux qu'un oxyde thermique ou Al_2O_3 , ce qui donne des cellules avec $\text{BSRV} < 50 \text{ cm/s}$ et des V_{OC} supérieurs à 670 mV. Le type et la charge d'a-Si :H peuvent également être contrôlés pendant le dépôt, ce qui en fait un diélectrique très flexible pour différentes structures. Cependant, l'un des gros inconvénients de ce diélectrique est son manque de stabilité de passivation à des températures supérieures à 300 °C. En conséquence, ce diélectrique ne convient pas aux contacts sérigraphiés soumis à un recuit à des températures plus élevées. Ainsi, l'utilisation de la photolithographie pour la définition du contact exclura cette technologie complexe et coûteuse pour une production industrielle à grande échelle.

c. Passivation arrière par SiN_x

Lors de la fabrication de cellules BSF localisés utilisant la passivation arrière par SiN_x , il a été observé que les cellules présentent des V_{OC} élevés atteignant 675 mV, confirmant ainsi une passivation arrière de haute qualité comparable à celle de cellules à oxydes thermiques épais à haute température utilisés pour la passivation arrière [64]. Cependant, les rendements de conversion obtenus sont inférieurs de plus de 1% en valeur absolue par rapport aux cellules passivées par un oxyde thermique. Après une caractérisation et une analyse électrique des interfaces, cette perte a été attribuée aux charges fixes élevées dans le SiN_x . En effet, les charges positives sur du silicium type p peuvent induire une couche d'inversion en surface. Il apparaît alors l'effet inverse de la passivation par effet de champ qui au lieu de repousser les porteurs les attire près des centres de recombinaison. Cette inversion est très forte et peut conduire à un flux d'électrons parasite entre les contacts arrière et la couche d'inversion. Ce dernier peut entraîner des cellules avec J_{SC} et FF faibles et donner une mauvaise passivation.

d. Passivation arrière par Al_2O_3

Un diélectrique de bonne qualité avec une charge négative élevée est connu pour produire des performances de cellule aussi bonnes qu'un bon oxyde thermique. L' Al_2O_3 est un de ces diélectriques de plus en plus utilisé dans les nouvelles cellules à haute performance. Il a été démontré des rendements de 20,6% sur des cellules de type PERC avec des couches d' Al_2O_3 (30 nm) combinées avec SiO_2 déposé par PECVD et Al évaporé en face arrière [25]. Cette combinaison donne un BSRV de ~ 70 cm/s et un BSR de $\sim 91\%$. Une cellule plus simple sans SiO_2 mais avec une couche plus épaisse d' Al_2O_3 (130 nm) a également été considérée avec un rendement de 20%. Ces dispositifs démontrent la faisabilité et le potentiel d'utilisation d' Al_2O_3 comme diélectrique de passivation pour fabrication industrielle à grande échelle.

e. Passivation arrière par bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx}$

Des couches de nitrure de silicium SiNx , déposées par PECVD, ont été appliquées sur des couches minces d' Al_2O_3 à l'arrière des cellules solaires [65,66]. Le recuit thermique lors du dépôt de SiNx ($\sim 350 - 450^\circ\text{C}$) peut activer la passivation de surface induite par Al_2O_3 [67]. Richter et al. ont récemment rapporté que le dépôt d'une couche d' Al_2O_3 combiné avec une couche de SiNx produisent des bonnes propriétés de passivation pour les émetteurs p^+ [68]. Une raison importante pour l'utilisation de bicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx}$ à la face arrière d'une cellule solaire est la stabilité chimique. Il a été observé que l'application de pâtes métalliques directement sur Al_2O_3 peut décomposer le matériau lors du recuit. Ces couches de SiNx peuvent donc protéger les couches d' Al_2O_3 des dommages causés par les pâtes métalliques. De plus, quand les couches ultraminces d' Al_2O_3 sont considérées à l'arrière, une couche de SiNx peut être utile pour améliorer la réflexion arrière de la cellule solaire. Notons que les bicouches présentent une densité de charge fixe négative. La densité de charge positive présentée dans les couches de SiNx déposées sur la surface de silicium est liée à l'interface Si/ SiNx . Lorsque le SiNx est déposé sur Al_2O_3 , les charges positives dans le SiNx peuvent être de densité inférieure ou supérieure à celle du SiNx déposé directement sur le silicium.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une vue d'ensemble des notions théoriques et technologiques des cellules photovoltaïques avec substrat au silicium cristallin. Nous avons abordé une base théorique sur les phénomènes de recombinaison qui se trouvent au sein du matériau et nous avons montré l'intérêt de la technologie BSF et des matériaux de passivation dans la conception d'une cellule photovoltaïque à haut rendement. Un état de l'art de la passivation arrière d'une cellule photovoltaïque par des couches ou par bicouches diélectriques a été également présenté.

Références

- [1] D.M. Chapin., C.S. Fuller., G.L. Pearson. J. Appl. Phys., vol. 25, p.676 (1954).
- [2] P.H. Haumesser. Thèse de doctorat : « Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopique et propriétés laser de monocristaux dopés par l'Ytterbium ». Université Pierre et Marie Curie, (2000).
- [3] G.C. Joyce, D.T.J. Hurle, Q.Q.A.E. Vaughan. J. of Crystal Growth, vol. 132, p.1-19 (1993).
- [4] <https://www.pv-tech.org/editors-blog/mono-and-multi-production-5050-in-2018-but-mono-is-the-future>
- [5] http://solarcellcentral.com/markets_page.html
- [6] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie, Prog. Photovolt. Res. Appl. vol.27(1) , pp. 3-12 (2019)
- [7] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J. Nlis, R.P. Mertens and R. Van Overstraeten, Proceedings of the IEEE, vol. 85, pp.711-730 (1997).
- [8] M.A. Green, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, & A.W.Y. Ho-Baillie, (Solar cell efficiency tables (version 54). Prog. Photovolt: Res. Appl, vol. 27(7), pp. 565–575 (2019).
- [9] J. P. Colinge, C.A. Colinge, 'Physics of semiconductor devices', Kluwer Academic Publishers, New york, USA. (2002)
- [10] E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik, J. Nijs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 57, pp.179-188 (1999).
- [11] X. Zhenqiang., Y. Deren. Renewable Energy, vol. 29, pp. 2101-2107 (2004).
- [12] M.J. Stocks, A.J. Carr, A.W. Blakers. Solar En.Mat.& Sol. Cells, vol. 40, pp. 33-42 (1996).
- [13] P. Fath, C. Borst, C. Zechner, E. Bucher, G.Willeke, S. Narayanan. Solar Eng.Mat. & Sol.Cells, vol. 48, pp. 229-236 (1997)
- [14] <http://www.pv.unsw.edu.au/documents/Annual%20Report%202003/Research.pdf>
Research Center for Photovoltaic Engineering, (UNSW). Annual Report (2003)
- [15] A. Dziedzic, J. Nijs, J. Szlufcik. Hybrid circuits, vol.10 (1), pp. 18-26 (1993).
- [16] M. Bashahu, A. Habyarimana. Renewable Energy, vol. 6 (2), pp. 129-138 (1995).
- [17] W. Shockley and W. T. Read, Phys. Rev., vol. 87 (5), pp. 835-842 (1952).
- [18] A.G. Aberle. Center for photovoltaic Engendering, University of New South Wales, Sydney, Australia (1999).
- [19] A. Hangleiter, R. Häcker. Phys.Rev. Lett., vol. 65 (2), pp. 215-218. (1990).
- [20] P.T. Landsberg, Solid-State Electronics, vol. 30 (11), pp. 1107–1115 (1987).
- [21] J. Dziewior, W. Schmid. Appl. Phys. Lett, vol. 31(5), pp. 346-348 (1977).

- [22] Yannick Veschetti, Thèse de doctorat : « Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince ». Université Louis Pasteur, Strasbourg I (2005)
- [23] A. B. Sproul. *J. Appl. Phys.*, vol. 76 (5), pp. 2851-2859 (1994)
- [24] International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV), (2014).
- [25] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, Sanden, and W. M. M. Kessels, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 16, pp.461-466 (2008).
- [26] T. Dullweber, S. Gatz, H. Hannebauer, T. Falcon, R. Hesse, J. Schmidt, and R. Brendel. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20 (6), pp.630-638 (2011).
- [27] M. J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas, and J. H. Bultman. *J. Appl. Phys.*, vol. 89 (7), pp.3821-3826 (2001).
- [28] S. Duttgupta. Thèse de doctorat « Advanced surface passivation of crystalline silicon for solar cell applications ». Université de Singapore (2014).
- [29] S.M. Sze, "Physics of semiconductor devices", Ed. John Wiley & Sons (1981)
- [30] A. Demkov, O. F. Sankey. *Phys. Rev. Lett.* vol. 83(10), pp. 2038-2041 (1999)
- [31] S. Markov, Thèse de doctorat : « Gate Leakage Variability in Nano-CMOS Transistors » Université de Glasgow (2009).
- [32] P. Carrier, L. Lewis, M. Dharma-Wardana, *Phys. Rev. B*, Vol. 65,165339 (2002)
- [33] Y. Nishi. *Japanese journal of Applied Physics*, vol.10, pp.52-62 (1971).
- [34] A. Stirling, A. Pasquarello, J.-C. Charlier, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* vol. 85, pp. 2773-2776 (2000)
- [35] P. M. Lenahan, N. A. Bohna, J. P. Campbell, *IEEE Trans. Nuc. Sci.* vol. 49, pp. 2708-2712 (2002)
- [36] L.-Å. Ragnarsson, P. Lundgren, *J. Appl. Phys.*, vol. 88 (2), pp. 938-942, (2000).
- [37] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro, in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 37th IEEE, p. 003568 (2011)
- [38] O. Schultz, A. Mette, M. Hermle, and S. W. Glunz. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16 (4), pp. 317-324 (2008).
- [39] M. L. Reed, J. D. Plummer. *J. Appl. Phys.*, vol. 63 (12), pp. 5776-5793 (1988).
- [40] A. G. Aberle, S. Glunz, W. Warta. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol.29 (2), p.175-182 (1993).
- [41] G. Dingemans and W. M. M. Kessels. *J. Vac. Sci. Technology*, vol. 30, p.040802 (2012)
- [42] M. Hofmann, S. Janz, C. Schmidt, S. Kambor, D. Suwito, N. Kohn, J. Rentsch, R. Preu, and S. W. Glunz, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93(6–7), pp.1074-1078 (2009).
- [43] J. Benick, K. Zimmermann, J. Spiegelman, M. Hermle, and S. W. Glunz, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19 (3), pp.361-365 (2011).

- [44] C. Leendertz, N. Mingirulli, T. F. Schulze, J. P. Kleider, B. Rech, and L. Korte, *Appl. Phys. Lett*, vol.98, p.202108 (2011)
- [45] S. de Wolf, B. Demareux, A. Descoeudres, and C. Ballif, *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 233301 (2011).
- [46] G. Dingemans, M. N. van den Donker, D. Hrunski, A. Gordijn, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, *Appl. Phys. Lett*, vol. 93, p.111914 (2008)
- [47] S. Martin de Nicola, D. Munoz, A. S. Ozanne, N. Nguyen, and P. J. Ribeyron, *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 226-231 (2011)
- [48] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, *Prog. Photovoltaic*, vol. 21(1), pp.1- 11 (2012).
- [49] T. Lauinger, J. Schmidt, A.G. Aberle, R. Hezel. *Appl. Phys. Lett*, vol. 68 (9), pp.232-234 (1996).
- [50] A.G. Aberle, R. Hezel. *Prog. Photovolt: Res. Appl*, vol. 5 (1), pp.29-50 (1997).
- [51] B. Lenkeit, S. Steckemetz, F. Artuso, R. Hezel. *Solar Energy materials& Solar Cells*, vol.65 (1), pp.317-323 (2001).
- [52] J. Schmidt, J.D. Moschner, J. Henze, S. Dauwe, and R. Hezel. 19th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Paris (2004).
- [53] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 37th IEEE, p.003568, (2011).
- [54] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, and R. Hezel, *Prog. Photovolt. Res. Appl*, vol.10 (4), pp.271-278 (2002).
- [55] R. Hezel and K. Jäger, *J. Electrochem. Soc*, vol. 136 (2) pp. 518-523 (1989)
- [56] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F. W. Dekkers, S. De Wolf, and G. Beaucarne, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90 (18–19), pp. 3438-3443 (2006).
- [57] G. Dingemans, N. M. Terlinden, D. Pierreux, H. B. Profijt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *Electrochem. Solid-State Lett*, vol.14 (1), p. H1 (2011)
- [58] H. Angermann, W. Henrion, M. Rebien, A. Roeseler, *Appl. Surf. Sc*, vol. 235, pp.322-329 (2004).
- [59] D.-H. Neuhaus and A. Münzer, *Advances in OptoElectronics*, vol. 2007, p. e24521 (2008).
- [60] A. Cuevas and D. Yan, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3 (4), pp. 916-923 (2013).
- [61] M. A. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 190-197 (2015).
- [62] M. A. Green, *Solar Energy Materials*, vol. 23(2-4), pp. 111-116 (1991)
- [63] M. Hofmann, S. Glunz, R. Preu and G. Willeke, , 21st Eu-PVSEC (2006).
- [64] A.G.Aberle, T. Lauinger, R. Hezel, *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Specialists Conference, Barcelona*, pp. 684-689 (1997).

- [65] S. Gatz, H. Hannebauer, R. Hesse, F. Werner, A. Schmidt, Th. Dull-weber, J. Schmidt, K. Bothe, and R. Brendel, *Phys. Status Solidi (RRL)*, vol.5 (4), pp.147-149 (2011).
- [66] P. Saint-Cast, J. Benick, D. Kania, L. Weiss, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, and S. W. Glunz, *IEEE Electron Device Lett*, vol. 31(7), pp. 695-697 (2010).
- [67] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, F. Einsele, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, *J. Appl. Phys*, vol.106,p. 114907 (2009).
- [68] A. Richter, J. Benick, M. Hermle, and S. W. Glunz, *Phys. Status Solidi (RRL)*, vol. 5 (5-6), pp. 202-204 (2011).

CHAPITRE II

PROCEDURES EXPERIMENTALES ELABORATION & CHARACTERISATION

CHAPITRE II : PROCEDURES EXPERIMENTALES : ELABORATION ET CARACTERISATION

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire les procédés d'élaboration des échantillons et les outils de caractérisation utilisés dans le cadre de ce travail.

D'abord, nous décrivons dans la première partie les étapes de préparation des échantillons et les méthodes de dépôt des couches minces de l'oxyde d'aluminium et en particulier la méthode de spray, choisie comme une méthode de dépôt durant ce travail. Ensuite, la méthode de dépôt utilisé pour l'élaboration des couches minces de nitrure de silicium SiNx est détaillée avec les conditions de dépôt étudiées.

Nous consacrons la seconde partie de ce chapitre à la présentation des différentes techniques de caractérisation. Nous décrivons succinctement le principe de toutes ces techniques et nous discutons le choix de leur utilisation en mettant l'accent sur la QSSPC (*Quasi-Steady-State PhotoConductance*) et la caractérisation électrique des interfaces par des mesures C-V (*Capacitance-Voltage*) de la structure MIS, techniques essentiellement utilisées dans cette thèse. La QSSPC réalisée avec l'équipement WCT120 de Sinton Instruments permet de suivre l'état de la passivation de surface par la mesure de la durée de vie effective des porteurs de charges minoritaires. Les caractérisations électriques de C-V permettent de quantifier les charges présentes, ainsi que leur polarisation, leur répartition et leur comportement aux interfaces des différentes couches. Ces deux techniques nous permettent une meilleure compréhension du processus de passivation de surface.

Partie A : Procédures d'élaboration

II.1 Choix des substrats

Les substrats utilisés durant ce travail sont choisis selon le type de caractérisation et de traitement que subira l'échantillon. Pour cela, nous avons utilisé :

- Verre de type « Quartz » pour les caractérisations optiques par transmission.
- Silicium monocristallin type p de croissance Cz orienté (100) avec une seule face polie de résistance 1-5 Ω .cm et d'épaisseur 200 μ m, pour les caractérisations morphologiques, chimiques, structurales et électriques.

- Silicium multicristallin et monocristallin type p de croissance Cz avec un polissage chimique de résistance 1-2 $\Omega\cdot\text{cm}$ et d'épaisseur 300 μm pour étudier la qualité de passivation de surface.

II.2 Procédés de nettoyage

- Les substrats de silicium (Cz) d'une seule face polie

Les tranches de silicium poli ont été mises dans un bain d'HF dilué à 5 % dans l'eau désionisée pendant quelques dizaines de secondes pour décaper l'oxyde natif.

Les tranches de Quartz ont été mises dans de l'acétone, ensuite dans de l'éthanol pour quelques minutes. Tous les substrats sont rincés par la suite à l'eau désionisée et séchés à l'azote sec.

- Les substrats de silicium mono et multicristallin

Ce traitement de surface se fait dans plusieurs bains chimiques qui permettent de retirer tout oxyde natif du substrat et laisse une surface de silicium "nu", hydrophobe. Le cycle complet des opérations consiste en un dégraissage (acétone- Ethanol) suivi d'un amincissement dans un bain de NaOH:H₂O puis une neutralisation au HCl:H₂O. Ces étapes ont été suivies d'une décontamination avec la solution RCA1 et RCA2 qui permettent d'éliminer les composés organiques et métalliques. Après nettoyage de la surface de silicium par le procédé décrit au paragraphe précédent, on effectue une désoxydation dans un bain HF dilué à 10% suivie d'un rinçage avec de l'eau désionisée et séchage de la surface sous flux d'azote.

Etapes	Produits chimiques utilisés
1. Dégraissage chimique	1. Acétone 2. Ethanol ou IPA 3.- Rinçage eau DI et Séchage à l'azote sec
2. Amincissement basique	1. NaOH en pastilles dans l'eau DI 2. Neutralisation avec HCl 3. Rinçage eau DI et Séchage à l'azote sec
3. Décontamination RCA1 et RCA2	SC1 : Hydroxyde d'ammonium (NH ₄ OH) et peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂) SC2 : L'acide chlorhydrique (HCl) et du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)
4. Désoxydation	1. Avec de l'acide fluorhydrique (HF) 2. Rinçage eau DI et Séchage à l'azote sec

II.3 Dépôt des couches minces d' Al_2O_3

II.3.1 Les techniques de dépôt

Diverses techniques ont été employées pour élaborer des couches minces d' Al_2O_3 . Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients liés à la qualité du matériau obtenu d'une part, et d'autre part à la mise en œuvre et au coût de ces techniques. Les plus importantes et les plus utilisées sont citées ci-dessus.

- Technique de dépôt par couche atomique (ALD)

Le dépôt de couche atomique (ALD) réside dans le contrôle du processus de dépôt au niveau de l'atome par des réactions au cours de l'exposition alternée de la surface du substrat à des précurseurs en phase gazeuse [1,2]. Chaque réaction chimique de surface se produit entre un réactif en phase gazeuse et la surface de silicium. Ces réactions s'arrêtent automatiquement lorsque toute la surface a réagi, ce qui les rend auto-limitantes. Un processus ALD standard utilise deux précurseurs (A et B) et la croissance se poursuit en alternant les précurseurs de manière ABAB Après réaction du précurseur A avec la surface, le précurseur restant et les produits de réaction volatils sont pompés et le précurseur B est introduit. Ceci conduit au dépôt d'un deuxième élément par une nouvelle réaction. Cette séquence réactionnelle forme un cycle ALD et donne lieu à un cycle atomique. L'épaisseur de la couche de croissance est généralement de 0,5 à 1,5 Å / cycle. Le cycle de l'ALD peut être répété jusqu'à ce que l'épaisseur de film souhaitée soit atteinte. Contrairement au dépôt chimique en phase vapeur, le débit d'ALD n'est pas proportionnel au flux de «précurseur» sur la surface.

Par conséquent, la même quantité de matériau est déposée partout en surface, même sur des surfaces non planes, à condition que les temps d'exposition des précurseurs soient suffisants. Le dépôt de l'alumine par ALD utilise le plus souvent le triméthylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ou le TMA) comme source d'aluminium [3]. Des radicaux d'eau, d'ozone (O_3) ou d'oxygène (O_2) provenant d'un plasma servent d'oxydants. Les procédés utilisant de l'eau et de l'ozone sont désignés par le terme ALD thermique, tandis que le processus utilisant un plasma est désigné par le terme ALD assisté par plasma. La réactivité accrue de l'ALD au plasma peut améliorer la qualité de la couche avec des niveaux d'impuretés plus faibles, en particulier pour les basses températures du substrat [2]. Cependant, l'équipement ALD au plasma est plus complexe, car une source de plasma doit être incorporée. Dans les procédés ALD discontinus, l'oxydant O_3 est souvent utilisé car il présente une bonne réactivité et est relativement facile à purger [4, 5, 6]. La technique ALD convient au dépôt de toute une gamme de matériaux différents, y compris les métaux (nobles), les oxydes, les oxydes dopés et les nitrures [7,8].

Les avantages de cette technique par rapport au PECVD sont l'excellente uniformité qui peut être obtenue sur des grandes surfaces, les températures relativement basses du substrat utilisées dans le processus (100 à 350 °C) et le fait que l'ALD peut facilement produire des structures multicouches. Par contre, en raison des étapes de purge, les temps de cycle de l'ALD sont typiquement de l'ordre de quelques secondes, ce qui conduit à de faibles taux de dépôt pour ALD. Cependant, le débit peut être considérablement amélioré en utilisant les réacteurs discontinus ALD ou une nouvelle approche basée sur la séparation des précurseurs de l'ALD.

- Technique de dépôt par PECVD :

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma n'est pas une méthode de synthèse traditionnelle pour Al_2O_3 et les travaux sur la technologie pertinente disponible sur ce sujet sont très limités.

Néanmoins, avant que l' Al_2O_3 ne devienne important pour les applications de cellules solaires, certains procédés PECVD utilisant des précurseurs d'aluminium tels que $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ et AlCl_3 [9]. Miyajima et al. ont été les premiers à faire rapport sur l'alumine déposé par PECVD pour les applications de passivation de surface [10]. Ils ont utilisé un plasma à couplage capacitif en combinaison avec des gaz de traitement d' $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, H_2 et CO_2 . En outre, un procédé PECVD pour le dépôt de a-SiNx:H a été largement mis au point dans l'industrie [11]. Le plasma créé par impulsions hyperfréquences de 2,45 GHz. N_2O , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ et l'argon ont été utilisés comme gaz de traitement. Des taux de déposition de 100 nm/min pourraient être atteints. Un autre procédé PECVD a été signalé dans lequel le précurseur $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ était pulsé [12]. Ce processus permet de mieux contrôler les propriétés du matériau. Dans leur ensemble, différents rapports ont montré que, pour les procédés PECVD optimisés, la qualité de passivation des films d'oxyde d'aluminium déposés peut être tout à fait comparable à celle obtenue par ALD.

- Technique de dépôt par Sputtering :

Le principe de cette technique est d'arracher les atomes d'aluminium d'une cible par bombardement, à l'aide d'ions d'énergie cinétique suffisante (généralement des ions d'argon). Selon le moyen de création des ions de pulvérisation, deux méthodes sont à distinguer :

- Pulvérisation par faisceau d'ions : Les ions d'argon sont produits dans un canon à ions. Le faisceau est dirigé sur la surface de la cible, les atomes pulvérisés se déposent ainsi sur le substrat chauffé (le dépôt peut se faire à basse température).

- Pulvérisation plasma : les ions de bombardement sont produits dans un plasma par une décharge électrique en radiofréquence (RF) ou en continu (DC). L'une des électrodes du système se trouve

être la cible à pulvériser. De cette technique, dérive le procédé de la pulvérisation magnétron, qui consiste à coupler à l'électrode de pulvérisation un champ magnétique (perpendiculaire au champ électrique) permettant d'avoir une densité électronique importante. En mode de décharge RF, la technique de dépôt est appelée « RF Magnetron Sputtering » et en mode de décharge DC, elle est appelée « DC Magnetron Sputtering ».

Cette technique a également été appliquée pour la synthèse de couches de passivation Al_2O_3 . La pulvérisation magnétron RF d'une cible en aluminium dans un mélange O_2/Ar a conduit à des vitesses de dépôt de 4 nm/min dans un système de laboratoire [13]. Bien que l'on ne dispose que de données préliminaires, le Sputtering semble produire de l' Al_2O_3 avec un niveau de passivation inférieur à celui de l'ALD ou du PECVD.

- Technique de dépôt par Spray

Le spray pyrolyse est une méthode simple et peu coûteuse pour déposer des couches minces sur une grande surface. Cette technique a été proposée pour la première fois par Chamberlin et Skarman en 1963 [14]. Elle a été adaptée pour l'élaboration de plusieurs matériaux ainsi que pour l'obtention des couches minces d'oxydes transparents et conducteurs (SnO_2 , ZnO ,...). C'est une technique de dépôt de couches minces par pulvérisation chimique réactive. Elle consiste à pulvériser un composé volatil (aérosol) du matériau à déposer sur un substrat maintenu à une température élevée, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide. Dans cette méthode, la température du substrat, le débit du gaz et la solution jouent un rôle important dans la formation de la structure de la couche, allant de l'amorphe au cristallin. En générale, une réaction lente à des températures inférieures (<250 °C) produit des couches minces embuées en raison du temps insuffisant pour la propagation des gouttelettes. A des températures plus élevées (250–500°C), l'évaporation et la précipitation se produisent successivement et les vapeurs se diffusent vers le substrat, où elles réagissent chimiquement pour donner la couche finale. À très hautes températures, la réaction chimique se produit avant que la vapeur n'atteigne le substrat et donne un revêtement poudreux. C'est cette technique que nous utilisons pour la préparation des couches de l' Al_2O_3 durant de ce travail.

II.3.2 Dépôt des couches minces d' Al_2O_3 par spray

Plusieurs auteurs ont utilisé la technique de spray pour étudier les propriétés optiques et diélectriques de l' Al_2O_3 [15,16]. Cependant, peu de travaux ont été rapportés sur sa qualité de passivation avec le substrat de silicium. L'intérêt de cette technique réside dans sa simplicité de contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de base,

temps de dépôt, etc....). Il est possible aussi d'adapter un tel système au traitement de grandes surfaces.

II.3.3 Description du dispositif expérimental

La **figure II.1** illustre les différentes composantes d'un spray ultrasonique pour réaliser le dépôt de couches minces. Il est constitué essentiellement des éléments suivants :

- L'atomiseur : c'est le composant central pour pulvériser la solution. Il est constitué de deux entrées l'une pour l'arrivée du gaz, l'autre pour l'arrivée du liquide à pulvériser.
- Un système de chauffage (plaque chauffante), qui sert aussi comme porte-substrat.
- Un régulateur de température.
- Un générateur ultrason qui sert à produire des ondes ultrasoniques courtes nécessaires pour la transformation de la solution au niveau de l'atomiseur en jet de gouttelettes très fines.
- Des bouteilles de gaz (azote et oxygène).
- Une petite pompe portable en verre (seringue) qui sert à injecter la solution.
- Un pousse-seringue électrique (PSE) qui sert à contrôler le débit de la solution. Ce dispositif comprend un moteur électrique qui fait progresser régulièrement le piston de la seringue grâce à une vis sans fin.

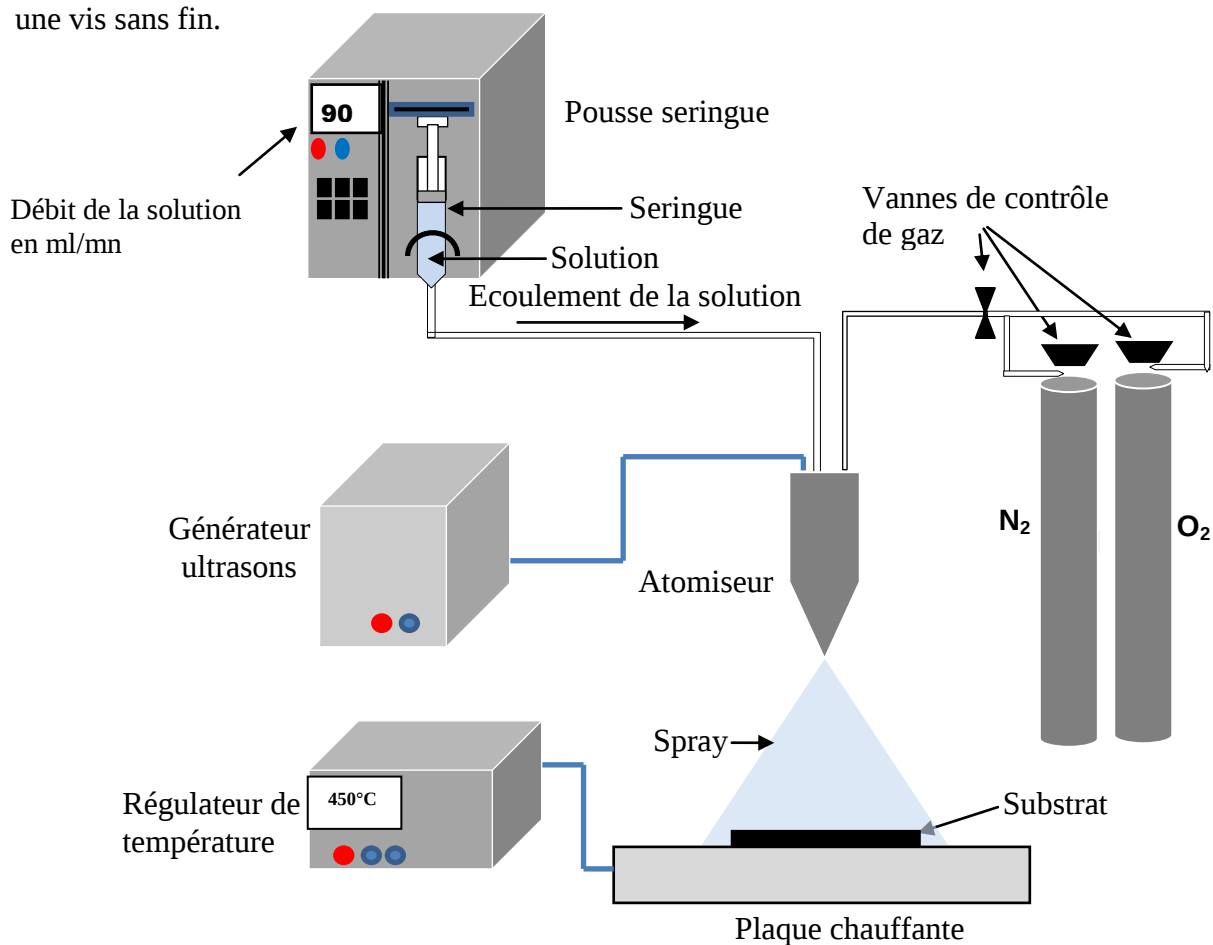


Figure II. 1 schéma détaillé de la technique de spray ultrasonique

II.3.4 Préparation de la solution

Le composant final de la solution est déterminé par les réactifs dissous dans le dissolvant (solution de départ) selon un rapport stœchiométrique prédéterminé. On emploie le précurseur d'aluminium acétylacéonate comme source d'aluminium et N,N diméthylformamide (DMF) comme dissolvant. Dans la solution de base, il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase où les différents composants se précipitent à des temps différents.

II.3.5 Conditions expérimentales

Après le procédé de nettoyage, des séries de couches ont été déposées, à savoir : une série pour étudier l'effet de la concentration molaire de solution sur les propriétés optiques, morphologiques et électriques des couches minces de l' Al_2O_3 . La température de dépôt a été fixée à 350 °C et la durée de dépôt est maintenue constante pour obtenir une même épaisseur de la couche.

D'autres séries de couches ont été déposées pour étudier l'effet de l'épaisseur de la couche sur les propriétés électriques des couches d' Al_2O_3 . Après dépôt, tous les échantillons subissent un recuit thermique sous atmosphère de Forming gaz (N_2 95% et H_2 5%).

II.3.6 Recuit d'activation de passivation

L'impact d'un recuit de la couche d'oxyde d'aluminium a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature sur la passivation de surface. En effet, sans ce recuit l'effet de passivation de l' Al_2O_3 est quasiment nul. Un recuit entre 400 et 450°C sous ambiance d'azote pendant un temps bien déterminé permet d'observer une augmentation significative de la durée de vie des porteurs minoritaires de charges et d'obtenir un maximum de passivation [17,18,19].

II.4 Dépôt des couches minces de $\text{SiN}_x:\text{H}$

II.4.1 Dépôt du $\text{SiN}_x:\text{H}$ par PECVD

Le dépôt assisté par plasma PECVD a été inventé en 1965 par Sterling et Swann [20] et a été utilisé en microélectronique. Au milieu des années 70, la technique a été reprise par l'industrie photovoltaïque pour la fabrication des cellules à base de silicium amorphe. Dix ans après, Hezel et Schorner [21] ont déposé les couches minces de nitrure de silicium par voie PECVD pour l'industrie des cellules au silicium cristallin. Dans le domaine photovoltaïque, les réacteurs PECVD sont largement utilisés pour déposer les couches antireflets au nitrure de silicium. Le plasma est un milieu très réactif et les paramètres de réacteur (géométrie, fréquence, plasma...) ainsi que les conditions de dépôt (température, pression, puissance plasma, débit des gaz...) ont une forte influence sur la physique du plasma et donc sur les propriétés du diélectrique déposé. Les gaz précurseurs utilisés pour le dépôt de nitrure de silicium sont le silane (SiH_4) et l'ammoniac (NH_3)

éventuellement dilués dans un gaz neutre (Ar, N₂, He...) de manière à stabiliser et augmenter la densité de plasma.

II.4.2 Description du dispositif expérimental

Dans le cadre du travail de cette thèse, les dépôts de nitrure de silicium ont été réalisés à l'aide d'un réacteur PECVD direct développé par la société SEMCO Engineering (France) (**Fig. II.2**). Ce réacteur a été développé sur le modèle des fours de diffusion et d'oxydation. Il dispose d'une chambre de dépôt à configuration horizontale et est utilisé pour les applications industrielles. Les substrats sont placés sur des électrodes connectées en parallèle, permettant de traiter simultanément des centaines de wafers. La fréquence d'application du plasma est de 440 kHz et les gaz précurseurs utilisés sont le silane pur et l'ammoniac.

Cet équipement est composé de:

- Une enceinte en quartz où est introduit le mélange gazeux ;
- Des électrodes en graphite qui supportent les échantillons ;
- Un générateur basse fréquence pour activer le plasma ;
- Une pompe primaire permettant d'ajuster la pression dans l'enceinte ;
- Une ligne de distribution permettant de contrôler le débit des gaz ;
- Des résistances chauffantes sont contrôlées par des thermocouples et le contrôle de tout ce système est piloté par un ordinateur.



Figure II. 2 Photographie de l'équipement PECVD (CRTSE)

II.4.3 Conditions expérimentales

Deux types de substrats ont été utilisés dans cette étude. D'une part, des substrats silicium type p de croissance Cz avec un polissage mécanique une seule face pour les mesures électriques, d'autre part des plaquettes de silicium multicristallin type p pour les mesures de durée de vie effective.

Après le processus de nettoyage, les couches SiNx:H ont été déposées dans un réacteur PECVD. Les paramètres de dépôt choisis ont été optimisés pour une bonne estimation de la stœchiométrie de la couche, l'indice de réfraction et l'épaisseur. Ainsi, le rapport des gaz précurseurs ont été choisi à $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 5$ qui correspond un indice de réfraction de la couche proche de $n=2$. La température de dépôt a été fixée à 380°C. Les valeurs de pression et puissance ont été choisies entre 1500-2000 mTorr et entre 0 - 5kW, respectivement. La durée de dépôt a été fixée à 100 s pour obtenir une épaisseur d'environ 70 nm.

Partie B : Techniques de caractérisation

II.5 Méthodes d'analyse des couches minces

II.5.1 Caractérisation optique

a. Spectrophotomètre UV-visible-NIR

L'absorption d'un quantum d'énergie d'une radiation provoque une transition de son état fondamental vers un état excité. On enregistre les absorptions à l'aide d'un spectromètre. Cette technique comprend une source de radiation électromagnétique dont la longueur d'onde se situe dans la zone souhaitée (Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$, Visible : $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$ et proche infrarouge $800 \leq \lambda \leq 1400\text{nm}$). Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur. Lorsqu'une lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse le matériau dans la direction x , l'intensité lumineuse transmise est définie de la manière suivante :

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha(E).x) \quad (\text{II.1})$$

Où $\alpha(E)$ est le coefficient d'absorption.

Cette technique a été utilisée pour mesurer la transmittance totale (T) et la réflectance totale (R) des couches minces.

Pour la transmittance (T), l'échantillon est placé entre une source lumineuse et un détecteur et on mesure le rapport entre I_0 et I (**Fig. II.3**).

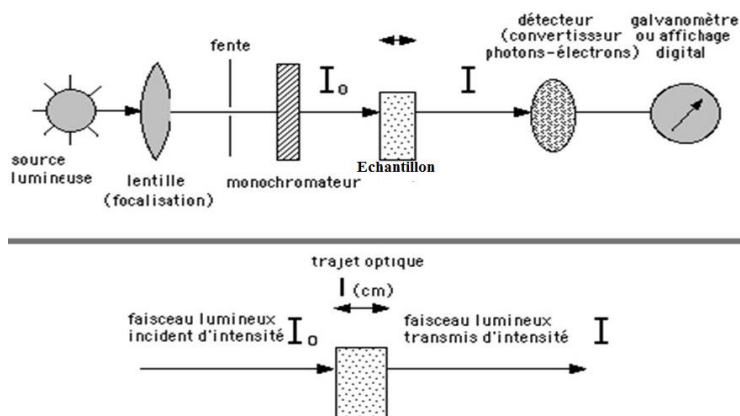


Figure II. 3 Principe du spectrophotomètre

La transmittance en pourcentage peut être déduite selon l'équation suivante :

$$T (\%) = \frac{I(x)}{I_0} \cdot 100 \quad (\text{II.2})$$

Cette analyse a été réalisée par un spectrophotomètre UV-visible-NIR de modèle CARY 500 (**Figure II.4**) qui permet des mesures de transmission et de réflexion totale d'un rayonnement dont la longueur d'onde λ est comprise entre 250 et 2500 nm.



Figure II. 4 Spectrophotomètre UV-Visible-NIR de Modèle Cary 500

Pour déterminer le coefficient d'absorption α , nous utilisons la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [22] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.3})$$

Avec le coefficient d'absorption donné par :

$$\alpha (cm)^{-1} = \frac{1}{d (cm)} \ln \left(\frac{100}{T (\%)} \right) \quad (\text{II.4})$$

Où d est l'épaisseur de la couche.

L'alumine (Al_2O_3) étant un matériau à gap direct, la relation reliant son coefficient d'absorption α à l'énergie des photons $h\nu$ est donnée par :

$$(\alpha h\nu)^2 = B.(h\nu - E_g) \quad (\text{II.5})$$

Avec h la constante de Plank, ν la fréquence d'irradiation, E_g le gap optique et B une constante.

Afin d'estimer le gap optique, on trace l'évolution du carré du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon incident $h\nu$, on obtient une droite dont la pente est proportionnelle au gap optique.

b. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie [23] est une technique d'analyse et de caractérisation optique, précise et très sensible. Cette technique consiste à mesurer le changement de polarisation d'un faisceau lumineux incident polarisé rectilignement, réfléchi à la surface de l'échantillon à analyser (**Figure II.5**). Après réflexion, la polarisation du faisceau devient alors généralement elliptique [24]. Son principe a été découvert il y a plus d'un siècle et a trouvé un essor récent grâce à l'utilisation des micro-ordinateurs et de la commande électronique des moteurs, ce qui a permis l'automatisation et l'optimisation des mesures [25]. Les principaux atouts de cette technique sont son caractère non destructif qui autorise des mesures in situ ; sa sensibilité qui permet de mesurer des épaisseurs jusqu'à une fraction de couches moléculaires, ainsi que la possibilité de suivre la croissance d'une couche en temps réel [25].

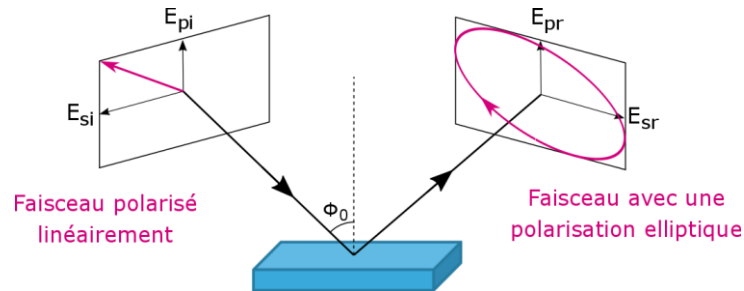


Figure II. 5 Principe d'analyse par ellipsométrie

En pratique l'instrument mesure le rapport de réflexion de Fresnel (ρ) défini comme suit :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = e^{i\Delta} \tan \psi \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Où} \quad r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} \quad (\text{II.7})$$

Les mesures sont généralement collectées sous formes de Δ et ψ (angles ellipsométriques) qui caractérisent la surface étudiée. r_p et r_s sont les coefficients de réflexions de Fresnel pour les états polarisés parallèles (p) and perpendiculaires (s) respectivement. Ces coefficients contiennent les

informations désirées liées aux propriétés du matériau et aux grandeurs physiques. L'introduction de Δ et ψ dans des logiciels (programme de simulations) appropriés pour ce type d'analyse permet d'obtenir l'épaisseur et les constantes optiques (n, k) des couches étudiées.

L'ellipsomètre utilisé dans cette étude est de type Semilab GES- 5E (**Fig. II.6**). Il est piloté par un analyseur spectroscopique d'ellipsométrie (SEA v.1.2.44) qui intègre l'acquisition, la modélisation et la génération de rapports de résultats.



Figure II. 6 Un ellipso mètre spectroscopique (**SEMILAB GES-5E**)

II.5.2 Caractérisation structurale par DRX

La découverte des rayons X a été faite par Wilhem Conrad Röntgen en 1895. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau, et pouvoir montrer la direction de croissance cristallographique préférentielle et des grains constituant le matériau.

Les analyses structurales des couches minces de l'alumine ont été effectuées au niveau du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) sur un diffractomètre Bruker D8 Advance (**Fig. II.7**). Les rayons X pour ce diffractomètre ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.5418 Å.



Figure II. 7 Un diffractomètre Bruker D8 Advance

Cet instrument est équipé d'un logiciel d'exploitation avec une configuration en incidence rasante. Il utilise le montage de Bragg-Brentano avec une configuration $\theta - 2\theta$, source (anticathode) de cuivre, détecteur ponctuel à scintillation et plage d'acquisition entre 0° et 90° avec une précision allant jusqu'à 0.01° .

II.5.3 Caractérisation morphologique

a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. L'étude de ces images permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface en visualisant la forme et la dimension des particules constituant le matériau. Le principe est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié (**Fig. II.8**).

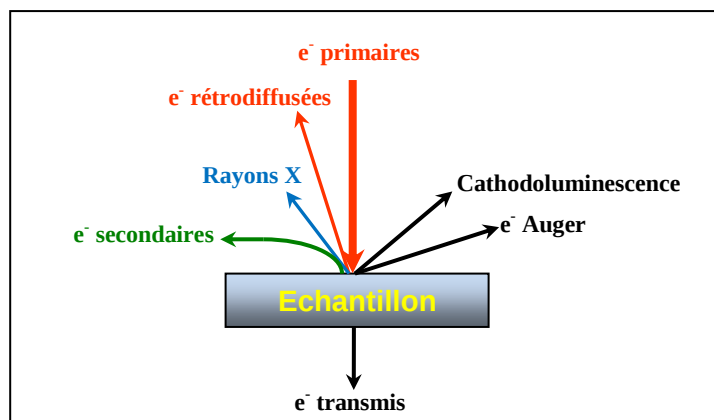


Figure II. 8 Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon

Cette interaction produit des électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires, des électrons Auger, des rayons X et des électrons transmis. Les électrons rétrodiffusés, secondaires et Auger sortants de l'échantillon sont détectés séparément, ce qui permet d'obtenir des images dont le contraste dépend du type d'électrons détectés. Pour former l'image, un faisceau focalisé d'électrons balaye l'échantillon et il est synchronisé avec un autre faisceau qui balaye un écran cathodique et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons collectés. L'agrandissement est donné par le rapport entre la zone balayée sur le tube cathodique et la zone balayée sur l'échantillon. La résolution spatiale dépend de la taille du faisceau qui balaye l'échantillon et du type d'électrons détectés. Le microscope que nous avons utilisé durant notre travail est de marque PHILIPS SEM505 disponible au niveau du Centre CRTSE.

b. Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une technique de microscopie à champ proche (ou microscopie à sonde locale) qui permet d'obtenir l'image tridimensionnelle d'une surface avec une résolution latérale d'un nanomètre à une dizaine de nanomètres suivant le rayon de courbure de la pointe utilisée et une résolution verticale de l'ordre de l'Angstrom. Cette technique est basée sur la détection des forces interatomiques (tension de surface, forces de Van Der Waals, forces de répulsion coulombiennes). Ces forces s'exercent entre les atomes d'une pointe très fine reliée à un levier de constante de raideur connue et les atomes d'une surface. Un faisceau laser est envoyé sur le levier réfléchissant qui le redirige vers un cadran contenant quatre photodiodes. L'interaction entre la pointe et la surface entraîne la déflexion du levier qui se traduit par la déviation verticale du faisceau par rapport à sa position de référence (centre du cadran). Après la mesure de ce déplacement par les photodiodes (différence de tension), une boucle d'asservissement décale l'échantillon pour remettre le faisceau sur sa position de référence (**Fig. II 9**). C'est ce décalage qui est utilisé pour la construction de l'image.

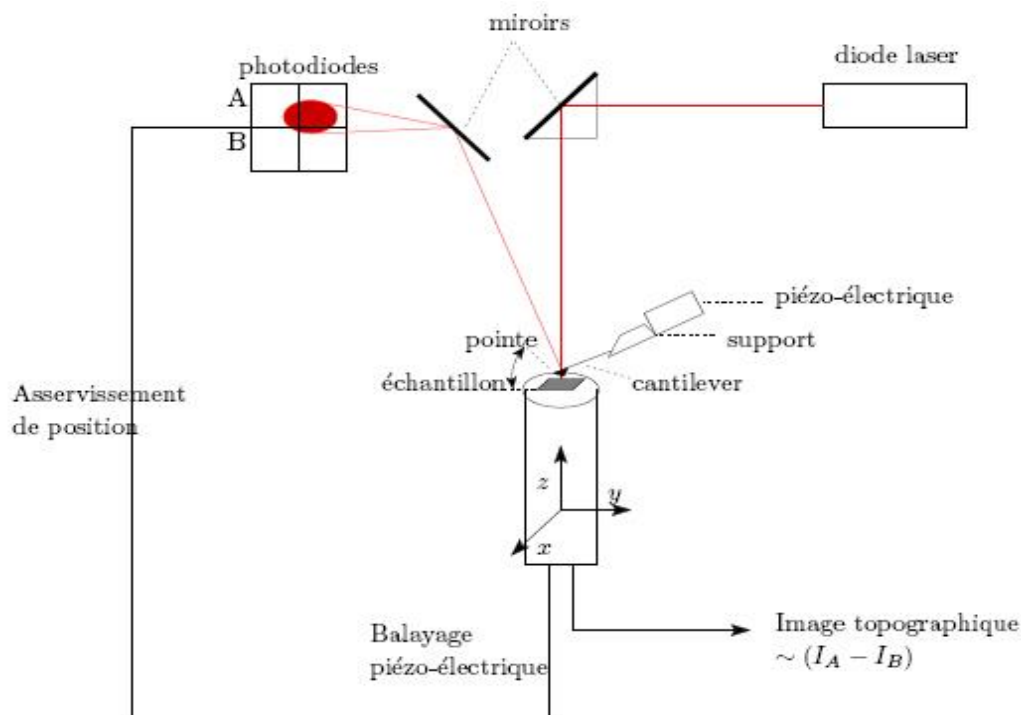


Figure II. 9 Principe d'un microscope à force atomique

Il existe deux modes d'utilisation d'un microscope à force atomique : le mode contact et le mode intermittent. Pour le premier mode, la pointe est en contact avec la surface. Il est caractérisé par une grande résolution, mais il est inadapté à l'étude des surfaces fragiles. Dans le cas du mode intermittent, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz

(kHz) et à une amplitude fixe. Il est adapté pour surfaces fragiles. A chaque cycle d'oscillation, la pointe touche brièvement la surface de l'échantillon. A l'approche de la pointe sur la surface, les caractéristiques de l'oscillation (amplitude, fréquence de résonance et phase) changent à cause de l'interaction pointe-échantillon. L'amplitude est maintenue constante par l'intermédiaire d'une boucle d'asservissement qui déplace verticalement l'échantillon grâce à une cale piézo-céramique. La mesure de ce déplacement donne une image dite « hauteur » qui représente la topographie de l'échantillon. Il existe également une image « amplitude », encore appelée « signal d'erreur », qui reporte pour chaque position X, Y la variation d'amplitude du microlevier entre deux boucles d'asservissement. Cette cartographie de la variation d'amplitude permet de mettre en évidence les variations de pente de la surface.

Durant ce travail, l'instrument utilisé pour cette étude est de marque Brucker. Les données quantitatives associées à une observation AFM sont extraites essentiellement grâce à un logiciel de traitement d'image: Nanoscope. Il est ainsi possible, à partir d'une image AFM « hauteur », d'obtenir des informations sur la taille (longueur ou largeur et hauteur) d'aspérités visibles à la surface des échantillons. Ce logiciel permet également de déterminer la rugosité d'une surface qui correspond aux valeurs RMS (Root Mean Square) c'est-à-dire l'écart type associé aux hauteurs mesurées dans une zone sélectionnée.

II.5.4 Caractérisation chimique

Afin d'essayer d'apporter une explication microscopique au phénomène de passivation, des techniques de caractérisation chimique adaptées aux fines épaisseurs des couches de passivation, présentées ci-dessous, sont utilisées durant cette étude.

a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR consiste à irradier la surface de l'échantillon à l'aide d'un rayonnement infrarouge (IR) et à enregistrer le spectre d'absorbance en faisant un balayage en nombre d'onde. Son principe repose sur l'absorption du rayonnement IR par les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. L'absorption du rayonnement IR a pour effet de modifier les distances inter-atomiques (vibration de valence ou d'élongation) ou les angles de valence (vibration de déformation). Les spectres FTIR dans ce travail ont été enregistrés sur une gamme de fréquence allant de 400 à 4000 cm^{-1} à l'aide d'une spectroscopie de marque Thermo-Nicolet type Nexus (**Fig. II.10**).



Figure II. 10 Spectromètre FTIR Thermo -Nicolet de type Nexus

La technique FTIR s'utilise essentiellement en chimie organique pour déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules. En technologie silicium, la spectroscopie FTIR est utilisée pour l'identification des défauts, l'étude structurale de l'oxyde et la quantification de la concentration d'impuretés comme l'oxygène et le carbone. La technique FTIR permet en effet d'analyser l'état d'oxydation et de passivation des cristallites en identifiant les liaisons des atomes de silicium avec ceux d'oxygène et d'hydrogène. Les analyses ont été réalisées à l'air ambiant, mais sur des échantillons fraîchement préparés afin de ne pas modifier le degré d'oxydation de la surface. L'acquisition d'un spectre se fait, dans un premier temps, par l'enregistrement du spectre du silicium poli préalablement nettoyé. Ce spectre est ensuite soustrait à celui enregistré sur l'échantillon à analyser, ce qui permet de s'affranchir de la contribution aussi bien du substrat que de l'atmosphère ambiante.

b. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X, ou X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) est une technique de caractérisation de surface non destructive qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique expliqué par Einstein en 1905. La technologie actuelle de l'XPS fut développée dans les années 50 par K. Siegbahn [26], ce qui lui valut d'être récompensé par un prix Nobel de physique en 1981. L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par un atome conduit à la photoémission des électrons (**Fig.II.11**) qui sont susceptibles d'être émis avec une énergie cinétique positive définie par :

$$E_c = h\nu - E_L - W \quad (\text{II.8})$$

Avec : E_c énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté

$h\nu$ énergie du photon incident

E_L énergie de liaison de l'électron avec le noyau

W énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau – vide (travail de sortie).

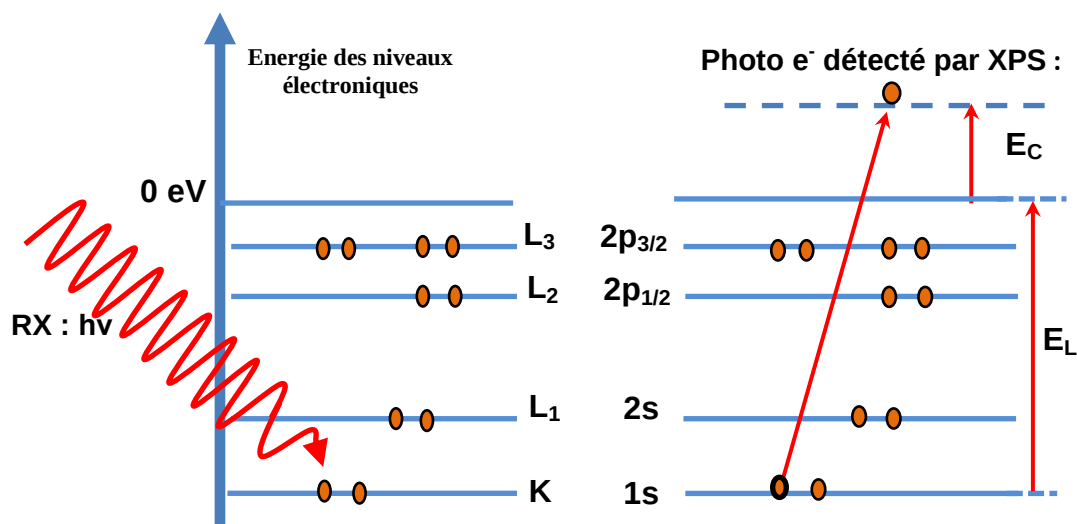


Figure II. 11 Schéma de principe de la spectroscopie de photoémission

Cette méthode permet de déterminer la structure électronique et l'environnement chimique des atomes présents dans l'échantillon, mais aussi de quantifier les éléments présents dans les différentes couches, de mesurer l'épaisseur des couches nanométriques en surface, et même de réaliser des reconstructions de profil chimique lorsque l'instrument permet d'accéder à l'information angulaire. Cette technique de caractérisation est adaptée à l'étude surfacique de l'échantillon puisque le libre parcours moyen des photoélectrons émis dans la matière est de l'ordre du nanomètre. Ainsi, la profondeur d'analyse ne dépasse pas 10 nm [27].

La **Figure II.12** présente un exemple de spectre typique XPS mesuré sur un échantillon présentant une couche mince d' Al_2O_3 sur un substrat de silicium. Les énergies de liaison ciblées sont surtout celles correspondant à l'oxygène, à l'aluminium et au carbone.

Ce spectre se compose de plusieurs pics d'émission de photoélectrons, caractéristiques des niveaux électroniques des éléments en présence dans le matériau. Ainsi en identifiant les énergies associées à chaque pic, il est possible de déterminer la nature des atomes présents dans ce matériau mais aussi leur environnement chimique.

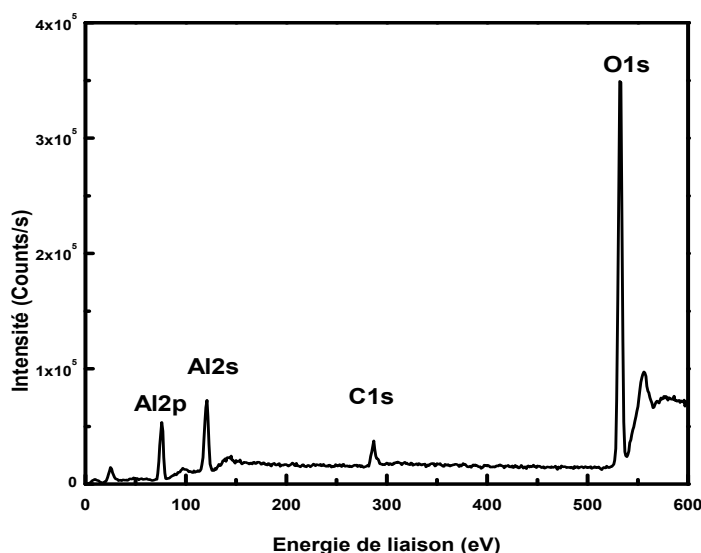


Figure II. 12 Spectre XPS typique mesure sur la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SI}$

Les analyses XPS ont été effectuées à partir d'un instrument de marque Thermo-scientific ESCALAB 250 sur des substrats de silicium recouverts d'une couche d' Al_2O_3 .

c. Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est un procédé d'analyse de surface qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions primaires (**Fig. II.13**).

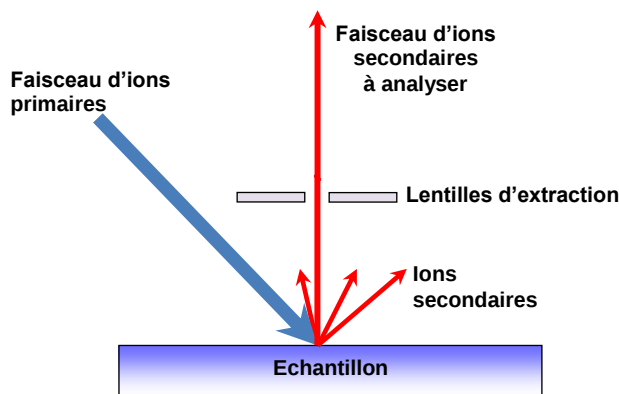


Figure II. 13 Principe de la spectrométrie de masse d'ions secondaires

L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon [28].

Deux modes de fonctionnement sont alors possibles :

- Le mode statique qui permet de déterminer la composition des espèces ioniques à la surface de l'échantillon.

- Le mode dynamique ou profil ; l'érosion permanente de la surface par le faisceau d'ions primaires permet de suivre la répartition en profondeur des espèces ioniques

Le SIMS est une technique d'analyse destructive qui permet la détection de tous les éléments du tableau périodique et elle présente plus de difficultés dans l'interprétation quantitative précise que d'autres techniques.

L'analyse chimique fonctionne sur le principe d'ionisation de la matière: un faisceau d'ions pulvérise l'échantillon sur une surface de 0,4 mm² et permet son profilage en épaisseur. S'il est possible grâce au SIMS de connaître la présence des éléments et l'organisation des couches, il est difficile de relier la vitesse de gravure et la profondeur, ainsi que la quantité d'éléments détectés. En effet, certains éléments présents peuvent favoriser ou diminuer le rendement ionique, soit la probabilité d'ioniser un élément.

Cette variation va faire varier la vitesse de gravure et la quantité d'éléments détectés. Pour cette raison, la mesure SIMS ne peut être quantitative en l'absence d'échantillon de référence.

L'analyse SIMS ne peut indiquer en quelle quantité un élément est présent, mais elle peut en revanche, être utilisée pour faire une étude comparative entre plusieurs échantillons. En effet, dans le cadre de ces travaux, l'intérêt est de pouvoir comparer différents échantillons entre eux en fonction des procédés d'élaboration qu'ils ont subis. Pour cela, il faut s'assurer que les différents échantillons possèdent une même épaisseur de couche et subissent la vitesse de gravure identique, même si elle n'est pas linéaire, elle permettra la comparaison des différents spectres.

II.6 Méthodes d'analyse de la passivation de surface

Les études sur la passivation de surface du silicium pour les applications solaires ont fortement été influencées par le développement des techniques de caractérisation de celle-ci. La mesure de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires permet de suivre l'état de la passivation tout au long du processus de fabrication. La mesure par QSSPC donne une valeur de durée de vie effective, ce qui signifie qu'elle prend en compte l'ensemble des mécanismes de recombinaison au sein du matériau.

Le phénomène de passivation de surface étant lié à la fois à la passivation par effet de champ et à la passivation chimique, une première série de caractérisations électriques permet de quantifier les charges présentes, ainsi que leur polarisation, leur répartition et leur comportement aux interfaces des différentes couches. Les caractéristiques électriques des couches d'oxyde et des interfaces sont obtenues grâce à l'exploitation des mesures C-V (Capacité-tension) et G-V (Conductance-tension). Cela s'ajoute à la caractérisation des éléments chimiques, réalisée grâce à des analyses de surface par XPS ou par SIMS.

Il est alors possible de relier le comportement des éléments chimiques à l'échelle microscopique aux résultats électriques obtenus à l'échelle macroscopique, ceci afin de permettre une meilleure compréhension du processus de passivation de surface.

II.6.1 Mesure de durée de vie effective

II.6.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de mesure, représenté en **figure II.14**, est composé d'un flash, d'une bobine existée sous RF permettant de mesurer la conductivité de l'échantillon, d'une cellule étalon et d'une interface informatique.

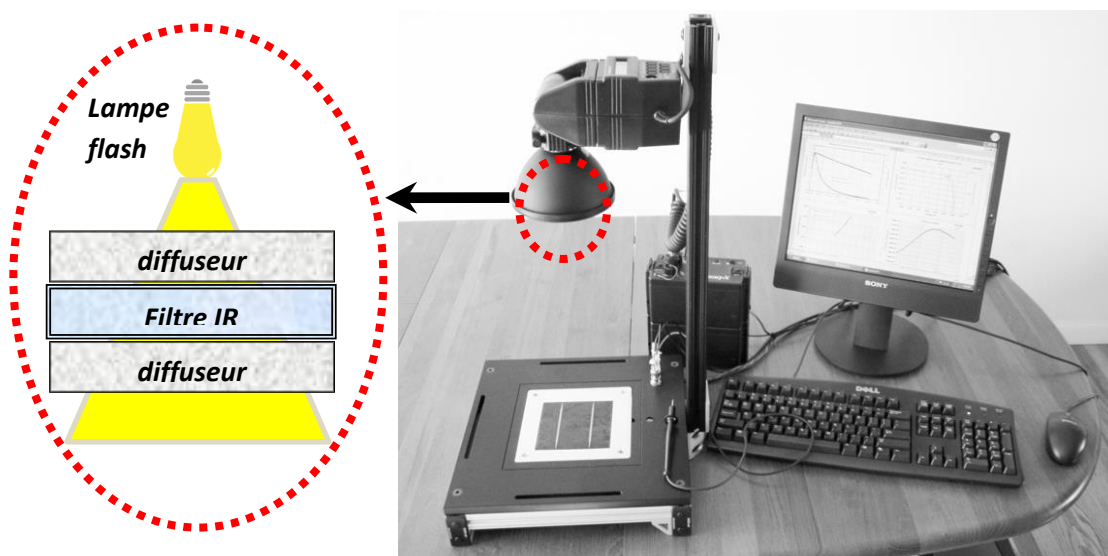


Figure II. 14 Dispositif de mesure de la durée de vie par QSSPC

La lumière du flash est uniformisée et filtrée à l'aide d'un filtre infrarouge et de deux diffuseurs. Seules les longueurs d'onde supérieures à 700 nm sont transmises permettant ainsi une génération uniforme dans la profondeur de l'échantillon. Ce dernier est, lors de la mesure, disposé sur la plateforme comportant le circuit RF et la cellule étalon. Le pont est asservi en température et un étalonnage est réalisé lors de chaque série de mesure. Durant l'acquisition, l'intensité du flash lumineux est enregistrée par la cellule étalon et la modification de la quantité de porteurs au sein de l'échantillon affecte sa conductivité ainsi que l'inductance de la bobine. Une tension proportionnelle à la conductivité est alors mesurée sur le pont RF et transmise à l'interface informatique qui permet de remonter aux variations temporelles de la photoconductivité $\Delta\sigma$ et de l'intensité lumineuse $I(t)$. A partir des valeurs de $\Delta\sigma$ et de I , il est possible de déterminer la valeur de τ_{eff} grâce à l'équation (I.30). Dans notre travail, l'équipement WCT 120 de Sinton Instruments a été utilisé pour mesurer la passivation globale de l'échantillon en fonction du taux d'injection. Il utilise la méthode de la photoconductivité quasi statique (QSSPC: *Quasi-Steady-State PhotoConductance*). Dans le cas du WCT 120, les mesures de l'évolution de l'intensité lumineuse,

$I(t)$, (à travers un filtre IR) permettent de déterminer le taux de génération, nécessaire au calcul en mode QSS, donné par la relation [29]:

$$G(t) = \frac{I(t)}{W} \cdot f_{opt} \quad (\text{II.9})$$

Où f_{opt} appelée constante optique est un coefficient de correction par rapport à une densité du courant photogénéré. La mesure repose sur le fait que la cellule va générer la même densité de courant. Seulement en réalité le photocourant dépend de l'absorption de la cellule mesurée. C'est pourquoi une cellule sans texturisation ou sans couche anti réfléchissante va générer moins de courant. De plus cette génération va aussi dépendre de la qualité du matériau et de son épaisseur. Cette constante optique f_{opt} permet de corriger cet écart en prenant en compte tous ces paramètres. Les constantes optiques selon le type d'échantillon sont représentées dans le **tableau II.2**.

Tableau II.2 Les constantes optiques selon le cas de type d'échantillon [29]

Type d'échantillon	Constante optique (f_{opt})
Silicium avec texturisation	1
Silicium avec un polissage chimique et une seule couche diélectrique	0.9
Un empilement de type $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx}$ sur le silicium	1

II.6.1.2 Principe de fonctionnement

La mesure de la qualité d'une passivation est obtenue par l'étude de l'évolution de la photoconductivité de l'échantillon en fonction du temps. L'évolution de la conductivité est mesurée sans contact grâce à un pont RF (Radio Fréquence) qui produit une tension proportionnelle à la conductivité. La densité de porteurs dans l'échantillon Δn est fonction de sa conductivité $\Delta\sigma$ par [29]:

$$\Delta\sigma = qW(\mu_n + \mu_p)\Delta n \quad (\text{II.10})$$

Avec W : épaisseur de l'échantillon.

q : charge élémentaire

μ_n et μ_p : mobilités des électrons et des trous.

Ces deux valeurs sont connues dans la littérature en fonction du dopage de l'échantillon et du taux d'injection. Ainsi à partir de la variation de conductivité et de l'intensité lumineuse il est possible de remonter à la durée de vie effective. En pratique, nous utilisons au laboratoire un système Sinton Lifetime Tester qui permet d'obtenir la variation de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection de porteurs minoritaires. Pour couvrir une large gamme de durée de vie et de niveau d'injection, ce système dispose de trois modes de mesure :

- Le mode généralisé

Les mesures réalisées en mode transitoire et Quasi-stationnaire ont été unifiées par Nagel et al. [30]. Ce mode utilise directement l'équation générale (II.11) mais sera plus sensible aux incertitudes de mesure que les deux autres modes dans leurs domaines spécifiques. Il sera alors principalement utilisé pour caractériser les durées de vie comprises entre 50 et 100µs.

$$\tau_{eff}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d \Delta n(t)}{dt}} \quad (II.11)$$

- Le mode transitoire

Il consiste à envoyer un flash très court sur l'échantillon et à enregistrer la variation de conductivité au sein de l'échantillon lorsque le flash est fini. L'expression théorique de cette mesure est exprimée par [29]:

$$\tau_{eff}(\Delta n) = - \frac{\Delta n(t)}{\frac{d \Delta n(t)}{dt}} \quad (II.12)$$

Ce mode de mesure permet de mesurer des échantillons présentant une durée de vie effective supérieure à 100µs. La densité de porteurs minoritaires (MCD) est généralement faible dans ce cas car il n'y a pas de génération lors de la mesure.

- Le mode de Quasi-stationnaire QSS

Ce mode développé par Sinton et Cuevas [31] est un mélange entre une mesure stationnaire et transitoire. Dans le cas d'une mesure purement stationnaire, c'est-à-dire à éclairnement constant, il n'y a pas de variation de quantité de porteurs minoritaires donc :

$$\tau_{eff}(\Delta n) = \frac{\Delta n}{G} \quad \frac{d \Delta n(t)}{dt} = 0 \quad G(t) = cte \quad (II.13)$$

Cette mesure est sur notre système valable uniquement pour les durées de vie effective inférieures à 50µs.

II.6.2 Structure MIS et caractéristiques C-V

La détermination des charges effectives et les défauts au sein de la couche de passivation et à son interface avec le semi-conducteur peut être réalisée suivant plusieurs méthodes. Dans le cadre des travaux de cette thèse, les mesures de capacité-tension (C-V) et conductance-tension (G-V) ont été réalisées sur la structure MIS.

Par définition un condensateur est constitué de deux électrodes conductrices séparées par un matériau isolant. Ainsi, on appelle « capacité MIS » la superposition de trois couches de matériaux :

le métal (appelé contact), l'isolant (SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 ...), et le semiconducteur (Si , Ge ...) de type n ou de type p (appelé substrat) (**Fig. II.15**). La dénomination capacité MOS (pour Métal - Oxyde - Semiconducteur) résulte de la nature de l'isolant qui est alors un oxyde.

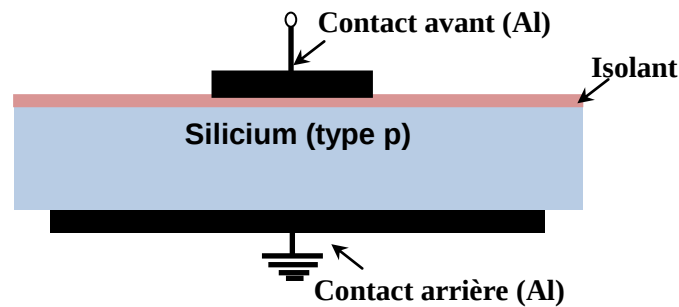


Figure II. 15 Schéma en coupe d'une structure MIS

II.6.2.1 Diagramme de bandes d'une structure MIS

a. Cas d'une structure MIS idéal

Dans le cas de cette structure, les travaux de sortie du métal et du silicium sont égaux. Les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur sont alignés à l'équilibre thermodynamique. Il n'y a aucun piège, ni à l'interface métal/oxyde, ni à l'interface oxyde/semi-conducteur. L'isolant est exempt de défauts (défauts structuraux, impuretés, défauts de liaisons, etc.). Les seules charges permises dans la structure existent dans le semi-conducteur et, de type opposé, dans le métal. En conséquence, les bandes d'énergie sont plates à l'équilibre (en l'absence de polarisation appliquée) (**Fig. II.16**).

- Φ_m : Travail de sortie du métal
- Φ_s : Travail de sortie du silicium
- χ : Affinité électronique du silicium
- E_c : Bande de conduction du silicium
- E_v : Bande de valence du silicium
- E_F : Niveau de Fermi dans le silicium (type P)
- E_g : Bande interdite du silicium
- E_i : Niveau de Fermi intrinsèque

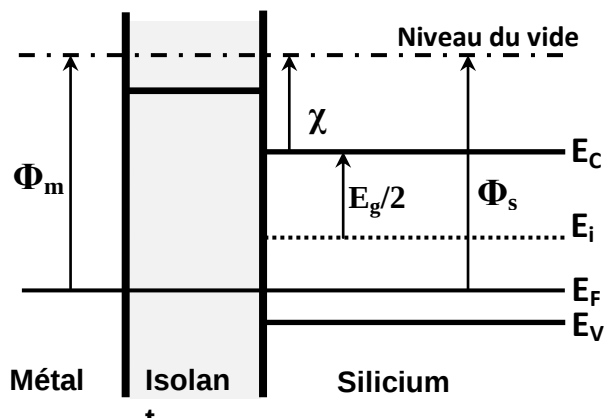


Figure II. 16 Diagramme des bandes d'énergie d'une structure mis idéale à l'équilibre

b. Cas d'une structure MIS réelle

Dans ce cas, l'isolant contient à la fois des charges fixes et mobiles ; de plus, à l'interface, il existe des pièges qui affectent les caractéristiques $C(V)$. La **figure II.17** représente le diagramme des bandes d'énergie de cette structure.

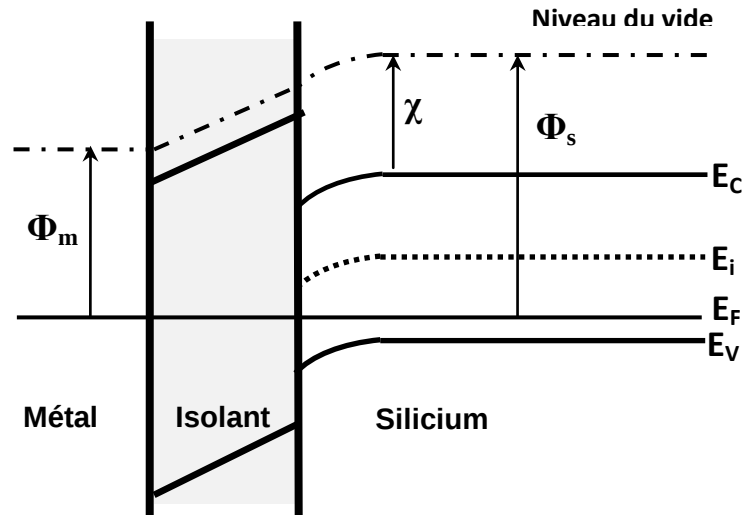


Figure II. 17 Diagramme des bandes d'énergie d'une structure MIS réelle à l'équilibre

A l'équilibre les niveaux de Fermi du métal et du silicium sont alignés. La courbure des bandes exprime une différence de potentiel entre le métal et le silicium. Celle-ci est due à la différence de leurs travaux de sortie (Φ_{MS}) et aux charges présentes dans la structure.

II.6.2.2 Caractérisation électrique d'une structure MIS

La mesure de capacité est la technique électrique la plus utilisée pour la caractérisation de structure MIS. A partir de ces caractéristiques, on peut déterminer l'épaisseur de l'oxyde, le dopage du substrat et la tension de bandes plates de la structure. Grâce à différentes méthodes capacitatives comparatives, on peut également évaluer la qualité de l'interface oxyde/silicium et la densité d'états d'interface. La mesure de capacité n'est cependant pas la seule exploitée : la densité d'états d'interface peut également être déterminée à partir de mesures de conductance $G(V)$. Cependant, la capacité reste la caractéristique mesurable la plus importante d'une structure MIS.

II.6.2.3 Dispositif expérimental

Une fois la structure MIS réalisée, les courbes de la capacité et de la conductance en fonction de la tension appliquée sont obtenues sur un banc de mesures (**Fig. II.18**). Il constitue de :

- Un potentiostat-galvanostat de type VMP3 permet des mesures en haute fréquence (HF) et en basse fréquence (BF) à température ambiante. Il est branché avec deux électrodes : une pour contact avant (anode) et l'autre pour contact arrière (cathode). Le principe de la mesure est basé sur le relevé de l'admittance $Y(V)$ de la structure MIS.

$$Y(V) = R(Y) + i \operatorname{Im}(Y) \quad (\text{II.14})$$

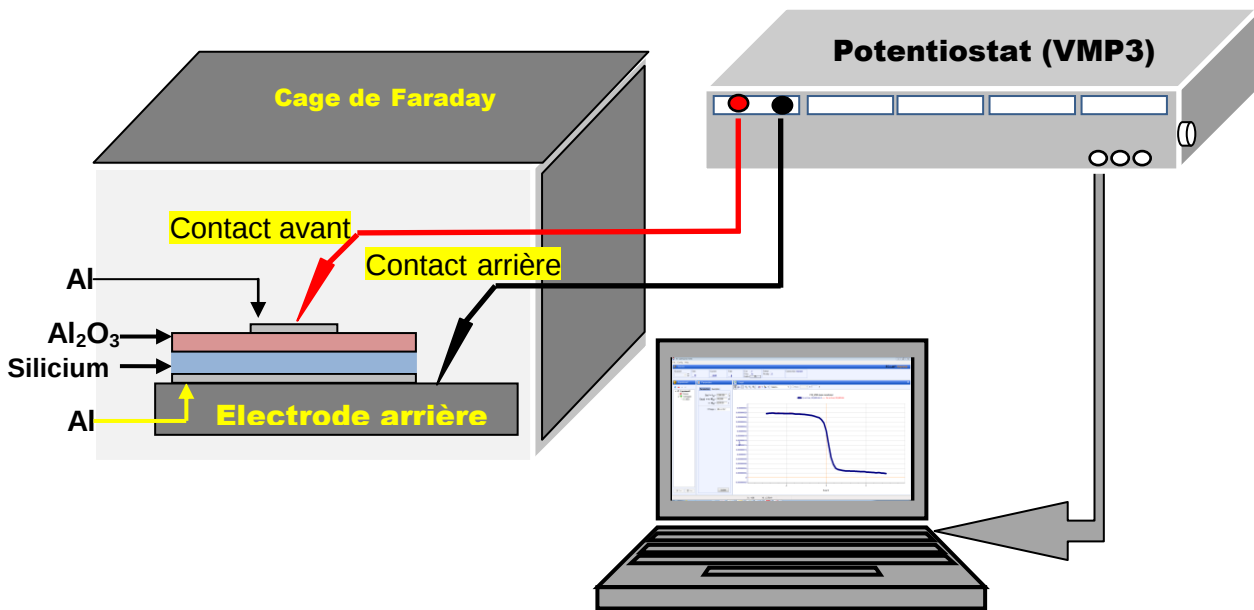


Figure II. 18 Schéma de la manipulation C-V et G-V pour les mesures sous obscurité

L'admittance mesurée permet d'attribuer la partie réelle et la partie imaginaire à différentes zones de la structure MIS. La partie imaginaire de l'admittance représente la capacité (C_m), et la partie réelle la conductance (G_m) (**Fig. II.19**).

Où
$$R(Y) = G_m(V) \text{ et } \text{Im}(Y) = \omega \cdot C_m(V) \quad (\text{II.15})$$

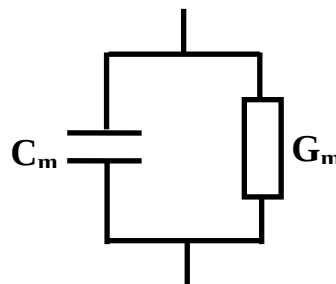


Figure II. 19 Schéma équivalent de structure MIS

Les mesures à haute fréquence sont faites à 600 kHz; ce qui permet de s'approcher de la courbe haute fréquence "idéale". Les mesures à basse fréquence s'effectuent à des fréquences inférieures à 10 kHz.

- Cage de Faraday est une enceinte ou cage métallique dans laquelle on met l'échantillon. Elle est utilisée pour permettre d'isoler une portion d'espace contre l'influence des champs électriques extérieurs et pour assurer les mesures sous obscurité.
- Contrôle et acquisition des données

L'appareil de mesure est commandé par un micro-ordinateur à l'aide du programme d'acquisition et de contrôle des données.

II.6.2.4 Procédure des mesures

Les caractéristiques C-V et G-V à température ambiante et à différentes fréquences sont prélevées automatiquement par le programme d'acquisition en introduisant les paramètres initiaux suivants :

- La gamme de tension (Tension initiale V_i et finale V_f).
- Le pas en tension
- Intervalle de temps entre deux mesures successives
- La gamme de fréquence

Une fois que l'échantillon est placé sur le porte-échantillon à l'intérieur de la cage de Faraday, les mesures C-V et G-V peuvent débuter à température ambiante et à une fréquence désirée.

Lorsqu'une tension V est appliquée sur le métal, la structure de bandes de la MIS se modifie. La tension affecte l'interface diélectrique-silicium et selon sa valeur, trois régimes principaux peuvent se présenter : accumulation, déplétion et inversion. La **figure II.20** présente la structure de bande de la MIS dans chacun des trois régimes. Selon le régime présent, la courbe capacité-tension est modifiée comme dans l'exemple illustré sur la figure 2.20. Nous allons maintenant détailler ces trois régimes.

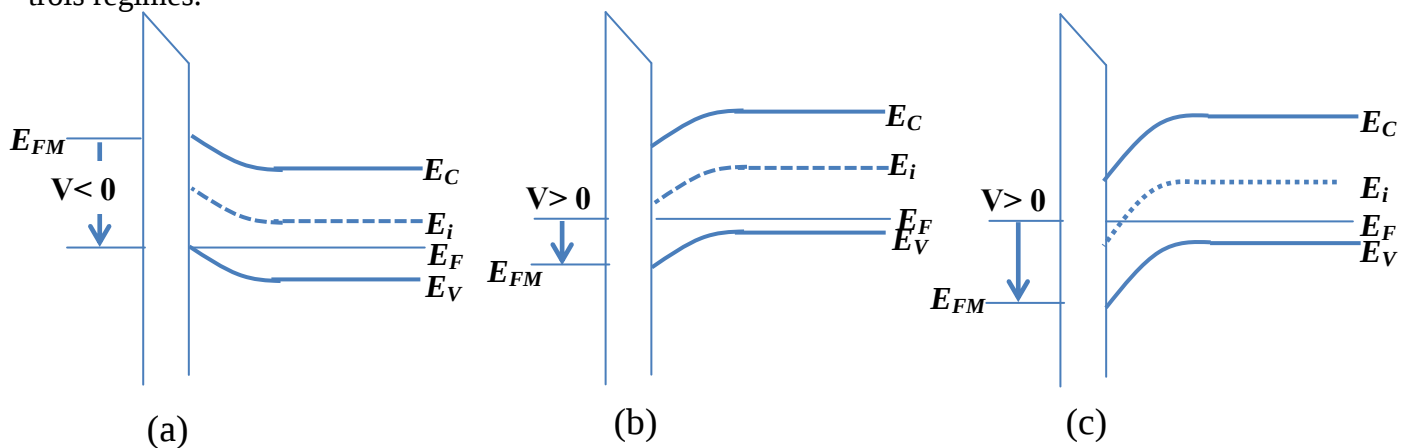


Figure II. 20 Diagrammes de bande de la structure MIS en situation :
(a) accumulation, (b) déplétion, (c) inversion

- Accumulation

Pour des tensions négatives ($V < 0$), les porteurs majoritaires du substrat (les trous) vont s'accumuler à l'interface diélectrique-silicium amenant l'équivalent d'un dopage plus important en surface et une courbure de bande apparaît ayant tendance à rapprocher le niveau de la bande de valence de celui du niveau de Fermi (**Fig. II.20a**). L'ensemble se comporte alors comme un condensateur plan et la capacité formée par le diélectrique seul qui est mesurée.

- Déplétion (désertion)

Pour une tension $V > 0$, le régime de déplétion est atteint (**Fig. II.20b**). Les porteurs majoritaires du substrat sont repoussés vers le volume du substrat, faisant apparaître à l'interface diélectrique silicium une zone de charge d'espace (ZCE). La capacité équivalente est alors plus complexe puisqu'elle fait intervenir la capacité d'oxyde mais aussi celles liées aux défauts d'interface et à la zone de charge d'espace dont la valeur est liée au dopage du semi-conducteur. Cette courbure de bande s'accroît jusqu'à ce que la position du niveau de Fermi intrinsèque en surface atteigne celle du niveau de Fermi en volume. A ce moment, la surface du semi-conducteur se comporte comme un

semi-conducteur intrinsèque ayant une concentration égale en trous et en électrons. Au-delà de cette tension, les porteurs minoritaires deviennent majoritaires, c'est le régime d'inversion

- Inversion

Lorsque la tension appliquée V devient très supérieure à la tension de bande plate V_{FB} , les porteurs minoritaires (les électrons) sont suffisamment attirés vers l'interface diélectrique-silicium pour devenir localement porteurs majoritaires : c'est le régime d'inversion. Celui-ci est atteint dès lors que le niveau de Fermi du semi-conducteur près de l'interface devient plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence (**Fig. II.20c**). Ainsi, le temps de réponse des porteurs minoritaires est plus lent que celui des porteurs majoritaires et va donc dépendre de la fréquence du signal. Comme le montre la **figure II.21** deux cas de figure se présentent.

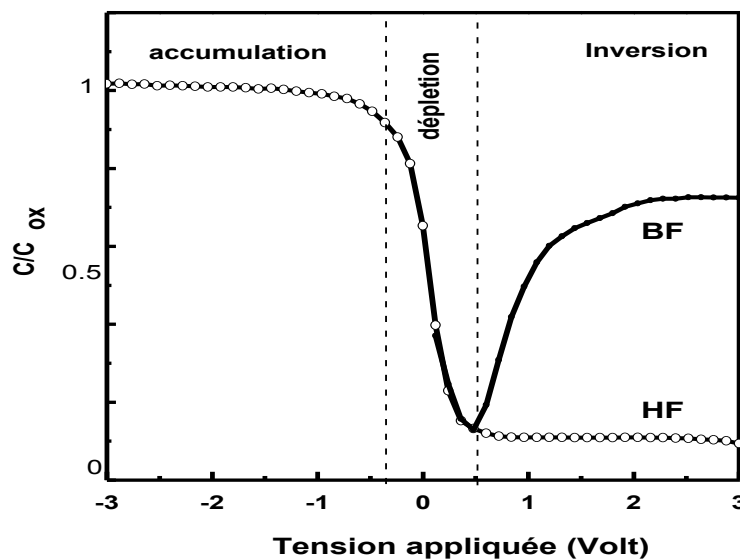


Figure II. 21 Capacités normalisées en haute (HF) et basse (BF) fréquence pour une structure MIS sur silicium type p en fonction de la tension appliquée

A haute fréquence, les électrons ne peuvent pas suivre le signal et ne compensent donc pas la variation de charge appliquée au métal. La capacité totale mesurée restera la somme des capacités du diélectrique et de la zone de charges d'espace du substrat, placées en série comme dans le cas du régime de déplétion.

A basse fréquence, les électrons formant la couche d'inversion parviennent à suivre les variations du signal et la capacité mesurée est celle formée par le diélectrique comme dans le cas du régime d'accumulation.

L'intérêt des mesures C-V est alors d'exploiter les courbes obtenues dans des cas réels afin d'extraire les caractéristiques de l'oxyde et de son interface avec le semi-conducteur. Les données principales extraites de ces courbes sont la densité de charges effectives et la densité de défauts d'interface.

II.6.2.5 Détermination de la densité de charges effectives

Les charges au sein d'un oxyde modifient généralement la position des caractéristiques C-V. En effet, dans la réalité, un oxyde possède un certain nombre de charges réparties entre le volume de celui-ci, ses interfaces avec le contact métallique et le semiconducteur. La quantité de charges ainsi que leur nature et répartition dépendent de la nature de l'oxyde, des éléments d'interface. Certains oxydes vont générer des charges fixes d'interface positives ou négatives suivant la nature du matériau sur lequel ils sont déposés. Dans le cas de l'oxyde de silicium ou de nitrure de silicium leurs charges vont être positives sur du silicium. Pour l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), ces charges sont négatives sur de l'oxyde de silicium [32]. Les charges dans l'oxyde représentent généralement les quatre types de charges : les charges fixes (Q_F), les charges mobiles (Q_m), les charges piégées dans l'oxyde (Q_{ox}) et les charges piégées à l'interface oxyde/semiconducteur (Q_{it}) [33]. La somme de ces charges est appelée la densité de charges effectives Q_{eff} et donnée par la relation :

$$Q_{eff} = \frac{C_{ox}}{q.S} (\Phi_{MS} - V_{FB}) \quad (\text{II.16})$$

Φ_{MS} : La différence de travail de sortie entre le métal et le semi-conducteur

V_{FB} : la tension de bande plate

C_{ox} étant la capacité d'oxyde par unité de surface donnée par la relation:

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d_{ox}} \quad (\text{II.17})$$

Où ϵ_0 est la permittivité diélectrique de vide, ϵ_r est la permittivité diélectrique relative de l'oxyde, S est aire du contact métallique et d_{ox} est l'épaisseur de l'oxyde.

Suivant le signe de Q_{eff} , les courbes C-V vont subir un décalage vers la gauche ou vers la droite par rapport à la courbe C-V théorique. D'après la **Figure II.22**, dans le cas de charges effectives négatives sur du silicium type-p, la caractéristique C-V va translater vers la droite par rapport à la courbe théorique et réciproquement vers la gauche dans le cas d'une charge de polarisation positive.

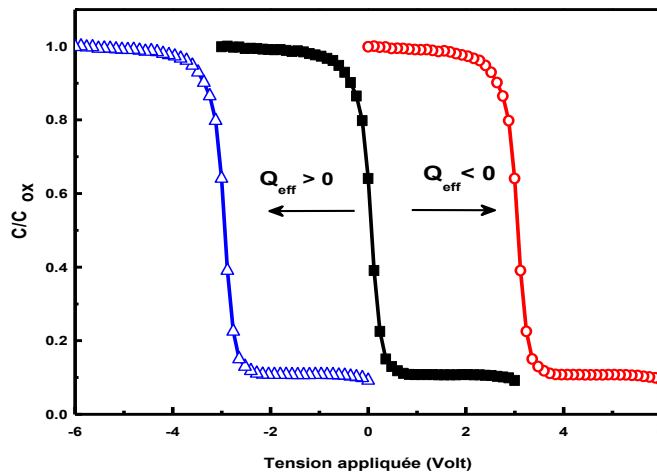


Figure II. 22 Effet de la charge effective sur la caractéristique C- V pour le silicium de type p

Pour extraire la densité de charges effectives, il faut connaître tous les paramètres de la relation (II.22), la différence de travail de sortie entre le métal et le semi-conducteur Φ_{MS} peut être obtenue par calcul théorique ou par la mesure des travaux de sortie de chaque matériau.

La capacité d'oxyde (C_{ox}) peut être calculée théoriquement en connaissant les caractéristiques de la structure MIS, ou par la mesure de la capacité en accumulation, qui est normalement proche de la capacité d'oxyde.

La tension de bande plate (V_{FB}) peut être déterminée par plusieurs méthodes [34] présentées ci-après.

a. Détermination de la tension de bande plate

- Méthode du $1/C^2$

Cette méthode consiste comme son nom l'indique, à tracer la courbe de l'inverse de la capacité mesurée (C_m), élevée au carré en fonction de la tension appliquée. La capacité mesurée est définie par la relation :

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_{ox}} \quad (II.18)$$

Où C_{ox} et C_s sont des capacités de l'oxyde et le silicium, respectivement.

En régime de déplétion, on peut montrer en utilisant les équations de l'annexe 1 que $1/C^2$ suit une loi linéaire donnée par :

$$\frac{1}{C_m^2} = \frac{1}{C_{ox}^2} + \frac{2}{qN_a\epsilon_s} (V_{app} - V_{FB}) \quad (II.19)$$

La courbe obtenue fait apparaître une zone linéaire. La droite passant par cette zone linéaire donne la valeur de la tension de bande plate V_{FB} à son intersection avec l'axe des abscisses (Fig. II.23).

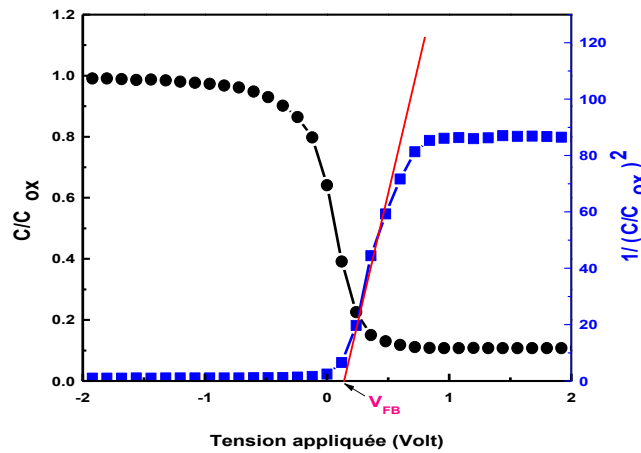


Figure II. 23 Extraction la valeur de la tension bande plate V_{FB} par la méthode $1/C^2$

-Méthode de la fonction de Maserjian

La méthode de la fonction de Maserjian [35] permet d'extraire la valeur de la tension de bande plate à partir de la fonction Y, définie par la relation:

$$Y = \frac{1}{C_m^3} \frac{dC_m}{dV_{app}} \quad (II.20)$$

On peut montrer que cette fonction ne dépend ni de V_{app} , ni de C_{ox} . Si on utilise l'approximation de déplétion, on peut montrer que la fonction Y présente un minimum dont la valeur est donnée par :

$$Y_{min} = - \frac{1}{q \varepsilon_{Si} N_a} \quad (II.21)$$

De la même façon, pour $V_{app}=V_{FB}$, on peut montrer que Y prend pour valeur

$$Y = \frac{Y_{min}}{3} = - \frac{1}{3q \varepsilon_{Si} N_a} \quad (II.22)$$

Il suffit alors de tracer Y, de trouver son minimum et de le diviser par trois (**Fig. II.24**). En reportant cette dernière valeur sur la courbe $Y=f(V_{app})$, la valeur possible de V_{app} est correspondante à V_{FB}

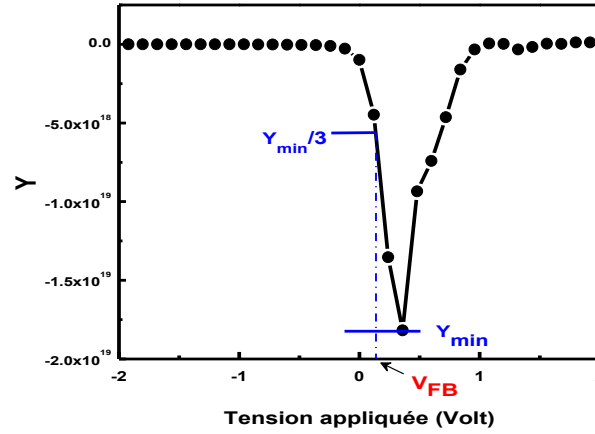


Figure II. 24 Extraction la valeur de la tension bande plate V_{FB} par la méthode de la fonction de Maserjian

b. Détermination de la tension de seuil

On définit la tension de seuil de la structure comme la tension de polarisation de l'électrode métallique nécessaire à l'établissement du régime de forte inversion c'est donc la valeur de la tension V_s entrainant $V_s = 2\phi_F$ compte tenu de la relation :

$$V_G - V_s = - \frac{Q_s}{C_{ox}} \quad (II.23)$$

V_G est donné en fonction de V_s par l'expression:

$$V_G = V_S - \frac{Q_S}{C_{OX}} \quad (\text{II.24})$$

Dans la mesure où le seuil de forte inversion correspond au régime pour lequel les charges d'inversion deviennent prépondérantes, on peut écrire :

$$V_G = V_S + \frac{(2q\epsilon_s N_A V_S)^{1/2}}{C_{OX}} \quad (\text{II.25})$$

La tension de seuil V_{TH} de la structure est donnée par la valeur de V_G pour laquelle $V_S = 2\phi_F$ soit :

$$V_{TH} = \frac{qN_A W_{max}}{C_{OX}} + \psi_s(inv) = \frac{\sqrt{2\epsilon_s q N_A (2\phi_F)}}{C_{OX}} + 2\phi_F \quad (\text{II.26})$$

D'où on ne peut plus négliger les charges d'inversion devant les charges de déplétion, la tension de seuil pour le substrat de type p devient :

$$V_{TH} = V_{FB} + 2\phi_F + \frac{\sqrt{4\epsilon_s q N_A \phi_F}}{C_{OX}} \quad (\text{II.27})$$

Où

V_G : Tension appliquée à la grille

ψ_s : Potentiel à l'interface isolant semi-conducteur

W_{max} : Largeur maximale de la zone de déplétion dans le cas de la forte inversion

ϕ_F : Distance du niveau de fermi au niveau de fermi intrinsèque

C_{OX} : Capacité de l'oxyde

ϵ_s : Permittivité du substrat

N_A : Concentration des accepteurs

II.6.2.6 Détermination de la densité de défauts d'interface

La densité d'état d'interface D_{it} peut être extraite soit de la capacité soit de la conductance de l'admittance mesurée $Y_m(V)$. En utilisant des mesures $C(V)$, trois approches ont été proposées et examinées de manière approfondie par [36] : la méthode haute fréquence (Terman), la méthode à haute-basse fréquence (Castagné-Vapaille) et une autre méthode plus précise mais plus compliquée a été proposée par Nicollan en 1962 et simplifiée ensuite par plusieurs chercheurs : c'est la méthode de la conductance.

a. Méthode de Terman

La méthode haute fréquence [37] procède par comparaison d'une mesure $C(V)$ à haute fréquence avec une courbe $C(V)$ idéale où aucun état d'interface n'est présent. En effet, pour une valeur de polarisation continue donnée, les défauts ne répondent pas à une excitation électrique de fréquence

élevée. Par contre, ils répondent à la variation de la tension de polarisation de l'électrode qui elle, est lente. Tous les types de défauts au sein du gap apportent alors leur contribution, puisque tous répondent pour une variation lente (quelques hertz). Ceci provoque la diminution de la pente de la courbe C-V lors de la transition entre les régimes d'accumulation et d'inversion. La méthode consiste alors à déterminer la pente de cette courbe et de la comparer à celle, théorique et idéale, sans défauts.

b. Méthode de Castagné-Vapaille

La méthode à haute-basse fréquence [38] consiste à utiliser la différence entre les courbes expérimentales des capacités mesurées en haute fréquence (HF) et en basse fréquence (BF) pour donner à chaque valeur de V_{app} la densité de défauts d'interface. Il a été vu que si la fréquence est trop élevée, les défauts n'interviennent pas dans le processus de mesure de la capacité pour une valeur de tension de polarisation de contact donnée. En revanche, si la fréquence est suffisamment faible, les défauts rentrent en compte dans la mesure de la capacité. Cependant, la quantité soustraite est un peu différente ; des erreurs d'imprécision peuvent donc se produire ; une discussion complète sur ce point est donnée dans [36]. La densité d'état d'interface s'écrit alors :

$$D_{it}(V_{app}) = \frac{C_{ox}}{q} \left(\frac{C_{BF}}{C_{ox} - C_{BF}} - \frac{C_{HF}}{C_{ox} - C_{HF}} \right) \quad (II.28)$$

c. Méthode de la conductance

Cette méthode est généralement considérée comme la méthode la plus sensible à la détermination de la densité d'état d'interface (D_{it}) et une valeur en dessous de $10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ peut être mesurée [39]. Elle est aussi la méthode la plus complète, car elle donne d'une part la valeur de D_{it} dans la déplétion et le début de l'inversion, et d'autre part la section de capture des porteurs majoritaires à l'interface et la variation du potentiel de surface. La difficulté des méthodes de la capacité est l'extraction de la capacité d'état d'interface (C_{it}) à partir de la capacité mesurée, cette dernière contenant à la fois les trois composantes C_{ox} , C_{sc} et C_{it} . Comme cela a été vu précédemment, la capacité et la conductance, en fonction de la tension et la fréquence, contiennent des informations identiques sur les états d'interface. Par contre, cette difficulté est évitée par la mesure de la conductance qui est directement liée aux états d'interface. Les circuits équivalents pour la mesure de la conductance de la capacité MIS sont présentés sur la **figure II.25**.

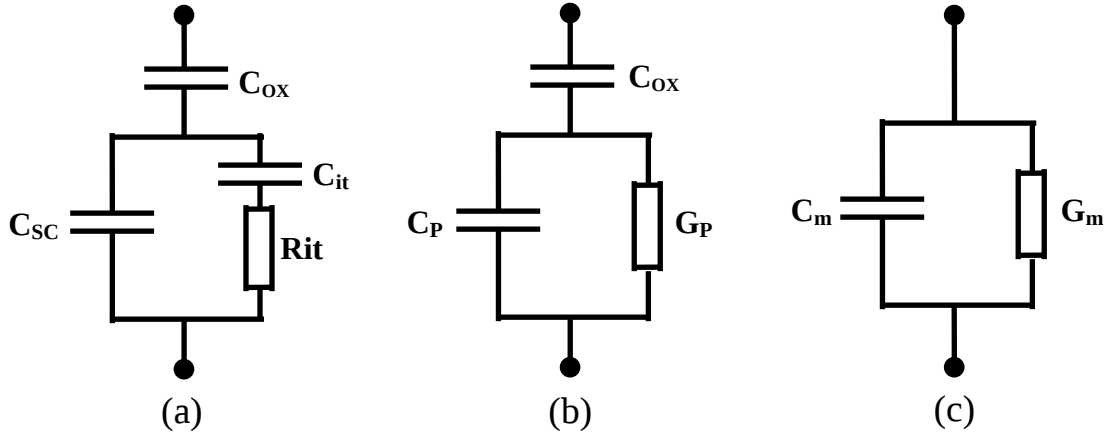


Figure II. 25 Schéma équivalent de la conductance mesurée : (a) : circuit capacitif avec la constante de temps des pièges à l'interface, (b) : circuit simplifié de (a), (c) : circuit mesuré

Pour analyser l'état d'interface, il est plus simple de remplacer le circuit (a) par son circuit simplifié (b) où C_p et G_p sont donnés par:

$$C_p = C_{sc} + \frac{C_{it}}{1 + (\omega \tau_{it})^2} \quad (II.29)$$

$$G_p = \frac{q \omega^2 \tau_{it}}{1 + (\omega \tau_{it})^2} \cdot D_{it} \quad (II.30)$$

Où $C_{it} = q \cdot D_{it}$, $\omega = 2\pi f$ et $\tau_{it} = R_{it} C_{it}$. Le circuit mesure (c) est constitué de la capacité mesurée (C_m) en parallèle avec la conductance mesurée (G_m). En utilisant les deux circuits (b) et (c), la valeur de G_p/ω devient, en supposant que les résistances série sont négligeables:

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega G_m C_{ox}^2}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_m)^2} \quad (II.31)$$

L'équation (II.31) montre bien l'avantage de cette méthode par rapport aux autres méthodes du fait que la détermination de C_{sc} n'est pas nécessaire. La conductance est, quant à elle, mesurée en fonction de la tension de contact pour différentes fréquences ; on trace alors la fonction G_p/ω (ω). Cette fonction atteint un maximum pour $\omega \approx 2/\tau_{it}$ et l'expression approximative, qui détermine la densité d'état d'interface pour ce maximum est :

$$D_{it} \approx \frac{2.5}{q} \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{MAX} \quad (II.32)$$

Soulignons que cette valeur de D_{it} correspond à un seul niveau d'énergie dans la bande interdite, alors que l'état d'interface est distribué d'une façon continue dans la bande interdite du semi-conducteur.

Par contre, dans le cas où les résistances série ne sont pas négligeables ce qui est le cas de nos mesures, l'équation de G_p/ω doit prendre en compte la somme de toutes les résistances séries R_s et

la résistance parallèle parasite qui est due au courant de fuite et aux états d'interface. En rappelant qu'en régime d'accumulation la capacité de la structure MIS est égale à la capacité de l'oxyde, une mesure de la capacité en accumulation C_{ma} et de la conductance G_{ma} permet de déterminer R_s et C_{ox} :

$$R_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2} \quad (II.33)$$

$$C_{ox} = C_{ma} \left[1 + \left(\frac{G_{ma}}{\omega C_{ma}} \right)^2 \right] \quad (II.34)$$

Pour une fréquence et une polarisation données, la capacité et la conductance de la capacité MIS, corrigées de la résistance série, sont déterminées par :

$$C_c = \frac{N}{D} \cdot C_m \quad G_c = \frac{N}{D} \cdot a \quad (II.35)$$

$$\text{Où } N = G_m^2 + \omega^2 C_m^2, D = a^2 + \omega^2 C_m^2 \text{ et } a = G_m - N R_s \quad (II.36)$$

La détermination de C_c et G_c au maximum du pic de la conductance permet de calculer pour une fréquence et une polarisation données, le rapport $(G_p/\omega)_{\max}$ et par conséquent la densité des états d'interface, en utilisant la relation suivante :

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega G_c C_{ox}^2}{G_c^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_c)^2} \quad (II.37)$$

Ainsi la détermination de la densité des états d'interface exige un traitement de données assez important surtout si on doit tenir compte d'une distribution continue des états d'interface et de la constante de temps associée.

Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la procédure d'élaboration suivie durant notre travail pour élaborer nos échantillons (couches minces d'alumine, SiNx:H) pour différentes conditions. Les principes des techniques de caractérisation optique, structurale, morphologique et électrique, ainsi que les modèles théoriques utilisés pour exploiter les résultats ont été décrits dans la deuxième partie de ce chapitre. La technique utilisée pour les mesures de la durée de vie des porteurs minoritaires a été présentée. Cette technique permet de suivre l'état de passivation au cours du procédé de fabrication, quel que soit le type d'échantillon. Les mesures électriques de type C-V offrent une meilleure compréhension du phénomène de passivation et de son activation, grâce aux paramètres tels que : la densité de charges effectives et la densité de défauts d'interface. L'étude des

éléments et liaisons chimiques donnent des informations complémentaires permettant de relier l'évolution des paramètres électriques aux comportements microscopiques des éléments. Ces techniques de caractérisation permettent de comprendre et d'améliorer la passivation de surface du silicium.

Références

- [1] M. Leskela, M. Ritala, *Angew. Chem., Int. Ed*, vol.42(45), pp. 5548-5554 (2003).
- [2] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol. A* vol.29, p. 050801 (2011).
- [3] R. L. Puurunen, *Appl. Surf. Sci*, vol. 245 (1-4), pp. 6-10 (2005).
- [4] S. D. Elliott, G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, G. Pavia, *Chem. Mater*, vol.18, pp. 3764-3773 (2006).
- [5] E. Granneman, P. Fischer, D. Pierreux, H. Terhorst, P. Zagwijn, *Surf. Coat. Technol*, vol. 201, pp. 8899-8907 (2007).
- [6] G. Dingemans, N. M. Terlinden, D. Pierreux, H. B. Profijt, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, *Electrochem. Solid-State Lett*, vol.14, H1 (2011).
- [7] R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys*, vol. 97,p. 121301 (2005).
- [8] J. W. Elam, D. Routkevitch, S. M. George, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 150 (6), pp. G339-G347 (2003).
- [9] C. Cibert, H. Hidalgo, C. Champeaux, P. Tristant, C. Tixier, J. Desmaison, A. Catherinot, *Thin Solid Films*, vol. 516 (6), pp.1290-1296 (2008).
- [10] S. Miyajima, J. Irikawa, A. Yamada, and M. Konagai, *Appl. Phys. Express* , vol.3(1), p. 012301 (2010).
- [11] P. Saint-Cast, D. Kania, M. Hofmann, J. Benick, J. Rentsch, R. Preu, *Appl. Phys. Lett.* vol.95 (15), p.151502 (2009).
- [12] G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. *Plasma Processes Polym*, vol.9 (8), pp.745-832 (2012)
- [13] T.-T. Li, A. Cuevas, *Phys. Status Solidi (RRL)*, vol. 3, pp. 160-162 (2009).
- [14] R.R. Chmberlin, J.S.Skarman, *J. Electrochem. Soc*, vol. 113,pp. 86-89 (1966).
- [15] Baban P. Dhonge, Tom Mathews, S. Tripura Sundari, C. Thinaharan, M. Kamruddin, S. Dash, A.K. Tyagi. *Appl. Surf. Sci*, vol. 258, pp.1091-1096 (2011)
- [16] M. Aguilar-Frutis, M. Garcia, C. Falcony, G. Plesch, S. Jimenez-Sandoval. *Thin Solid Films* vol.389. pp. 200-206 (2001).
- [17] J. Benick, A. Richter, T.-T. A. Li, N. E. Grant, K. R. McIntosh, Y. Ren, K. J. Weber, M. Hermle, S. W. Glunz. 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), pp.891-896 (2010).

- [18] F. Kersten, A. Schmid, S. Bordihn, J. W. Müller, and J. Heitmann. *Energy Procedia*, vol. 38, pp. 843-848 (2013).
- [19] J. Schmidt, B. Veith, and R. Brendel. *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett*, vol.3, pp. 287-289 (2009).
- [20] H.F. Sterling, R.C.G. Swann. *Solid-State Electronics*, vol.8, pp. 653-654 (1965).
- [21] R. Hezel, R. Schörner. *J. Appl. Phys*, vol.52 (4), pp. 3076-3079 (1981).
- [22] S. Charles. Williams and Orville A. Becklund. *Optics*, “A short course for Engineers and Scientists”, John Wiley et sons (1972).
- [23] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry*, John Wiley & Sons, (1999).
- [24] H. G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Publishing, Norwich, New York, (2005).
- [25] F. Bernoux, J-Philippe Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J. H Lecat, P. Boher, J.L Stehlé in « *Ellipsométrie* ». *Techniques de l’ingénieur traité mesures et contrôle* (2003)
- [26] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *ESCA*, Almquist and Wiksells, Uppsala (1967).
- [27] D. Briggs, and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Second edition, Volume 1, John Wiley & Sons, (1990).
- [28] J.C. Vickerman, D. Briggs, *IM Publications & Surface Spectra*, Manchester, (2001).
- [29] A. Cuevas and D. Macdonald. *Solar Energy*, vol.76 (1-3), pp.255-262. (2004)
- [30] H. Nagel, C. Berge, A.G. Aberle. *J. Appl. Phys*. vol. 86 (11), pp.6218-6221 (1999).
- [31] R.A. Sinton, A. Cuevas. *Appl. Phys. Lett*. vol. 69 (17), pp. 2510-2512 (1996).
- [32] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, D.Biro. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 37th IEEE, pp.568-3572 (2011).
- [33] B.E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove, E.H. Snow. *J. Elec - trochem. Soc*, vol.114 (3), pp. 266-274 (1967).
- [34] K. Piskorski, H. M. Przewlocki. *Proceedings of the 33rd International Convention*, pp.37-42 (2010).
- [35] J. Maserjian, G. Peterson, C. Svensson. *Solid-State Electronics*, vol.17(4), pp. 335-339 (1974)
- [36] E.H. Nicollian, J. R. Brews. “*MOS physics and Technology*”. Wiley, NewYork (1982)
- [37] L. M. Terman. *Solid-State Electron*, vol. 5 (5), pp. 285-299 (1962).
- [38] R. Castagné, A. Vapaille, *Surf. Sci.*, vol. 28 (1), pp.157-193 (1971).
- [39] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. NewYork, Wiley (2006).

CHAPITRE III

PROPRIETES DES COUCHES MINCES ELABOREES

CHAPITRE III : PROPRIETES DES COUCHES MINCES ELABOREES

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de caractérisation des couches minces d'oxyde d'aluminium et de nitrure de silicium élaborées respectivement par Spray et PECVD. Par ailleurs, les propriétés de l'interface SiNx:H/Si sont obtenues grâce à l'exploitation des mesures électriques de type C(V). Ces dernières permettent de quantifier les charges effectives et les défauts présents à l'interface.

III.1 Propriétés des couches minces d'Al₂O₃

III.1.1 Propriétés optiques

a. Effet de la concentration molaire

La transmission optique est souvent utilisée pour déterminer les paramètres optiques du matériau tels que le coefficient d'absorption (α) et le gap optique E_g . Le principe de cette technique est basé sur la détermination du spectre de transmission en fonction $h\nu$, l'énergie des photons incidents. Le traitement de ce spectre dans la région d'absorption nous permet de déterminer le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ ainsi que le gap du matériau à transition directe peut être obtenu à partir de la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (\text{III.1})$$

La **figure (III.1)**, montre les spectres de transmission pour les films minces de l'Al₂O₃ déposés sur des lames de Quartz à trois valeurs de la concentration molaire de la solution. Il apparaît que la transmission dans la région du visible est proche de 90% pour toutes les valeurs de la concentration molaire.

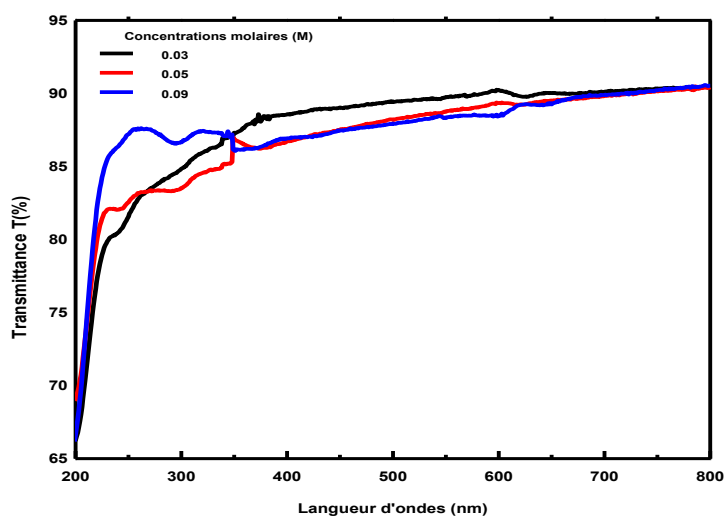


Figure III. 1 Spectres de transmission des couches minces de l'Al₂O₃ pour trois valeurs de la concentration molaire

La **figure III.2** montre le tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour les couches déposées à des concentrations molaires de 0.03, 0.05 et 0.09 M. Les molarités supérieures à 0.09M sont déjà étudiées par Shamala et al [1] et les résultats obtenus sont similaires que nos résultats. Nous pouvons remarquer que les valeurs du gap optique obtenues de tous ces échantillons sont comprises entre 5.2 eV et 5.5 eV. Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées pour Al_2O_3 [1,2]. Notons que le gap de l'alumine massif est de l'ordre de 8.7 eV [3]. La réduction du gap optique pour les couches minces peut être attribuée à l'apparition des niveaux vides induits par des défauts situés dans la région du gap, entraînant l'absorption des photons à plus basse énergie [3].

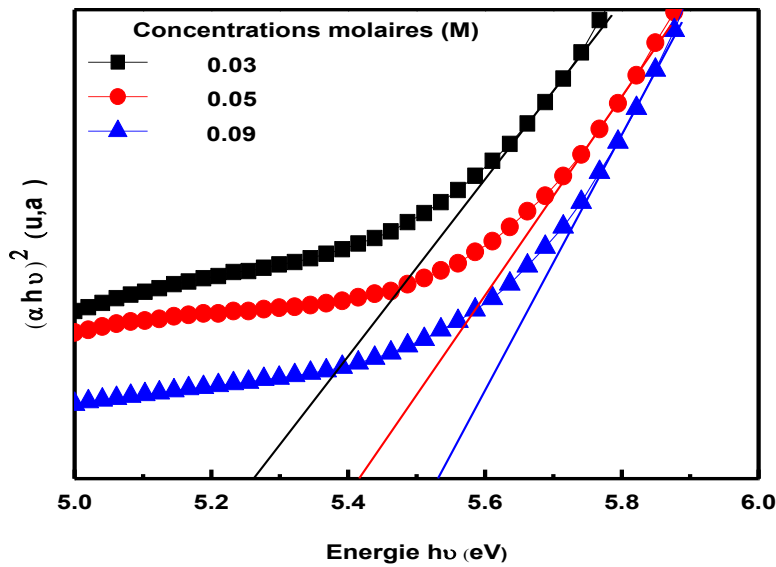


Figure III. 2 Extraction du gap optique à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ et sa évolution en fonction de la concentration molaire

Dans le but d'expliquer l'évolution du gap en fonction de la concentration molaire, les spectres d'absorption ($\ln\alpha$) ont été tracés en fonction de l'énergie $h\nu$ (**Fig. III.3**). La région linéaire observée dans la courbe représente la présence des défauts dans le matériau, ce qui entraîne la formation de la queue d'états localisés dans la bande interdite. Dans ce cas, l'absorption suit le comportement de la queue d'Urbach. Cela est habituellement observé dans les matériaux cristallins et amorphes. Le caractère exponentiel du coefficient d'absorption est exprimé par la formule d'Urbach donnée par [4]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (\text{III.2})$$

Où α_0 est une constante et E_U l'énergie d'Urbach. E_U représente la largeur des queues d'états localisées dans la bande interdite. Cette dernière est calculée à partir de l'inverse de la pente de la partie linéaire de la courbe.

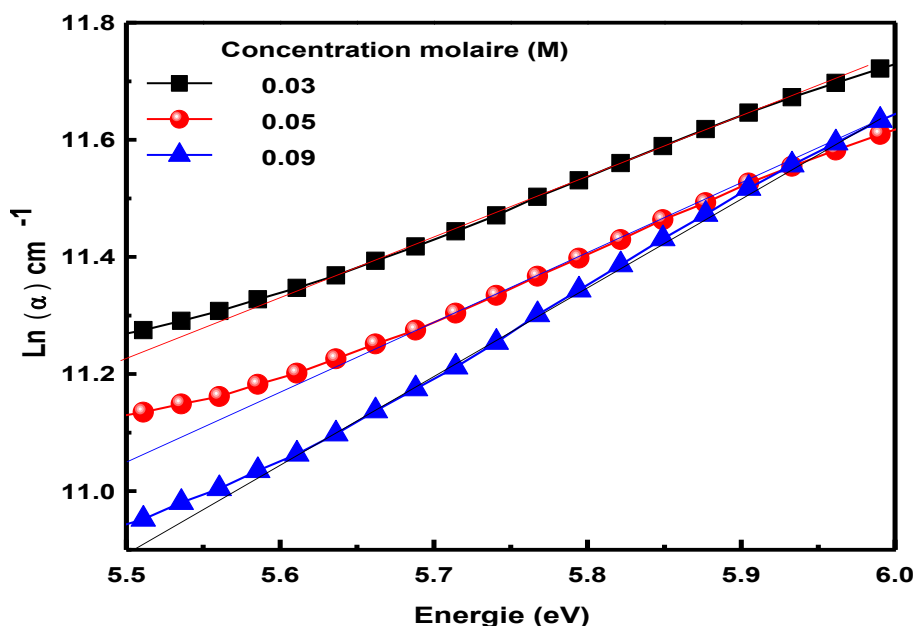


Figure III. 3 Plot d'Urbach pour les couches minces d' Al_2O_3 pour trois valeurs concentrations molaires.

Les valeurs du gap E_g et de l'énergie d'Urbach E_U sont données au **Tableau III.1**. On peut noter que les valeurs d' E_U varient inversement avec E_g et diminuent de 967 meV à 639 meV à mesure que la concentration molaire augmente [5].

Tableau III.1 Les valeurs E_g et E_U pour les couches Al_2O_3 pour trois valeurs de la concentration molaire

Concentration molaire (M)	0.03	0.05	0.09
Gap optique (eV)	5.26	5.41	5.52
Energie d'Urbach (meV)	967	846	639

L'indice de réfraction (n) de la couche a été estimé par ellipsométrie (**Fig. III.4**). Le continu de la courbe est indicatif pour guider l'œil. Les indices de réfraction à 632.8 nm sont 1.68, 1.59 et 1.54, respectivement pour les couches déposées à des concentrations molaires de 0.03, 0.05 et 0.09 M. Les valeurs obtenues de l'indice de réfraction de ces couches minces sont similaires avec celles de la littérature [1]. La diminution de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la molarité est attribuée à la microstructure et la porosité au sein de la couche. Par conséquent, cette diminution est causée par les multiples réflexions aux joints de grains qui sont plus grands comparé aux joints de petits grains [6]. Il a été constaté que la qualité des couches minces déposées est fortement influencée par la présence de vides, importante rugosité et autres inhomogénéités [7].

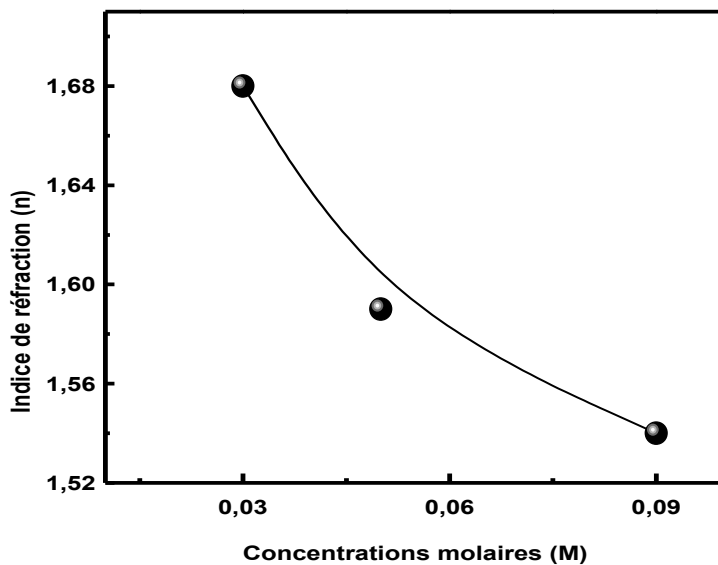


Figure III. 4 Variation de l'indice de réfraction de l'Al₂O₃ en fonction de la concentration molaire

b. Effet de la température de dépôt

La **figure III.5** montre le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie à des températures de substrat variant entre 300°C et 420°C pour une couche mince déposée à 0.09M. Le gap optique est déterminé en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ vers l'axe $(h\nu)$ jusqu'à $(\alpha h\nu)^2=0$.

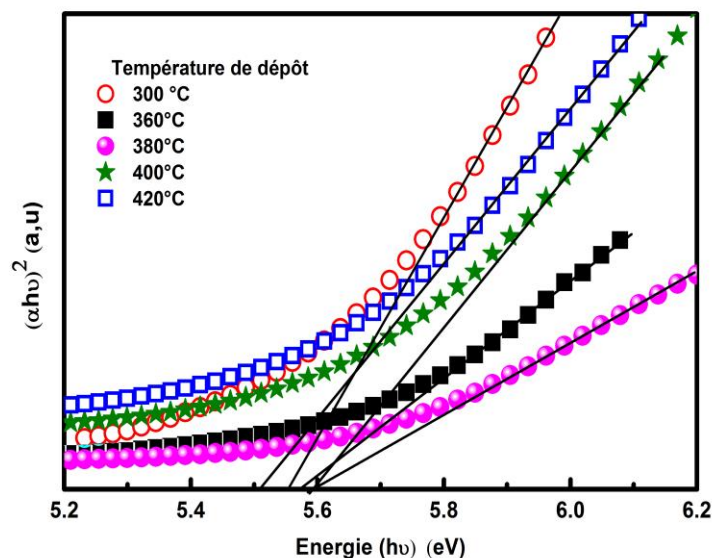


Figure III. 5 Extraction du gap optique à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ et son évolution en fonction de la température de dépôt

Les valeurs du gap obtenues autour de 5.6 eV sont ordinaires dans le cas des films d'Al₂O₃ [8]. Les valeurs inférieures acquises pour les températures élevées peuvent être expliquées en termes d'apparition de certains niveaux de défauts situés dans la bande interdite [3].

III.1.2 Propriétés structurales

La **figure III.6** montre un spectre de diffraction des rayons X d'une couche mince d' Al_2O_3 déposée sur le silicium à 350°C . Il est clair sur cette figure que les pics nets de l'alumine sont complètement absents, ce qui nous confirme la nature amorphe de ce matériau qui est l'une des caractéristiques majeures d'un diélectrique [9].

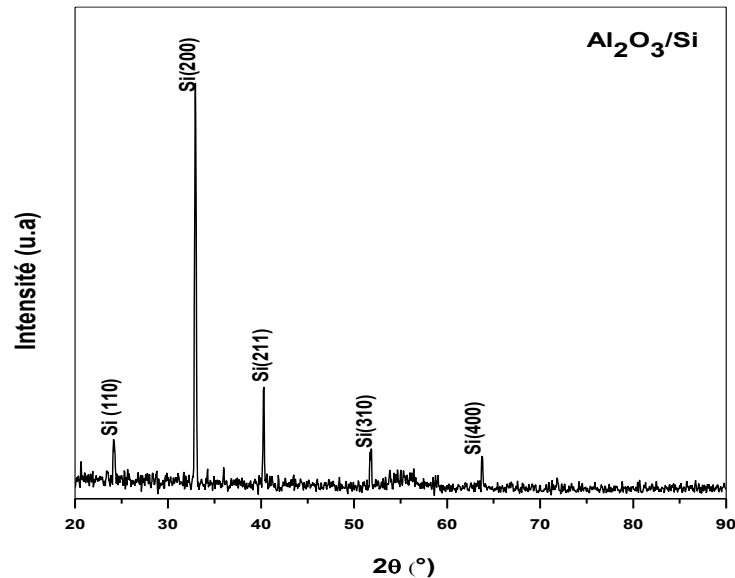


Figure III. 6 Spectre de DRX d'une couche mince d' Al_2O_3 sur le silicium

III.1.3 Propriétés morphologiques

III.1.3.1 Caractérisation par MEB

La **figure III.7** montre la morphologie de la surface d'une couche de l' Al_2O_3 déposée par spray à 350°C sur le silicium type p. La surface observée est lisse et moins rugueuse. Ces résultats ont été confirmés par des observations AFM.

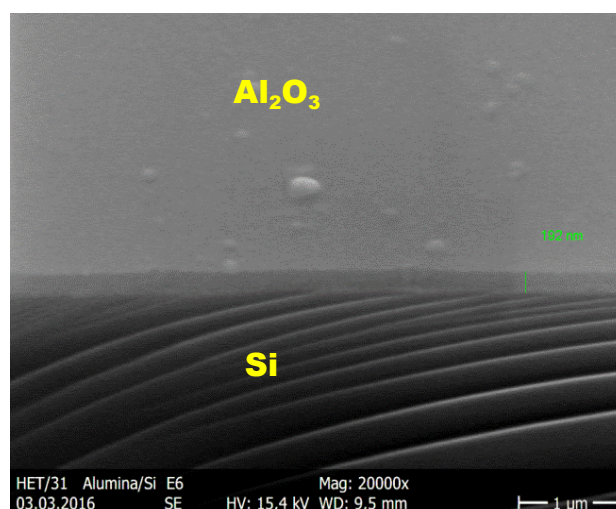


Figure III. 7 PhotoMEB de la surface d' Al_2O_3 sur le silicium

III.1.3.2 Caractérisation par AFM

La morphologie de surface des couches de l' Al_2O_3 élaborées à 350°C est illustrée à la **Figure III.8**. La rugosité de surface des couches diminue avec l'augmentation des concentrations molaires (c'est-à-dire 11.5, 11 et 9 Å pour des molarités de 0.03, 0.05 et 0.09 M, respectivement). La diminution progressive de la rugosité de surface en fonction de l'augmentation de la concentration molaire confirme bien la diminution de l'indice de réfraction.

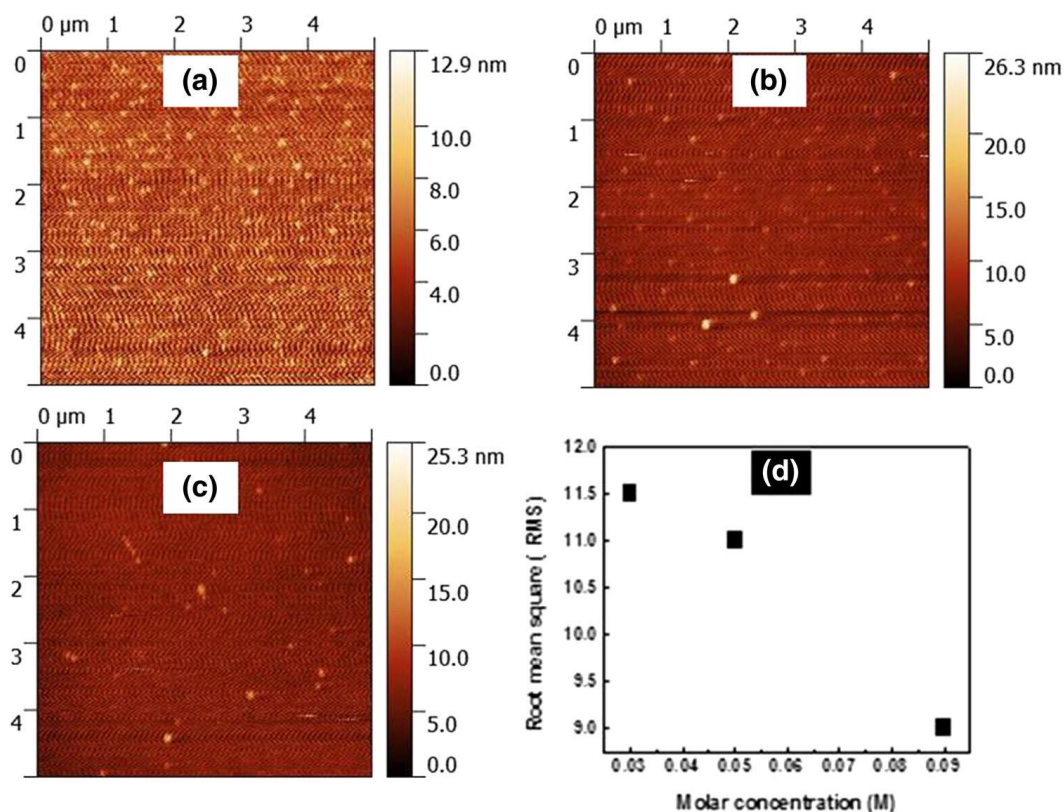


Figure III. 8 Images AFM des surfaces d' Al_2O_3 déposées sur du silicium avec (a) 0.03, (b) 0.05, (c) 0.09 M et (d) la (RMS) à différentes concentrations molaires

III.1.4 Caractérisation chimique par FTIR

La **figure III.9** montre les spectres d'absorption infrarouge enregistrés par transformée de Fourier sur des échantillons contenant le dépôt de l' Al_2O_3 élaboré à 350°C avec la molarité de 0.03 (b), 0.05(c) et 0.09M (d). Le spectre (a) est enregistré sur du silicium poli préalablement nettoyé et constitue une référence pour la comparaison avec les trois échantillons. Ce spectre présente une forte absorption à 613 cm^{-1} associés aux liaisons Si-Si [10] et un pic autour de 1107 cm^{-1} qui peut être attribué aux modes de vibration SiO_x [11,12]. Des autres pics d'absorption de faible intensité apparaissant entre 880 et 740 cm^{-1} et peuvent être également attribués à la présence de liaison Si-H [13]. Les spectres (b), (c) et (d) relatifs aux échantillons contenant le dépôt présentent un large pic dans la gamme de 700 à 630 cm^{-1} [11,14] attribué aux modes de vibration caractéristiques de l' Al_2O_3 . Ces pics d'absorption sont associés aux liaisons de O-Al-O compris entre 630 et 665 cm^{-1} et des liaisons d'Al-O dans la gamme de 660 à 700 cm^{-1} .

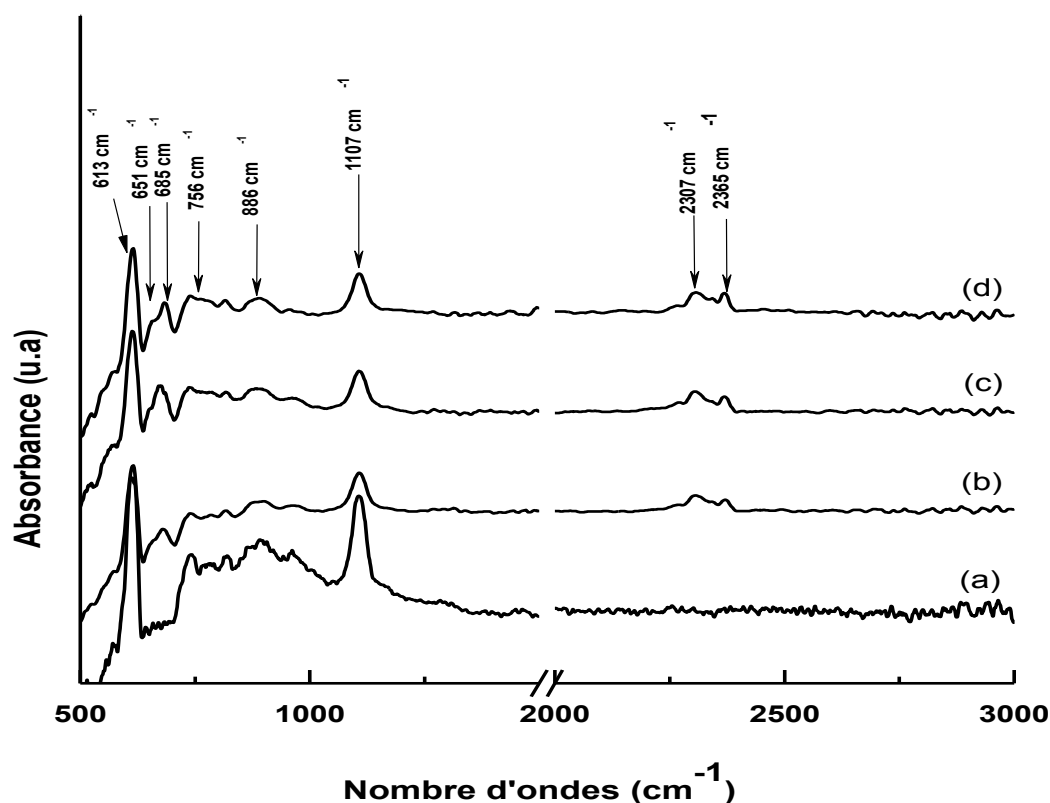


Figure III. 9 Spectre FTIR du silicium type p (a) "frais" et de l' Al_2O_3 déposé sur le silicium avec la molarité : (b) 0.03M, (c) 0.05M et (d) 0.09M

La présence de ce type des liaisons confirme la formation du matériau de l' Al_2O_3 . En outre, les trois spectres montrent toujours la présence du pic d'absorption de 1107 cm^{-1} qui indique la présence inévitable d'une couche mince de SiO_x entre le silicium et la couche d' Al_2O_3 . Nous constatons également sur cette figure que l'apparition des pics d'absorption observés dans la gamme $2300\text{--}2365\text{ cm}^{-1}$ est due aux espèces carbonates présentes dans les films [15].

III.1.5 Caractérisation chimique par XPS

Des mesures XPS ont été effectuées pour étudier les mécanismes de passivation. La **Figure III.10** présente un spectre d'XPS mesuré sur un échantillon présentant une couche mince d' Al_2O_3 sur un substrat de silicium et qui se compose de plusieurs pics d'émission de photoélectrons, caractéristiques des niveaux électroniques des éléments en présence dans le matériau. Ainsi en identifiant les énergies associées à chaque pic, il est possible de déterminer la nature des atomes présents dans ce matériau mais aussi leur environnement chimique. Une série de pics d' $\text{Al}2p$, $\text{Al}2s$, $\text{C}1s$ et $\text{O}1s$ est clairement observée.

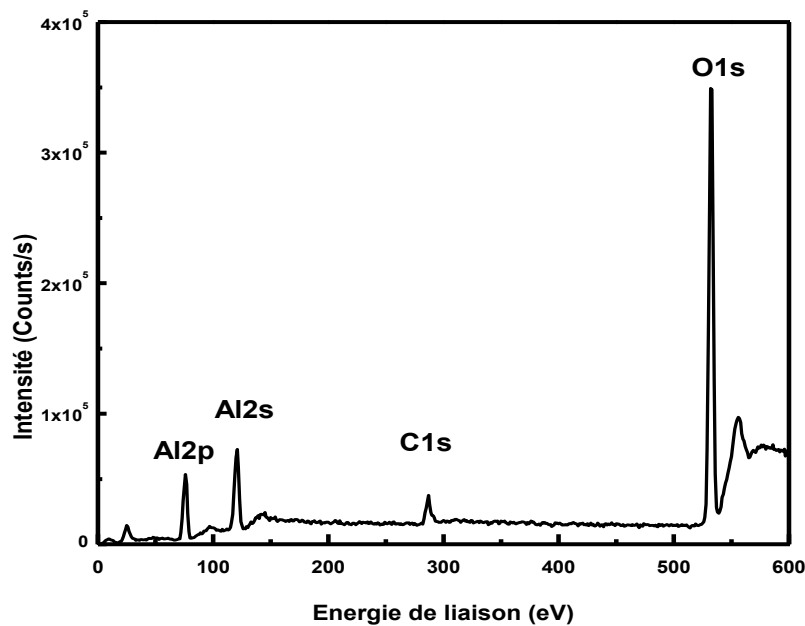
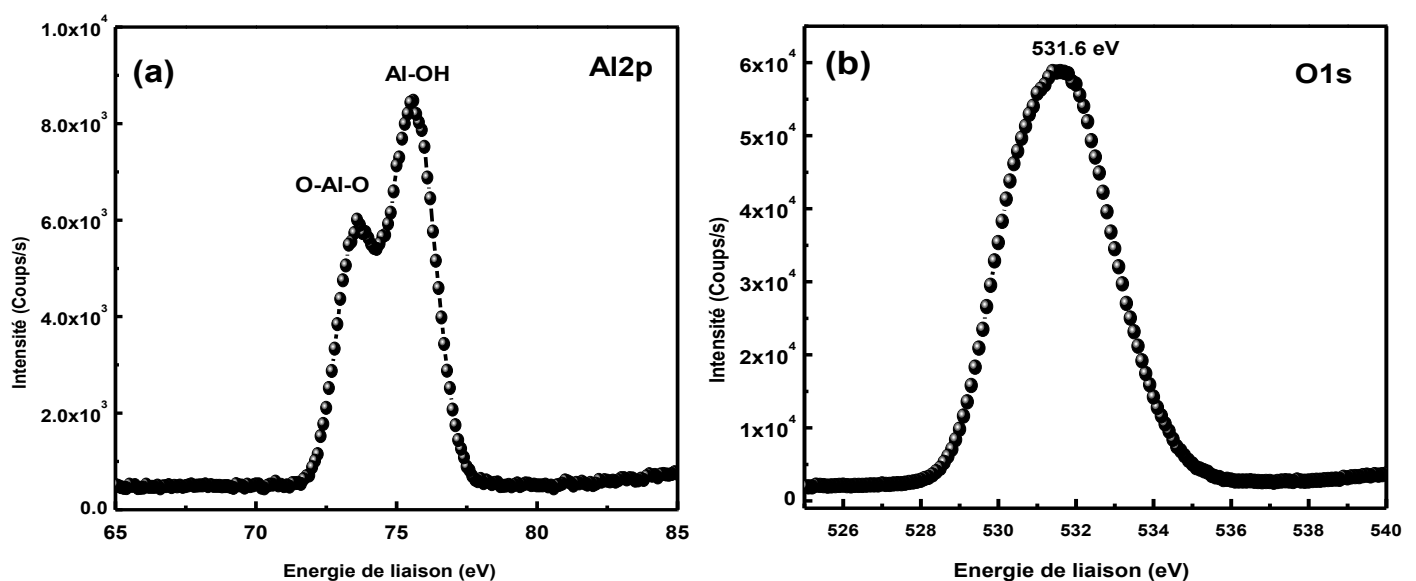


Figure III. 10 Spectre XPS mesuré sur la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

La **figure (III.11a)** montre l'apparition d' Al_{2p} avec deux pics aux énergies de liaison de 73.6 et 75.6 eV, correspondant respectivement aux liaisons O-Al-O et Al-OH. Il convient de noter ici que les liaisons Al-OH sont produites lors de déclenchement de la réaction chimique sur un substrat maintenu à une température élevée.

Les **figures (III.11b et 11c)** montrent les pics O_{1s} et C_{1s} aux énergies de liaison de 531.6 et 285.0 eV, respectivement. Le pic de carbone provient de la présence d'espèces d'hydrocarbures dans la solution [16]. Par conséquent, l'observation de tous ces pics confirme principalement la formation d' Al_2O_3 .



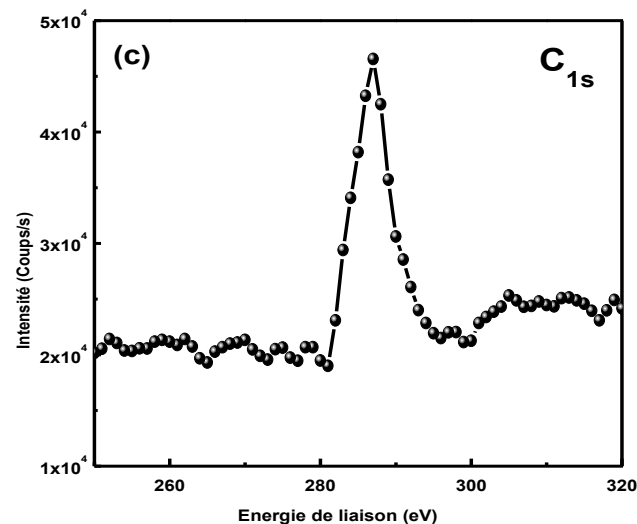


Figure III. 11 Spectres XPS de l'aluminium (a), (b) l'oxygène et du carbone (c)

Nous remarquons clairement sur les figures que le pic de l'Al2p est légèrement décalé par rapport au pic classique de 74.2 eV et peut être observé simultanément sur le pic d'O1s. Ces décalages en énergie sont dus essentiellement quand la différence d'électronégativité entre deux éléments va être importante [17].

III.2 Caractérisation de nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$)

III.2.1 Caractéristiques morphologiques par MEB

La **figure III.12** montre la morphologie de la surface d'une couche mince de $\text{SiN}_x\text{:H}$ déposée par PECVD sur le silicium poli de type p. Nous pouvons observer la surface de $\text{SiN}_x\text{:H}$ lisse et moins rugueuse avec la formation de petits grains arrondis d'un diamètre moyen variant entre 10 et 60 nm.

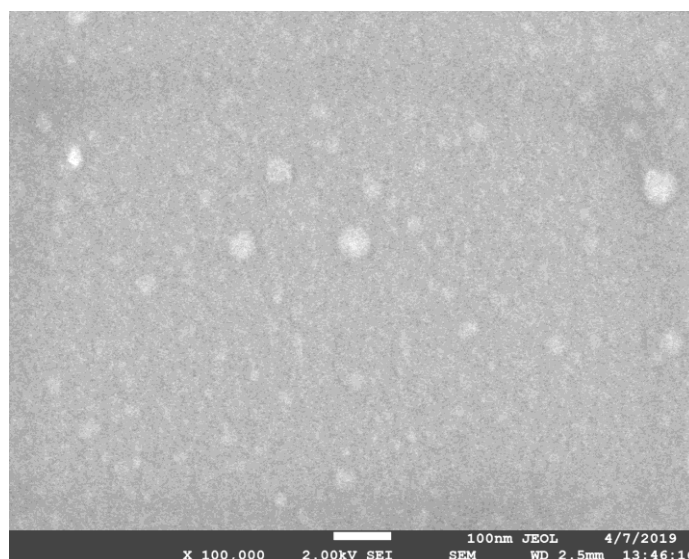


Figure III. 12 Photo MEB de la surface de $\text{SiN}_x\text{:H}$ sur silicium de type p

III.2.2 Caractéristiques optiques

Les couches minces de $\text{SiN}_x\text{:H}$ sont déposées par PECVD sur des substrats de silicium poli de type p. L'épaisseur de la couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ est mesurée à l'aide d'une observation en section par MEB et l'indice de réfraction (n) est déterminé par ellipsométrie. L'épaisseur de la couche mesurée est 65 nm (**figure III.13**) et l'indice de réfraction n est obtenu autour de 2. Ces résultats sont déjà optimisés comme couche de passivation et antireflet pour des applications photovoltaïques [18].

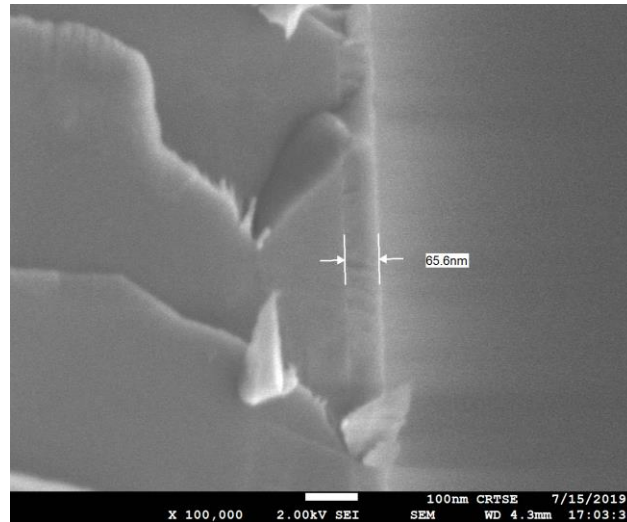


Figure III. 13 Photo MEB en section d'une couche mince de $\text{SiN}_x\text{:H}$

III.2.3 Caractéristiques électriques à l'interface $\text{SiN}_x\text{:H/Si}$

Le choix fait par les industriels d'utiliser le nitrure de silicium hydrogéné comme couche antireflet fut déterminé en grande partie par les propriétés de passivation de ce matériau.

Sa composition chimique et en particulier sa grande teneur en hydrogène, le rendent en effet très efficace pour neutraliser les défauts situés à la surface et dans le volume du silicium, notamment pour un substrat multi cristallin. Néanmoins, l'origine de ces propriétés intéressantes n'est toujours pas complètement cernée et fait l'objet de nombreux groupes de recherche. Il est donc important de mener une étude sur les mécanismes de passivation de surface en investiguant les propriétés électriques de la structure $\text{SiN}_x\text{/Si}$, dans le but de déterminer les densités de charges fixes Q_f et de défauts d'interface D_{it} .

a. Extraction de la densité de charges effectives

Afin de mieux comprendre les mécanismes de passivation de surface, nous commençons par étudier les propriétés électriques à l'interface $\text{SiN}_x\text{:H/Si}$. Pour cela, des mesures de la capacité $C(V)$ et la conductance $G(V)$ en fonction de la polarisation et la fréquence sur une structure $\text{Al/SiN}_x\text{/Si}$ (MIS) ont été effectuées à l'aide de potentiostat VMP3. Les résultats obtenus nous ont permis de déterminer la densité de charges effectives positives Q_{eff} au sein du $\text{SiN}_x\text{:H}$ ainsi que la densité des

défauts d'interface D_{it} . Les **figures III.14a et b** montrent les caractéristiques C-V et G-V de la structure à différentes fréquences. La mesure réalisée en régime d'accumulation est égale à la capacité liée à l'oxyde seul, C_{ox} . La mesure de la capacité d'oxyde reste imprécise mais est corrigée grâce à la mesure de la conductance parallèle, d'après les relations (II.35) données dans le chapitre II.

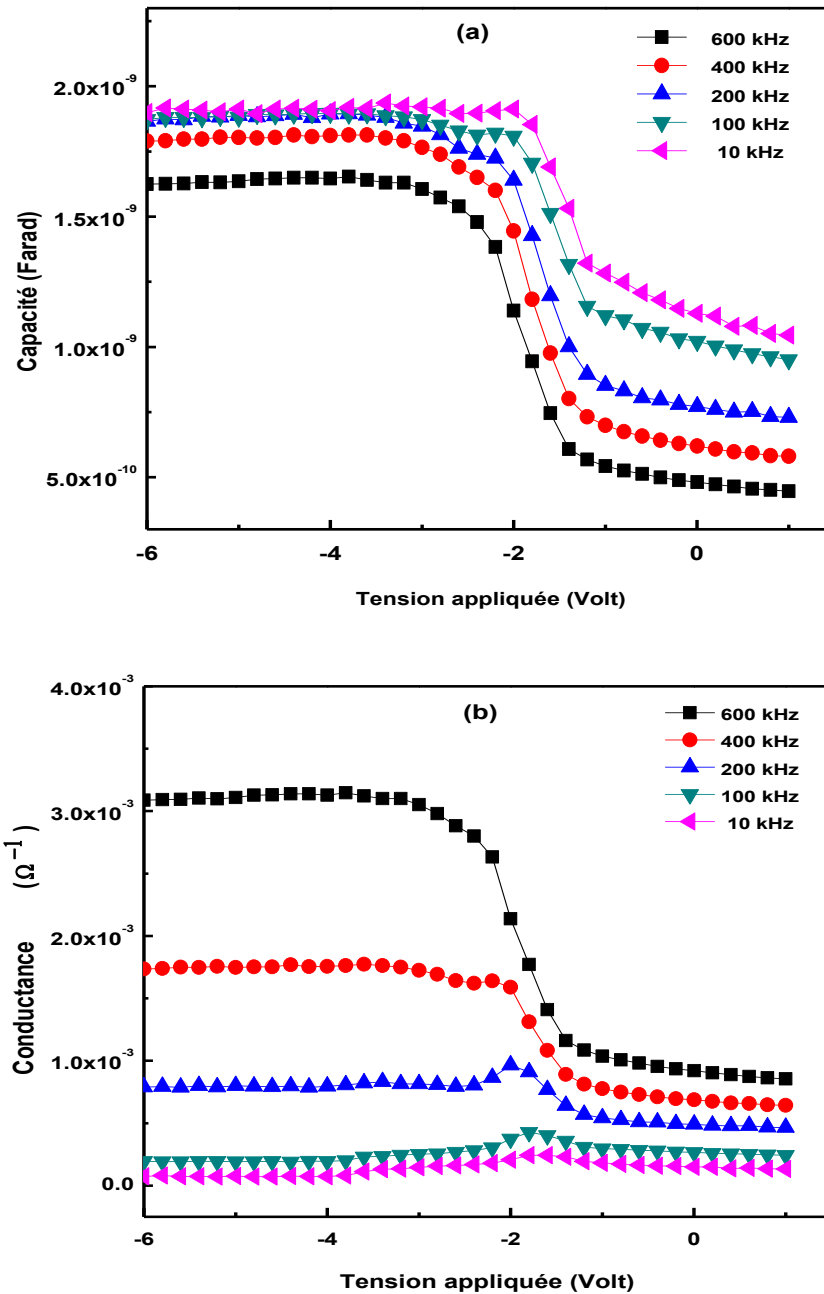


Figure III. 14 Caractéristiques C-V (a) et G-V (b) de la structure Al/SiNx/Si à différentes fréquences

La connaissance de la tension de bandes plates V_{FB} , la capacité d'oxyde C_{ox} et la différence Φ_{MS} entre les travaux de sortie du métal et du silicium permet d'évaluer la densité de charges effectives de SiNx par la relation (II.16). La tension de bandes plates obtenue ($V_{FB} = -2.03 \text{ eV}$) indique la

présence de la densité de charges effectives positives ($+1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Notons que la répartition des charges effectives dans le diélectrique SiNx se décompose en densité volumique et une densité surfacique à l'interface SiNx/Si ainsi que les charges fixes positives de SiNx se situent dans les premiers nanomètres de la couche [19]. L'origine principale de ces charges positives sont des liaisons pendantes et en particulier les centres K ($\text{N}_3\equiv\text{Si}^+$) qui sont des pièges dominants dans SiNx et produisent une densité d'état importante vers le milieu du gap de silicium. De plus, les configurations : $\text{O}_3\equiv\text{Si}$, $\text{O}_2\text{N}\equiv\text{Si}$ ou $\text{ON}_2\equiv\text{Si}$ peuvent contribuer à la création des charges fixes positives à l'interface SiNx/Si [19].

b. Extraction de la densité des défauts d'interface

La valeur de la densité des défauts d'interface D_{it} a été obtenue à partir d'une structure Al/SiNx:H/Si. Les méthodes citées dans le chapitre II nécessitent la connaissance de l'épaisseur d'oxyde, sa permittivité ainsi que la surface des plots. Le diamètre du plot a été estimé par l'utilisation d'un masque, qui assure une précision au millimètre des plots. Ensuite, la métallisation a été réalisée par évaporation thermique. Ce type de dépôt assure une parfaite reproduction du masque sur l'échantillon. Les plots sont tous identiques. La mesure de la densité de défauts d'interface peut être obtenue grâce aux trois méthodes expliquées dans le Chapitre II. La méthode de conductance a été implémentée et les résultats sont représentés dans la **Figure III.15**. Il apparaît clairement que la densité obtenue est autour de $3 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Cette faible concentration de défauts situés à l'interface SiNx:H/Si est expliquée par la diffusion d'hydrogène contenu dans le volume de SiNx:H vers l'interface, neutralisant davantage des états recombinants [20].

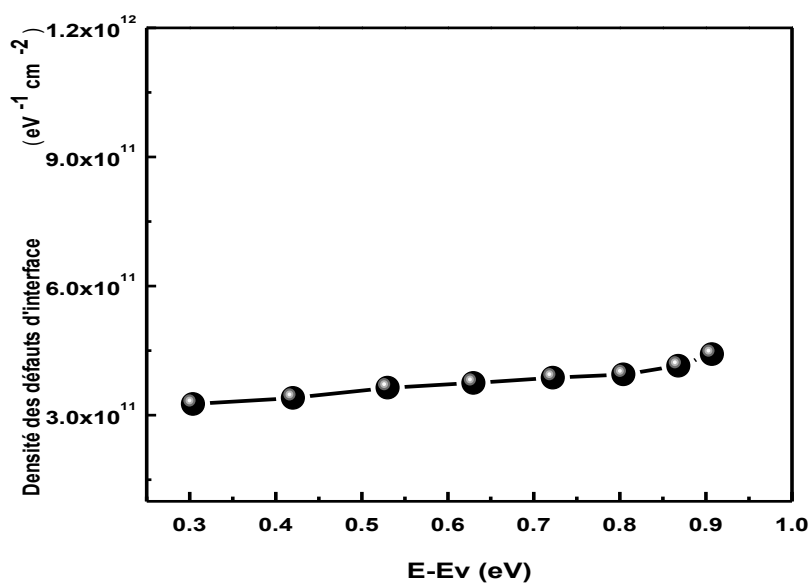


Figure III. 15 Densité des défauts d'interface de la structure MIS à base de SiNx

Conclusion

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux de dépôts de couches minces de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 par la technique de spray ultrasonique et ceux des couches minces de nitrure de silicium hydrogéné SiNx:H . Les propriétés optiques, structurales et morphologiques des couches d'alumine sont étudiées en fonction de la concentration molaire de solution et de la température de substrat. Il a été constaté que l'augmentation de la concentration molaire de solution à déposer entraîne une réduction de l'indice de réfraction et de la rugosité de surface des couches, ainsi qu'une augmentation remarquable de la bande interdite optique de 5.26 eV à 5.52 eV. Les propriétés chimiques de l' Al_2O_3 sont étudiées par des analyses XPS et confirment la présence de la phase du matériau. La nature amorphe de nos couches a été également confirmée par l'analyse DRX.

Les couches minces de SiNx:H présentent un indice de réfraction autour de 2 et leur surface sont moins rugueuses. Les propriétés électriques donnent des résultats encourageants en terme de la densité de charges effectives ($Q_{\text{eff}} = 1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) et de la densité d'états d'interface ($D_{\text{it}} = 3 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). D'après les résultats obtenus sur les propriétés optiques et passivantes de SiNx:H , ce matériau peut jouer un rôle supplémentaire en tant que couche de passivation de la face arrière des cellules. Ainsi, les propriétés de ce matériau semblent pouvoir toujours être exploitées davantage.

Références

- [1] K.S. Shamala, L.C.S. Murthy, K. Narasimha Raob. Materials Science and Engineering B vol.106, pp.269-274 (2004).
- [2] S.D. Mo, W.Y. Ching, Phys. Rev. B, vol. 57, pp. 15297-15302 (1997).
- [3] I. Costina and R. Franchy, Appl. Phys. Lett, vol.78, pp. 4139-4141 (2001).
- [4] F. Urbach, Phys. Rev, vol. 92 (5), p. 1324 (1953).
- [5] S. Riaz, S. Rehman, M. Abutalib, and S. Naseem, J. Elecron. Mater, vol.45 (10), pp. 5185-5197 (2016).
- [6] J. Lappalainen, J. Hiltunen, V. Lantto. J. Eur. Ceram. Soc. vol. 25, pp.2273-2276 (2005).
- [7] B.P. Dhonge, T. Mathews, S. Tripura Sundari, C. Thinaharan, M. Kamruddin, S. Dash, and A.K. Tyagi, Appl. Surf.Sci. vol.258, pp. 1091-1096 (2011).
- [8] G. Adamopoulos, S. Thomas, D.D. Bradley, M.A. McLachlan, T.D. Anthopoulos, Appl. Phys. Lett. vol. 98, pp.123503-123506 (2011)
- [9] M. Wallace, J.M. Anthony, J. Appl. Phys. vol.89 (10), pp. 5243-5275 (2001).
- [10] G. Sahu, H.P. Lenka, D.P. Mahapatra, B. Rout, F.D. McDaniel, J. Phys. Condens. Matter, vol. 22 (7), p.072203 (2010).

- [11] A.R. Chowdhuri, C.G. Takoudis, R.F. Klie, N.D. Browning, Appl. Phys. Lett. vol.80(22) pp.4241-4243 (2002).
- [12] M. Bajpai, V. Shukla, F. Habib. Progress in Organic Coatings. vol.53, pp. 239-245 (2005).
- [13] Shu-Ya Lin, Mat. Chemistry and Physics, vol. 58, pp.156-161 (1999)
- [14] T.-T.A. Li, S. Ruffell, M. Tucci, Y.Mansoulie, C.Samundsett, S.D. Iullis, L. Serenelli, A. Cuevas, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol.95 (1), pp.69-72 (2010).
- [15] N. Batra, J. Gope, Vandana, J.Panigrahi, R. Singh & P. K. Singh, AIP Advances, vol.5 (6), p. 067113.(2015).
- [16] L.Q. Zhu, Q. Fang, G. He, M. Liu, L.D. Zhang. Nanotechnology, vol.16, pp. 2865–2869 (2005).
- [17] J. Koo, S. Kim, S. Jeon, H. Jeon, Y. Won, and Y. Kim. J. Korean Physical Society, Vol.48 (1), pp.131-136 (2006).
- [18] J. F. Lelievre. Thèse de Doctorat : « Elaboration de SiNx : H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques ». Institut National des Sciences Appliquée de Lyon. (2007)
- [19] A.G.Aberle. Mat & Sol. Cells, vol. 65, pp.239-248 (2001)
- [20] B. L. Sopori, Y. Zhang, R. Reedy. Proc. of the 29th IEEE-Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, USA (2002).

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES DE L'INTERFACE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

CHAPITRE IV : ETUDE DES PROPRIETES DE L'INTERFACE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

Introduction

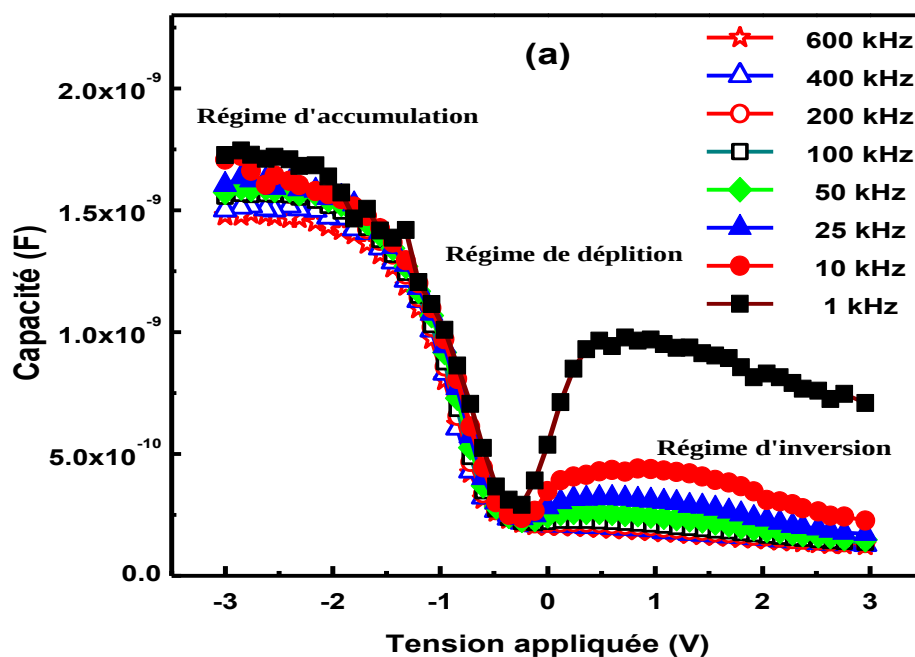
Dans ce chapitre nous présentons les résultats d'analyse des propriétés de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ obtenues par des mesures électriques sur une structure MIS. Le but de cette étude est l'extraction de la densité de charges effectives et la densité de défauts d'interface en fonction de la molarité de la solution et l'épaisseur de la couche pour deux processus de recuit.

IV.1 Propriétés électriques

IV.1.1 Effet de recuit

a. Densité des défauts d'interface

Juste après dépôt, les échantillons subissent un recuit à 450 °C sous forming gaz pendant 30 min (Etape définie comme PDA). Ce traitement est suivi par le dépôt des contacts métalliques soumis à un recuit (Etape définie comme PMA). Les mesures de (capacité-tension) et de (conductance-tension) ont été effectuées à différentes fréquences sur une structure $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (MIS) par le modèle de potentiostat VMP3. L'intérêt de ces mesures est de déterminer à la fois la densité de charges effectives Q_{eff} et celle des défauts d'interface D_{it} . Les figures **IV.1a et b** montrent les caractéristiques C-V et G-V d' $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (MIS) pour différentes fréquences. La tension appliquée varie entre -3 V et +3 V et les trois régimes d'accumulation, de déplétion et d'inversion sont clairement montrés à la **Figure IV. 1a** pour chaque fréquence, indiquant le comportement typique de la structure MIS.



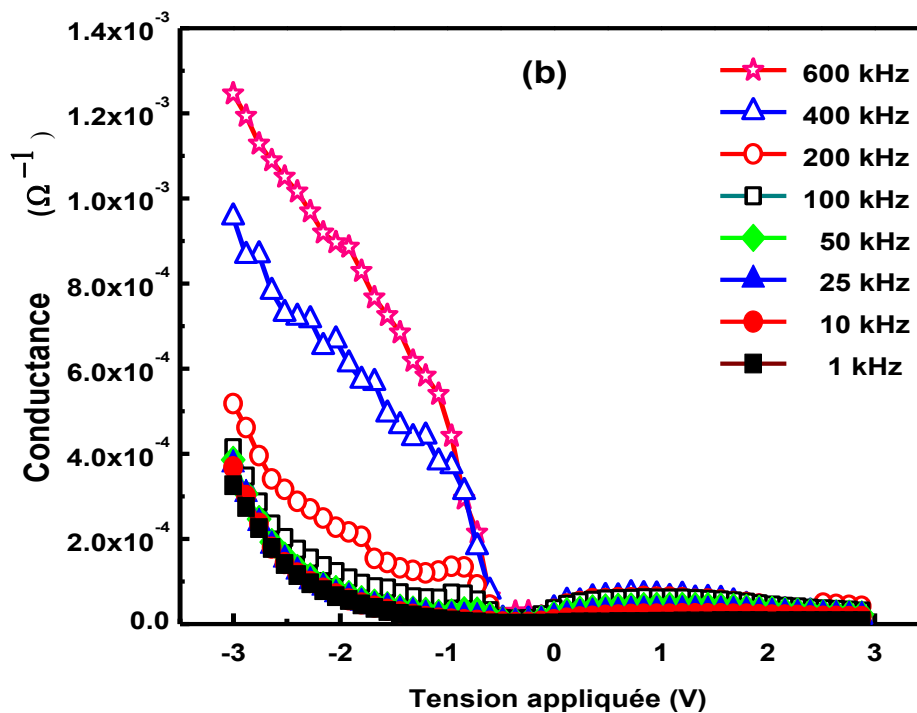


Figure IV. 1 (a) C-V et (b) G-V à différentes fréquences

Le paramètre D_{it} extrait à partir des mesures C-V et G-V est illustré à la **Figure IV.2** et peut être aussi mesuré par les équations d'admittance [1] qui considèrent une distribution continue dans la bande interdite du semi-conducteur. Les valeurs de D_{it} pour l'épaisseur de 30 nm d' Al_2O_3 déposé avec des concentrations molaires de 0.03 M, 0.05 M et 0.09 M est de l'ordre de $10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ et décroît avec la diminution de la concentration molaire pour tous les échantillons de PMA. La valeur la plus basse ($1.2 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$) est obtenue avec la molarité de 0.03 M.

La décroissance de D_{it} pour les faibles molarités de la solution peut être liée à la présence faible de teneur en carbone dans la couche [2]. Pour les échantillons sous condition de PDA, la distribution de D_{it} dans les couches déposées à 0.03 M et 0.05 M est comparable à celle trouvée pour les échantillons sous condition de PMA à l'exception de la plus forte molarité (0.09 M) dans laquelle une chute de D_{it} a été observée.

Ce fait indique que la composition chimique relative pour les fortes molarités a un effet important sur la densité des défauts.

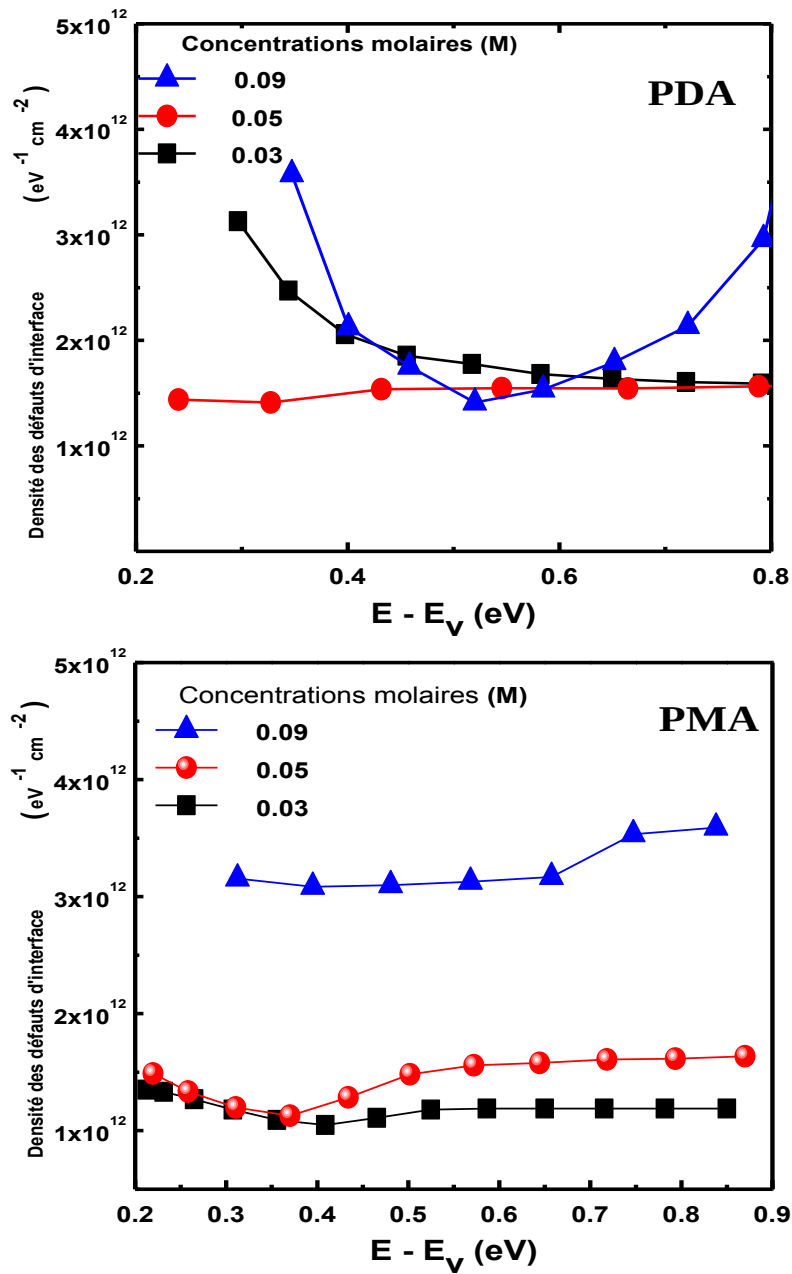


Figure IV. 2 Densité des défauts d'interface de la structure (MIS) à base de l' Al_2O_3 déposé à différentes concentrations molaires pour PDA et PMA

b. Densité des charges effectives

La détermination de la densité de charge effective nécessite les mesures électriques de C-V qui dépendent de la tension et la direction de balayage. Le choix du balayage de mesure C-V de l'inversion à l'accumulation est basé sur les travaux de Dauwe et al. où il a trouvé des résultats obtenus par C-V correspondent bien à ceux obtenus par la mesure de charge corona [3].

La **figure IV.3** montre les caractéristiques C-V à haute fréquence (HF) balayée de l'inversion à l'accumulation pour déterminer la tension de bande plate V_{FB} et ainsi la densité de charge effective Q_{eff} . La diminution de la capacité d'accumulation des échantillons sous condition de PMA comparée à celle du PDA est clairement observée. Notons que lorsque les couches minces de l' Al_2O_3 subissent le recuit sous condition de PDA et dans lesquelles aucune étape de traitement thermique n'est impliquée après le dépôt de métal, la diffusion d'aluminium dans Al_2O_3 est impossible.

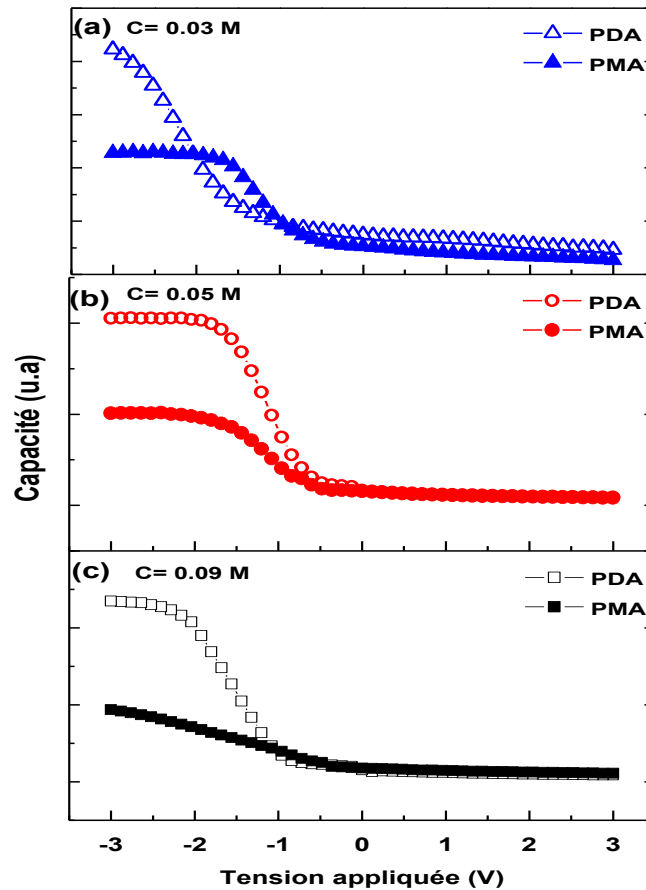


Figure IV. 3 Caractéristiques c-v a haute fréquence d'une structure MIS à base d' Al_2O_3 pour deux conditions de recuit PDA et PMA et pour trois molarités

En revanche, lorsqu'un contact en aluminium est établi sur les couches minces d' Al_2O_3 et lors d'un recuit ultérieur (PMA), le métal peut diffuser dans l'oxyde, entraînant une chute de capacité, ce qui est en bon accord avec les résultats rapportés par Luc et al. [4].

Ces auteurs affirment que la diffusion d'un métal dans Al_2O_3 peut également entraîner une augmentation importante du courant de fuite, ce qui induit une dégradation des caractéristiques électriques de la structure MIS. Pour mieux corroborer l'augmentation de ce courant pendant le processus PMA, des mesures J-V sur la structure MIS ont été effectuées en fonction de la concentration molaire sous conditions PDA et PMA (**Fig. IV.4**). L'augmentation attendue sous condition PMA peut être facilement observée et le courant de fuite élevé entraîne également les plus

mauvaises caractéristiques C-V. A partir de ces résultats, le traitement sous condition PDA fournit une meilleure compréhension du comportement de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ que sous condition PMA.

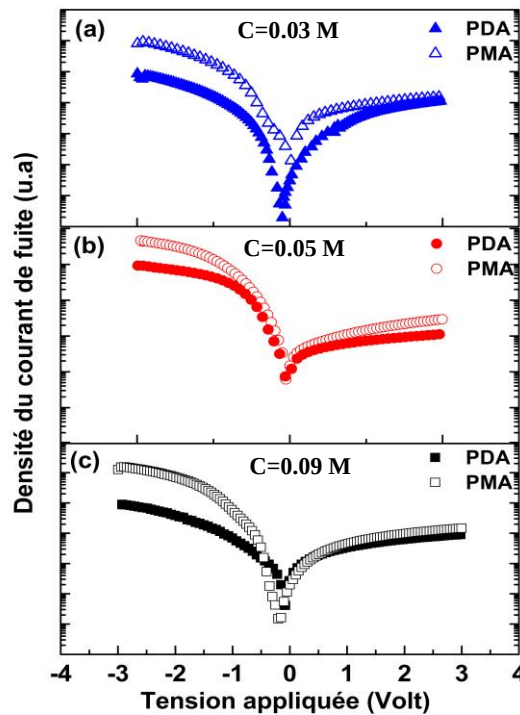


Figure IV. 4 Densité de courant de fuite en fonction de la tension appliquée d'une structure MIS

Les résultats de Q_{eff} et de V_{FB} extraits des mesures C-V dans des échantillons de PDA et de PMA sont présentés dans le **tableau IV.1**.

Tableau IV.1 Les valeurs de V_{FB} , V_{TH} et Q_{eff} extraits des mesures C-V dans des échantillons de PDA et de PMA pour différentes concentrations molaires

Concentration molaire (M)	PDA			PMA		
	$V_{\text{FB}}(\text{V})$	$V_{\text{TH}}(\text{V})$	$Q_{\text{eff}}(\text{cm}^{-2})$	$V_{\text{FB}}(\text{V})$	$V_{\text{TH}}(\text{V})$	$Q_{\text{eff}}(\text{cm}^{-2})$
0.03	- 1.97	- 1.24	$+ 4.0 \times 10^{10}$	-1.27	-0.51	$+ 1.7 \times 10^{11}$
0.05	- 1.22	- 0.50	$+ 3.1 \times 10^{11}$	- 0.49	0.23	$- 3.1 \times 10^{11}$
0.09	- 1.58	- 0.87	$+ 3.8 \times 10^{11}$	- 0.67	0.06	$- 4.8 \times 10^{11}$

La densité Q_{eff} calculée à partir du décalage de la bande plate V_{FB} montre une polarité de charge positive pour tous les échantillons sous condition PDA. Cela peut être attribué aux espaces interstitiels Al et O vacants correspondant au caractère ionique d' Al_2O_3 [5]. Dans les échantillons sous condition PMA, le décalage du V_{FB} vers le côté positif pour les couches déposées à 0.05 et 0.09 M conduit à une polarité de charge effective négative avec une densité de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} . Cela peut être attribué à la réduction de charge positive dans la couche, sauf pour la concentration de 0.03 M où le signe de Q_{eff} est toujours positif. Cela pourrait être lié à une faible réduction des charges positives dans les couches après le recuit PMA [6].

IV.1.2 Effet de l'épaisseur

Il existe une corrélation entre l'épaisseur de la couche et les performances de passivation de surface [7]. Une qualité de passivation de surface élevée et constante pourrait être maintenue pour des épaisseurs réalisées de 5 à 10 nm par la technique ALD [8].

Une variation de la densité de charge effective en corrélation avec l'épaisseur d' Al_2O_3 a également été démontrée, tandis que la densité de charge fixe Q_f s'est avérée indépendante de l'épaisseur de l' Al_2O_3 [9].

a. Densité des défauts d'interface

La variation de l'épaisseur de la couche de l'alumine sous conditions de recuit PDA et PMA est présentée à la **Figure IV.5**. La densité de défauts d'interface (D_{it}) sous condition PDA diminue fortement avec l'énergie du bord de la bande de valence vers le milieu du gap de silicium et sous condition PMA augmente du milieu de gap vers le bord de la bande de conduction.

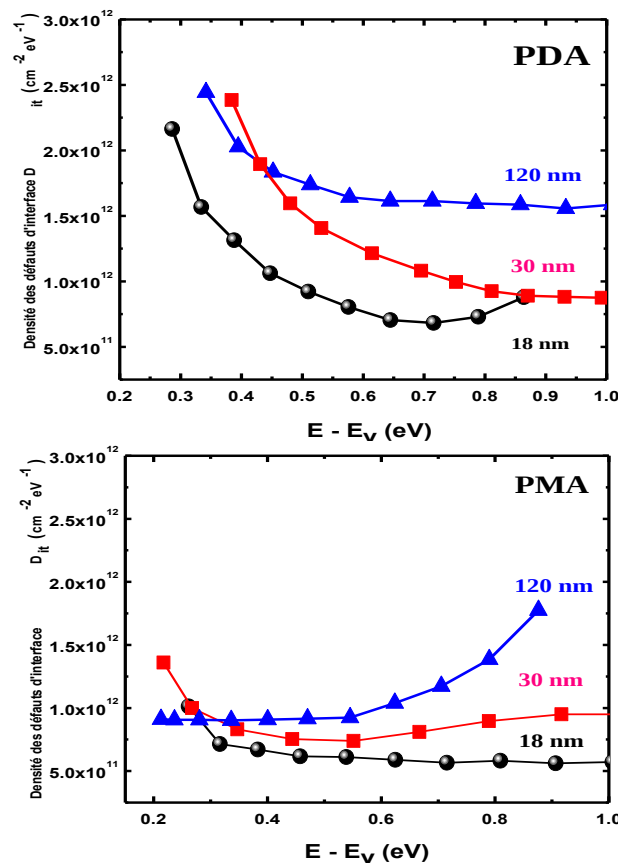


Figure IV. 5 Densité des défauts d'interface de l' Al_2O_3 déposé avec différentes épaisseurs pour les deux conditions de recuit PDA et PMA

Cela indique qu'il y a une diminution de la section de capture avec l'énergie près du bord de la bande de conduction [10]. L'obtention de la plus faible valeur de D_{it} au milieu du gap de silicium pour l'épaisseur 18 nm montre que l'augmentation de l'épaisseur fait croître la quantité de défauts à l'interface.

b. Densité de charges effectives

La **figure IV.6** illustre bien les résultats des caractéristiques C-V à haute fréquence en fonction de l'épaisseur pour estimer la tension de bande plate V_{FB} et la densité des charges effective Q_{eff} .

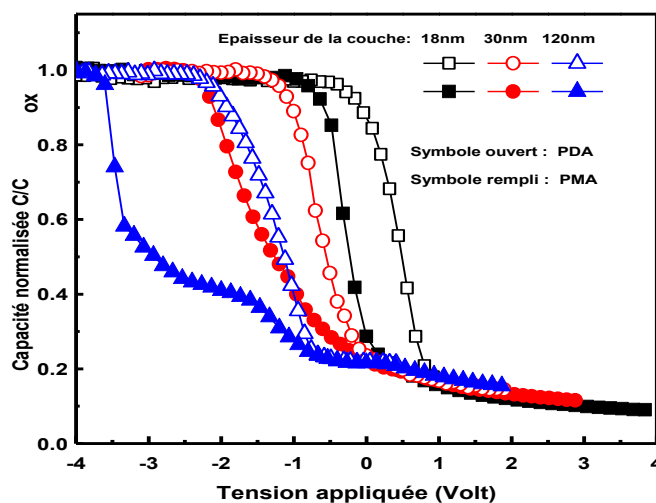


Figure IV. 6 Caractéristiques C-V d'une structure MIS à haute fréquence pour différentes épaisseurs d' Al_2O_3

A partir de ces mesures sur la structure MIS et en tenant compte des variations d'épaisseur du film et du traitement de recuit, les résultats de V_{FB} et Q_{eff} sont présentés dans le **tableau IV.2** :

Tableau IV.2 Tension de bande plate V_{FB} , tension de seuil V_{TH} et densité de charge effective Q_{eff} en fonction de l'épaisseur de la couche dans la structure MIS après PDA et PMA

	PDA			PMA		
Epaisseur (nm)	V_{FB} (V)	V_{TH} (V)	$Q_{eff}(\text{cm}^{-2})$	V_{FB} (V)	V_{TH} (V)	$Q_{eff}(\text{cm}^{-2})$
120	- 1.09	- 0.34	$+ 9.2 \times 10^{10}$	- 1.49	- 0.74	$+ 4.2 \times 10^{11}$
30	- 1.97	- 0.50	$+ 4.0 \times 10^{10}$	- 0.49	- 0.16	$- 3.1 \times 10^{11}$
18	+ 0.59	+1.32	$- 5.6 \times 10^{11}$	- 0.28	+0.46	$- 2.0 \times 10^{11}$

Le décalage de V_{FB} vers la direction positive de la tension a été observé entre les échantillons PDA et PMA pour chaque épaisseur de la couche. Ce décalage a induit une légère augmentation de Q_{eff} et le changement de sa polarité en charge négative pour les faibles épaisseurs. Pour la couche de 120 nm d'épaisseur, la polarité de charge effective est positive, la valeur Q_{eff} étant relativement élevée après les processus PDA ou PMA, ce qui peut être attribué à la présence élevée des charges positives au sein de la couche et aux défauts situés à l'interface. La polarité de charge effective obtenue est négative pour l'épaisseur de 18 nm sous deux conditions de recuit PDA et PMA et la valeur de la densité absolue est relativement élevée sous condition PDA comparé à celle sous condition PMA. Par conséquent, le recuit sous condition PDA est plus approprié pour atteindre la densité élevée de charges effectives. A partir de ces résultats préliminaires, on peut soutenir qu'une couche plus mince est souhaitable au point de vue de la présence de faible densité de défauts à

l'interface qui est le paramètre clé pour la passivation de surface du silicium. L'utilisation de la technique de spray ultrasonique dans les conditions spécifiques de nos expériences a donné les résultats suivants: $Q_{\text{eff}} \sim -5.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et $D_{\text{it}} \sim 6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Comparativement, notons que les valeurs de Q_{eff} et D_{it} pour Al_2O_3 déposé par Sputtering sont autour de 10^{11} cm^{-2} et $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ respectivement [11] et pour les couches déposées par ALD, les valeurs $Q_{\text{eff}} \geq -2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $D_{\text{it}} \sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ après recuit [12]. Ainsi, nos résultats sont proches par rapport à ceux obtenus par ALD et dans la gamme des résultats obtenus par la technique de Sputtering.

IV.2 Analyse par SIMS

La **figure IV.7** montre les résultats par SIMS pour identifier les variations et déplacements des éléments présents dans les couches. Comme tous les éléments proviennent du même échantillon, il est donc possible de comparer les courbes entre elles en prenant comme référence le signal du substrat de silicium. On constate que les profils des ions Al^+ et O^+ pour les échantillons sont similaires à proximité de l'interface du silicium. Le profil d'hydrogène montre sa présence dans la couche Al_2O_3 et diminue à l'interface, ce qui explique la diminution des D_{it} . Enfin, en diffusant aux interfaces, l'hydrogène réduit le nombre de pièges disponibles et contribue à la diminution des charges. Le carbone est présent en tant qu'élément de contamination. Celui-ci est quasi inexistant dans la couche d'alumine et est très faible à l'interface.

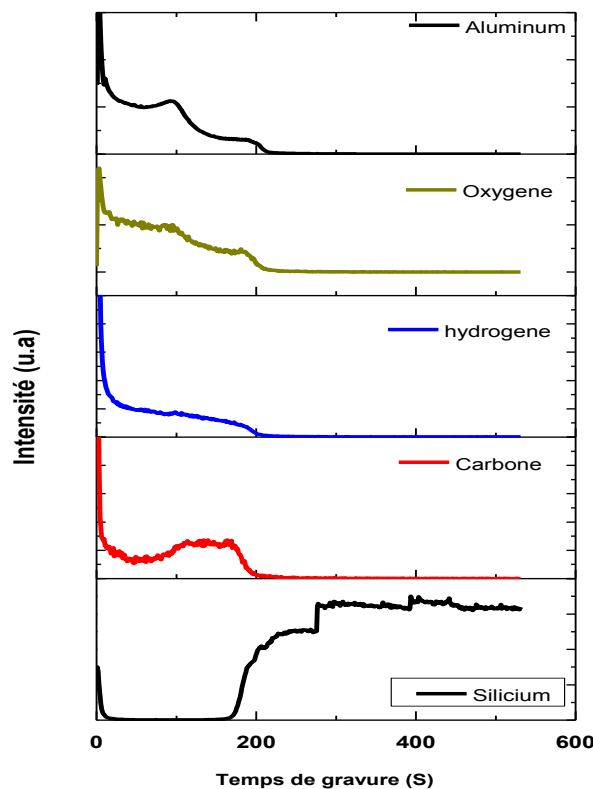


Figure IV. 7 Profils SIMS à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ pour les éléments : silicium, carbone, hydrogène, oxygène et aluminium

IV.3 Qualité de passivation de surface

IV.3.1 Sur le silicium monocristallin

L'effet de l' Al_2O_3 déposé par spray sur la qualité de passivation peut être évalué à travers la vitesse de recombinaison en surface maximale (SRV). Ce paramètre peut être déduit de la durée de vie des porteurs minoritaires mesurée valeurs (S_{eff}) en utilisant la relation :

$$S_{\text{eff}} = \frac{w}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_b} \right) \quad (\text{IV.1})$$

w est l'épaisseur du silicium, τ_{eff} est la durée de vie effective et τ_b la durée de vie en volume

Les couches minces d' Al_2O_3 ont été déposées à une concentration de 0.03 M sur du silicium de type p (Cz) et de résistivité comprise entre 1 et 5 $\Omega\cdot\text{cm}$. La **figure IV.8** montre l'évolution de la durée de vie effective τ_{eff} en fonction de la densité de porteurs minoritaires pour trois cas de passivation : traitement de surface avec HF, dépôt d'une couche de 30nm d' Al_2O_3 sans recuit et après recuit à 450 ° C pendant 30 mn.

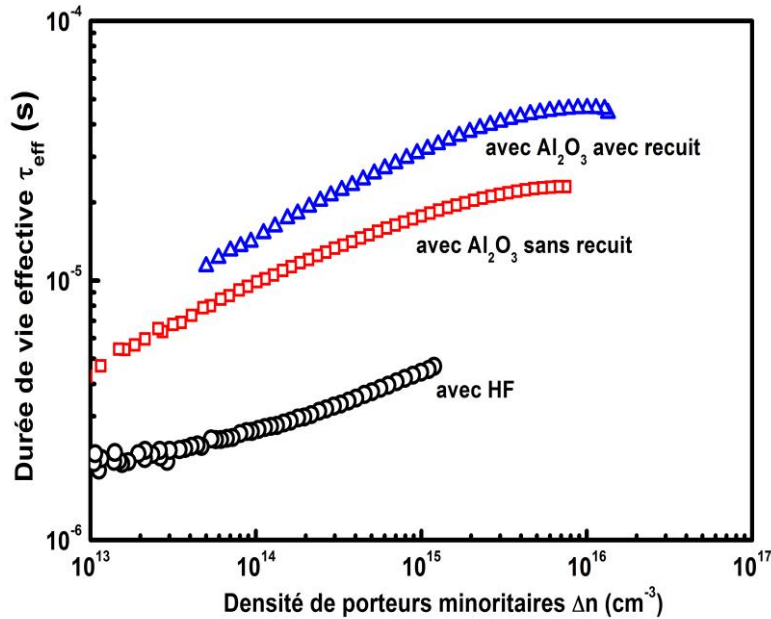


Figure IV. 8 Evolution de la durée de vie effective de l' Al_2O_3 déposé sur le silicium monocristallin

On peut constater sur cette figure, une mauvaise qualité de passivation pour l'échantillon avec HF comparé à celui de l'alumine déposé sans recuit et s'améliore mieux après recuit.

Si la durée de vie en volume τ_b est supposée infinie la relation (IV.1) devient :

$$S_{\text{eff}} = \frac{w}{2\tau_{\text{eff}}} \quad (\text{IV.2})$$

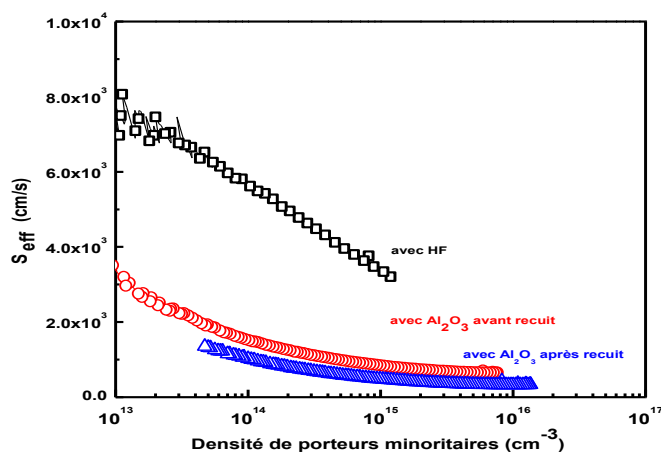


Figure IV. 9 Evolution de la vitesse de recombinaison (S_{eff}) en surface de l' Al_2O_3 déposé sur le silicium

L'échantillon sans recuit indique une durée de vie de $18 \mu\text{s}$ à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, ce qui correspond à une valeur de $S_{\text{eff}} \sim 850 \text{ cm/s}$. Lors du recuit, S_{eff} dépasse $35 \mu\text{s}$, ce qui correspond à $S_{\text{eff}} \sim 420 \text{ cm/s}$ (**Fig. IV.9**). Par conséquent, la diminution importante de la vitesse de recombinaison S_{eff} peut être attribuée à la réduction chimique des états d'interface D_{it} lors de l'étape de recuit sous condition PDA. Ce dernier selon le profil d'hydrogène donné par l'analyse SIMS permet aux atomes d'hydrogène présents dans la couche de diffuser jusqu'aux interfaces et réduisent le nombre de défauts. La présence d'hydrogène au sein de la couche de l' Al_2O_3 permet donc d'améliorer la qualité de passivation de surface.

IV.3.2 Sur le silicium multicristallin

La **figure IV.10** montre la qualité de passivation sur les plaquettes de silicium multicristallin avec une couche de 30 nm d'alumine déposée par spray. Il apparaît que la durée de vie à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ augmente très légèrement de $4.36 \mu\text{s}$ sans recuit à $5.30 \mu\text{s}$ après recuit. Cela peut s'expliquer par la densité élevée des défauts à l'interface et au sein de la couche.

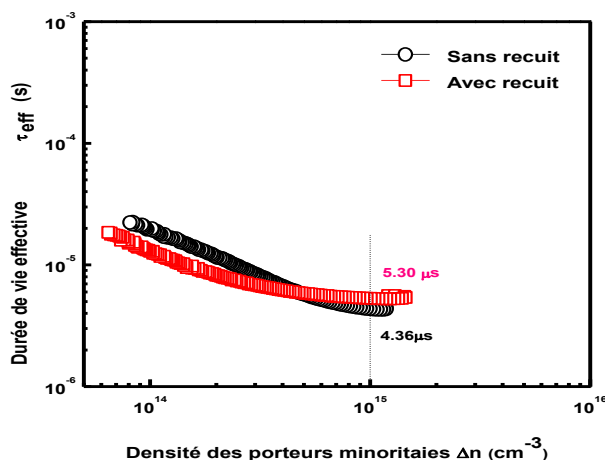


Figure IV. 10 Evolution de la durée de vie effective de l' Al_2O_3 déposé sur le silicium multicristallin avant et après recuit

Conclusion

La passivation efficace par Al₂O₃ réside dans l'organisation de son interface avec le silicium sous l'effet de recuit et de l'épaisseur. Pour cela, des mesures C-V ont été effectuées pour montrer l'importance du processus du recuit et obtenir des informations précises sur les propriétés électriques de l'interface Al₂O₃/Si. L'étude de la structure MIS a montré que les échantillons qui subissent un traitement sous condition de PDA ont présenté la densité relativement élevée de charges effectives ($-0.56 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) et la densité de défauts d'interface autour de $6 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les échantillons qui ont subi le recuit sous condition de PMA ont montré la densité faible de charge effective obtenue et la densité relativement élevée de défauts d'interface. Ces résultats sont expliqués par la diffusion de l'aluminium au sein de la couche entraînant l'augmentation du courant de fuite et la dégradation des caractéristiques électriques de la structure MIS. Le dépôt des épaisseurs très fines de l'Al₂O₃ avec des solutions de faible molarité a entraîné une augmentation remarquable de la densité de charges effectives négatives. En outre, l'application de ces couches comme couche passivante sur le silicium monocristallin paraît efficace par rapport au silicium multicristallin.

Références

- [1] E.H. Nicollian and A. Goetzberger, Appl. Phys. Lett. vol.7 (8), pp.216-219 (1965).
- [2] M. Aguilar-Frutos, M. Garcia, C. Falcony, G. Plesch and S. Jimenez-Sandoval. Thin Solid Films, vol. 389 (1-2), pp. 200-206 (2001).
- [3] S. Dauwe, J. Schmidt, A. Metz, and R. Hezel. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (USA), pp.162- 165 (2002).
- [4] Q.-H. Luc, E.Y. Chang, H.-D. Trinh, H.-Q. Nguyen, B.-T. Tran, and Y.C. Lin, Jpn. J. Appl. Phys. vol.53, p. 04EF04-1 (2014).
- [5] K. Matsunaga, T. Tanaka, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, Phys. Rev. B, vol. 68(8), p. 085110 (2003).
- [6] M. Yun, M.-S. Kim, Y.-D. Ko, T.-H. Moon, J.-H. Hong, J.-M. Myoung, and I. Yun, Microelectron. Eng. vol.77(1),pp. 48-54 (2005)
- [7] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. van de Sanden and W. M. M. Kessels. Phys. Status Solidi. vol. 4(1-2), pp. 10-12 (2010).
- [8] F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kuhnemund, C. Tegenkamp, M. Seibt, R. Brendel and J. Schmidt. J. Appl. Phys. vol.109 (11), p.113701 (2011).
- [9] N. M. Terlinden, G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Appl. Phys. Lett. vol.96 (11), p.112101 (2010).

- [10] J. Albohn, W. Füssel, N.D .Sinh, K. Kliefoth, W. Fuhs. J. Appl. Phys. vol.88 (2), pp. 842-849 (2000).
- [11] R. Kotipalli, R. Delamare, F. Henry, J. Proost, and D. Flandre, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and exhibition (EU PVSEC 2013).
- [12] F. Werner and J. Schmidt, Appl. Phys. Lett. vol.104 (9), p. 091604 (2014).

CHAPITRE V

ETUDE DE L'INTRODUCTION D'OXYGENE DURANT LE DEPOT DE L' Al_2O_3

CHAPITRE V : ETUDE DE L'INTRODUCTION D'OXYGENE DURING THE DEPOSIT OF Al_2O_3

Introduction

Comme vu dans le chapitre précédent, les mesures électriques de capacité en fonction de la tension permettent d'extraire la densité de charges effectives (Q_{eff}) et la densité de défauts d'interface (D_{it}) qui sont respectivement liées à la passivation de surface par effet de champ et à la passivation chimique. Les valeurs obtenues de Q_{eff} , D_{it} et les mesures de la durée de vie montrent une mauvaise qualité de passivation obtenue sur la surface de silicium multicristallin. Dans ce chapitre nous étudions l'évolution de Q_{eff} et D_{it} de la structure MIS basée sur Al_2O_3 élaboré avec l'introduction de l'oxygène durant le dépôt. L'oxygène est introduit avec l'azote en tant que gaz porteur dans le système de dépôt par spray. Le but de cette étude est d'augmenter la densité de charges effectives, de réduire la densité de défauts d'interface et de les comparer à celles obtenues sans oxygène. La dynamique de la passivation et les points clefs de l'efficacité des couches d' Al_2O_3 obtenues ainsi que la structure de bicouche $\text{SiN}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur le silicium multicristallin sont également étudiés.

V.1 Propriétés électriques à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

Dans cette étude, nous présentons les différents résultats obtenus de propriétés des interfaces de l' Al_2O_3 élaboré avec l'introduction de l'oxygène et de les comparer à celles obtenues sans oxygène avant et après le recuit.

V.1.1 Densité de charges effectives

La **figure V.1** montre l'évolution de la capacité en fonction de la tension appliquée d'une structure MIS à base de l'alumine déposé avec et sans oxygène et ne subissent pas le recuit.

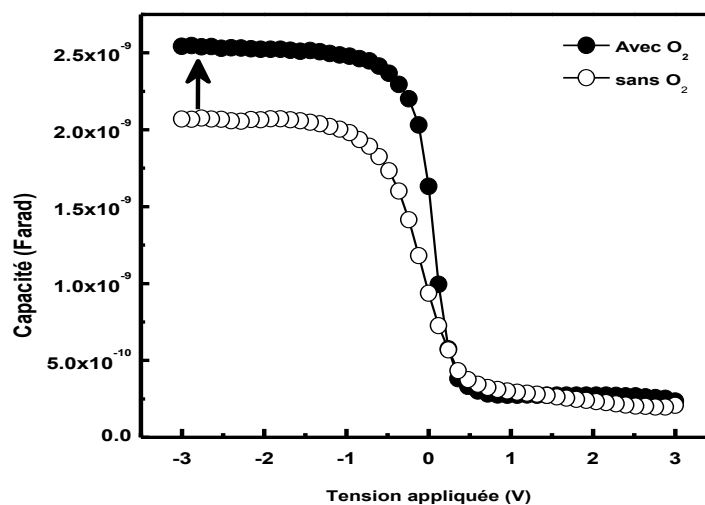


Figure V. 1 Caractéristiques C-V à haute fréquence d'une structure MIS à base de l' Al_2O_3 avec et sans oxygène

Nous remarquons que la capacité en accumulation de l'échantillon avec oxygène est plus élevée comparée à celle de l'échantillon sans oxygène. Notons que la capacité en accumulation et la densité de charges effectives Q_{eff} sont reliées par la relation (II.3). Par conséquent, on constate une augmentation de Q_{eff} lorsque l'oxygène est introduit durant le dépôt. Cette augmentation de Q_{eff} est expliquée tout d'abord aux atomes d'oxygène sous leur forme ionisée O_2^{-2} donne des charges négatives. Un excès de ceux-ci à l'interface augmente la probabilité d'avoir des atomes d'oxygène interstitiels. Ensuite, les mailles cristallines sont de type tétraédrique et octaédrique à l'interface Al₂O₃/Si. Une surabondance de la structure tétraédrique est observée [1], elle permet de supposer la présence d'anions $AlO_{4/2}^-$ de forme tétraédrique négative [2].

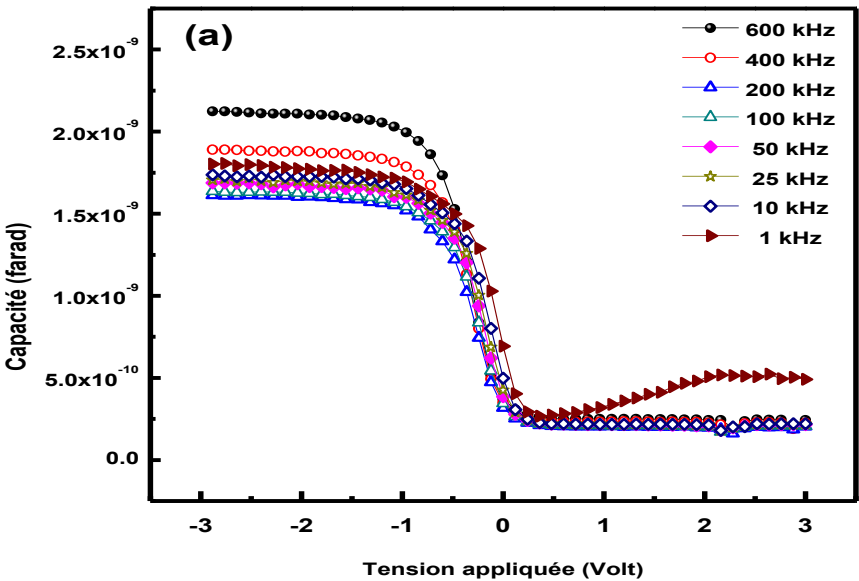
Les résultats de la capacité en accumulation, la densité de charges effectives, et les valeurs de la tension de bande plate V_{FB} extraits des mesures C-V sans et avec l'oxygène sont présentés au tableau V.1.

Tableau V.1 : Capacité en accumulation, Q_{eff} et V_{FB} pour les films déposés sans et avec oxygène avant recuit

	Sans O ₂	Avec O ₂
Capacité en accumulation (Farad)	1.2×10^{-9}	2.8×10^{-9}
V_{FB} (Volt)	- 2.96	+ 0.20
Q_{eff} (cm ⁻²)	+ 8.9×10^{11}	- 1.06×10^{12}

V.1.2 Densité de défauts d'interface

L'évolution de la densité des défauts d'interface D_{it} est obtenue à partir des caractéristiques C-V et G-V de Al/Al₂O₃/Si (MIS) pour différentes fréquences (**Figure V.2**).



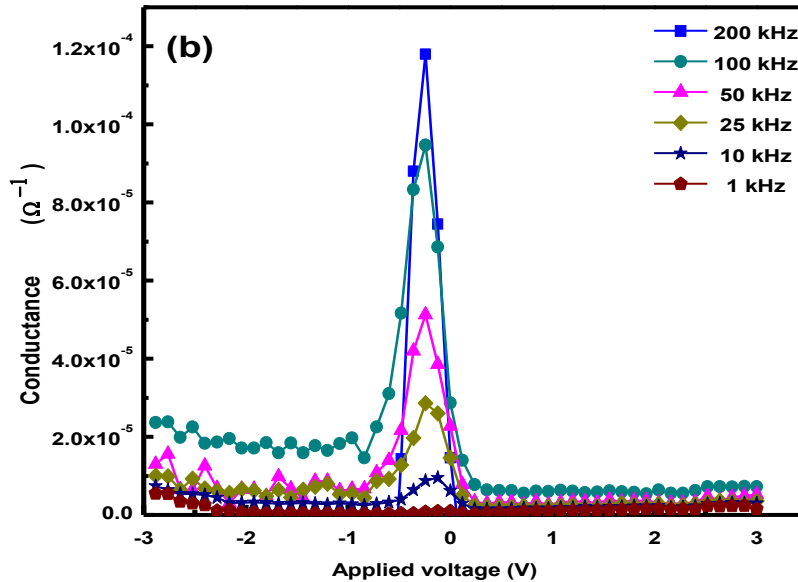


Figure V. 2 (a) C-V et (b) G-V de structure MIS incorporé de l'alumine à différentes fréquences

La **figure V.3** montre l'évolution de la densité de défauts d'interface D_{it} pour les films d' Al_2O_3 déposés sans et avec oxygène et ne subissant pas du recuit. Il apparaît que la présence de l'oxygène durant le dépôt engendre une diminution importante de D_{it} . La faible valeur obtenue est de l'ordre $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ au milieu du gap de silicium. La diminution de la densité de défauts d'interface va réduire la probabilité de recombinaison des porteurs en surface et ainsi leur vitesse de recombinaison. Il en résulte une bonne passivation chimique.

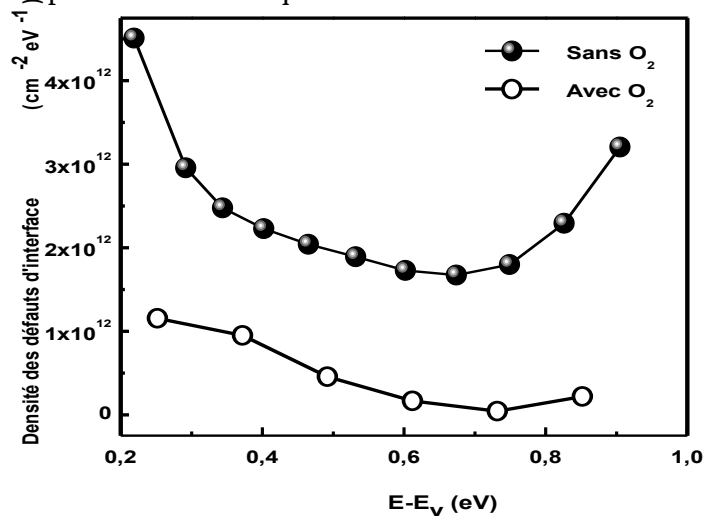


Figure V. 3 Densité de défauts d'interface pour les films d' Al_2O_3 déposés sans et avec O_2

V.1.3 Effet de recuit sur la densité de charges effectives

La **figure V.4** montre l'évolution des caractéristiques C-V à haute fréquence de la structure MIS à base des films d'alumine déposés sans et avec oxygène et recuits sous forming gaz à 450°C . Nous remarquons que la capacité en accumulation pour les échantillons sans oxygène diminue après recuit et que cette capacité étant liée à la densité de charges effectives, cette dernière diminue légèrement et

ces résultats sont en accord de littérature [3]. Par contre pour l'échantillon avec l'oxygène, le recuit n'influence pas vraiment sur la valeur de capacité en accumulation.

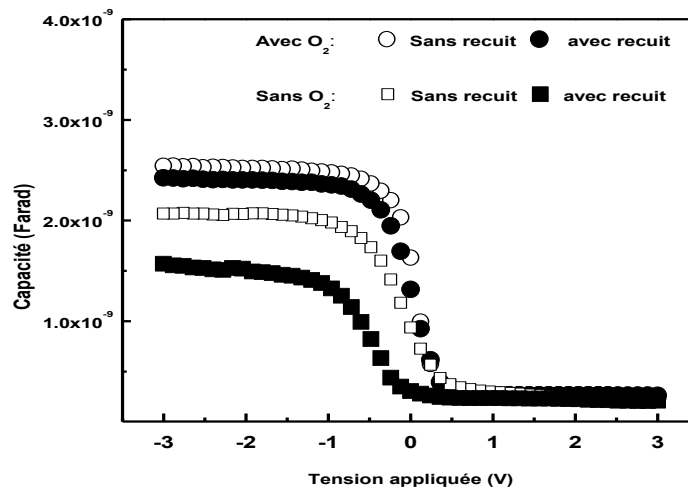


Figure V. 4 C-V à haute fréquence d'une structure MIS à base de l'alumine déposé sans et avec l'introduction de l'oxygène

La valeur obtenue de la densité de charges effectives Q_{eff} est de l'ordre de $-0.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ avec oxygène et après recuit. Cette valeur ne permet pas réellement de réaliser la passivation de surface par effet de champ. Ceci est en accord avec les travaux de Weber et al. [4] qui ont montré, à la fois avec un support théorique et expérimental, que dans l'intervalle compris entre $-2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $-5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, la densité de charges effectives impacte très peu l'évolution de la passivation par effet de champ. Les résultats de la capacité en accumulation, Q_{eff} et V_{FB} obtenus à partir des mesures C-V pour les films sans et avec l'oxygène et après recuit sont présentés au **tableau V.2**.

Tableau V.2: Capacité en accumulation, Q_{eff} et V_{FB} pour des films déposés sans et avec l'oxygène après recuit

	Sans O_2	Avec O_2
Capacité en accumulation (Farad)	1.1×10^{-9}	2.5×10^{-9}
V_{FB} (Volt)	-1.69	-0.08
Q_{eff} (cm^{-2})	$+5.2 \times 10^{11}$	-0.7×10^{12}

V.1.4 Effet de recuit sur la densité de défauts d'interface

La **figure V.5** montre l'impact de recuit sur l'évolution de la densité de défauts d'interface D_{it} dans le cas de deux échantillons, l'un déposé sans oxygène et l'autre avec oxygène. La valeur de la densité obtenue est de l'ordre de $\sim 1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ dans le cas d'un échantillon déposé avec oxygène et subit le recuit. Notons qu'un recuit à température de 450°C pendant 30mn va ordonner l'interface et semble être idéale pour à la fois, obtenir suffisamment d'hydrogène pour diffuser à des interfaces,

mais aussi réaliser le SiO_2 nécessaire à l'apparition de charges. Cet oxyde de silicium a aussi l'avantage de ne pas être trop dense et permet à l'hydrogène de passer pour diminuer la D_{it} .

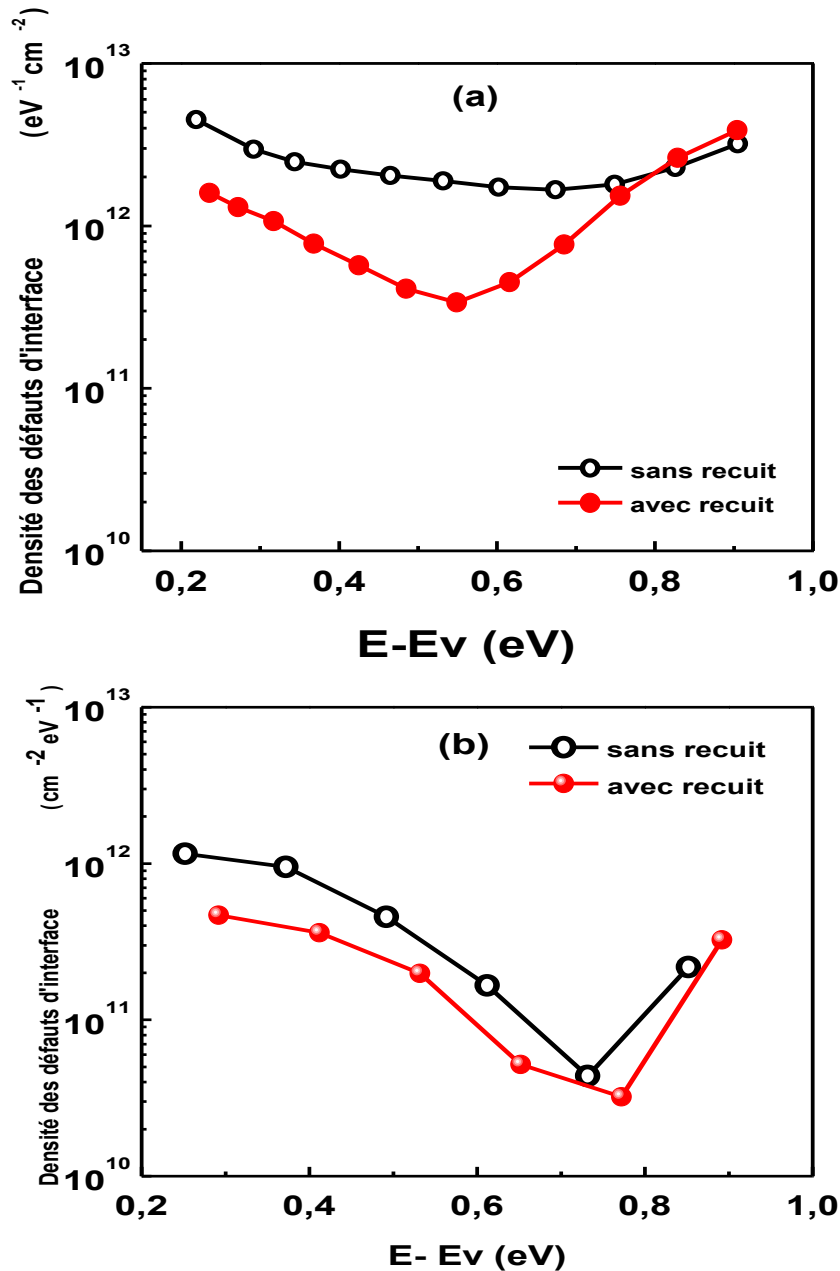


Figure V. 5 Evolution de la densité de défauts d'interface pour les couches minces d' Al_2O_3 déposées : (a) sans introduction d'oxygène, (b) avec introduction d'oxygène

V.1.5 Effet de l'oxygène sur les caractéristiques XPS

La **figure V.6** montre les spectres XPS obtenus sur les couches d' Al_2O_3 déposées sur le silicium sans recuit. Les énergies de liaison ciblées sont surtout celles correspondant à l'oxygène et à l'aluminium. Il est possible de déterminer la nature des atomes présents dans ce matériau mais aussi leur environnement chimique.

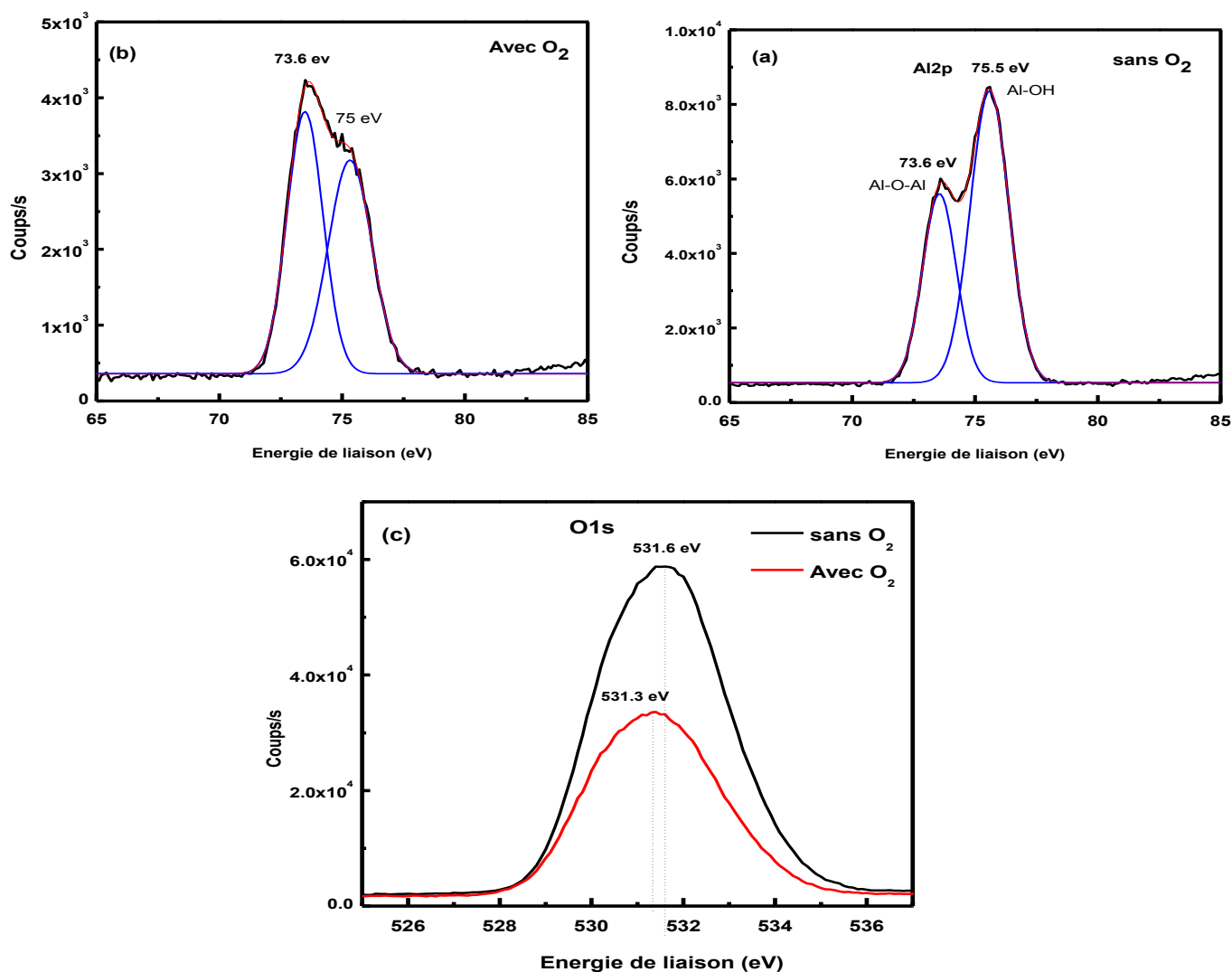


Figure V. 6 Spectres XPS d'une couche mince d' Al_2O_3 :
(a) Al2p sans O_2 , (b) Al2p avec O_2 , (c) O1s sans et avec O_2

Les **figures V.6a, b et c** montrent les pics XPS d'Al2p et O1s avec et sans O_2 . L'apparition du pic Al2p autour de 75 eV confirme la formation d' Al_2O_3 [5]. On peut remarquer que le pic Al2p est sensible aux variations structurales des couches de l' Al_2O_3 et est constitué de deux pics l'un correspond aux liaisons Al-O de Al_2O_3 et l'autre correspond aux liaisons Al-OH. La diminution des liaisons Al-OH du pic Al2p et de l'intensité du pic d'O1s après l'introduction de l'oxygène est remarquable. Cette diminution est attribuée à la formation des molécules de H_2O durant le dépôt [6]. En outre, les liaisons Al-OH résiduelles produites lors de dépôt seront facilement brisées après le recuit, ce qui donnera des atomes d'hydrogène interstitiels au sein d' Al_2O_3 [7]. Ces derniers jouent un rôle très important dans les performances de passivation. D'abord, ces atomes agissent comme des sites de piégeage profonds des électrons. Ensuite, les atomes d'hydrogène libérés arrivent également à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ et passivent les liaisons pendantes à la surface du Si.

V.2 Qualité de passivation sur le silicium multi cristallin

V.2.1 Effet de la température de dépôt

La **figure V.7** montre les mesures de la durée de vie effective à $@\text{MCD } 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ des couches d'alumine de même épaisseur déposées à une température de dépôt allant de 320 à 400° C. Cette étude a été effectuée pour déterminer la température de dépôt qui est la plus propice à la passivation de surface. Il apparait sur la figure V.7 que la variation de la température de dépôt influe sur la qualité de la passivation de silicium. La durée de vie s'accroît lorsque la température de dépôt augmente et chute considérablement au-delà de 380°C. En moyenne et pour l'ensemble des échantillons, 380°C semble être la température optimale.

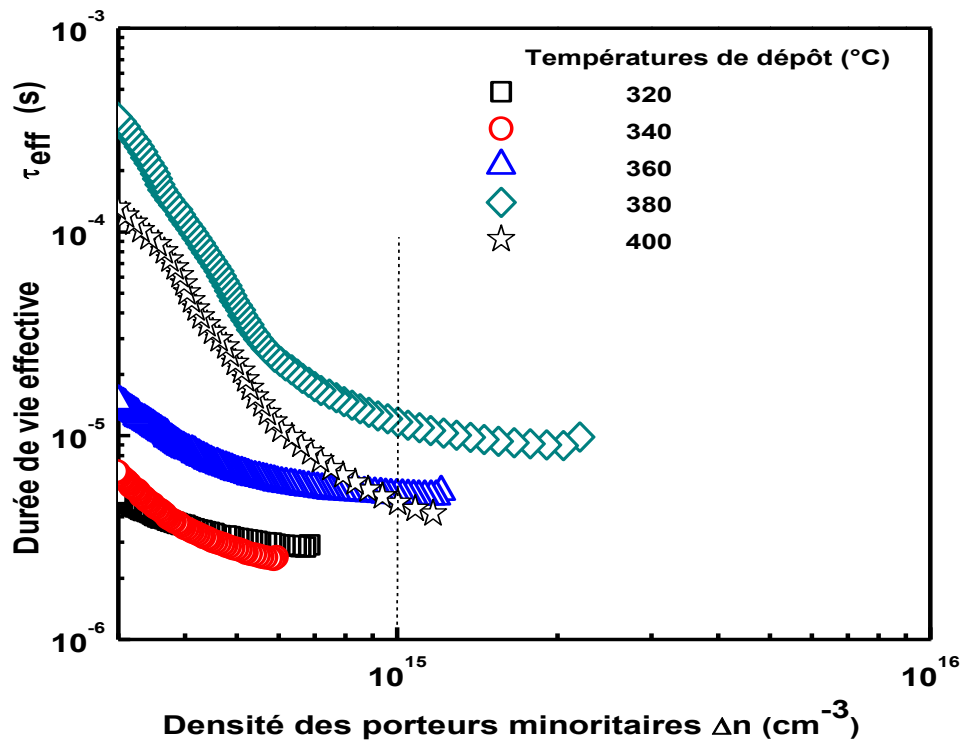


Figure V. 7 Evolution de la durée de vie effective en fonction de la température de dépôt avec O_2 de couche d' Al_2O_3 sur le silicium multi cristallin

Dans le but d'expliquer l'évolution de la durée de vie effective illustrée sur la **figure V.7**, on a tracé l'évolution de la densité de charges effectives et la densité de défauts d'interface en fonction de la température de dépôt. Les **figures V.8** et **V.9** illustrent la forte présence de charges effectives $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et une faible densité de défauts d'interface $\sim 2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, correspondant à la température de dépôt de 380 °C.

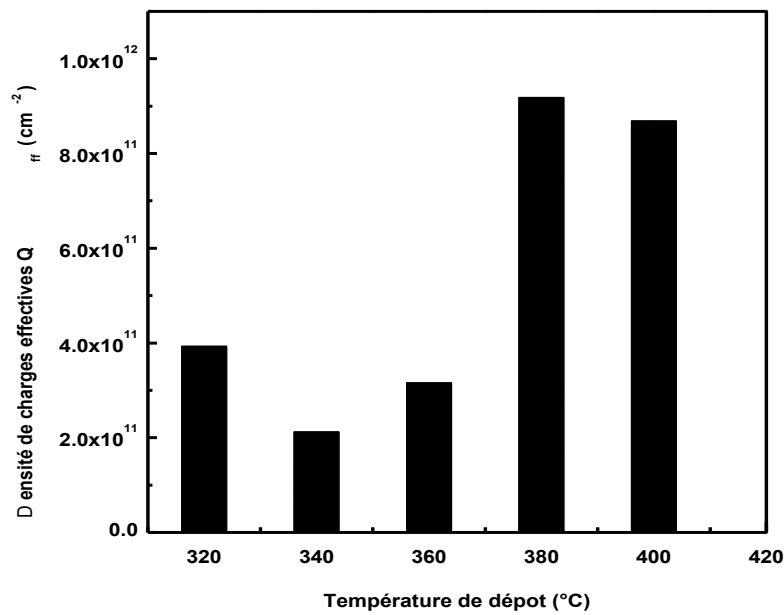


Figure V. 8 Densité de charges effectives en fonction de la température de dépôt

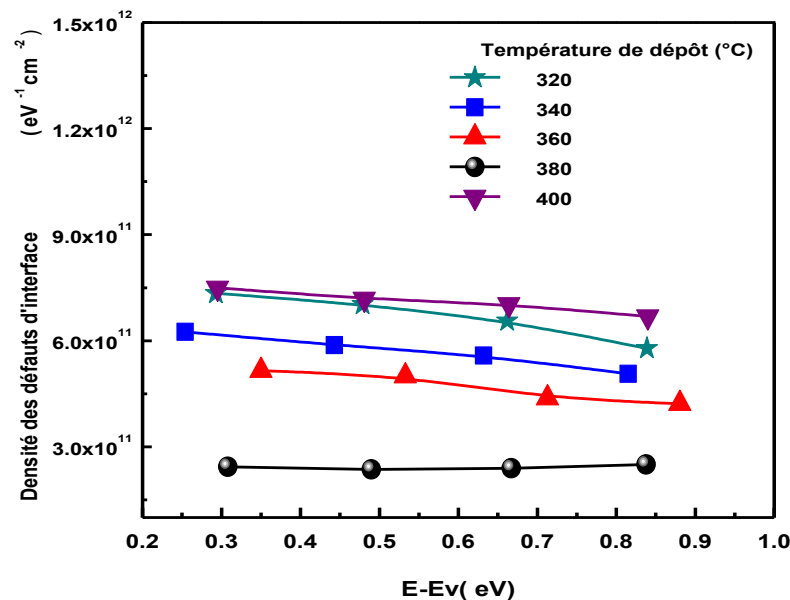


Figure V. 9 Densité de défauts d'interface en fonction de la température de dépôt

V.2.2 Effet du temps de recuit

La **figure V.10** montre l'impact du temps de recuit sur l'évolution de la durée de vie effective τ_{eff} mesurée @ $\text{MCD } 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ sur la surface des plaquettes de silicium multicristallin à une température de recuit de 450°C pour une épaisseur de 20 nm d' Al_2O_3 . Il apparait que la durée de vie augmente de $2.72 \mu\text{s}$ sans l'alumine à $11.70 \mu\text{s}$ avec dépôt d'alumine sans recuit. Cette valeur augmente davantage à $26.7 \mu\text{s}$ après 10 mn de recuit et diminue légèrement à $26.4 \mu\text{s}$ après 15 mn (**Fig.V.11**). Par conséquent, le temps de recuit optimal pour activer la passivation est autour de 10 min [8].

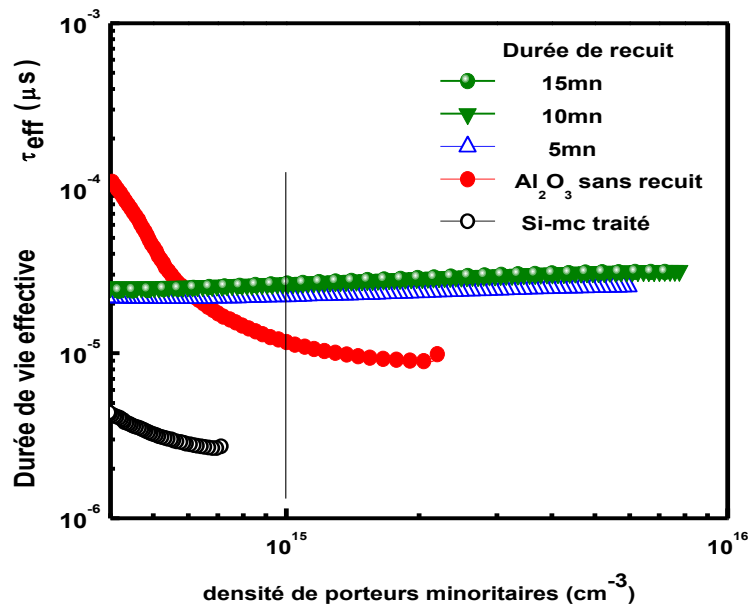


Figure V. 10 Durée de vie effective en fonction de la densité de porteurs minoritaires de l' Al_2O_3 déposé avec O_2 sur le silicium multicristallin

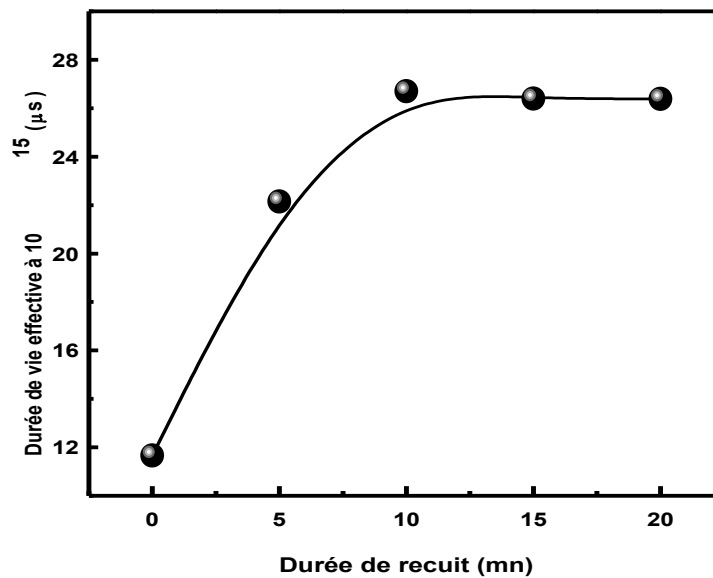


Figure V. 11 Evolution de la durée de vie effective mesurée @MCD 10^{15} cm^{-3} en fonction du temps de recuit pour les films d' Al_2O_3 incorporé par O_2 sur le silicium multicristallin

V.3 Etude de la passivation de bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$

Les structures $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}$ donnent de bons résultats en termes de passivation de surface du silicium type-p [8,9] et ce type de dépôt supporte bien les recuits à haute température de type firing spécifiques aux contacts déposés par sérigraphie [10]. Cependant, lorsque le SiNx:H est déposé sur l' Al_2O_3 , la passivation de surface est dégradée et nécessite un dernier recuit pour retrouver sa valeur initiale [11].

Avant de traiter l'aspect passivant de bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$ sur le silicium multicristallin, il est nécessaire de connaître les épaisseurs de ces couches. La surface de silicium est passivée avec de l' Al_2O_3 sur les deux faces, dont l'épaisseur est obtenue de 20nm. Cette couche de passivation est recouverte de 65 nm de $\text{SiN}_x\text{:H}$. Les deux épaisseurs sont mesurées à l'aide de l'observation MEB (Fig. V.12).

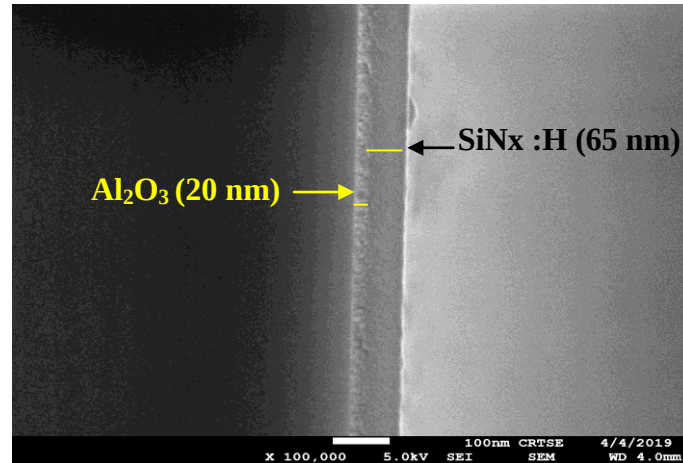


Figure V. 12 Photo MEB en section de bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$

V.3.1 Evolution de la durée de vie des porteurs minoritaires

La figure V.13 montre la durée de vie des porteurs minoritaires sur le silicium multicristallin sans dépôt d'alumine, avec une couche d'alumine et avec bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$. Il apparaît que la durée de vie à $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ augmente de 18.6 μs pour le dépôt d'alumine seul à 31.4 μs pour le dépôt en bicouche. Par conséquent, la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$ améliore la qualité de passivation de surface du silicium type p et en bon accord de littérature [11]. L'augmentation importante de la durée de vie peut être attribuée à la réduction des défauts d'interface par la diffusion d'hydrogène aux interfaces et plus spécialement à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ où une forte densité de défauts est présente.

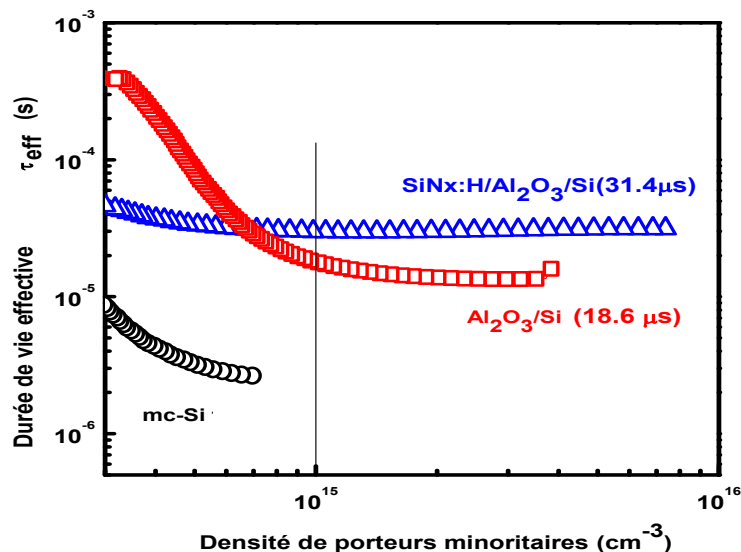


Figure V. 13 Evolution de la durée de vie effective pour silicium multicristallin, $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$

Pour donner une explication plus précise du comportement des éléments au sein de la structure $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, des mesures C-V et G-V ont été réalisées sur une structure MIS permettant de remonter aux valeurs de Q_{eff} et D_{it} qui sont respectivement liées à la passivation de surface par effet de champ et à la passivation chimique des défauts de surface.

V.3.2 Détermination de charges effectives

La **figure V.14** montre la caractéristique C-V d'une structure $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}/\text{Al}$ à haute fréquence (HF) balayée de l'inversion à l'accumulation pour obtenir la tension de bande plate V_{FB} et ainsi la densité de charges effectives Q_{eff} . L'épaisseur totale des couches est de 85nm avec 20 nm pour Al_2O_3 et 65 nm pour $\text{SiN}_x\text{:H}$.

La courbe de la capacité obtenue est décalée fortement vers les tensions positives ce qui a entraîné une valeur de la tension de bande plate $V_{\text{FB}} \sim 3.71$ eV extrait par la méthode de la fonction de Maserjian.

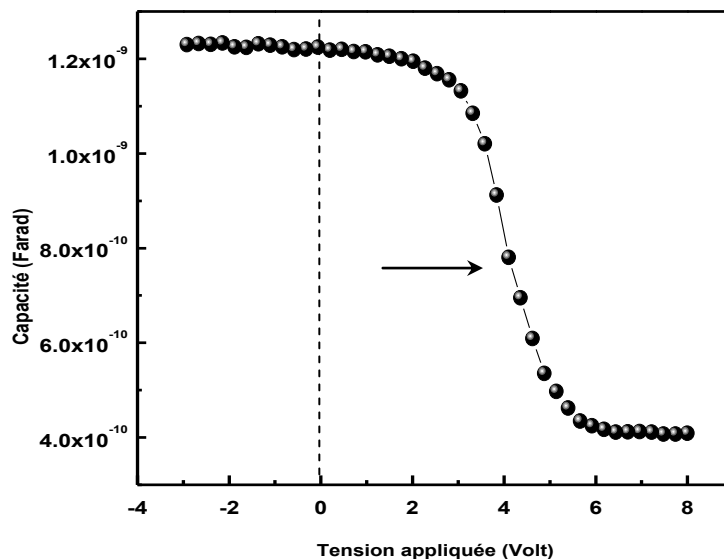


Figure V. 14 Caractéristique C-V d'une structure $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}/\text{Al}$ à haute fréquence

Par conséquent, le dépôt du nitrure de silicium augmente la densité de charges effectives Q_{eff} à $-2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et on peut constater que la passivation par effet de champ est modifiée par rapport à celle d'une couche d' Al_2O_3 seule.

V.3.3 Détermination de défauts d'interface

A partir de mesures obtenues de C-V et G-V, la densité de défauts d'interface D_{it} est extraite à travers tout le gap du silicium par la méthode de conductance (**Fig. V.15**). Le dépôt de SiNx:H ainsi que le recuit impactent peu les valeurs de D_{it} . Le minimum de densité de défauts d'interface observée au milieu du gap de silicium est de l'ordre de $4 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$.

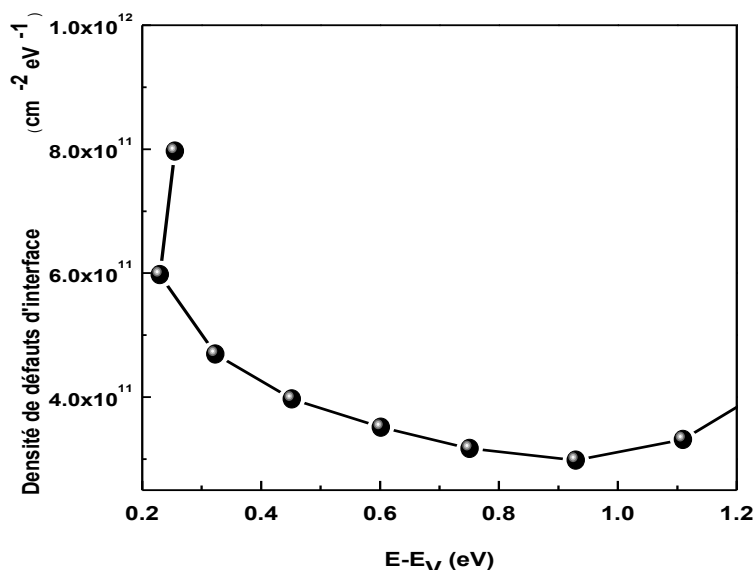


Figure V. 15 Densité de défauts d'interface d'une structure $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiNx:H}/\text{Al}$ après recuit

Notons qu'après le recuit, la quantité d'hydrogène au sein de l'alumine diminue au profit de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Cette migration vers les interfaces a déjà été remarquée pour le film Al_2O_3 seul. Ensuite, le dépôt du nitrure de silicium hydrogéné vient enrichir l'alumine d'hydrogène et cette fois au détriment de l'interface. Finalement le dernier recuit vient à nouveau remplacer les atomes d'hydrogène à l'interface en neutralisant les défauts.

Conclusion

Il a été vu dans le chapitre précédent que la qualité de passivation de surface par la couche d'alumine déposée par la méthode de spray est inopérante sur le silicium multicristallin (mc-Si). L'application de cette méthode de dépôt est un défi pour obtenir une couche d'alumine passivante sur du mc-Si. En effet, dans ce chapitre, il a été envisagé d'introduire l'oxygène durant le dépôt des couches minces d' Al_2O_3 pour améliorer la qualité de passivation de surface et par conséquent d'augmenter la densité de charges négatives effectives Q_{eff} et de réduire les défauts d'interface D_{it} . La densité de charges effectives Q_{eff} obtenue est de l'ordre de $-1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ sans recuit et diminue légèrement à $-0.7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ après recuit PDA. La densité de défauts d'interface D_{it} a été également influencée par l'oxygène

et elle a été trouvée de l'ordre de $\sim 1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ après recuit. Comparativement, les valeurs mesurées se rapprochent de celles obtenues par la technique ALD, à savoir ; pour $Q_{\text{eff}} \geq -2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $D_{\text{it}} \leq 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$, ce qui valide le choix de la technique d'élaboration utilisée. La qualité de passivation par ces couches sur le silicium mc-Si a été améliorée par rapport à celle obtenue sans oxygène. La durée de vie effective τ_{eff} mesurée @MCD 10^{15} cm^{-3} sur mc-Si après traitement de surface est $3.97 \mu\text{s}$. Le dépôt d'une couche fine de l' Al_2O_3 augmente la durée effective τ_{eff} de $11.70 \mu\text{s}$ sans recuit à $28 \mu\text{s}$ après recuit.

La structure du bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$ a été élaborée pour étudier la qualité de passivation de surface et ses propriétés électriques d'interface. La durée de vie effective obtenue @ 10^{15} cm^{-3} MCD par cette combinaison appliquée sur le silicium multicristallin est de $31.4 \mu\text{s}$. La densité de charges effectives négatives est obtenue de l'ordre de $-2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et la densité de défauts d'interface est de l'ordre de $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. Par conséquent, la passivation par effet de champ et la passivation chimique sont améliorées en termes de ces deux paramètres. A partir de ces résultats, il apparaît intéressant d'étendre l'application de cette bicouche à la face arrière de la cellule solaire à base de silicium multicristallin afin d'apprécier l'effet de passivation sur le rendement de conversion.

Références

- [1] K. Kimoto, Y. Matsui, T. Nabatame, T. Yasuda, T. Mizoguchi, I. Tanaka, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83 (21), pp. 4306–4308 (2003).
- [2] G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 19 (3), pp. 456–462 (1981)
- [3] J. Benick, A. Richter, T. -T. A.A. Li, N. E. Grant, K. R. McIntosh, Y. Ren, K. J. Weber, M. Hermle, and S. W. Glunz, *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Honolulu (2010).
- [4] K. J. Weber, H. Jin, C. Zhang, N. Nursam, W. E. Jellett and K. R. McIntosh. in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp.21–25 (2009).
- [5] S. Bordihn, Thèse de doctorat: “Surface Passivation by Al_2O_3 -based Film Stacks for Si Solar Cells » Eindhoven University of Technology, The Netherlands (2014).
- [6] R. L. Puurunen, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 245(1-4), pp. 6-10 (2005).
- [7] P.W. Peacock, J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* Vol.83 (10), pp. 2025–2027 (2003).
- [8] J. Schmidt, B. Veith, R. Brendel. *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.* Vol. 3 (9), pp. 287-289, (2009).
- [9] J. Schmidt, B. Veith, F. Werner, D. Zielke, and R. Brendel, in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 35th IEEE*, pp. 885–890. (2010).

- [10] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, F. Einsele, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W.M. M. Kessels, *J. Appl. Phys.*, vol. 106 (11), p. 114907 (2009).
- [11] B. Veith, F. Werner, D. Zielke, R. Brendel, and J. Schmidt, *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 307–312 (2011).

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'est développé autour de l'élaboration de couches minces d'oxyde d'aluminium (alumine, Al_2O_3) comme couches passivantes par une nouvelle voie de dépôt ne faisant pas appel aux techniques du vide.

La croissance des couches d'alumine s'est effectuée par la technique spray ultrasonique, simple et peu coûteuse. L'étude des propriétés optiques, structurales, morphologiques et chimiques en fonction des paramètres de dépôt a montré des conditions optimales d'élaboration et les couches obtenues sont apparues transparentes et isolantes. Par ailleurs, les couches minces de SiN_x hydrogéné ont été déposées de manière optimisées dans le réacteur PECVD du CRTSE.

Les principaux résultats émanant des caractérisations des couches élaborées durant la première partie de ce travail sont :

- Une structure amorphe de ces matériaux (Al_2O_3 , SiN_x).
- Un gap optique des films d'alumine variant de 5.2 à 5.6 eV.
- Un indice de réfraction variant entre 1.54 et 1.69 pour Al_2O_3 et ~ 2.1 pour SiN_x .
- Une surface des films d'alumine lisse et moins rugueuse.
- La phase d' Al_2O_3 identifiée par analyse XPS.

L'effet de plusieurs paramètres (molarité, épaisseur et recuit) sur les propriétés électriques à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ a été étudié considérant deux conditions de recuit : recuit juste après le dépôt du film (PDA) et recuit après le dépôt des contacts métalliques (PMA).

Les résultats sous condition PDA montrent :

- Pour un dépôt d' Al_2O_3 avec une épaisseur fixe et avec diverses valeurs de molarité: la valeur moyenne de la densité de charges effectives (Q_{eff}) obtenue est $\sim 4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ avec une polarité positive. La densité de défauts d'interface D_{it} obtenue est élevée et varie entre 1.4×10^{12} et $1.7 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
- Dans le cas de faible molarité et d'épaisseur : la densité de charges effectives Q_{eff} obtenue est $\sim 5.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et la densité de défauts d'interface D_{it} est de l'ordre $\sim 8 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Les résultats sous condition PMA montrent :

- Une diffusion de l'aluminium au sein de la couche qui induit une augmentation du courant de fuite responsable de la dégradation du comportement électrique de la structure MIS.

- Dans le cas de faible valeur de molarité et une épaisseur fixe, la densité de charges effectives Q_{eff} est de $+1.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et la densité de défauts d'interface D_{it} obtenue est de $7 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
- Dans le cas de faible valeur de molarité et d'épaisseur, la densité de charges effectives Q_{eff} obtenue est $-2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ mais la densité de défauts d'interface D_{it} est de l'ordre de $\sim 6 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

A partir de ces résultats, un recuit sous condition PDA sur des épaisseurs faibles apparaît plus satisfaisant qu'un recuit sous condition PMA, en termes des valeurs obtenues de la densité de défauts d'interface et de la densité de charges effectives.

La seconde partie du travail a traité de l'application des couches d'alumine à la passivation de surface du silicium de type p. La qualité de passivation est évaluée par les mesures de la durée de vie @MCD 10^{15} cm^{-3} :

- La durée de vie effective τ_{eff} mesurée sur une plaquette de silicium monocristallin est de 4.45 μs sans Al_2O_3 . Après dépôt d'une couche très fine ($\sim 20 \text{ nm}$) d' Al_2O_3 , cette valeur atteint 18 μs sans recuit et grimpe à 35 μs après recuit.
- La durée de vie τ_{eff} mesurée sur le silicium multicristallin sans Al_2O_3 est de 2.7 μs et passe à 4.71 μs après dépôt d'une couche très fine d' Al_2O_3 sans recuit et à 5.61 μs après recuit.

Ainsi et comparativement au silicium multicristallin, l'effet de passivation sur le silicium monocristallin apparaît plus efficace.

Comme prévu dans les conditions d'expérimentation de croissance des couches d'alumine par la technique spray, l'introduction de l'oxygène durant le dépôt s'est incidemment avéré comme une condition très propice et spécifique pour améliorer la qualité de passivation de surface de silicium multicristallin. Cette amélioration provient de l'augmentation de la densité de charges négatives fixes Q_f et la réduction de la densité de défauts d'interface D_{it} . En appliquant les conditions de faible molarité de solution à déposer et d'épaisseur fixe pour tous les échantillons, nos mesures sur la structure MIS ont montré une nette amélioration de la densité de charges négatives fixes et la densité de défauts d'interface :

- La densité de charges négatives fixes obtenue est de $\sim -1.06 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sans recuit et $-0.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ après recuit PDA. (Pour ALD : $Q_f \geq -2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). A noter l'effet adverse du recuit qui diminue la valeur absolue de Q_f .
- La densité de défauts d'interface D_{it} est de $\sim 2,6 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ sans recuit et diminue favorablement à $1.4 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ après recuit PDA. (Pour ALD : $D_{\text{it}} \sim +1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$).

Il a été constaté une amélioration significative de la passivation chimique en termes de la diminution de la densité de défauts d'interface et aucun l'impact de la passivation par effet champ en termes de la valeur de la densité de charges fixe obtenue.

Comparativement, les valeurs que nous avons mesurées se rapprochent de celles obtenues par la technique ALD, ce qui valide le choix de la technique d'élaboration utilisée.

Côté électrique, nos résultats ont été mis en relation avec les mesures de la durée de vie tout au long du processus de passivation.

La qualité de passivation des couches d'alumine sur le silicium multicristallin est évaluée par des mesures de la durée de vie effective τ_{eff} :

- Le τ_{eff} @MCD 10^{15} cm^{-3} sur le silicium multicristallin sans dépôt de l' Al_2O_3 est de $3.97 \mu\text{s}$. Juste après dépôt d'une couche fine de l' Al_2O_3 , τ_{eff} augmente à $11.70 \mu\text{s}$ sans recuit et atteint $28 \mu\text{s}$ après recuit.

Ainsi et grâce à l'introduction innovante d'oxygène au cours du procédé d'élaboration d'alumine, une structure en bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x:\text{H}$ élaborée par la combinaison de techniques 'spray/PECVD' pour étudier l'effet de passivation induit sur le silicium multicristallin a montré des résultats très probants. La durée de vie des porteurs τ_{eff} obtenue @ 10^{15} cm^{-3} MCD pour cette combinaison atteint $32 \mu\text{s}$. En termes de densité de charges négatives effectives et de densité de défauts d'interface, des valeurs traduisant une passivation de surface plus efficace ont été obtenues ; à savoir $-2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour Q_f et $4 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ pour D_{it} , respectivement. Ces valeurs sont relativement encore plus proches de celles obtenues par la technique de référence ALD.

Enfin et en guise de perspectives à cette étude, il apparaît intéressant d'étendre l'application de la bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x:\text{H}$ à la face arrière de la cellule solaire à base de silicium multicristallin afin d'apprécier l'effet de passivation de surface sur le rendement de conversion. Par ailleurs, une étude de la passivation des couches obtenues sur le silicium multicristallin avec émetteur pourra être envisagée, mais le contrôle fin de l'oxygène lors de dépôt par spray est un impératif pour optimiser les propriétés passivantes sur la surface du silicium et par conséquent cette technique peut être envisageable pour applications photovoltaïques.

ANNEXE

1. Différence de travail entre métal et semi-conducteur

La différence de travail entre métal et semi-conducteur (W_{MS}) est généralement appelée travail de sortie. Il contribue au décalage du V_{FB} par rapport à la valeur zéro, ainsi que la charge effective en oxyde. Le travail de sortie représente la différence de travail nécessaire pour éliminer un électron de la grille et du substrat. L'équation de travail de sortie est écrite comme suit:

$$W_{MS} = W_M - \left(\chi_s + \frac{E_g}{2} - \phi_F \right) \quad (1)$$

Où

W_{MS} : Travail de sortie entre métal et semi-conducteur

W_M : Travail de sortie de métal

χ_s : Affinité électronique de semi-conducteur

E_g : La bande interdite de semi-conducteur

ϕ_F : Le potentiel de volume de semi-conducteur

Le travail de sortie pour le silicium et l'aluminium:

$$W_{MS} = 4.1 - \left(4.05 + \frac{1.12}{2} - \phi_F \right) \quad (2)$$

Donc,

$$W_{MS} = -0.51 + \phi_F \quad (3)$$

Et

$$W_{MS} = -0.51 - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_A}{N_i} \right) \quad \text{Pour silicium type P} \quad (4)$$

$$W_{MS} = -0.51 + \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_D}{N_i} \right) \quad \text{Pour silicium type n} \quad (5)$$

Où:

k : Constant de Boltzmann (1.3807×10^{-23} J/K)

T : Temperature (K)

q : Charge de l'électron (1.60219×10^{-19} C)

N_A : Dopage du substrat de type p

N_D : Dopage du substrat de type n

N_i = Concentration en porteurs intrinsèques (1.45×10^{10} cm⁻³)

Pour le dopage du silicium type p et n : $N_A = N_D = 10^{16}$ cm⁻³

$$\text{On trouve : } W_{MS} \approx -0.86 \text{ eV} \quad \text{Pour type p} \quad (6)$$

$$W_{MS} \approx -0.17 \text{ eV} \quad \text{Pour type n} \quad (7)$$

2. Les équations aux potentiels

Soit une densité D_{it} ($\text{ev}^{-1}\text{cm}^{-3}$) de défauts d'interface répartie uniformément en énergie dans la bande interdite (BI) du semiconducteur. On montre que la charge de défaut Q_{it} à l'équilibre est donnée par la relation suivante et ce quelle que soit la répartition des défauts de type donneur ou accepteur dans la BI :

$$Q_{it} = Q_{it0} - qD_{it}\psi_s \quad (8)$$

Où Q_{it0} est une constante et ψ_s le potentiel de surface.

A partir de l'équation de conservation de la neutralité électrique de la structure MIS, on peut écrire :

$$Q_M + Q_{it} + Q_{sc} + Q_{ox} = 0 \quad (9)$$

Le potentiel aux bornes de l'isolant est donné par :

$$V_{ox} = \frac{Q_M}{C_{ox}} = \frac{-Q_{it} - Q_{sc} - Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (10)$$

Où C_{ox} est la capacité de l'oxyde par unité de surface.

L'équation aux potentiels s'écrit :

$$V_G = \Phi_{MS} + \psi_s + V_{ox} \quad (11)$$

En remplaçant V_{ox} et Q_{it} par leur expression :

$$V_G = \Phi_{MS} + \psi_s - \frac{-Q_{it0} - Q_{sc} - Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (12)$$

Donc :

$$V_G = \Phi_{MS} + \psi_s - \frac{Q_{it0} + Q_{ox}}{C_{ox}} - \frac{Q_{sc}}{C_{ox}} + \frac{qD_{it}}{C_{ox}}\psi_s \quad (13)$$

On conçoit dès lors qu'à potentiel de contact donné, la présence des défauts d'interface modifie la valeur du potentiel de surface et par suite la valeur de la charge du semi-conducteur.

La position du niveau de défaut à l'interface pour le silicium type p est donnée par la relation suivante :

$$E_t - E_v = q\psi_s + \frac{E_g}{2} - q\phi_F \quad (14)$$

En régime de désertion, la charge du semi-conducteur est donnée par l'expression suivante :

$$Q_{sc} = -qN_A \sqrt{\frac{2\varepsilon_{sc}\varepsilon_0\psi_s}{qN_A}} \quad (15)$$

L'équation aux potentiels devient :

$$V_G = \Phi_{MS} - \frac{Q_{it0}}{C_{ox}} + \frac{qD_{it}\psi_s}{C_{ox}} + \psi_s + \frac{\sqrt{2qN_A\epsilon_{sc}\epsilon_0\psi_s}}{C_{ox}} \quad (16)$$

Pour simplifier cette équation, on définit la tension de bandes plates comme étant égale à :

$$V_{FB} = \Phi_{MS} - \frac{Q_{it0}}{C_{ox}} \quad (17)$$

A partir des équations (16) et (17), on détermine l'expression du potentiel de surface à V_G donné en régime déserté.

$$\psi_s = V_G - V_{FB} + \frac{qN_A\epsilon_{sc}\epsilon_0}{C_{ox}^2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{2C_{ox}^2(V_G - V_{FB})}{qN_A\epsilon_{sc}\epsilon_0}} \right) \quad (18)$$

Valorisation scientifique :

PUBLICATIONS

- “ Annealing impact on interface properties of sprayed Al_2O_3 -based MIS structure for silicon surface passivation”

L. ZOUGAR, S. SALI, S. KERMADI, A. BOUCHEHAM, M. BOUMAOUR, M. KECHOUANE
Journal of ELECTRONIC MATERIALS. Vol.48, Issue 2, pp 916 - 924 (2018).
<https://doi.org/10.1007/s11664-018-6800-x>

- “ Efficient Sprayed Al_2O_3 Surface Passivation for Multicrystalline Silicon Solar Cells”

L. ZOUGAR, S. SALI, S. KERMADI, M. BOUMAOUR, M. KECHOUANE
36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. (EU PVSEC)
PP. 507-511. Marseille 2019.
Doi: [10.4229/EUPVSEC20192019-2DV.1.25](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20192019-2DV.1.25)

- “ Innovative Emitter Design for Low-Cost Silicon Based Heterostructure Solar Cells”

M. BOUMAOUR, A. BAHFIR, S. SALI, S. KERMADI, **L. ZOUGAR**, N. OUARAB,
IEEE Dielectric Materials for Photovoltaic Systems – ISBN: 978-1-4799-6502-1;
pp. 1-7 2014.
[10.1109/NAWDMPV.2014.6997604](https://doi.org/10.1109/NAWDMPV.2014.6997604)

- “ Numerical Study of TCO/Silicon Solar Cells with Novel Back Surface Field”

M. BOUMAOUR, S. SALI, A. BAHFIR, S. KERMADI, **L. ZOUGAR**, N. OUARAB, A. LARABI -
Journal of Electronic Materials - Vol.45, Issue 8. 7 March 2016, pp.3929-3934
doi:[10.1007/s11664-016-4419-3](https://doi.org/10.1007/s11664-016-4419-3)

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

- 1- “Influence of oxygen flow rate on the spraying of aluminum oxide (Al_2O_3) for silicon surface passivation”

Science & Applications of Thin Films Conference & Exhibition (**SATF 2018**)
Du 17 au 21 septembre 2018, Cesme, Izmir, Turkey

L. ZOUGAR, S. SALI, S. KERMADI, M. BOUMAOUR, M. KECHOUANE

- 2- “Effect of Nitrogen and Annealing on Interface Properties of MIS Structure Containing an Al_2O_3 Thin layer Deposited by Spray Pyrolysis”

L. ZOUGAR¹, S. SALI, S. KERMADI, M. BOUMAOUR, M. KECHOUANE

Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science Solar Renewable Energy
News V (**SURFINT**) du 20 au 23 Novembre 2017 à Florence, Italie

- 3- “Effect of Nitrogen Content on Electrical Properties of Ultrasonic Spray Pyrolysed Al₂O₃ Thin Films For Silicon Solar Cell Applications”

L. ZOUGAR^{*}, S. SALI, S. KERMADI, K. MAHDID, M. BOUMAOUR, M. KECHOUANE
International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering
(ICCESEN 2016) 19 -24 October **2016** Antalya, Turkey.

.....

- 4 - “Spectroscopic impedance analysis of Metal-Insulator-semiconductor based on Al₂O₃ dielectric thin films on silicon for solar cells applications
”

L.ZOUGAR^{1*}, S.SALI¹, S. KERMADI¹, K.MAHDID¹, M. BOUMAOUR¹, M. KECHOUANE
« European Conference on Surface Science» (**ECOSS 31**) -
du 31 Août au 4 Septembre **2015** à Barcelone en Espagne.

.....

- 5- “Electrical and Optical Properties of Al₂O₃ Thin films Deposited by spray ultrasonic for Solar Cells Applications”

L. ZOUGAR, S. SALI, K. MAHDID, S. KERMADI, M. BOUMAOUR, M. KECHOUANE
International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering
(ICCESEN 2014) 25 -29 October **2014** Antalya, Turkey.

.....

- 6- “Structural, Optical and Electrical characteristics of Al₂O₃ thin films deposited by spray ultrasonic for surface passivation of Si solar cells”

L. ZOUGAR, S. SALI, S. KERMADI, K. MAHDID, M. BOUMAOUR, M. KECHOUANE.
1st International Conference on Materials for Energy & Environmental Engineering (**ICM3E'14**),
23- 25 November **2014** – Alger

.....

Résumé/Summary

Résumé

Les hauts rendements de conversion ($> 21\%$) obtenus de nos jours dans les cellules de silicium ont été rendus possibles grâce à un traitement de surface spécifique avec l'usage des couches minces diélectriques. Au cours des deux dernières décennies, le développement de couches d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) en particulier a été l'une des principales voies dans la passivation de surface.

Ce travail de thèse se développe autour de l'élaboration de couches d' Al_2O_3 sur silicium mono (CZ) et multicristallin (mc-Si) par un recours original à la technique de spray pyrolyse, simple, flexible et à faible coût matériel. Contrairement aux autres techniques faisant appel à l'application du vide, on peut produire, par ce procédé, des couches de grandes surfaces et permet d'intégrer l'alumine en monocouche ou en bicouches dans la passivation de la cellule photovoltaïque.

Le travail se focalise de prime abord sur l'élaboration et l'optimisation des conditions de dépôt de couches minces d' Al_2O_3 (concentration molaire de solution, température, atmosphère et durée de dépôt, recuits pré et post-métallisation,...) afin d'obtenir des couches appropriées pour être utilisées en tant que couche de passivation en surface. Parallèlement, des couches minces de $\text{SiN}_x\text{:H}$ ont été élaborées et optimisées dans un réacteur PECVD. Différentes techniques de caractérisations ont été mises en œuvre pour cerner les conditions adéquates de dépôt. Elles ont confirmé la qualité de passivation des couches élaborées sur les deux types de plaquettes de silicium (CZ et mc-Si).

L'étude des propriétés électriques des couches minces de l' Al_2O_3 ou SiN_x a été basée sur des expériences permettant d'identifier les paramètres clés pour l'obtention de bonnes qualités de propriétés diélectriques et de mieux comprendre la nature des interfaces. Une structure MIS étant réalisée, les mesures de C-V (Capacitance-Voltage) et G-V (Conductance-Voltage) ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat de modèle VMP3. L'intérêt de ces mesures est d'extraire les valeurs de la densité de charges effectives Q_{eff} et de défauts d'interface D_{it} grâce aux méthodes inhérentes à la passivation de surface. La qualité de passivation de ces couches sur le silicium a été également évaluée par des mesures QSSPC de la durée de vie effective τ_{eff} des porteurs de charge minoritaires. Une valeur τ_{eff} d'environ $35\mu\text{s}$ (@ MCD 10^{15} cm^{-3}) a été obtenue pour les couches déposées sur le silicium Cz alors qu'aucune amélioration du τ_{eff} n'a pu être observée sur le silicium mc-Si.

L'étude a été approfondie par des développements expérimentaux dans le but de solutionner l'absence de passivation de surface de silicium mc-Si. Ainsi, il a été observé que l'introduction innovante de l'oxygène durant le dépôt des couches minces d' Al_2O_3 a permis d'augmenter la densité de charges effectives Q_{eff} et de diminuer les défauts d'interface D_{it} . La densité de charges effectives Q_{eff} obtenue est de l'ordre de $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour les échantillons avec l'oxygène sans recuit et diminue à $0.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ après recuit. La densité de défauts d'interface D_{it} a été également influencée par l'oxygène et elle a été trouvée après recuit de l'ordre de $\sim 1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. Il a été constaté une amélioration significative de la passivation chimique en termes de la diminution de la densité de défauts d'interface et aucun l'impact de la passivation par effet champ en termes de la valeur de la densité de charges effectives obtenue. Comparativement, les valeurs mesurées se rapprochent de celles obtenues par la technique ALD, ce qui permet de valider le choix de la technique d'élaboration utilisée.

Une structure bicouche $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ a été élaborée pour étudier les propriétés électriques et la qualité de passivation de surface. La durée de vie effective obtenue pour cette combinaison (@ MCD 10^{15} cm^{-3}) appliquée sur le silicium multicristallin est de $32\mu\text{s}$. En termes de densité de charges négatives effectives et de densité de défauts d'interface, des valeurs traduisant une passivation de surface plus efficace ont été obtenues ; à savoir $-2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour Q_{f} et $4 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ pour D_{it} , respectivement. Ces valeurs sont relativement encore plus proches de celles obtenues par la technique de référence ALD. Au vu des performances obtenues, il apparaît intéressant d'étendre l'application de cette bicouche à la face arrière de la cellule solaire à base de silicium multicristallin afin de bien mettre en évidence l'effet de passivation sur le rendement de conversion du dispositif final.

Mots clés : Cellule solaire, Silicium, Al_2O_3 , bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$, Spray pyrolyse, Passivation de surface.

Summary

The high conversion efficiencies ($> 21\%$) obtained today in silicon cells have been made possible owing to a specific surface treatment with the use of thin dielectric layers. Over the last two decades, the development of aluminum oxide (Al_2O_3) layers, in particular, has been one of the main pathways in surface passivation.

This thesis work deals with the elaboration of Al_2O_3 layers on mono (CZ) and multi crystalline silicon (mc-Si) by an original use of the pyrolysis spray technique, simple, flexible and low material cost. Unlike other techniques involving the application of a vacuum, it can produce large areas of layers and allows to integrate the alumina monolayer or bilayer in the passivation of the photovoltaic cell.

The work focuses first on the development and optimization of Al_2O_3 thin film deposition conditions (molar concentration of solution, temperature, atmosphere and deposition time, pre and post-metallization annealing, ...) in order to obtain layers suitable for use as a surface passivation layer. In parallel, thin films of $\text{SiN}_x\text{:H}$ have been developed and optimized in a PECVD reactor. Various characterization techniques have been implemented to identify the appropriate conditions of deposit. They confirmed the passivation quality of the layers developed on the two types of silicon wafers (CZ and mc-Si).

The study of the electrical properties of Al_2O_3 or SiN_x thin films was based on experiments to identify the parameters key for achieving good qualities of dielectric properties and to better understand the nature of the interfaces. An MIS structure being realized, the measurements of C-V (Capacitance-Voltage) and G-V (Conductance-Voltage) were carried out using a VMP3 model potentiostat. The interest of these measurements is to extract the effective charge density Q_{eff} and interface defects D_{it} due to the inherent methods of the surface passivation. The passivation quality of these layers on silicon was also evaluated by QSSPC measurements of the effective lifetime τ_{eff} of the minority charge density. A τ_{eff} value of approximately $35 \mu\text{s}$ (@ $\text{MCD } 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) was obtained for the layers deposited on the silicon Cz whereas no improvement of the τ_{eff} could be observed on the silicon mc-Si.

The study was deepened by experimental developments in order to solve the absence of surface passivation on silicon mc-Si. Thus, it has been observed that the innovative introduction of oxygen during the Al_2O_3 thin layers deposition has made it possible to increase the effective charge density Q_{eff} and to reduce the interface defects D_{it} . The effective charge density Q_{eff} obtained is the order of $-1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ for the samples with oxygen before annealing and decreases to $-0.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ after annealing. The D_{it} was also influenced by oxygen and it was found after annealing of the order of $\sim 1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. Significant improvement in chemical passivation was found in terms of the decrease in D_{it} and no impact of field effect passivation in terms of the Q_{eff} obtained. Comparatively, the measured values are close to those obtained by the ALD technique, which makes it possible to validate the choice of the elaboration technique used.

A $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ bilayer structure was developed to study electrical properties and surface passivation quality. The effective lifetime obtained for this combination (@ $\text{MCD } 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) applied to multicrystalline silicon is $32 \mu\text{s}$. In terms of negative effective charge density and interface defect density, values reflecting more surface passivation efficient were obtained; $-2.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ for Q_{f} and $4 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ for D_{it} , respectively. These values are relatively even closer to those obtained by the ALD reference technique. Given the performances obtained, it seems interesting to extend the application of this bilayer at the rear of the multicrystalline silicon solar cell in order to highlight the passivation effect on the conversion efficiency of the final device.

Key words: Solar cell, Silicon, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$, Pyrolysis spray, Surface passivation