

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE DE JIJEL**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**THESE**

**Présentée pour obtenir le diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité: Physique**

**Option: Semi-Conducteurs**

Par

**Djamel Eddine Belfennache**

Thème:

---

Analyse de la neutralisation du dopant dans le silicium par l'hydrogène pour une corrélation avec la tension en circuit ouvert mesurée sur des cellules photovoltaïques.

---

Soutenue le : 04 / 07 / 2019

Devant le jury:

Président:	Birouk Boubekeur	Prof	Univ. Jijel
Rapporteur:	Madi Djamel	M.C.A	Univ. Bouira
Co-Rapporteur:	Brihi Noureddine	Prof	Univ. Jijel
Examineurs:	Bouhdjar lazhar	M.C.A	Univ. Bouira
	Charrad Djellal	M.C.A	Univ. Sétif 1

## Dédicace

---

Je dédie cette thèse à :

mes très chers parents.

Aucune dédicace, aucun mot ne pourrait exprimer à leur juste valeur la gratitude et l'amour que je leur porte.

Je mets entre vos mains, le fruit de longues années d'études, de longs mois de distance de votre amour de votre tendresse, de longs jours d'apprentissage.

Loïn de vous, votre soutien et votre encouragement m'ont toujours donné de la force pour prospérer dans la vie.

Chaque ligne de cette thèse, chaque mot et chaque lettre vous expriment la reconnaissance, le respect, l'estime et la fierté d'être mes parents.

## Remerciements

---

*Avant tout développement de cette expérience professionnelle, il apparaît opportun de commencer ce mémoire de thèse par des remerciements à ceux qui m'ont appris au cours de ce travail et même à ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce travail un moment très profitable.*

*Je tiens tout d'abord à remercier mon Directeur de thèse Mr **MADI Djamel** Maître de Conférences classe A à l'université de Bouira pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son équipe. Aussi, j'exprime ma gratitude pour sa gentillesse, ses conseils et son suivi avec beaucoup d'objectivité et d'intention l'évolution de toutes les étapes de ce travail et ceci aussi bien de près que de loin.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à mon Co-encadreur Mr **BRIHI Nouredine**, Professeur au Département de Physique de l'Université de Jijel, pour sa disponibilité, la pertinence de ses conseils, la rigueur de son suivi ainsi que ses grandes qualités humaines qui ont été essentielles à l'accomplissement de mon travail de thèse.*

*Je vous remercie tous les deux : Mr **AIDA M<sup>ed</sup> Salleh** et Mr **SAEED M<sup>ed</sup> Alam** d'avoir relu et corrigé mon article, qui ne serait pas ce qu'il est actuellement.*

*Mes remerciements les plus profonds vont à Mr **BIROUK Boubaker**, Professeur au Département d'Electronique de l'Université de Jijel, pour avoir accepté de juger ce travail et de l'avoir présidé.*

*Que Messieurs **BEHDJAR Lazhar**; Maître de Conférences class A à l'université de Bouira, et **CHERRAD Djallel**; Maître de Conférence class A à l'Université de Sétif 1, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble des employés du Laboratoire INESS de Strasbourg et l'équipe Plasmas et Applications de CDTA à Alger pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont donnés.*

*Je voudrais remercier également l'ensemble des membres de l'Unité de Développement des Couches Minces et Applications (UDCMA) de Sétif, pour leur gentillesse et leur soutien, en particulier mes collègues **BOUZID Fayçal** ;**LAKHDARI Delloula** et **BELGHARBI Wafia**.*

*Je terminerais en adressant mes plus grands remerciements et mon plus grand respect, à mes parents **Nabil et Zahia**, qui m'ont soutenu, qui a fait preuve d'une patience inimaginable et qui m'ont montré le chemin de succès.*

*Merci mes parents, pour tout ce que vous m'apportez au quotidien.*

## SOMMAIRE

---

### Résumé

### Nomenclature des abréviations et des symboles

<b><u>Introduction générale</u></b> .....	01
<b><u>Chapitre I: Propriétés du silicium cristallin</u></b> .....	06
I.1. Introduction .....	07
I.2 Etat cristallin silicium .....	07
I.3 Défauts dans le silicium polycristallin .....	11
I.4 Génération et recombinaison des porteurs de charges libres .....	18
I.4.1 Recombinaison en volume de type radiatif .....	20
I.4.2 Recombinaison en volume de type Auger .....	21
I.4.3 Recombinaison en volume via les défauts .....	21
I.4.4 Recombinaison en surface .....	24
I.4.5 Mécanismes de recombinaison au niveau du joint de grain .....	25
I.5 Propriétés optiques du silicium .....	25
I.6 Description d'une cellule photovoltaïque à base du silicium polycristallin .....	28
I.7 Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque .....	29
I.7.1 Modèle à une diode de la caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque .....	30
A) Courant de court – circuit .....	31
B) Tension en circuit ouvert .....	31
C) Facteur de forme .....	32
D) Rendement de conversion photovoltaïque .....	32
I.7.2 Modèle à deux diodes .....	32
I. 8 Conclusion .....	34
I.9 Références bibliographiques du chapitre .....	35
<b><u>Chapitre II : Notions fondamentales de l'hydrogène dans le silicium</u></b> .....	37
II.1 Introduction .....	38
II.2 Généralité sur l'hydrogène dans le silicium .....	38
II.2.1 Différents états de charge de l'hydrogène dans le silicium .....	39

II.2.1.1 Hydrogène à l'état de charge positive.....	40
II.2.1.2 Hydrogène dans un état de charge neutre.....	41
II.2.1.3 Hydrogène dans un état de charge négative .....	42
II.3 Stabilité relative des différents états de charge .....	43
II.4 Hydrogène moléculaires.....	44
II.5 Diffusion de l'hydrogène dans le silicium .....	46
II.5.1 Diffusion de H dans le silicium monocristallin .....	47
II.5.2 Diffusion de H dans le silicium polycristallin .....	49
II.6 Interaction de l'hydrogène avec les atomes dopants.....	51
II.7 Mécanisme de passivation des atomes donneurs (accepteurs) par l'hydrogène dans le silicium.....	57
II.8 Interaction de l'hydrogène avec l'oxygène et le carbone.....	59
II.9 Interaction de l'hydrogène avec les défauts .....	62
II.9.1 Interaction de l'hydrogène avec les défauts intrinsèques.....	63
II.9.2 Interaction de l'hydrogène avec les défauts étendus.....	64
II.10 Conclusion.....	65
II.11 Références bibliographiques du chapitre .....	66
<b><u>Chapitre III : Plasma d'hydrogène et mesure (C-V) : Aspects théorique et pratique .....</u></b>	<b>70</b>
III.1 Introduction .....	71
III.2 Notions fondamentales sur les plasmas .....	71
III.2.1 Définition d'un plasma et degré d'ionisation.....	71
III.2.2 Densités et températures des particules .....	73
III.2.3 Ecrantage électrique.....	74
III.2.3.1 Longueur de Debye.....	74
III.2.3.2 La fréquence plasma .....	76
III.2.3.3 Les gaines électrostatiques .....	77
III.2.3.4 Collisions.....	78
III.3 Plasma d'hydrogène.....	80
III.4 Sources de plasmas à décharge micro-onde couplée avec un système de résonance cyclotronique électronique.....	81
III.5 Effet de la puissance micro-onde sur la gravure des surfaces en silicium.....	84
III.6 Description du réacteur à décharge micro-onde assisté par la résonance cyclotronique électronique.....	86

III.7 Description d'un cycle d'hydrogénation sous un plasma micro-onde assisté par la résonance cyclotronique électronique .....	88
a) Montée en température .....	88
b) Plasma d'hydrogène .....	89
c) Chute en température sous plasma d'hydrogène.....	89
III.8 Aspects de mesures de capacité – tension (C-V) et extraction des profils de dopage d'un semi-conducteur .....	90
III.9.1 Aspect théorique .....	90
III.9.2 Aspect pratique .....	93
III.10 Conclusion.....	95
III.11 Références bibliographiques du chapitre .....	97
<b><u>Chapitre IV : Résultats et interprétations</u></b> .....	<b>99</b>
IV.1 Introduction .....	100
IV.2 Résultats relatifs à la désactivation du phosphore par l'hydrogène dans le silicium monocristallin.....	101
IV.2.1 Aspects pratiques d'élaboration des diodes Schottky.....	101
IV.2.2 Validité de la méthode C-V pour le calcul du profil de dopage .....	102
IV.2.3 Dépendance de la désactivation du phosphore par l'hydrogène vis-à-vis de sa concentration initiale .....	103
IV.2.4 Effet de la puissance de décharge micro-onde sur la désactivation du phosphore par l'hydrogène .....	110
IV.2.5 Effet du flux d'hydrogène gazeux sur la désactivation du phosphore .....	112
IV.2.6 Effet de la température d'hydrogénation sur la désactivation du phosphore par l'hydrogène .....	116
IV.2.7 Effet du temps d'hydrogénation sur la désactivation du phosphore par l'hydrogène.....	117
IV.3 Résultats relatifs à la passivation des défauts par l'hydrogène dans le silicium polycristallin .....	119
IV.3.1 Aspect pratique de formation des structures photovoltaïques n <sup>+</sup> pp <sup>+</sup> à base des couches minces de silicium polycristallin.....	119
IV.3.2 Traitements d'hydrogénation des cellules photovoltaïques n <sup>+</sup> pp <sup>+</sup> en poly-Si par des plasmas MW-ECR .....	124
IV.4 Conclusion .....	129

IV.5 Références bibliographiques du chapitre .....	132
<b><u>Conclusion générale</u></b> .....	<b>134</b>
<b><u>Liste des travaux scientifiques publiés</u></b> .....	<b>138</b>

## Résumé

La motivation des recherches entreprises dans cette thèse vise à renforcer les potentialités qu'offrent les films de polysilicium (poly-Si) en couches minces pour des applications photovoltaïques. Pour ce faire, il était d'une importance primordiale de passiver avec l'hydrogène les défauts inter – et intra – grains du poly-Si. Cependant, l'amélioration des propriétés électriques de ces films est accompagnée par une neutralisation des atomes dopants suite à la formation des complexes dopant-hydrogène. En outre, la concentration active du dopant est un paramètre crucial qui peut affecter les propriétés électroniques des dispositifs conçus à base de silicium. Ainsi, l'objectif principal de notre travail est d'analyser la neutralisation du dopant dans le monosilicium par l'hydrogène pour une éventuelle corrélation avec la passivation des défauts dans le poly-Si. En conséquence, des films de silicium monocristallin obtenus par la technique de fusion de zone et dopé uniformément au phosphore ou au bore ont été utilisés pour élaborer respectivement des diodes Schottky ou des jonctions  $n^+p$ . Ces dernières ont été employées pour explorer la neutralisation des dopants par l'hydrogène en revanche le suivi de l'évolution de la tension en circuit-ouvert mesurée sur des cellules photovoltaïques  $n^+pp^+$  à base du silicium polycristallin a été dédiée pour l'examen de la passivation des défauts inter – et intra – grains. Par ailleurs, les traitements d'hydrogénation ont été réalisés dans un réacteur Roth & Rau de PECVD du laboratoire ICUBE (ex. INESS) de Strasbourg (France) qui permet de créer des plasmas à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique. L'analyse des résultats obtenus montrent que l'introduction de l'hydrogène dans le silicium cause une neutralisation du phosphore et peut même former des molécules de  $H_2$ . Proche de la surface de silicium, les molécules d'hydrogène forment des platelets et par la suite la diffusion de l'hydrogène en volume s'affaiblit tandis qu'une hydrogénation excessive donne lieu à de nouveaux défauts qui dégradent les propriétés électriques en particulier la tension en circuit-ouvert. Egalement, l'hydrogène neutralise le bore dans les jonctions  $n^+p$  et provoque un gradient de concentration entre la limite de la zone de charge d'espace (ZCE) et la profondeur de la région p. En conséquence, nous avons admis l'existence d'un champ électrique qui encourage une diffusion profonde des atomes d'hydrogène en volume de la région p. A ce stade, un mécanisme de diffusion et de passivation des défauts dans les cellules photovoltaïques  $n^+pp^+$  en polysilicium a été proposé. Aussi, il a été constaté que la désactivation du dopant s'effectue dans une région électriquement neutre qui agit comme une couche tampons résistive à faible mobilité près de la surface de l'émetteur  $n^+$  et proche de la jonction, ce qui entraîne une réduction du nombre de porteurs de charge recombinés à la surface avant et aux bords de la cellule photovoltaïque. C'est pourquoi, la tension en circuit-ouvert s'améliore au fur et à mesure que la concentration du dopant inactif augmente dans les cellules solaires à base du silicium polycristallin.

**Mots clés:** Passivation; Plasma; Cellules photovoltaïques; Hydrogénation.



تهدف البحوث التي أجريت في هذه الأطروحة الى تعزيز امكانية استعمال السليسيوم متعدد البلورات في مجال تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية. للقيام بذلك كان من الأهمية القصوى تخمیل العيوب المتواجدة داخل وبين البلورات من أجل تحسين خصائصها الكهربائية. إلا أن هذا يرافقه تحييد المطعّات مما يؤثر سلبيًا على الأجهزة المصممة من هذه المواد. بالإضافة إلى ذلك ، يعتبر تركيز المطعّات النشطة معلمة أساسية يمكن أن تؤثر على الخصائص الإلكترونية للأجهزة التي تعتمد على السليسيوم. فإن الهدف الرئيسي من عملنا هو تحليل تحييد المطعّات بالهيدروجين في أحادي السليسيوم عن طريق الهيدروجين لارتباط محتمل مع تخمیل العيوب في السليسيوم المتعدد البلورات. نتيجة لذلك ، تم استخدام أفلام السليسيوم أحادي البلورة التي تم الحصول عليها عن طريق تقنية ذوبان المنطقة والمخدرة بشكل موحد مع الفسفور أو البورون لتطوير ثنائيات شوتكي على التوالي أو تقاطعات  $n^+ p$ . استخدمت هذه الأخيرة لاستكشاف تحييد المطعّات النشطة بواسطة الهيدروجين من ناحية أخرى ، تم متابعة تطور الجهد المفتوح الدائرة المقاس على الخلايا الكهروضوئية  $n^+ pp^+$  على أساس السليسيوم متعدد البلورات لفحص تخمیل من العيوب بين الحبيبات . أجريت معالجات الهدرجة في مفاعل روث بمختبر علوم الهندسة والإعلام الألي والتصوير بستراسبورغ (فرنسا) الذي يسمح بإنشاء بلازما الهيدروجين بتفريغ موجات الميكرومتر في غاز الهيدروجين بمساعدة رنين دائري إلكتروني. يظهر تحليل النتائج المحصل عليها أن هدرجة السليسيوم يسبب تحييد الفسفور ويشكل أيضا جزيئات الهيدروجين. بالقرب من سطح السليسيوم، تشكل هذه الجزيئات صفائح تقلل من انتشار الهيدروجين في العمق، بينما ينتج عن الهدرجة المفرطة عيوب جديدة تؤدي إلى تدهور الخواص الكهربائية وخاصة جهد الدائرة المفتوحة. أيضا يقوم الهيدروجين بتحييد عنصر البور في وصلة  $n^+ p$  إذ يسبب في تدرج تركيز عنصر البور بين حدود منطقة العزل وعمق المنطقة  $p$ . وبالتالي ينتج عن هذا التدرج في التركيز حقل كهربائي يشجع الانتشار العميق لذرات الهيدروجين في المنطقة  $p$ . وبناء على تحاليلنا لمختلف النتائج التي توصلنا إليها، تم اقتراح آلية لإنتشار الهيدروجين وإخماد العيوب في الخلايا الشمسية المصنوعة من السليسيوم متعدد البلورات. أيضا ، لقد وجدنا أن التحييد للمطعّات يحدث في منطقة محايدة كهربائياً والتي تعمل كطبقة عازلة مقاومة لحركة حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تقليل ضياع الشحنات الكهربائية وذلك عند السطح الأمامي والجانب للخلية الشمسية. لذلك ، يتحسن جهد الدائرة المفتوحة مع زيادة تركيز الشوائب الغير نشطة في المناطق المحايدة السلف ذكرها عند الخلايا الشمسية المصنوعة من السليسيوم المتعدد البلورات.

**المفتاحية :** التخميل ؛ البلازما؛ الخلايا الضوئية؛ الهدرجة.

## Abstract

The interest behind the research undertaken in this thesis is to enhance the potential of thin polysilicon films (poly-Si) in photovoltaic applications. To do this, it was imperative to passivate with hydrogen the inter- and intra-grains defects of poly-Si. However, the improvement of the electrical properties of these films is accompanied by a neutralization of the doping atoms resulting from the formation of dopant-hydrogen complexes. In addition, active dopant concentration is a crucial parameter that can affect the electronic properties of silicon-based devices. Thus, the purpose of our work is to analyze the neutralization of the dopant in monosilicon by hydrogen for a possible correlation with the passivation of defects in poly-Si. Consequently, monocrystalline silicon films obtained by the floating zone process and uniformly doped with phosphorus or boron were used to develop respectively Schottky diodes or  $n^+p$  junctions. These last ones were used to explore the neutralization of the dopant by hydrogen but the control of the evolution of the open-circuit voltage measured on polycrystalline silicon based photovoltaic cells  $n^+pp^+$  was dedicated to examine the passivation of inter- and intra-grains defects. In addition, the hydrogenation treatments were carried out using a microwave plasma discharge involving an electron cyclotron resonance system in a PECVD Roth & Rau reactor of the ICUBE laboratory (formerly INESS) of Strasbourg (France). The analysis of the results shows that the introduction of hydrogen in silicon causes a neutralization of phosphorus and can even form  $H_2$  molecules. The presence of hydrogen molecules close to the silicon surface form platelets and subsequently diffusion of hydrogen in bulk becomes weak while excessive hydrogenation gives rise to new defects which degrade the electrical properties, in particular the open-circuit voltage. Also, the hydrogen neutralizes the boron in the  $n^+p$  junctions and causes a concentration gradient between the space charge zone (ZCE) boundary and the depth of the p region. Consequently, we have accepted the existence of an electric field which encourages a deep diffusion of the hydrogen atoms in bulk. At this stage, a mechanism for diffusion and passivation of defects in polysilicon  $n^+pp^+$  photovoltaic cells has been proposed. Also, it has been found that the deactivation of the dopant takes place in an electrically neutral region which acts as a low mobility resistive buffer layer near the surface of the  $n^+$  emitter and close to the junction, resulting in a reduction of number of recombined charge carriers at the front surface and at the edges of the photovoltaic cell. Therefore, the open-circuit voltage improves as the concentration of the inactive dopant increases in polycrystalline silicon solar cells.

**Keywords:** Passivation; Plasma; Photovoltaic cells; Hydrogenation.

## Nomenclature des abréviations et des symboles

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>
<i>a-Si</i>	Silicium amorphe
<i>nc-Si</i>	Silicium nanocristallin
<i>μc-Si</i>	Silicium microcristallin
<i>Poly-Si ou pc-Si</i>	Silicium polycristallin
<i>Mono-Si ou c-Si</i>	Silicium monocristallin
<i>mc-Si</i>	Silicium multi cristallin
$U_M$	Distribution d'interface des états profonds dans l'espace de la bande interdite du silicium polycristallin introduits par les liaisons pendantes.
$U_T$	Distribution d'interface des états profonds dans l'espace de la bande interdite du silicium polycristallin introduits par les queues de bande.
$N_S(E)$	Densité des états profonds introduits par les défauts intrinsèques.
$q\Phi_0$	Niveau neutre virtuel dans la bande interdite du silicium polycristallin
$N_{is}$	Densité surfacique des états ionisés.
$E_B$	Barrière d'énergie qui se mesure entre le bas de la bande de conduction et le haut de la barrière d'énergie au joint de grain.
$E_V$	Energie du haut de la bande valence
$E_C$	Energie du bas de la bande de conduction
$N_C$	Densité effective des états permis dans la bande de conduction
$N_V$	Densité effective des états permis dans la bande de valence
$E_F$	Energie du niveau de Fermi
$N_S^D(E)$	Densité surfacique des donneurs au joint de grain.
$N_S^A(E)$	Densité surfacique des accepteurs au joint de grain.
<b>ZCE</b>	Zone de Charge d'Espace
$w$	Largeur de la zone de charge d'espace
$\epsilon_0\epsilon_r$	Permittivité électrique du silicium
$N$	Concentration totale du dopant dans le silicium polycristallin
$N_g$	Concentration du dopant non-ségrége au joint de grain
$N_{Si}$	Densité atomique du silicium au joint de grain
$N_{SS}$	Densité des sites de ségrégation au joint de grain
$Q_0$	Chaleur de ségrégation du dopant au joint de grain
$T_R$	Température de recuit
$\rho$	Résistivité du silicium polycristallin
$N_T$	Densité de pièges aux joints des grains
$N_A(N_D)$	Concentration des atomes accepteurs (donneurs) dans le silicium poly cristallin
$K_B$	Constante de Boltzmann
$\tau$	Durée de vie des porteurs
$n$	Densité des électrons dans la bande de conduction
$p$	Densité des trous dans la bande de valence
<i>eeh</i>	Electron-Electron-Hole
<i>ehh</i>	Electron-Hole-Hole
$C_p$	Coefficients d'Auger impliquant le processus de recombinaison <i>eeh</i> ( <i>ehh</i> )
$C_n$	Coefficients d'Auger impliquant le processus de recombinaison ( <i>ehh</i> )
<b>RSH</b>	Read- Shockley-Hall
$n_i$	Concentration intrinsèque
$n_{ie}$	Concentration intrinsèque effective
$\sigma$	Section efficace de capture
$\vartheta_{th}$	Vitesse thermique des porteurs
$U_s$	Taux de recombinaison global en surface

$D_{it}$	Densité de pièges d'interface
$f$	Probabilité qu'un centre de défaut soit occupé par un électron
$n_s$	Densités des électrons en surface
$p_s$	Densité des trous en surface
$E_t$	Niveau énergétique des centres de défauts dans l'espace de la bande interdite
$N_t$	Densité des centres de défauts en volume
$\sigma_n$	Section efficace de capture des électrons par un défaut
$\sigma_p$	Section efficace de capture des trous par un défaut
$h$	Constante de Planck
$\nu$	Fréquence du photon absorbé dans le silicium polycristallin
$X_g$	Profondeur d'une jonction diffusée dans le grain
$X_{jg}$	Profondeur d'une jonction diffusée le long des joints de grains
$n^+$	Région de l'émetteur fortement dopée au phosphore
$p$	Région de la base modérément dopée au bore
$p^+$	Région du champ de surface arrière fortement dopée au bore
$I_0$	Courant de saturation
$I_{ph}$	Courant des porteurs photogénérés
<b>AM 1,5G</b>	Air Mass 1,5 Global
$I_m$	Courant au point de puissance électrique maximale
$V_m$	Tension au point de puissance électrique maximale
$I_{cc}$	Courant de court-circuit de la cellule photovoltaïque
$V_{co}$	Tension en circuit-ouvert de la cellule photovoltaïque
<b>FF</b>	Facteur de forme de la cellule photovoltaïque
$\eta$	Rendement de conversion photovoltaïque
$P_m$	Puissance électrique au point de puissance électrique maximale
$P_r$	Puissance lumineuse reçue à la surface de la cellule photovoltaïque
$R_s$	Résistance série
$R_p$	Résistance parallèle
$q$	Charge élémentaire de l'électron
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy
$E_D$	Energie du niveau des donneurs
$E_A$	Energie du niveau des accepteurs
$\langle E \rangle$	Valeur moyenne de l'énergie
<b>SIMS</b>	Secondary ion mass spectroscopy
<b>DLTS</b>	Deep Level Transient Spectroscopy
<b>SRP</b>	Spreading Resistance Profiling
<b>RBS</b>	Rutherford Backscattering Spectrometry
$D_H$	Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le silicium
$t_H$	Temps d'hydrogénation
$X_p$	Profondeur de passivation
<b>BC</b>	Bond-Center
$T_d$	Site interstitiel tétraédrique
<b>DH</b>	Complexe Donneur-Hydrogène
<b>AH</b>	Complexe Accepteur-Hydrogène
$K_{DH}$	Fréquence de combinaison des complexes DH
$K_{AH}$	Fréquence de combinaison des complexes AH
$n_e$	Densité électronique dans un plasma
<b>PECVD</b>	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
<b>RF</b>	Radiofréquence
<b>LPCVD</b>	Low Pressure Chemical Vapor Deposition

<i>MW</i>	Microwave
<i>Plasma MW-ECR</i>	Plasma à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique
<i>FZ</i>	Fusion de Zone
<i>C-V</i>	Caractéristique Capacité - Tension
<i>MOS</i>	Metal Oxide Semiconductor
<i>sccm</i>	standard cubic centimeters per minute
<i>t<sub>R</sub></i>	Temps de recuit

## **Introduction générale**

---

La situation énergétique mondiale actuelle et son évolution dans le futur sont des problématiques extrêmement importantes qui concernent l'ensemble de l'humanité. L'énergie issue des sources fossiles, qui est très largement utilisée aujourd'hui, est polluante, rejette d'importantes quantités de gaz à effets de serre, génère des tensions géopolitiques et des problèmes de sûreté. De plus, la quantité disponible de ces ressources va s'amenuiser à plus ou moins brève échéance. Les importantes conséquences environnementales et sociétales de nos modes de production et de consommation d'énergie nous amènent donc à devoir complètement repenser ceux-ci afin de les rendre plus durables. Une partie importante de la solution à cette problématique réside dans l'accroissement de la part des énergies renouvelables dans le bouquet énergétique. En effet, ces énergies sont moins polluantes et rejettent moins de gaz à effet de serre et de plus elles sont obtenues à partir des sources qui ne s'épuisera pas à cause d'une utilisation intensive.

Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie photovoltaïque, définie comme étant la conversion directe de l'énergie du rayonnement solaire en électricité, a un rôle majeur à jouer. En effet, entre autres avantages, elle utilise une source d'énergie renouvelable, abondante et plus ou moins bien distribuée dans le monde. De plus, son impact sur l'environnement est parmi les plus faibles. Le développement de sa capacité à envahir le monde est moins rapide suite aux coûts élevés de production des systèmes photovoltaïques et en particulier ceux des cellules solaires.

La technologie la plus largement utilisée actuellement pour la conversion photovoltaïque est celle des cellules solaires en silicium cristallin et l'on conjecture que cela restera le cas dans les prochaines années à venir. Ces cellules solaires sont fabriquées à partir de plaquettes de silicium très purifié. Cette filière bénéficie d'une maturité industrielle qui lui assure beaucoup de force. Afin de poursuivre et d'accélérer les baisses des coûts de revient d'un système photovoltaïque, il est nécessaire de mener des recherches afin d'effectuer un saut technologique qui peut remédier à la cherté des panneaux solaires.

Ce travail de thèse est bien situé dans le contexte des programmes de recherche et de développement où de réels espoirs sont fondés sur la réalisation des cellules photovoltaïques à base du silicium polycristallin (poly-Si) en couches minces afin de réduire l'épaisseur des cellules qui représente 60% du coût final du module photovoltaïque. Néanmoins, afin de

consolider le potentiel photovoltaïque qu'offre la filière poly-Si en couches minces, les chercheurs ont été amenés à diminuer l'activité électrique des joints de grains à travers la passivation des différents défauts notamment inter- et intra-grains par l'introduction de l'hydrogène atomique dans le matériau polycristallin. En conséquence, ils ont enregistré une amélioration des propriétés électroniques, en particulier la tension en circuit-ouvert. Néanmoins, l'hydrogène neutralise les atomes donneurs et accepteurs dans le silicium, par suite de la formation des complexes dopant-hydrogène. Cette conclusion a été bien établie à partir des mesures de la caractéristique capacité – tension ( $C - V$ ) en termes de variation de la concentration active du dopant avant et après hydrogénation des diodes Schottky [1- 9]. En outre, il est évident que la concentration active des dopants dans le silicium est un paramètre crucial qui définit les propriétés électroniques des dispositifs conçus à base de ces matériaux. Ainsi, un bon contrôle du dopage est possible si et seulement si une corrélation appropriée entre la neutralisation (désactivation) du dopant et la passivation des défauts due aux traitements d'hydrogénation est prise en compte.

Dans les structures photovoltaïques  $n^+pp^+$  de poly silicium, l'exposition de la région de l'émetteur  $n^+$  au flux d'hydrogène est une technique bien admise pour la passivation des défauts et des différentes impuretés existants au sein du matériau. Cependant, la quantité d'hydrogène introduite dans la région p est fortement réduite par la présence de la couche  $n^+$  dopée au phosphore [10–14]. De plus, l'efficacité photovoltaïque d'une cellule  $n^+pp^+$  en silicium polycristallin est beaucoup plus faible que celle du mono silicium en raison des concentrations élevées de défauts, en particulier aux joints des grains du matériau polycristallin. En conséquence, pour renforcer les potentialités qu'offre la filière silicium polycristallin en photovoltaïque, il est indispensable de mener des études afin de comprendre le mécanisme de neutralisation du phosphore dans la région de l'émetteur  $n^+$  pour une passivation efficace des défauts inter- et intra-grains.

Par ailleurs, il est bien connu que les atomes du phosphore ségrégent aux joints de grains dans les films de silicium poly cristallin. Cette diffusion préférentielle conduirait à la formation des jonctions non plates au sein du poly-Si, de sorte qu'il est impossible de remonter à la concentration active du phosphore à partir des mesures  $C - V$ . De plus, afin d'étudier séparément la passivation des défauts et la neutralisation du phosphore entraînée après les traitements d'hydrogénation des films de poly-Si, notre approche consiste à examiner le processus de désactivation du phosphore dans le monosilicium, car il est exempt de défauts et il est facile à être utilisé comme matériau de base pour former les diodes

Schottky, puis extraire le profil de dopage du phosphore avant et après hydrogénation de ces diodes Schottky. Par la suite, nous essayons de corrélérer le comportement de la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ) mesurée sur des cellules solaires  $n^+pp^+$  en silicium poly cristallin et la désactivation du phosphore due au processus des traitements par plasma d'hydrogène. Ceci est réalisé en utilisant un plasma à décharge micro-onde impliquant un système de résonance cyclotronique électronique (MW-ECR) où différents paramètres de fonctionnement du réacteur, tels que la puissance micro-ondes, la durée et la température d'hydrogénation, peuvent être modifiés. L'efficacité de la passivation des défauts est suivie à travers des mesures de la tension en circuit ouvert sur des structures  $n^+pp^+$  des films de poly-Si, tandis que l'activation/désactivation des atomes du phosphore dans les diodes Schottky en monosilicium est surveillée via des mesures capacitance – tension ( $C - V$ ) en analysant l'évolution de la concentration active du dopant avant et après l'hydrogénation.

Ainsi, la présente thèse se subdivise en quatre chapitres :

- ✓ Le chapitre I présente une étude bibliographique des propriétés cristallographiques et électriques du silicium monocristallin ainsi que celles du polycristallin. Également, des fondements théoriques relatifs aux mécanismes de transport des porteurs de charges libres. Puis nous énumérons les différents types de recombinaison en surface et en volume dans une cellule solaire à base du silicium. Enfin, les propriétés optiques, à savoir, l'absorption de la lumière et la génération des porteurs de charges libres comme étant des connaissances indispensables pour la compréhension du phénomène photovoltaïque seront aussi revues.
- ✓ Nous exposons dans le chapitre II l'ensemble des notions fondamentales de l'hydrogène dans le silicium. Ceci concerne sa diffusion et ses différents états de charges ainsi que son interaction avec les divers défauts et impuretés qui peuvent être présents dans le volume de silicium. En outre, les méthodes de son introduction dans les dispositifs électroniques sont aussi révélées avec les divers travaux qui affirment une amélioration des propriétés électriques des cellules photovoltaïques.
- ✓ Dans le chapitre III, nous intéresserons au réacteur PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) Roth & Rau du laboratoire ICUBE (ex-INESS) de Strasbourg (France) utilisant une source de plasma à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR) pour les traitements d'hydrogénation de nos films de silicium. Pour cela, nous introduirons une description détaillée du réacteur et un certain nombre de notions fondamentales qui gouvernent ce



type de plasma et en particulier les facteurs prépondérants cités dans la littérature en accentuant le point sur l'aspect théorique. Aussi, l'aspect pratique d'élaboration des diodes Schottky préparées spécialement pour des mesures de la caractéristique capacité – tension sera abordé. Enfin, on rappellera le bagage théorique nécessaire pour comprendre la méthode qui va nous permettre de remonter au profil de dopage du phosphore dans le mono silicium à partir des mesures  $C - V$ .

- ✓ Les résultats et leur discussion seront exposés dans le chapitre IV. En effet, ce dernier est dédié à l'étude du mécanisme de neutralisation du phosphore par l'hydrogène dans les diodes Schottky en mono silicium à travers l'analyse du profil de dopage sous effet des divers paramètres expérimentaux. Ensuite, on révélera les résultats relatifs à la passivation des défauts dans les structures photovoltaïques  $n^+pp^+$  à base du polysilicium à travers le suivi de l'évolution de la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) mesurée sur les dites structures. Egalement, on tentera de comprendre l'effet du niveau de dopage de la région de l'émetteur  $n^+$  sur la passivation des défauts dans la région p de la cellule photovoltaïque.

## **Références Bibliographiques de l'introduction générale**

- [1] S.K. Estreicher, L. Throckmorton, D.S. Marynick, Phys. Rev. B **39**, 13241 (1989)
- [2] N.M. Johnson, C. Herring, D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **56**, 769 (1986)
- [3] K. Bergman, M. Stavola, S.J. Pearton, J. Lopata, Phys. Rev. B **37**, 2770 (1988)
- [4] N. H. Nickel, Microelectron. Reliab. **47**, 899 (2007)
- [5] N. Fukata, S. Sato, H. Morihiro, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, J. Appl. Phys. **101**, 461071 (2007)
- [6] Y. Ma, Y.L. Huang, W. Düngen, R. Job, W.R. Fahrner, Phys. Rev. B **72**, 085321 (2005)
- [7] A. Royal, F. Mazen, F. Gonzatti, M. Veillerot, A. Claverie, Mater. Sci. Semicond. Process. **67**, 118 (2017)
- [8] R.E. Pritchard, M.J. Ashwin, J.H. Tucker, R.C. Newman, E.C. Lightowlers, M.J. Binns, S.A. McQuaid, R. Falster, Phys. Rev. B **56**, 13118 (1997)
- [9] K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, H. Haneda, Phys. Rev. Lett. **77**, 3161 (1996)
- [10] L. Cernel, H. Dekkers, I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, J. Poortmans, IEEE Electron. Device Lett. **27**, 163 (2006)
- [11] L. Cernel, I. Gordon, D. Van Gestel, G. Béaucarne, J. Poortmans, Appl. Phys. **100**, 063702 (2006)
- [12] N.M. Johnson, Phys. Rev. B **31**, 5525 (1985)
- [13] N.M. Johomson, M.D. Moyer, Appl. Phys. Lett. **46**, 787 (1985)
- [14] D. Madi, B. Birouk, IJSRP **4**, 1(2014)

# ***CHAPITRE I***

## ***Propriétés du silicium cristallin***

## I.1 Introduction

La motivation des recherches à étudier les potentialités qu'offrent les matériaux semi-conducteurs comme le silicium sous divers états cristallins le monocristallin et le polycristallin vise à leurs applications dans le domaine photovoltaïque comme matériau de base pour la fabrication des cellules solaires. Ces études se présentent sous différents aspects, à savoir, l'aspect structural et électrique ainsi que les effets relatifs aux conditions de leurs élaborations.

Dans ce présent chapitre, nous présenterons une étude portée essentiellement sur les films de silicium cristallin en faisant un tour d'horizon des différents résultats disponibles dans la littérature, en particulier, ceux liés à l'effet des joints de grains dans les structures polycristallines sur les propriétés de transport des porteurs libres et le phénomène de recombinaison des porteurs minoritaires dans les différents sites localisés dans le matériau semi-conducteur.

## I.2 Etat cristallin du silicium

Le silicium est un élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre, après l'oxygène, puisqu'il représente 25,7% de sa masse. Il fait partie de la famille des cristallogènes, son symbole est « Si » et son numéro atomique est « 14 ». Dans la nature, il n'existe pas à l'état pur, mais sous forme de silice qu'on trouve dans le sable qui sont des sels dérivants de la silice et qui rentrent dans la composition d'une quantité importante de minéraux (97% de la croûte terrestre). Son utilisation la plus ancienne est sous sa forme d'oxyde de silicium amorphe pour la fabrication du verre. Aussi, il a été utilisé avec l'aluminium pour former des alliages. Ce dernier est à son tour employé principalement dans l'automobile pour l'élaboration de pièces moulées telle que les « jantes en alliage » et dans l'aéronautique pour la conception des éléments de moteurs électriques. Près de 55% de la consommation mondiale du silicium a été orientée vers l'utilisation industrielle des alliages Silicium-Aluminium. C'est avec l'arrivée de l'électronique qu'on lui a trouvé de nouveaux usages comme semi-conducteur.

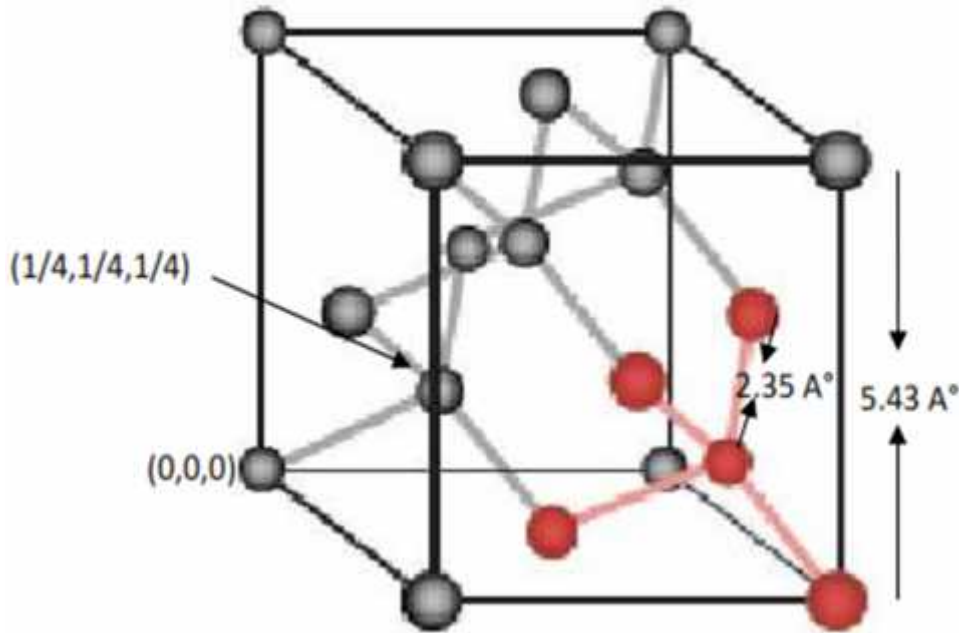
La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, et un état cristallisé, caractérisé par un arrangement périodique des atomes, des ions et des molécules. Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et

considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est permanente dans tout le volume, ou des poly-cristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme. Dans la micro photographie de la figure (I.1), prise par MET (Microscope Electronique à Transmission), une vue de coupe du réseau cristallin du silicium permet d'observer sa périodicité. Le résultat est un ensemble ordonné, ou localement ordonné, des noyaux d'atomes et d'électrons liés entre eux par des forces principalement coulombiennes. Ces forces sont plus ou moins importantes suivant l'électronégativité des éléments intervenant dans les liaisons, ce qui confère aussi des propriétés mécaniques et électriques au solide résultant. On distingue quatre familles de solides cristallins : les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires [1,2].

Le silicium cristallin possède une structure cubique diamant où chaque atome est entouré de quatre plus proche voisins, ce qui permet de former des liaisons covalentes. Elle peut être décrite comme étant deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC) déplacés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale. La position de l'origine du deuxième CFC par rapport à celle du premier CFC est de  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . On remarque sur la figure (I.2) le mode de liaison tétraédrique (représenté en rouge) et quelques valeurs caractéristiques, à savoir, le paramètre de maille  $a$  et la distance  $d$  entre deux proches voisins :  $a = 5,43 \text{ \AA}$  et  $d = 2,35 \text{ \AA}$ .

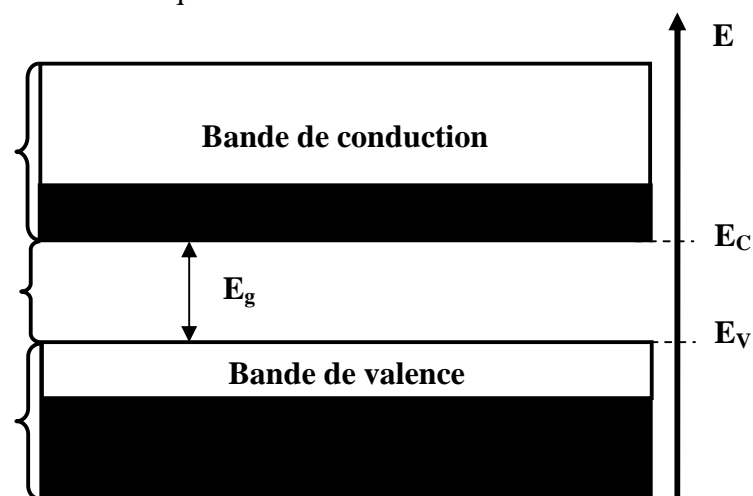


**Figure I.1** : Microphotographie du réseau cristallin du silicium prise par MET [1].



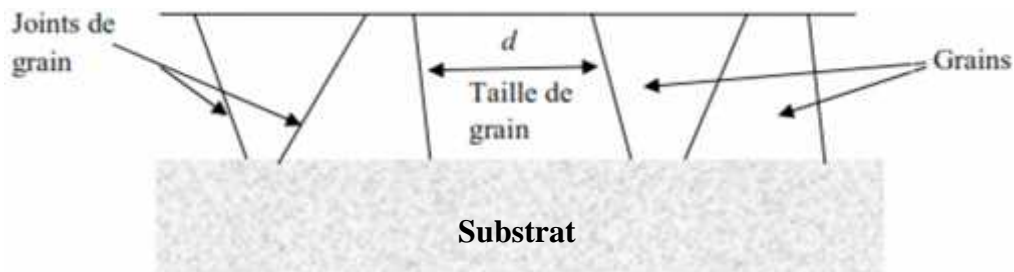
**Figure I.2 :** Structure cristalline du silicium (D'après [1])

Dans un cristal idéal de silicium, les atomes sont arrangés selon la structure diamant avec une distance interatomique  $d = 2,35 \text{ \AA}$ . La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent [3]. A ce type de liaison correspondent des états électroniques couplés entre eux donnant lieu à des bandes d'énergies : deux permises et une interdite pour les électrons. La bande interdite, appelée Gap en anglais, sépare la bande permise de valence (BV) (pleine au zéro absolu) de la bande permise de conduction (BC) (vide au zéro absolu) d'une énergie  $E_g$  égale à  $1,12 \text{ eV}$  à la température ambiante. L'importance du gap est son aptitude à agir sur le transport des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergies et ainsi sur les propriétés électroniques du silicium.



**Figure I.3 :** Diagramme de bande d'énergie simplifié du silicium à  $T > 0 \text{ K}$

Le silicium polycristallin se présente comme un assemblage de petits cristaux ou de grains d'orientations cristallographiques différentes, séparés les uns des autres par des zones fortement désordonnées appelées joints de grains. Etant donné que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur substrats étrangers donne lieu à une croissance verticale des grains [4], nous considérons le silicium polycristallin avec des joints de grains verticaux (voir la figure I.4). La structure cristalline des grains est généralement assimilée à celle d'un monocristal de silicium, caractérisée par un arrangement périodique d'atomes exempt de défauts. Néanmoins, un grain peut présenter des sous joints dû à des réseaux de dislocations ou de macles engendrés lors de la croissance du matériau. Par conséquent, les propriétés et les caractéristiques du silicium polycristallin sont celles des grains et des joints de grains.



**Figure I.4:** Représentation schématique d'un film de silicium polycristallin sur un substrat.

La taille des grains  $d$  est aussi un paramètre très important du silicium polycristallin. La modélisation des propriétés de transport et de recombinaison dans le silicium polycristallin suppose généralement que tous les grains ont la même taille  $d$ . Cependant, on observe en pratique que la taille des grains suit une distribution autour d'une taille caractéristique, qui permet d'une façon globale de différencier les différents types de silicium polycristallin (tableau I.1). En effet, l'appellation silicium polycristallin (ou poly-Si) est utilisé dans le cas général, tandis que "nc-Si", " $\mu$ -Si", et "pc-Si" correspondent à des gammes de tailles de grains. Par ailleurs, les dimensions des grains que nous observons dans le cas d'un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à hautes températures sur substrats étrangers ( $\text{SiO}_2$ , céramique, mullite, ...) sont de l'ordre de 0,1 à 20  $\mu\text{m}$ . Cependant, les propriétés recherchées dans les matériaux dépendent de l'application à laquelle ils sont destinés.

Silicium	Multicristallin	Polycristallin	Nanocristallin
Notation	mc-Si	pc-Si	nc-Si
$d$	0,5-30 mm	0,5-100 $\mu\text{m}$	10-200 nm

**Tableau I.1 :** Classification des films de silicium polycristallin suivant la taille des grains ( $d$ ), d'après [4].

### I.3 Défauts dans le silicium cristallin

Notons au préalable, que le silicium monocristallin idéal est supposé qu'il ne comporte aucune rupture du réseau cristallin. Les cristaux réels contiennent toujours un certain nombre de défauts en quantité variable. La présence et le nombre de défauts dépend du type de liaison chimique, de la pureté du cristal, de la méthode de préparation, ainsi que des traitements thermiques et/ou mécaniques subis.

Les types de défauts possibles cités dans la littérature sont donnés dans le tableau (I.2). Tout échantillon de silicium cristallin contient au moins des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, impuretés, dopants) et des défauts linaires de type dislocation. Pour les applications photovoltaïques, les défauts étendus (linaires, plans et volumiques) prennent une importance relative suivant leurs densités. Dans les films minces de silicium polycristallin sur des substrats étrangers, les défauts associés aux impuretés et les joints de grains sont de loin les plus néfastes de par leur densité et leur forte activité recombinante pour les porteurs minoritaires.

Type de défaut	Exemples
Défauts ponctuels	Lacunes, interstitiels, impuretés, dopant,.....
Défauts linaires	Dislocations lignes (coins et vis)
Défauts plans	Erreur d'empilement, macles, joints de grains
Défauts volumiques	Précipités

**Tableau I.2 :** Types de défauts cristallographiques dans le silicium cristallin [4].

La lacune dans le silicium constitue sans doute le défaut le plus simple et le plus connu grâce aux nombreux travaux cités dans la littérature [1,2]. Pour former une lacune, quatre liaisons doivent être brisées avec les atomes voisins immédiats de l'atome déplacé. Ces liaisons pendantes peuvent former de nouvelles liaisons entre elles, entraînant des déplacements atomiques des proches voisins connus sous le nom de relaxation du défaut. Les liaisons nouvellement formées et les déplacements atomiques qui y sont associés dépendent de l'état de charge de la lacune, c'est-à-dire du nombre d'électrons participant aux liaisons. Dans le cas du silicium, la lacune possède différents états de charge (la lacune doublement ionisée positivement, la lacune simplement ionisée positivement...), présentant pour la plupart de fortes distorsions. Chaque fois qu'un électron est ajouté à la liaison, le défaut subit une relaxation afin de maintenir les électrons éloignés les uns des autres et ainsi minimiser



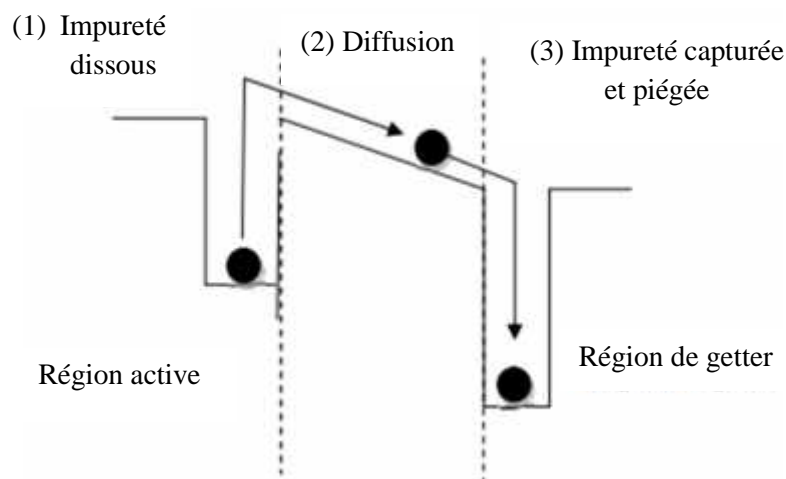
leur répulsion électrostatique tout en optimisant leur interaction attractive avec les noyaux atomiques au voisinage de la lacune.

L'auto-interstitiel du silicium, appelé parfois par "interstitiel" est le deuxième défaut ponctuel dans le silicium. Ces défauts sont particulièrement intéressants car ils sont à l'origine de la diffusion accélérée et transitoire dans le silicium [2]. Les auto-interstitiels peuvent alors se déplacer sur une longue distance même à basses températures avant de se recombinaison avec une lacune.

Les atomes des métaux de transition sont les impuretés les plus néfastes pour le silicium, en raison de leurs diffusivités et solubilités relativement élevées à hautes températures. Ils induisent des niveaux énergétiques dits profonds au milieu de l'espace de la bande interdite et modifient ainsi considérablement les propriétés électriques du silicium [5]. Ces défauts conduisent par conséquent à la recombinaison des paires électron-trou, et ainsi à la relaxation de l'électron de la bande de conduction vers la bande de valence. Les impuretés telles que Cr, Mg, Fe, Co, Ni et Cu sont bien connues en tant que diffuseurs rapides dans le silicium. Ceci dit, les fortes diffusivités de la plupart de ces impuretés rendent aussi plus facile les traitements destinés à les extraire de la base (effet Getter). Les impuretés connues pour se trouver en site substitutionnel (Au et Pt) peuvent quant à elles avoir des coefficients de diffusion relativement faibles. La solubilité et la diffusivité des métaux de transitions augmentent de manière générale avec leur numéro atomique.

L'impact des impuretés peut être réduit par des techniques appelées effets Getter. On entend par l'effet Getter un effet de purification du matériau par piégeage ou désactivation d'impuretés ou de défauts après un recuit thermique. On distingue en premier lieu entre deux types de Getter : un effet Getter interne, induit par des défauts initialement présents dans le volume et qui sont capables de désactiver certaines impuretés. C'est le cas du phosphore [6] et de l'oxygène [7, 8], aux joints de grains dans le silicium poly cristallin. Plus fréquemment utilisé est le Getter externe ou l'on applique volontairement un traitement pour piéger les impuretés métalliques de transition. Les plus répandus parmi ces derniers on trouve le phosphore [9] et l'aluminium [10, 11], qui ont également l'avantage d'être des dopants. En effet, lors du processus de fabrication des cellules solaires, le but recherché par la diffusion du phosphore dans le silicium est non seulement la formation de l'émetteur  $n^+$  mais également l'augmentation de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires à travers l'extraction des impuretés par effet Getter [12]. Un tel processus est illustré sur la figure (I.5) qui montre trois

étapes physiques induites lors d'un traitement thermique : (1) dissolution de l'impureté pour la rendre mobile dans la région active de la cellule, (2) diffusion de l'impureté à travers le volume vers le centre Getter, et (3) capture et piégeage de l'impureté dans des emplacements appelés sites de Getter pour la rendre inactive. Bien que la technique de Getter des impuretés induite par la diffusion du phosphore ait été mise en application avec succès dans l'industrie photovoltaïque, il a été également rapporté que l'efficacité de cette méthode est tout à fait faible dans les matériaux qui présentent des densités élevées de défauts comme les dislocations [13,14]. De plus, les impuretés métalliques à diffusion rapide comme le Fe et le Cr sont facile à extraite du volume de Si que celles à diffusion lente comme le Ti et le Mo [15]. Les résultats expérimentaux [16] suggèrent que certains défauts structuraux dans le silicium, décorés par des impuretés métalliques précipitées pendant la croissance du cristal, deviennent fortement stables et ne peuvent pas être extraites par des techniques conventionnelles de Getter.

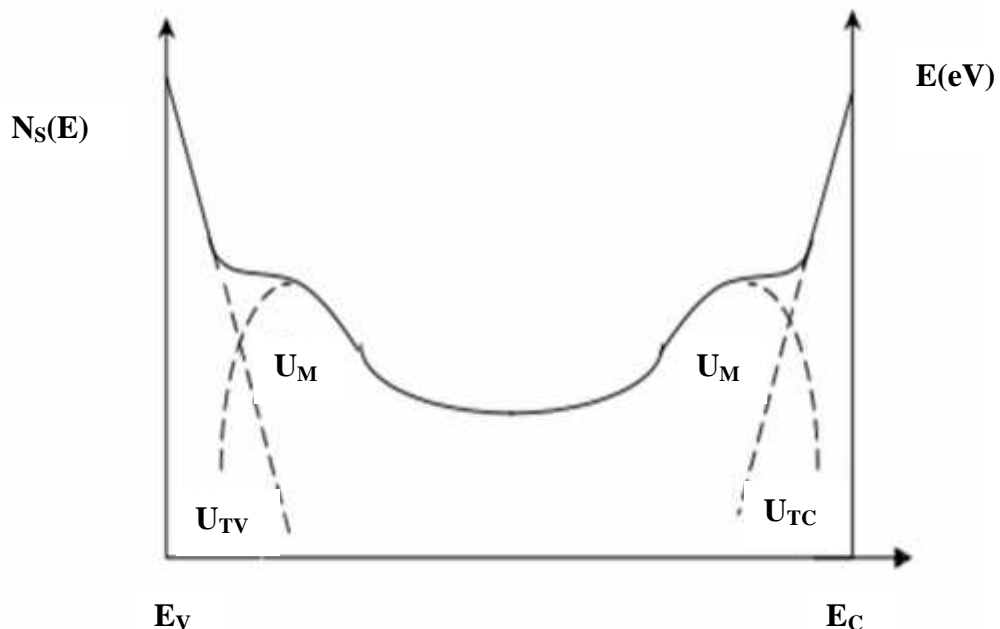


**Figure I.5** : Représentation schématique du mécanisme de Getter externe (d'après [17]).

Une autre alternative est mise en avant à travers le mécanisme de passivation des défauts dans le silicium par l'hydrogène ou simplement hydrogénation. L'interaction de l'hydrogène avec les impuretés métalliques a été intensivement étudiée par beaucoup de chercheurs. Il a été bien établi que l'hydrogène dans le silicium désactive les impuretés donneuses et acceptrices [17 - 19]. La spectroscopie capacitive des niveaux profonds a été largement utilisée pour confirmer la passivation par l'hydrogène de ces impuretés dans le silicium monocristallin [19]. Par ailleurs, l'introduction de l'hydrogène dans le silicium et son interaction avec les défauts et les dopants reste un sujet d'actualité où plusieurs équipes de recherche dans le monde ne cessent d'explorer [20 -24].

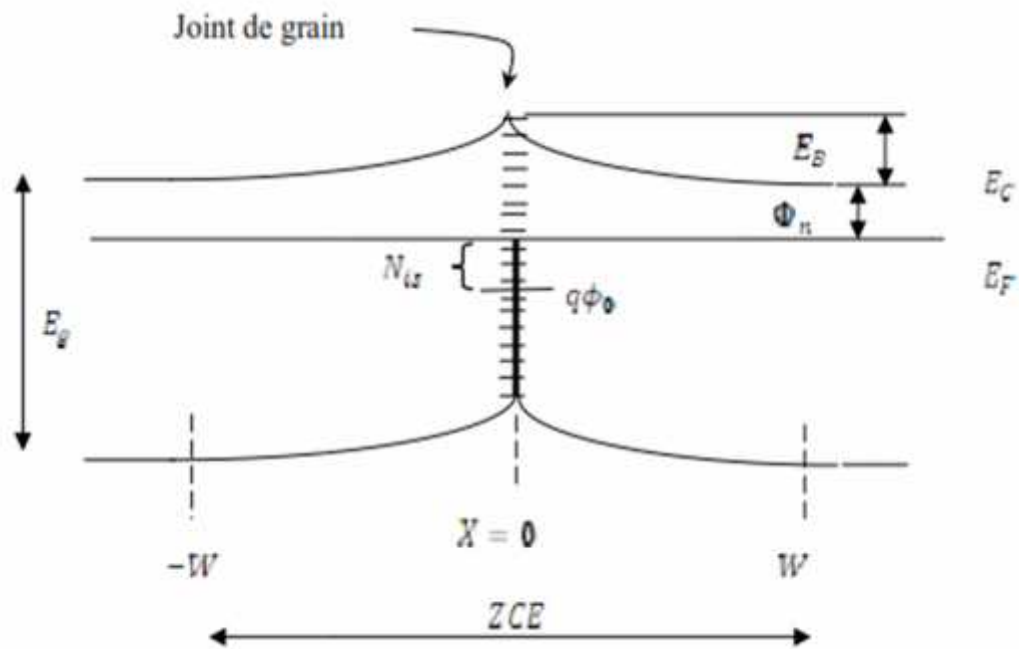
Un joint de grain est défini comme étant la limite entre deux grains monocristallins voisins ayant des orientations cristallographiques différentes. Pour rendre compte de certains effets comme la ségrégation aux joints de grains [25] ou la diffusion accélérée le long des joints de grains [26], certains auteurs ont été amenés à affecter à cette zone cristallographiquement perturbée, une épaisseur entre 5 et 50 Å. Les joints de grains ont une structure très complexe où beaucoup de défauts sont concentrés. Ces défauts peuvent être aussi bien des défauts intrinsèques qu'extrinsèques [4].

Les défauts intrinsèques sont de deux types : les liaisons pendantes et les queues de bande. Les liaisons pendantes sont représentées par des liaisons interatomiques non-satisfaites résultant de la rupture de la périodicité du réseau cristallin. Ce type de défaut introduit des états profonds dans l'espace de la bande interdite du silicium polycristallin, avec une distribution d'interface  $U_M$ . Par ailleurs, des fluctuations de potentiel provoquées par des contraintes de champ non relaxées introduisent dans la bande interdite des états localisés au voisinage de chacune des bandes de conduction et de valence. Ces états d'interface sont appelés queues de bandes. Leur distribution notée  $U_T$ , additionnée de la distribution des états de liaisons pendantes donne une distribution d'états d'énergie d'interface introduits par les défauts intrinsèques  $N_S(E)$  en forme de U [27].



**Figure I.6 :** Distribution en forme de U introduite par les défauts intrinsèques grains, d'après [27].

Les défauts extrinsèques sont liés aux impuretés intentionnelles (dopants) ou non intentionnelles (métaux, éléments organiques) qui peuvent être introduites pendant la croissance du matériau ou même durant les étapes de fabrication des cellules solaires telles que le dopage et la formation des contacts. La présence des impuretés non intentionnelles et intentionnelles introduisent respectivement dans l'espace de la bande interdite supplémentaires discrets profonds et peu profonds. Un niveau profond peut être donneur ou accepteur. Il peut donc agir en tant que piège ou centre de recombinaison pour les électrons et les trous. L'interaction des impuretés avec les défauts cristallins intrinsèques donne lieu à la ségrégation, à la formation d'amas ou de précipités d'impuretés dont les caractéristiques électriques (niveaux dans le gap) se superposent aux états d'interface intrinsèques du joint de grain [7]. Que le silicium soit de type n ou de type p, ces états d'interfaces aux joints de grains provoquent un piégeage des porteurs libres. Dans le modèle de H. C. Card [28], cela est expliqué en introduisant la notion de niveau neutre virtuel ( $\phi_n$ ) dans la bande interdite : selon la distribution  $N_S(E)$ , il existe un niveau d'énergie tel que la densité des états d'interface donneurs chargés positivement est égale à celle des états d'interface accepteurs chargés négativement. Si le dopage donne un niveau de Fermi situé sur ce niveau neutre, les bandes de conduction et de valence sont plates. Sinon il y a une accumulation de charges  $N_{is}$  qui s'accompagne d'un piégeage de porteurs libres. La zone de charge d'espace se traduit par une courbure de bande.



**Figure I.7:** Représentation de la courbure des bandes au voisinage du joint de grain due à l'existence de niveaux pièges dans le silicium de type n (D'après [28]).

Dans le silicium de type n, la courbure de bande ainsi provoquée est représentée sur la figure (I.7). La barrière d'énergie  $E_B$  se mesure entre le bas de la bande de conduction et le haut de la barrière au joint de grain et se définit de façon analogue dans le cas d'un matériau de type p, en inversant les courbures de bande.

- **Barrière d'énergie et largeur de la zone de charge d'espace**

En considérant que la largeur du joint de grain est plus faible que la zone de charge d'espace ZCE, le joint de grain peut être traité comme une surface, caractérisée par des densités surfaciques de donneurs  $N_S^D(E)$  et accepteurs  $N_S^A(E)$ . Selon la position du niveau de Fermi  $E_F$  et la distribution d'états occupés de Fermi Dirac, ces niveaux donneurs et accepteurs donneront lieu à une charge nette  $qN_{is}$ .

$$qN_{is} = q \int_0^{E_B} N_S^D(E) \cdot [1 - f(E, E_F)] dE - q \int_0^{E_B} N_S^A(E) \cdot f(E, E_F) \cdot dE \quad (I.1)$$

Dans l'approximation d'une déplétion abrupte, cette charge est compensée par les dopants ionisés sur une largeur de la zone de charge d'espace (ZCE):

$$W = \frac{N_{is} / 2}{N_A} \quad (\text{Cas du silicium de type p}) \quad (I.2)$$

Le facteur 1/2 provient du fait que cette charge se répartit entre chacune des ZCE de part et d'autre du joint de grain. Ainsi, la largeur de la zone de charge d'espace est de 0,05  $\mu\text{m}$ , si la densité des états d'interface  $N_{is}$  est de  $10^{11} \text{cm}^{-2}$  et la concentration des dopants est de  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ . Par conséquent, tous les grains possédant une taille inférieure ou égale à 0,05  $\mu\text{m}$  sont appauvris. En d'autres termes, pour éviter la déplétion dans les matériaux à petits grains, il est recommandé d'augmenter le niveau de dopage. Par ailleurs, la résolution de l'équation de Poisson  $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{qN_A}{\epsilon \epsilon_0}$ , avec une condition aux limites  $\frac{\partial V}{\partial x} \Big|_w = 0$  donne courbure de bande parabolique dont la hauteur  $E_B$  peut être exprimée par :

$$E_B = \frac{q(N_{is})^2}{8\epsilon_r \epsilon_0 N_A} \quad (I.3)$$

où :

$E_B$ : Barrière d'énergie aux joints de grains [V]

$N_A$  : Concentration de dopants [ $\text{cm}^{-3}$ ]

$\epsilon_0 \epsilon_r$ : Permittivité électrique du silicium [ $12 \times 8,854 \cdot 10^{-14} \text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

$N_{is}$  : Densité surfacique des états ionisés [ $\text{cm}^{-2}$ ]

q: Charge élémentaire de l'électron [ $1,6 \cdot 10^{-19}$  C]

Suivant l'expression de l'équation (1.3), la barrière de potentiel imposée au transport des majoritaires entre les grains diminue d'autant que le dopage augmente. Il est donc à nouveau important de réaliser des films de silicium poly cristallin à niveau de dopage élevé. Selon l'exemple précédent où  $W = 0,05 \mu\text{m}$ ,  $E_B$  est de 18 meV. En pratique, la hauteur de la barrière de potentiel est estimée à partir de la pente de la courbe  $\ln(\rho_{ji}^{-1} \cdot T^{1/2}) = f(1000/T)$  pour des températures élevées [4].

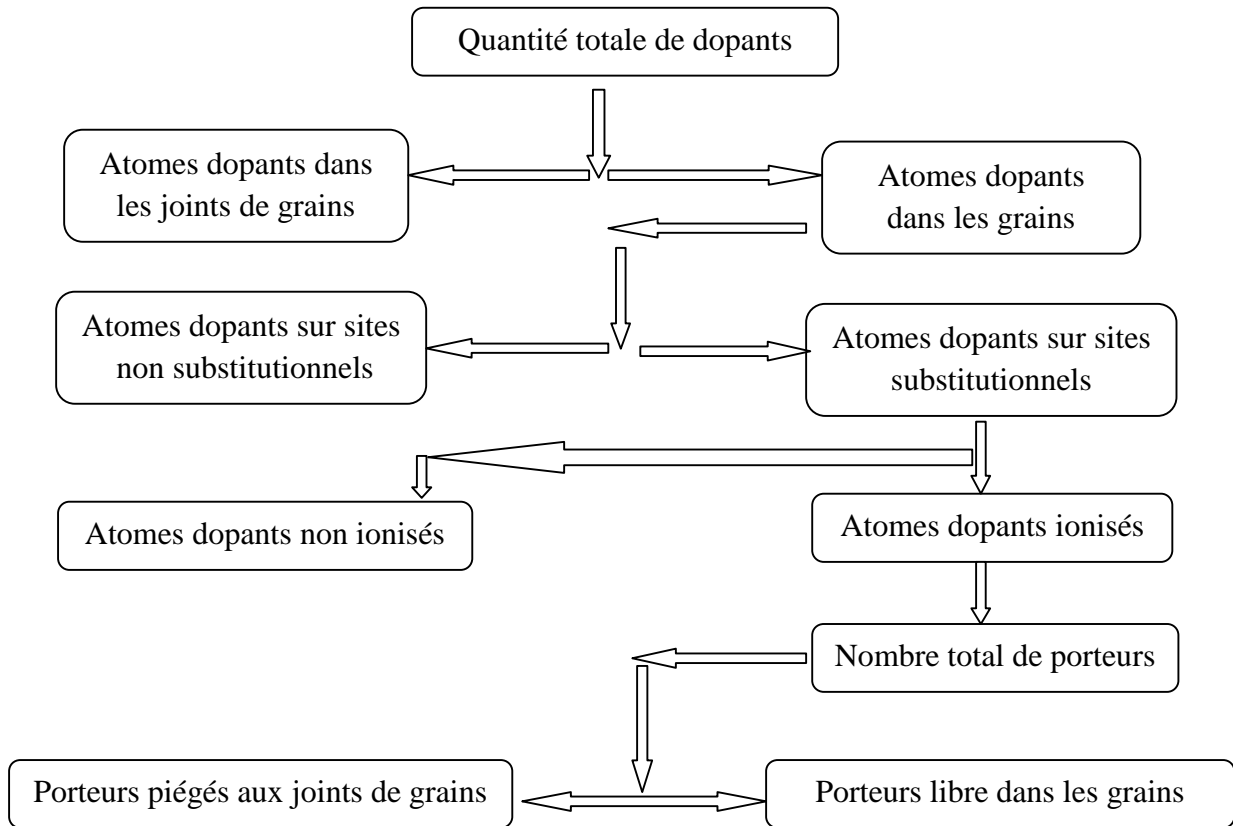
- **Ségrégation des dopants aux joints de grains**

La conductivité du matériau poly cristallin peut être affectée par un piégeage, non seulement des porteurs libres, mais aussi par celui des atomes de dopants. Une partie des dopants peut être piégée ou ségréguée aux joints de grains, dans des sites cristallographiques où ils ne seront pas ionisés. Cela signifie que la quantité effective des dopants en volume est réduite. De plus, la partie perdue est électriquement inactive et elle ne contribue plus à la conduction. Mandurah et al (1981) [25] ont développé un calcul thermodynamique de la concentration des dopants disponibles après ségrégation. L'expression de ce calcul est donnée par :

$$\ln\left(\frac{N-N_g}{N_g}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot N_s}{N_s}\right) + \frac{Q_0}{K_B \cdot T_R} \quad (I.4)$$

Où  $N$  est la concentration totale des dopants,  $N_g$  est la concentration des dopants non ségrégués,  $N_{si}$  est la densité atomique du silicium,  $N_{ss}$  est la densité des sites de ségrégation aux joints de grains,  $Q_0$  est la chaleur de ségrégation du dopants,  $A$  est le facteur d'entropie du dopant et  $T_R$  est la température du recuit. En effet, la distribution des dopants dépend de plusieurs paramètres : type et concentration du dopant, taille des grains, densité des états aux joints de grains, procédés de dopage et température de recuit. Parmi les dopants diffusés dans les grains, seulement une partie ionisée provenant des sites substitutionnels participe à la création des porteurs libres dans le silicium poly cristallin. Aux faibles niveaux de dopage, les porteurs libres ne sont pas tous collectés et une partie importante est piégée par les centres pièges. Lorsque le dopage augmente, les centres recombinants sont saturés et la concentration des porteurs libres est proche de celle des dopants. Par conséquent, les propriétés de transport dans le silicium poly cristallin sont similaires à celles du silicium monocristallin. Ce résultat important a été exploité dans la modélisation des phénomènes de transport dans le silicium

poly cristallin par de nombreux chercheurs. En résumé, (voir figure I.8), les joints des grains sont responsables de la dégradation du transport des porteurs dans le silicium poly cristallin puisqu'ils servent d'une part de sites de ségrégation pour les dopants et d'autre part de centres recombinants pour les porteurs libres.



**Figure 1.8 :** Répartition des dopants et des porteurs de charge dans le silicium polycristallin relativement au phénomène de ségrégation des dopants aux joints de grains.

#### I.4 Génération et recombinaison des porteurs de charges libres

La génération dans les semi-conducteurs est le processus dans lequel les paires électron-trou sont créées. L'énergie nécessaire pour la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction est obtenue selon différents processus physiques : absorption thermique, champ électrique externe et absorption de photons par le semi-conducteur. Les paires électron-trou créés sont tôt ou tard recombinées. Le retour à l'équilibre se fait par émission de l'énergie en excès soit sous forme de vibrations (phonons), soit sous forme de lumière (photons). Ce dernier effet est utilisé dans les diodes électroluminescentes (L.E.D) ou les lasers semi-conducteurs. Le photon émis a une énergie égale à  $E_g$  selon les équations suivantes [29]:

$$E_p = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1,24 \text{ eV}}{\lambda} \quad (\text{I.5})$$

$\nu$  est la fréquence de la radiation,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation en  $\mu\text{m}$ ,  $c$  est la vitesse de la lumière dans la vide,  $E_p$  est l'énergie du photon en eV et  $h$  est la constante de Plank.

A l'équilibre thermique, les concentrations d'électrons  $n_c$  dans la bande de conduction et des trous  $p_v$  dans la bande de valence sont constantes ( $n_c \cdot p_v = n_i^2$ ) où  $n_i$  est la densité des porteurs intrinsèque dans le semi-conducteur. Ceci traduit l'équilibre entre le taux de génération thermique et celui de recombinaison des paires électron-trou. Supposons que tous les atomes dopants sont totalement ionisés à la température ambiante, la concentration des électrons et des trous sont données par :

$$\begin{cases} n_c = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) = N_D, & p_v = n_i^2 / n_c & \text{semi-conducteur de type n} \\ p_v = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) = N_A, & n_c = n_i^2 / p_v & \text{semi-conducteur de type p} \end{cases} \quad (\text{I.6})$$

$N_D$  et  $N_A$  sont respectivement les concentrations des atomes donneurs et accepteurs.  $E_F$ ,  $E_C$  et  $E_V$  représentent les niveaux énergétiques du niveau de Fermi, le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.  $N_C$  et  $N_V$  sont les densités effectives des états permis dans les bandes de conduction et de valence, respectivement.

Dans un état hors équilibre ( $n \cdot p \neq n_i^2$ ), les concentrations des porteurs sont écrites sous la forme :

$$\begin{cases} n = n_c + \Delta n = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \\ p = p_v + \Delta p = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \end{cases} \quad (\text{I.7})$$

$\Delta n$  et  $\Delta p$  les concentrations des porteurs en excès,  $E_F$  et  $E_F$  les quasi-niveaux de Fermi, respectivement pour les électrons et les trous.

Comme l'équilibre thermique ne peut pas être atteint instantanément après la coupure de la source de génération, les densités excessives de porteurs  $n$  et  $p$  diminuent jusqu'à ce que le système atteigne de nouveau les concentrations  $n_0$  et  $p_0$ . Le taux de recombinaison  $U$  qui décrit cet effet est une caractéristique des différents mécanismes de recombinaison dans le



matériau. Il est souvent exprimé comme le rapport entre l'excédent de porteurs  $n$  et leur durée de vie  $\tau$  :

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = U = \frac{\Delta n}{\tau} \quad (I.8)$$

$U$  est le taux de recombinaison des porteurs de charge excédentaires en  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ,  $n$  est la concentration excédentaire des porteurs de charge en  $\text{cm}^{-3}$  et  $\tau$  est la durée de vie des porteurs de charge excédentaires en s.

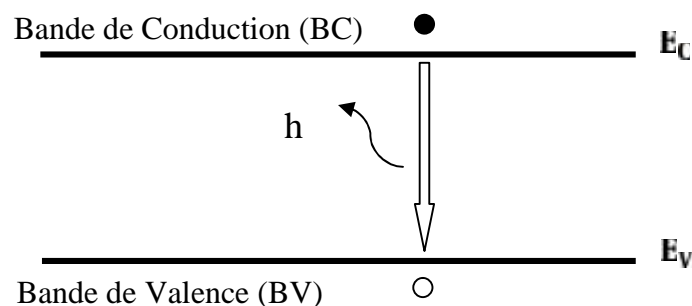
Les différents mécanismes de recombinaison dans les semi-conducteurs aussi bien en volume qu'en surface peuvent avoir lieu selon plusieurs façons :

#### I.4.1 Recombinaison en volume de type radiative

Le processus de recombinaison radiative ou inter-bandes est défini comme l'inverse du processus d'absorption (voir figure I.9). L'excès d'énergie de l'électron recombiné est cédé sous forme d'un rayonnement optique. Ce processus est faible pour les matériaux à gaps indirects comme le silicium. De ce fait, ce mécanisme n'influe pas considérablement sur la durée de vie des porteurs minoritaires, par contre il est important pour les matériaux à bande interdite directe comme le GaAs. Le taux de recombinaison est proportionnel à la fois au nombre d'électron et au nombre de trous [30]:

$$U_{ri} = B(pn - n_i^2) \quad (I.9)$$

$B$  est un coefficient qui reflète la probabilité d'une transition radiative et dépend fortement de la structure de bande du semi-conducteur et de la température. Pour le silicium, sa valeur, à la température ambiante, égale à  $1,1 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  [31].



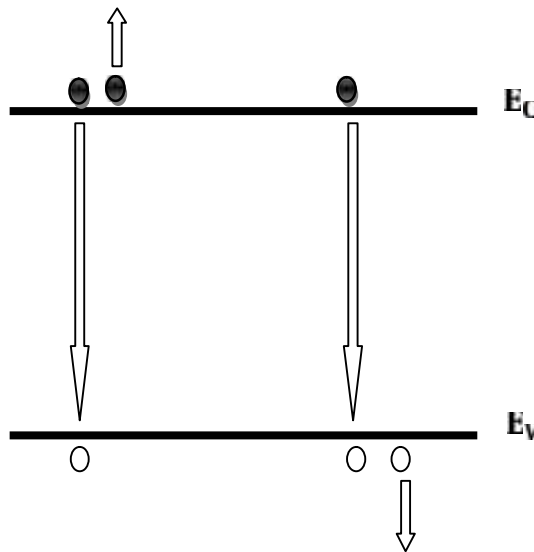
**Figure I.9** : Schéma descriptif du processus de recombinaison radiative

### I.4.2 Recombinaison en volume de type Auger

La recombinaison Auger est traditionnellement considérée comme l'interaction de trois particules où l'énergie libérée par la recombinaison d'une paire électron-trou est transférée à un troisième porteur libre, qui libère son énergie excessive sous forme de phonons au réseau cristallin (thermalisation). Ce processus est donné en figure I.10. Selon le troisième porteur de charge, un électron de la bande de conduction ou un trou de la bande de valence, le taux de recombinaison Auger  $U_A$  est proportionnel à  $n^2p$  (pour un processus électron-électron-trou (eeh)) ou à  $np^2$  (pour un processus électron-trou-trou (ehh)) [32-34]. Ainsi, le taux de recombinaison net est donné par :

$$U_A = C_n(n^2p - n_0^2p_0) + C_p(np^2 - n_0p_0^2) \quad (I.10)$$

avec  $C_n$  et  $C_p$  étant les coefficients de Auger impliquant respectivement les processus eeh et ehh. Leurs valeurs dans le silicium de type n et p dopés à plus de  $5 \cdot 10^{18}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  sont respectivement :  $C_n = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $C_p = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  [35]. Ce mécanisme de recombinaison est prédominant dans le silicium pour les niveaux élevés de dopage.

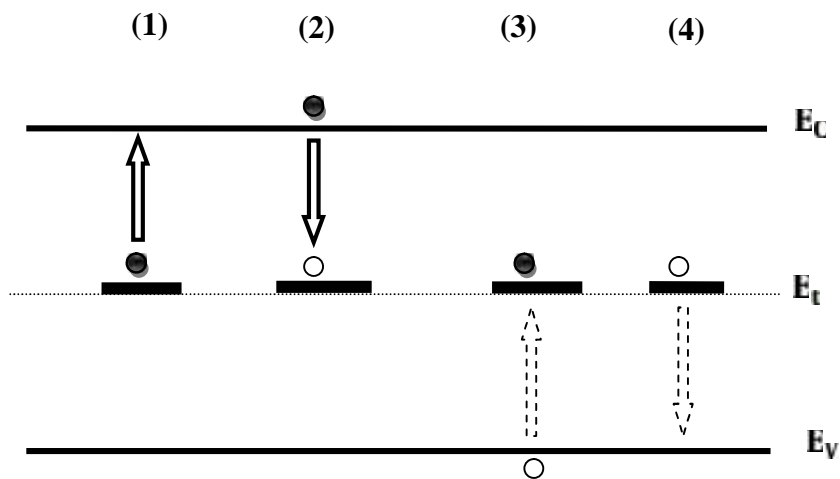


**Figure I.10** : Modèle schématique du mécanisme de recombinaison Auger.

### I.4.3 Recombinaison en volume via les défauts

Les deux mécanismes précédents ne dépendent que du dopage et pas des défauts et des centres de recombinaison associés. Ils sont souvent masqués par des processus de recombinaison plus efficaces faisant intervenir des niveaux profonds dans l'espace de la

bande interdite. Pour le silicium, ces niveaux profonds sont proches du milieu de la bande interdite. Ils sont associés à la présence des défauts, principalement due aux impuretés (métalliques par exemple) ou aux imperfections cristallographiques électriquement actives. Un tel défaut, occupé par un électron (état occupé) ou par un trou (état inoccupé), peut interagir avec la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) suivant quatre processus élémentaires donnés sur la figure (I.11). Un état occupé peut émettre un électron dans la bande de conduction (processus 1) ou capturer un trou de la bande de valence (processus 3) tandis qu'un état inoccupé peut capturer un électron de CB (processus 2) ou émettre un trou dans VB (processus 4) [34]. Les mécanismes qui résultent d'une combinaison appropriée de ces processus, peuvent être divisés en trois classes différentes dont la fonction est assurée par le niveau de défaut.



**Figure I.11 :** Diagramme de bande d'énergie montrant les quatre interactions possibles des porteurs libres avec un niveau de défaut: (1) émission d'un électron, (2) capture d'un électron, (3) capture d'un trou et (4) émission d'un trou. La direction des flèches pleines et des flèches à tiret indique le sens de transition des électrons et des trous, respectivement.

- **Le niveau de défaut agit en tant que centre de recombinaison**

Le procédé de recombinaison peut être vu comme un processus en deux étapes de capture, par lequel un électron libre de la bande de conduction (BC) (processus 2) et un trou libre de la bande de valence (BV) (processus 3) soient successivement capturés par le niveau de défaut et s'annihilent, ou comme un processus en deux étapes de relaxation par lequel un électron libre de BC passe d'abord au niveau de défaut (processus 2) et ensuite à BV (processus 3), où il annihile finalement un trou.

- **Le niveau de défaut agit en tant que centre de génération**

Le procédé de génération, qui est l'inverse de la recombinaison, peut être assimilé à un processus d'émission à deux étapes, dans lequel le défaut émet successivement un électron dans la bande BC (processus 1) et un trou dans la bande BV (processus 4) ou comme un processus d'excitation à deux étapes, par lequel un électron de BV soit d'abord excité dans le niveau de défaut (processus 4) et ensuite excité dans la bande BC (processus 1). Par conséquent, une paire électron-trou est produite. Ce mécanisme de génération se manifeste généralement dans des régions d'une cellule solaire appauvries en porteurs de charges, comme par exemple la zone de charge d'espace [35].

- **Le niveau de défaut agit en tant que centre de piège**

Le mécanisme du piégeage des porteurs de charge, qui n'est ni recombinaison ni génération, est identifié avec un processus à deux étapes où un porteur est capturé au centre de défaut et plus tard injecté de nouveau dans la bande de laquelle il est venu, c.-à-d., avec les combinaisons des processus (2) et (1) ou (3) et (4). Cela signifie que le centre de défaut interagit seulement avec l'une des deux bandes.

L'interaction d'un défaut en tant que centre de recombinaison ou de piège dépend des probabilités de réémettre un porteur déjà capturé ou d'induire un deuxième processus de capture et ainsi de la localisation du niveau de Fermi, de la température et des sections efficaces de capture [35]. Les pièges avec un niveau énergétique proche du milieu de la bande interdite sont plus néfastes sur la durée de vie des porteurs minoritaires. Plus le niveau s'éloigne du milieu de la bande interdite, plus son effet devient sensible à la concentration. En effet, les niveaux énergétiques plus rapprochés des bandes de valence et de conduction, comme par exemple ceux des dopants qui interviennent en termes de recombinaison Auger, sont considérés comme étant des niveaux pièges contrairement aux centres de recombinaison se situant plus au centre de la bande interdite.

La description physique du taux de recombinaison  $U_{\text{g}}$  en volume via les défauts est basée sur le modèle de Read-Shockley-Hall (RSH) [36, 37] qui ont formulé en 1952 une théorie basée sur des considérations purement statistiques des quatre processus élémentaires cités ci-dessus. Son expression est donnée par la relation suivante :

$$U_S = \frac{(np - n_i^2)}{\tau_n(p + p_1) + \tau_p(n + n_1)} \quad (I.11)$$

où  $\tau_n$  et  $\tau_p$  sont respectivement les constantes de temps de capture des électrons et des trous qui sont liés à la vitesse thermique  $v_t$ , à la concentration des défauts  $N_t$ , et aux sections efficaces de capture  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  par :

$$\tau_p = (N_t \sigma_p v_t)^{-1}, \quad \tau_n = (N_t \sigma_n v_t)^{-1} \quad (I.12)$$

Les quantités  $n_1$  et  $p_1$  sont les densités SRH qui expriment les concentrations des porteurs piégés par les défauts au niveau énergétique  $E_t$ . Elles sont données par :

$$n_1 = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_t}{k_B T}\right), \quad p_1 = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_t - E_V}{k_B T}\right) \quad (I.13)$$

#### I.4.4 Recombinaison en surface

Les surfaces ou les interfaces d'un semi-conducteur est un lieu où les recombinaisons sont particulièrement nombreuses, en raison d'une discontinuité brusque dans la structure cristalline qui a comme conséquence un grand nombre d'atomes de silicium partiellement liés et autres défauts caractéristiques liés à l'adsorption d'impuretés. En conséquence, des niveaux recombinants actifs apparaissent dans l'espace de la bande interdite près de la surface du semi-conducteur. Évidemment, la recombinaison en surface est un cas spécial de la recombinaison SRH. À la différence des centres de recombinaison en volume, les états d'interfaces sont distribués dans tout l'espace de la bande interdite. Ainsi, la densité de pièges d'interface  $D_{it}(E_t)$  et les sections de captures  $\sigma_n(E_t)$  et  $\sigma_p(E_t)$  sont des quantités qui dépendent de l'énergie  $E_t$ . De plus, tandis que le taux de recombinaison SRH est exprimé pour un seul niveau piège  $E_t$  donné par l'équation (I.11), le taux de recombinaison global en surface  $U_S$  est évoqué en intégrant cette expression sur l'espace entier de la bande interdite [38] :

$$U_S = (n_s p_s - n_i^2) \times \frac{E_C}{E_V} \frac{\int_{E_V}^{E_C} v_t U_1(E_t) dE_t}{[n_s + n_1(E_t)]\sigma_p^{-1}(E_t) + [p_s + p_1(E_t)]\sigma_n^{-1}(E_t)} \quad (I.14)$$

$n_s$  et  $p_s$  sont respectivement les densités d'électrons et de trous en surface.  $n_1$  et  $p_1$  sont les densités SRH données par l'équation (I.13). Le calcul du taux de recombinaison en surface exige d'une part une détermination expérimentale des paramètres  $D_{it}(E_t)$ ,  $\sigma_n(E_t)$  et  $\sigma_p(E_t)$  et

d'autre part la connaissance des concentrations  $n_s$  et  $p_s$ . En général, ces dernières quantités sont déterminées numériquement en utilisant un algorithme proposé par Girisch et al [39]. Par ailleurs, l'ajout d'une couche de  $\text{SiO}_2$  en surface de silicium peut limiter les recombinaisons en surface.

#### I.4.5 Mécanismes de recombinaison au niveau d'un joint de grain

De façon analogue à la surface, le mécanisme de recombinaison au niveau d'un joint de grain est obtenu en voyant le joint de grain comme une interface vers laquelle les porteurs se diffusent et se recombinent. En supposant que les densités surfaciques des porteurs en excès  $n_s = n_s - n_{s0} = p_s - p_{s0} = p_s$ , la vitesse de recombinaison aux joints d'un grain  $S_{jg}$  est donnée par l'équation suivante [28] :

$$S_{jg} = \frac{U_s}{\Delta n_s} = \frac{(n_s p_s - n_i^2)}{\Delta n_s} \times \frac{E_C}{E_V} \frac{v_t D_{11}(E_t) d_t}{[n_s + n_1(E_t)] \sigma_p^{-1}(E_t) + [p_s + p_1(E_t)] \sigma_n^{-1}(E_t)} \quad (I.15)$$

En général, on approche la vitesse de recombinaison au joint d'un grain avec une densité d'états d'interface effectivement actifs  $N_I$  dont le niveau est supposé centré au milieu de la bande interdite par l'expression suivante [40]:

$$S_{jg} = \tau_t \cdot N_I \quad (I.16)$$

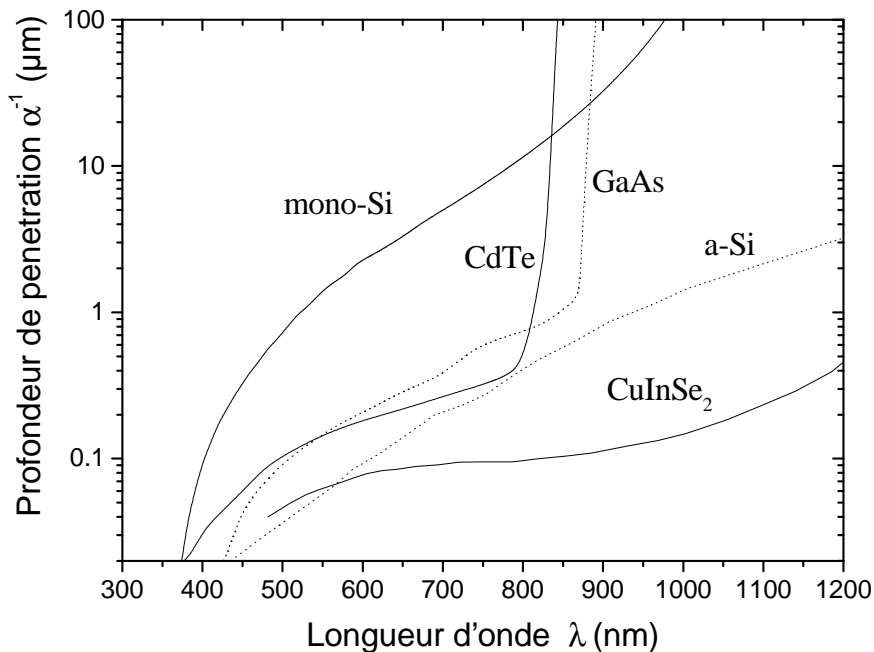
où  $\sigma$  est la section efficace de capture ( $\text{cm}^2$ ) et  $v_{th}$  est la vitesse thermique des porteurs. La valeur maximale de  $S_{jg}$  est fixée par  $v_{th}$  définit par :

$$\tau_t = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \approx 10^7 \text{ cm/s à } 25^\circ\text{C} \quad (I.17)$$

### I.5 Propriétés optiques du silicium

Le seul handicap du silicium cristallin est sa faible capacité d'absorption de la lumière i.e. par une profondeur de pénétration plus élevée (Voir la figure I.12). En effet, alors que quelques microns d'épaisseur de tellure de cadmium (CdTe), d'arsenal de galium (GaAs), de sélénure d'indium cuivre gallium (CIGS) ou du silicium amorphe (a-Si) suffisent pour absorber tous les photons de longueur d'onde inférieure à 800 nm, qui constituent la partie essentielle du spectre solaire, le silicium monocristallin (mono-Si) nécessite des épaisseurs bien plus importantes (typiquement 300 à 500  $\mu\text{m}$  pour les cellules photovoltaïques commerciales). La réduction de l'épaisseur de la couche de silicium entraîne naturellement

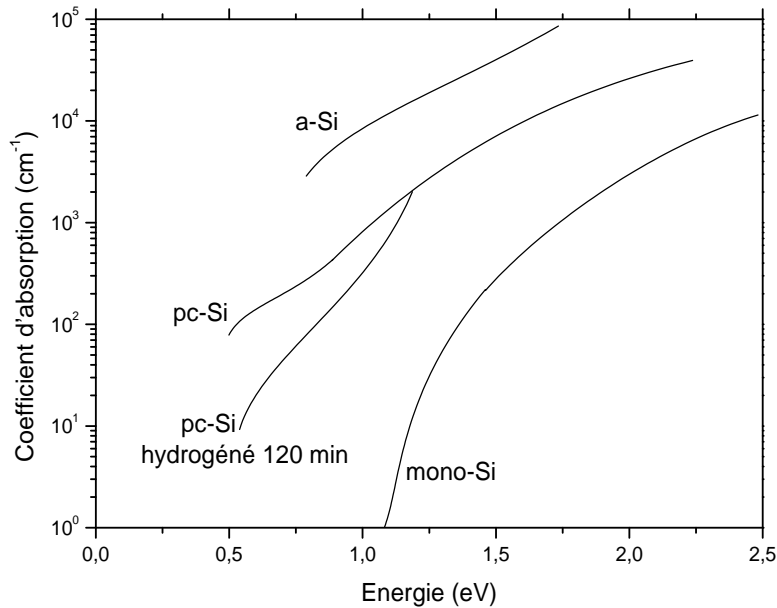
une perte de rendement d'absorption et par la suite une perte en rendement de conversion photovoltaïque. Afin de compenser cette réduction de l'absorption, il devient nécessaire de piéger efficacement la lumière dans la couche mince (confinement optique). L'idée de base d'un confinement optique est de minimiser les pertes par réflexion et par transmission de la lumière sur les faces avant et arrière, respectivement. Dans le cas des films minces, la composante de transmission devient importante et afin de la réduire, il est nécessaire de maximiser la distance moyenne de parcours des photons dans le silicium et ainsi augmenter virtuellement l'épaisseur du film. Pratiquement, le piégeage de la lumière peut être obtenu par le recours combiné aux couches antireflets (optique interférentielle), à un réflecteur en face arrière ou à la texturation des interfaces (optique géométrique). Le confinement optique sera particulièrement important dans le domaine des longueurs d'onde supérieures à 800 nm qui sont faiblement absorbées dans le silicium cristallin.



**Figure I.12.** : Profondeur de pénétration de la lumière dans les différents matériaux photovoltaïques (D'après [4]).

La présence de défauts cristallins tels que les joints de grains ou les dislocations introduit une absorption plus importante dans le silicium polycristallin (poly-Si) que dans le silicium monocristallin. Cette propriété est illustrée sur la figure (I.13). Elle est à l'origine de l'intérêt porté au silicium polycristallin, nanocristallin (nc-Si) ou amorphe (a-Si) pour des applications photovoltaïques, malgré des propriétés de transport médiocres.

Les spectres d'absorption de la figure (I.13) présentent une zone d'absorption bande à bande ( $h > 1,2 \text{ eV}$ ), une étroite région exponentielle ( $1,05 < h < 1,2 \text{ eV}$ ) et un coude d'absorption à  $h < 1,05 \text{ eV}$  sous le gap. Dans la zone centrale, le gap mesuré dans le poly-Si est inférieur au gap du mono-Si en raison de la présence des queues de bandes en fonction exponentielle au niveau des joints de grains. La passivation des états de queue de bande par introduction d'hydrogène atomique permet de remonter sensiblement le gap.



**Figure I.13 :** Influence des défauts cristallins sur les propriétés d'absorption dans le silicium. La taille moyenne des grains du poly silicium est environ de 30 à 50 nm. D'après [41].

L'absorption sous le gap ( $h < 1,05 \text{ eV}$ ) est due à la présence des liaisons pendantes aux joints de grains et/ou aux dislocations. Finalement, au voisinage de  $\sim 1,25 \text{ eV}$ , le désordre cristallin au niveau des joints de grains permet des transitions optiques qui sont interdites dans le mono-Si et l'absorption est alors gouvernée par celle au joint de grain. Plus précisément, l'absorption dépend du rapport entre le volume de la phase amorphe (largeur du joint de grain, par exemple 1nm) et celui de la phase cristalline (taille de grains). En effet, en partant du silicium amorphe jusqu'au monocristallin, l'augmentation de la taille de grain se traduit par un coefficient d'absorption qui diminue jusqu'à celui du silicium monocristallin. Par ailleurs, l'absorption de la lumière solaire dans le silicium polycristallin à grains de l'ordre du micromètre pourra être distinguée selon deux domaines de longueurs d'onde : pour  $h > 1,3 \text{ eV}$  ( $\lambda < 950 \text{ nm}$ ), l'absorption sera égale à celle du silicium monocristallin, tandis que pour des énergies plus proches du gap,  $1,1 \text{ eV} < h < 1,2 \text{ eV}$  (1000 à 1300 nm), les queues de bande pourront donner lieu à une absorption plus élevée dans le poly-Si comparée



au mono-Si. Cependant dans les couches minces, l'absorption pourra d'avantage être supérieure à celle du mono-Si dans le domaine proche de l'infrarouge ( $> 800 \text{ nm}$ ) par le confinement optique de ces longueurs d'onde, qui consiste à un recours combiné entre les couches antireflet et un réflecteur en face arrière ou à la texturation des interfaces [4].

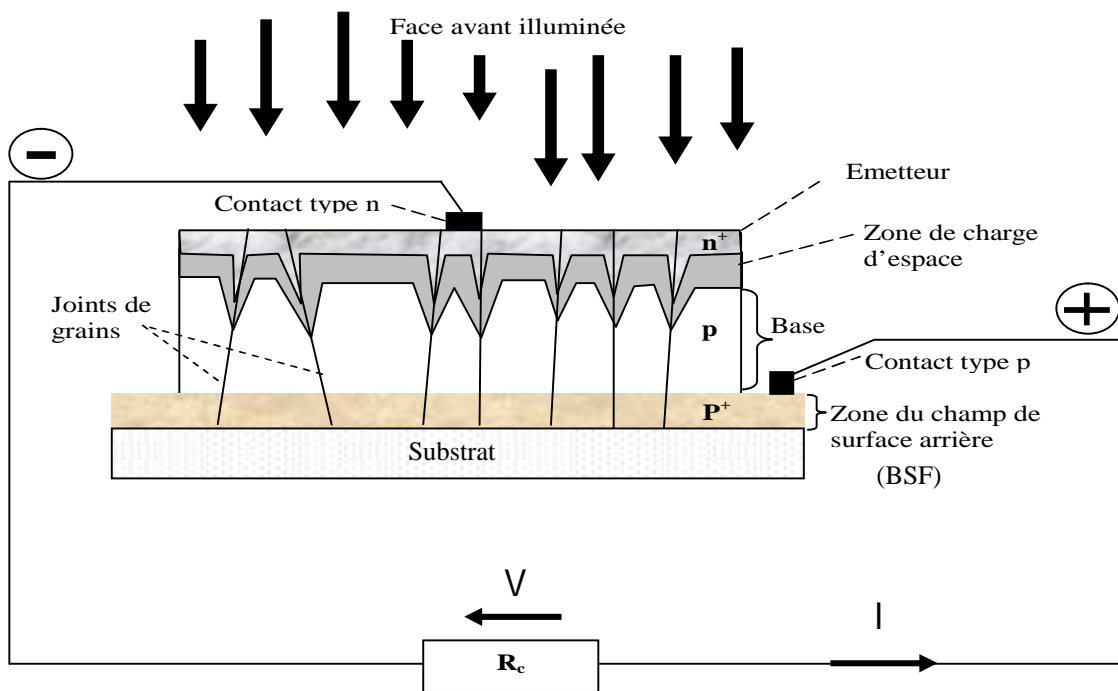
### I.6 Description d'une cellule photovoltaïque à base du silicium polycristallin

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Becquerel [42] en mesurant une différence de potentiel entre deux électrodes placées dans un électrolyte, l'une étant soumise à une irradiation lumineuse. Au milieu du XXe siècle, l'évolution du concept et de la technologie des dispositifs à semi-conducteurs a permis l'exploitation de cette découverte ingénieuse pour la réalisation des cellules photovoltaïques. Ainsi, un premier dispositif au silicium à homo-jonction a été réalisé en 1954 par le laboratoire Bell [43].

Une cellule photovoltaïque à base du silicium polycristallin est représentée par une structure  $n^+pp^+$ /substrat. Elle est composée de trois parties principales qui sont en principe : la base p (dopée au bore avec un profil  $pp^+$ /substrat), l'émetteur  $n^+$  (obtenu par diffusion du phosphore en face avant) et la zone de charge d'espace (ZCE). En général, ces trois zones sont parallèles dans des cellules à base de silicium monocristallin. Dans le cas où l'émetteur est formé par diffusion de phosphore dans le silicium polycristallin à structure colonnaire et à petits grains, cela se traduit par une jonction pn tridimensionnelle [4]. Une telle configuration est donnée à la figure (I.14) où nous avons représenté les trois parties de la cellule. Cela nous ramène à distinguer entre une profondeur d'une jonction diffusée dans le grain ( $X_{\text{gr}}$ ) et une autre le long des joints de grains ( $X_{\text{jg}}$ ). L'installation d'un champ de surface arrière (BSF) à travers l'incorporation d'un profil de dopage additionnel sous forme de fort – faible – jonction repousse les porteurs minoritaires pour éviter leur recombinaison à l'interface substrat/silicium. Enfin, des contacts métalliques sont réalisés sur la surface de l'émetteur et celle de la région  $p^+$  afin de collecter convenablement les porteurs de charges libres sans altérer les performances du dispositif photovoltaïque par effet d'ombre.

Rappelons qu'une cellule photovoltaïque est une jonction pn capable de transformer l'énergie absorbée du rayonnement solaire incident en énergie électrique. Lorsque la surface libre de cette jonction (dans notre cas  $n^+p$ ) est éclairée par la lumière, les photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite (1,124 eV pour le silicium à 300 K) peuvent générer des paires électron-trou dans les régions quasi-neutres de l'émetteur  $n^+$  et de la

base p. Les électrons et les trous créés respectivement dans les régions de l'émetteur et de la base diffusent et seuls atteignent la zone de charge d'espace les porteurs minoritaires libérés à une distance inférieure à leurs longueurs de diffusion  $L$ . Accélérés par les champs électriques internes, ils traversent la zone de charge d'espace (ZCE). La région  $n^+$  reçoit des électrons et se charge négativement alors que la région p accepte des trous et se charge positivement. Si nous relierons les côtés de la jonction à une résistance de charge  $R_c$ , un courant électrique  $I$  la parcourt et une différence de potentiel  $V$  apparaît entre ses bornes.



**Figure I.14** : Schéma représentatif d'une cellule photovoltaïque  $n^+pp^+$  type mesa à base du polysilicium sous éclairage et reliée à une charge  $R_c$ .

### I.7 Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont évoquées à travers la caractéristique courant-tension (I-V). Cette dernière apporte une lecture claire des grandeurs caractérisant la cellule, comme le rendement photovoltaïque, les différents types de résistances parasites et le facteur de forme. Aussi, on peut utiliser cette caractéristique pour constater et commander les paramètres physiques de la cellule tels que son épaisseur et le dopage.

Dans l'obscurité, une cellule photovoltaïque se comporte comme une diode. Dans ce cas, le courant total  $I_d$  traversant la cellule lorsqu'elle est polarisée en direct avec la tension  $V$  est donné par :

$$I_d = I_0 \left[ e^{(q \cdot V / k_B T)} - 1 \right] \quad (I.18)$$

$I_0$  est le courant de saturation de la diode,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue du semi-conducteur et  $q$  la charge élémentaire de l'électron.

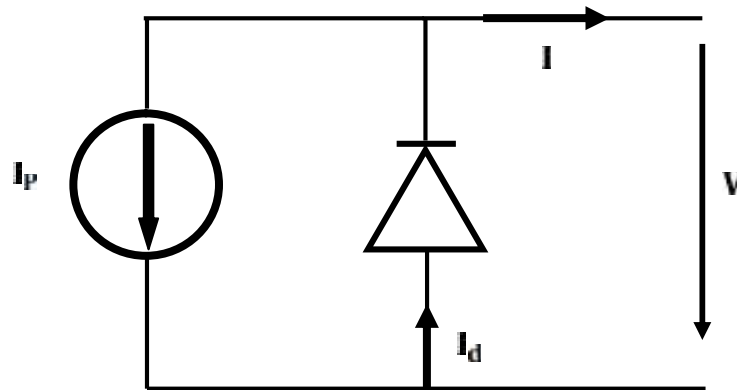
L'étude d'une cellule photovoltaïque sous éclairage peut se faire suivant deux modèles : modèle à une diode [44] et le modèle à deux diodes [45].

### I.7.1 Modèle à une diode

Un schéma électrique idéal reflétant le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque sous éclairage suivant le modèle à une diode est donné à la figure (I.15). L'expression de la caractéristique courant-tension qui découle est exprimée comme étant :

$$I = I_d - I_p \quad (I.19)$$

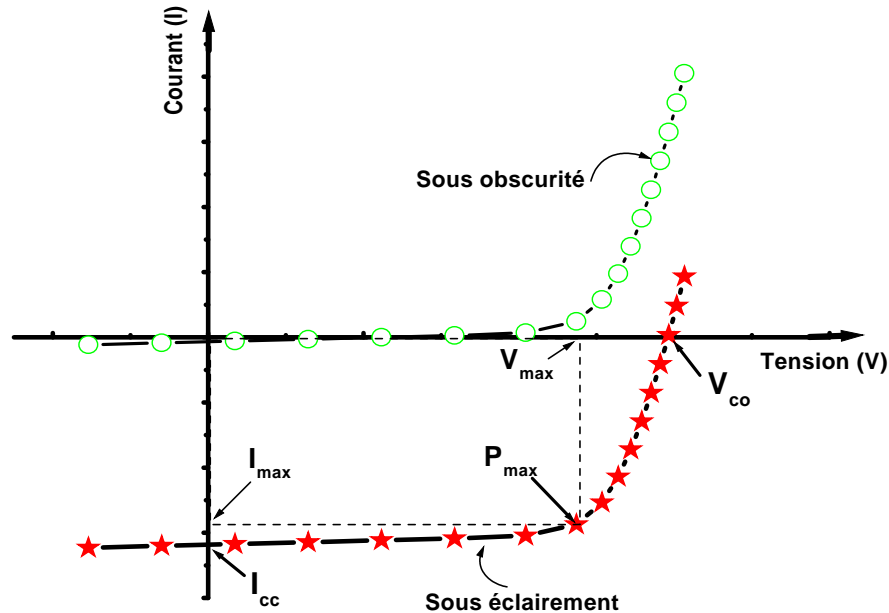
avec  $I_p$  et  $I_d$  représentent respectivement le photocourant et le courant d'obscurité de la diode.



**Figure I.15** : Schéma électrique idéal d'une cellule photovoltaïque sous éclairage.

L'allure de la caractéristique (I-V) suivant la relation (I.19) est donnée à la figure (I.16). Cette dernière laisse apparaître qu'une cellule sous éclairage se décale vers le bas comparé au cas où elle est sous obscurité à cause du courant photoélectrique résultant de la génération des paires électron-trou par la lumière dans le dispositif photovoltaïque. De plus, elle permet de déterminer quelques grandeurs caractéristiques principales du fonctionnement des cellules

photovoltaïques, en particulier la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ), le courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ), la puissance électrique maximale ( $P_{max}$ ) ainsi que la tension maximale ( $V_{max}$ ) et le courant maximum ( $I_{max}$ ).



**Figure I.16 :** Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sous obscurité et sous éclairement avec l'ensemble des points remarquables ( $V_{max}$ ,  $I_{max}$ ,  $V_{co}$ ,  $I_{cc}$  et  $P_{max}$ ).

### A) Courant de court – circuit

Le courant de court-circuit  $I_c$  d'une cellule photovoltaïque obtenu pour une tension nulle ( $V = 0$ ), définit la quantité  $G$  des paires électron – trou créés et qui traverse la jonction sans recombinaison contrôlée par les longueurs de diffusion des électrons et celle des trous,  $L_n$  et  $L_p$ , respectivement :

$$I_c = |q|.G.(L_n + L_p) \quad (I.20)$$

### B) Tension en circuit ouvert

La tension en circuit ouvert  $V_c$  d'une cellule photovoltaïque est la tension pour laquelle la diode à l'obscurité fournit un courant égal au courant de court-circuit  $I_{cc}$ . Dans le cas idéal, elle est déterminée à partir de l'équation de la caractéristique courant - tension d'une cellule photovoltaïque par l'expression :

$$V_c = \frac{k_B T}{|q|} \ln \left( \frac{I_c}{I_0} + 1 \right) \quad (I.21)$$

### C) Facteur de forme

Le facteur de forme FF met en évidence non seulement l'efficacité d'une cellule photovoltaïque mais aussi et surtout son vieillissement. Il est défini par le rapport de la puissance maximale  $P_M$  et de la valeur du produit  $I_{cc} \cdot V_{co}$  :

$$FF = \frac{V_M I_M}{V_C I_C} \quad (I. 22)$$

### D) Rendement de conversion photovoltaïque

Le rendement de conversion d'énergie est le rapport de la puissance maximale générée et de la puissance du rayonnement solaire incident  $P_0$ .

$$= \frac{V_M I_M}{P_0} \quad (III. 24)$$

## I.7.2 Modèle à deux diodes

Dans la description à une diode, le courant de saturation  $I_0$  comporte tous les mécanismes de pertes des porteurs photogénérés dans les régions de la base et de l'émetteur. Le courant de saturation de la base est généralement gouverné par la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans la base et la vitesse de recombinaison à l'arrière de la cellule, tandis que le courant de saturation de l'émetteur est limité par la longueur de diffusion des minoritaires dans la région de l'émetteur et la vitesse de recombinaison en face avant. Afin de tenir compte également des pertes dans la zone de charge d'espace, Chan et al. [45] ont introduit un modèle analytique fondé sur le concept à deux diodes dont le schéma électrique est illustré à la figure (I.17) et un courant  $I_d$  exprimé par la relation suivante :

$$I_d = I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V+IR_s)}{n_1 k}\right) - 1 \right] + I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V+IR_s)}{n_2 k}\right) - 1 \right] + \frac{V+IR_s}{R_p} \quad (I. 25)$$

où :

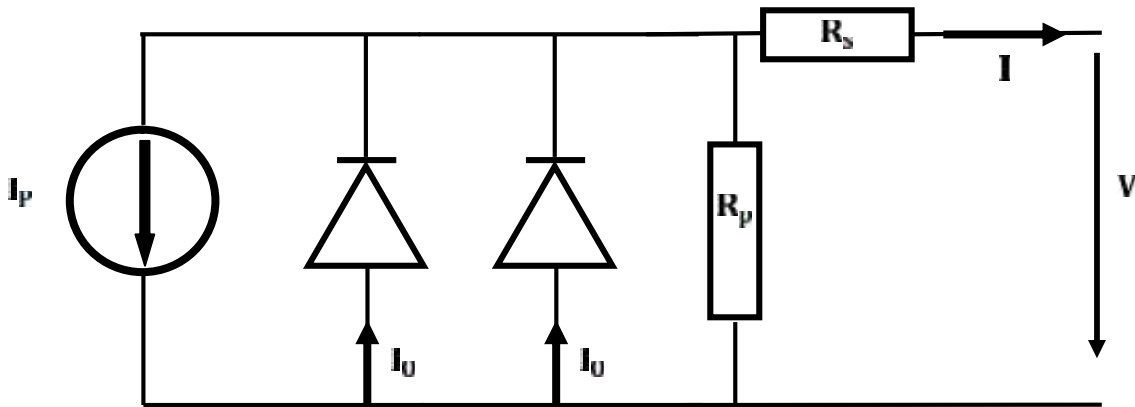
$I_0$  Courant de saturation de l'émetteur et de la base,

$I_0$  Courant de saturation de la zone de charge d'espace

$n_1$  et  $n_2$  facteurs d'idéalité des jonctions 1 et 2

$R_s$  Résistance série

$R_p$  Résistance parallèle



**Figure I.17** : Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairement conformément au modèle à deux diodes.

Le modèle à deux à diodes de la caractéristique  $I(V)$  introduit également d'éventuels pertes résistives dans une résistance série  $R_s$  (non nulle) ou par le biais de shunts à travers la résistance parallèle  $R_p$  (non infinie).  $R_s$  et  $R_p$  sont déterminées à partir de la pente ( $\frac{dI}{dV}$ ) au voisinage respectivement de  $V_c$  et de  $I_c$ . Physiquement, la résistance série est due essentiellement à la résistance du matériau semi-conducteur et à celle des contacts métal/semi-conducteur. Elle dépend non seulement de la géométrie de la grille de collecte mais aussi et surtout de la technique utilisée dans la réalisation des contacts métalliques. Par ailleurs, les mécanismes physiques responsables de l'apparition de la résistance parallèle sont complexes. D'après Martin A. Green [46], la valeur de cette résistance interprète la fuite des porteurs à travers la surface latérale de la jonction et la précipitation des impuretés métalliques dans la jonction. Toutefois, une faible valeur de  $R_s$  ( $\sim 0,1 - 1 \ \Omega$ ) et une grande valeur de  $R_p$  ( $> 10^3 \ \Omega$ ) permettent d'obtenir un rendement de conversion élevé.

L'introduction des facteurs d'idéalité  $n_1$  et  $n_2$  (compris entre 1 et 2) permet de déterminer une fonction implicite  $I = f(I, V)$  dont la courbe se superpose à celle de la caractéristique courant – tension expérimentale de la cellule photovoltaïque considérée. En général,  $n_1$  vaut 1 pour l'émetteur et la base, tandis que  $n_2$  varie en fonction de la nature, de la densité et de la position des centres de pièges situés dans la zone de charge d'espace [47]. Il peut avoir l'une des valeurs suivantes :

- ( $n_1 = 1$ ) : la zone de charge d'espace est dépeuplée (cas idéal)
- ( $1 < n_1 < 2$ ) : le niveau piège est peu profond dans la zone de charge d'espace et dépend de la polarisation.

- ( $n_0 = 2$ ) : les centres de recombinaison sont distribués uniformément dans la zone de charge d'espace et sur un seul niveau au milieu de la bande interdite.
- ( $2 < n_0 < 4$ ) : les centres de recombinaison sont distribués de façon non uniforme avec une densité réduite au centre de la zone de charge d'espace par rapport à la surface.

## I.8 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique des propriétés structurales et optiques des films de silicium cristallin en particulier le mono- et le polycristallin. Également, des notions fondamentales relatives aux différents défauts intrinsèques et extrinsèques du silicium cristallin ont été rappelées. En particulier, nous avons mis l'accent sur les zones fortement désordonnées appelées joints de grains. Bien entendu, l'origine de l'activité recombinante de ces zones d'interface a été avancée à travers l'analyse des niveaux pièges qui apparaissent dans l'espace de la bande interdite des films de silicium polycristallin. Par ailleurs, une cellule photovoltaïque à base du silicium cristallin présente différents sites de pertes de porteurs de charge localisés généralement en volume et en surface. De ce fait, on y trouve dans la littérature des schémas électriques ainsi que des modèles mathématiques proposés afin de refléter à bien le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque sous éclairage. Néanmoins, il y a lieu de signaler la nécessité de diminuer l'activité électrique des défauts aux joints de grains afin de renforcer le potentiel qu'offre le polysilicium en couche mince à l'industrie photovoltaïque.

**I.9 Références Bibliographiques du chapitre**

- [1] M. SZE, Physics of semiconductors devices, 3<sup>ème</sup> Ed. Wiley, New York (1997).
- [2] Nicolas RODRIGUEZ. Thèse de doctorat. Université Paul Cézanne. Aix – Marseille III (2008)
- [3] M.Shur, M.Hack, J. Appl. Phys. **55**, 3831 (1984).
- [4] S. Bourdais, Thèse de Doctorat - Université Louis Pasteur de Strasbourg (2000).
- [5] J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, H. C. Mollenkopf, IEEE Trans. Electron Devices, **27**, 677 (1980).
- [6] H.J. Queisser, K. Hubner, W. Shockley, Phys. Rev. **123**, 1245 (1961).
- [7] L.L. Kazmerski, J. Vac. Sci. Technol. **20**, 423 (1982).
- [8] L.L. Kazmerski, P.J. Ireland, T.F. Ciszek, Appl. Phys. Lett. **36**, 323 (1980).
- [9] B. Hartiti, A. Slaoui, M. Loghmarti, J.C. Meller, P. Siffert, Appl. Phys. Lett. **59**, 26 (1991).
- [10] S. Martinuzzi, O. Porre, I. Périchaud, M. Pasquinelli, J. Phys. III France **5**, 1337 (1995).
- [11] Zs. Makaro, G. Battistig, Z.E. Horvath, J. Likonen, I. Basony, Vacuum **50**, 481 (1998)
- [12] C. S. Chen, D. K. Schroder, J. Appl. Phys. **71**, 5858 (1992).
- [13] J. Bailey, S. A. McHugo, H. Hieslmair, E. R. Weber, J. Electron. Mater. **25**, 1417 (1996).
- [14] D. Macdonald, A. Cuevas, F. Ferrazza, Solid-State Electron. **43**, 571 (1999).
- [15] A. Rohatgi, J. R. Davis, R. H. Hopkins, P. Rai-Choudhury, P. G. McMullin, J. R. McCormick, Solid-State Electron. **23**, 415 (1980).
- [16] J. S. Kang, D. K. Schroder, J. Appl. Phys. **65**, 2974 (1989).
- [17] C. T. Sah, J. Y.C. Sun, J.T. Tzou, Appl. Phys. Lett. **42**, 204 (1983).
- [18] N. M. Johnson, C. Herring, D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **56**, 769 (1986).
- [19] S. J. Pearton, J.W. Corbett, T. S. Shi, Appl. Phys. A **43**, 153 (1987).
- [20] P. Brack, M. Chillman, K.G.U. Wijayantha, P.Adcock, S. Foste, S.E. Dann, Journal of Alloys and Compounds. **704**, 146 (2017)
- [21] C. S. Teresi, W. W. Gerberich, Scripta Materialia. **144**, 56 (2018)
- [22] X. Zheng, C. Zhou, X. Jia, E. Jia, W. Wang, Solar Energy. **162**, 372 (2018)
- [23] P.Uznanskia, B. Glebockia, A.Walkiewicz-Pietrzykowska, J. Zakrzewska Aleksander M. Wrobela, J.Balcerzak, J.Tyczkowski, Surface and Coatings Technology. **350**, 686 (2018)
- [24] R.K.Bommali, S.Ghosh, S.A.Khan, P.Srivastava, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. **423**, 16 (2018)
- [25] M. M. Mandurah, K. C. Saraswat, T. Kamins, IEEE TED **28** N°10, 1163 (1981).
- [26] A. D. Buonquisti, W. Carter, P. H. Holloway, Thin Solid Films **100**, 235 (1983).
- [27] H. Flietner, Phys. Status Sol. A **91**, 153 (1985).
- [28] H. C. Card, E. S. Yang, IEEE TED **24** N°4, 397 (1977).
- [29] Cours: Philippe Roux. Théorie générale simplifiée des semi-conducteurs, Université de Technologie de Bordeaux (2008)



- [30] KERR Mark John, Thèse de Doctorat - Université Nationale d'Australie, Australie (2002).
- [31] R.J. Nelson, R.G. Sobers, *J. Appl. Phys.* **49**, 577 (1978).
- [32] P.T. Landsberg, "Recombination in Semiconductors" Cambridge University Press (1991).
- [33] A.R. Beatti and P.T. Landsberg, *Proc. Royal Soc. A* **429**, 16 (1958).
- [34] J. Dziewior, W. Schmid, *Appl. Phys. Lett.* **31 (5)**, 346 (1978).
- [35] D.K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization" John Wiley & Sons, New York, (1990).
- [36] W. Shockley, W.T.J. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- [37] R.N. Hall, *Phys. Rev.* **87**, 387 (1952).
- [38] W. D. Eades, R. M. Swanson, *J. Appl. Phys.* **58**, 4267 (1985).
- [39] R.B.M. Girisch, R.P. Mertens R.F. De Keersmaecker, *IEEE Trans. Electron Devices* **35 (2)**, 203 (1988).
- [40] Jerry G. Fossum and Fredrik A. Lindholm, *IEEE Transactions on Electron Devices* **27(4)**, 692 (1980).
- [41] T. I. Kamins, *J. Appl. Phys.* **42**, 4357 (1971).
- [42] A. E. Becquerel, *Compt. Rend.* **9**, 145, (1839).
- [43] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
- [44] F. A. Lindholm, J.G. Fossum, E.L. Burgess, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **26**, 165 (1979).
- [45] D. S. H. Chan, J. C. H. Phang, "Analytical methods for the extraction of solar-cell single and double-diode model parameters from I-V characteristics" *IEEE-TED ED-34 N° 2*, 286 (1987).
- [46] M. A. Green "Solar Cells – Operating Principles, Technology and System Applications" edited by Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. 07632 (1982)
- [47] J.P. Charles, I. Mekkaoui-Allaoui G. Bordure, *Solid-State Electronics*, **28(08)**, 807 (1985)

# ***CHAPITRE II***

## ***Notions***

### ***fondamentales de***

### **l'hydrogène dans le**

### ***silicium***

## II.1 Introduction

Dans le monde qui nous entoure, l'hydrogène est un des éléments naturels les plus abondants et ses interactions avec l'atome le plus utilisé en microélectronique, à savoir le silicium, peuvent donc jouer un rôle considérable dans les procédés de fabrication et le fonctionnement de nombreux composants électroniques [1,2]. C'est pourquoi, depuis quelques dizaines d'années, les chercheurs et les ingénieurs ont cherché à mieux comprendre les interactions existant entre ces deux atomes au sein ou sur la surface des principaux semi-conducteurs utilisés en microélectronique et optoélectronique, et à étudier leurs implications dans les composants qu'ils permettent de réaliser [3,4]. Bien-établie aujourd'hui, l'industrie des semi-conducteurs à base de silicium a emporté d'énormes succès depuis ses débuts, il y a quelques dizaines d'années. Au niveau de la technologie de fabrication, plusieurs études se sont intéressées à surmonter les effets de l'hydrogène (H) dans les semi-conducteurs. Cet intérêt provient du fait que la majorité des méthodes de traitement et des procédures de traitement et de nettoyage peuvent conduire à l'introduction de l'hydrogène dans les semi-conducteurs, en particulier le silicium [5,6]. En effet, les diverses procédures de fabrication utilisent des gaz tel que le trihydrure d'arsenic  $\text{AsH}_3$ , le silane  $\text{SiH}_4$ , et l'ammoniac  $\text{NH}_3$  qui provoquent souvent l'incorporation de grandes quantités d'hydrogène dans les semi-conducteurs en croissance. Une autre source commune d'hydrogène est la vapeur d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  résiduelle dans les systèmes sous vide. Dans les réacteurs de dépôt utilisant des plasmas, les molécules d'eau se voient dissocier en  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sous l'impact des électrons [7] ce qui engendre la diffusion de l'hydrogène en volume des semi-conducteurs [8].

L'étude des propriétés de l'hydrogène dans les semi-conducteurs nécessite souvent son introduction d'une façon contrôlable. Par conséquent, un certain nombre de techniques d'hydrogénation ont été développées, à savoir les plasmas ou l'implantation ionique, les recuits thermiques dans une ambiance d'hydrogène ou par voies électrochimiques. Dans les paragraphes qui suivent nous allons présenter l'hydrogène avec plusieurs aspects à savoir ses états de charges et ses mécanismes de diffusion dans le silicium ainsi que sa capacité à désactiver ou de passiver les atomes dopants, les impuretés et les défauts.

## II.2 Généralité sur l'hydrogène dans le silicium

L'un des aspects les plus passionnants de l'hydrogène est sa capacité de passiver les défauts profonds (niveau énergétique proche du milieu de la bande interdite) et peu profonds (niveau énergétique proche des bandes de valence ou de conduction) dans les semi-conducteurs. Dans

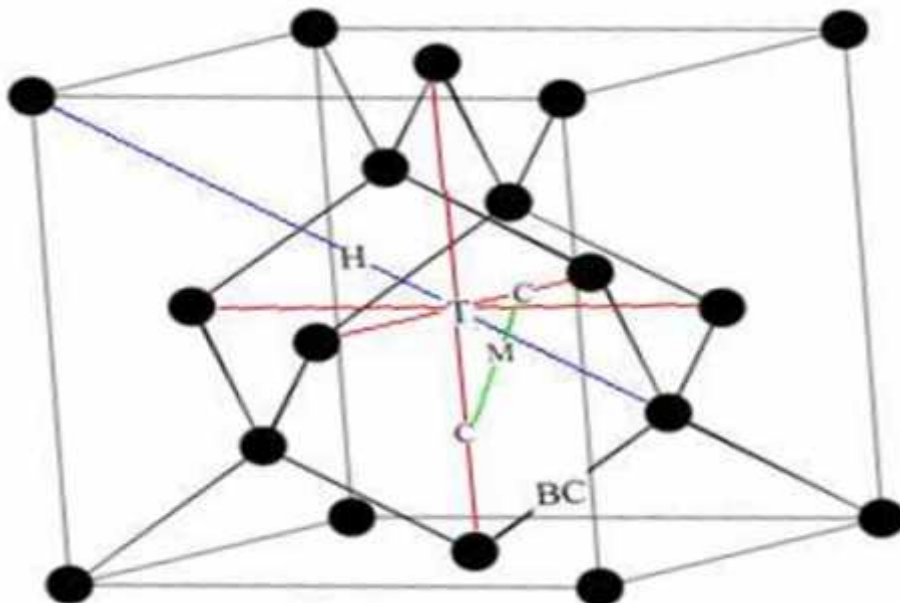
le silicium, la passivation des atomes donneurs et accepteurs a été démontrée expérimentalement par Johnson et al. [9] et Pankove et al. [10], respectivement. L'impact significatif a été enregistré lors de l'amélioration des propriétés électroniques du silicium amorphe après l'incorporation de l'hydrogène [11]. Cela était expliqué par l'élimination des liaisons pendantes préexistantes du silicium qui agissent comme des centres de recombinaison pour des porteurs de charge [12]. Dans les années 80, d'autres expériences ont été suivies. Elles ont démontré que l'hydrogène passive un grand nombre de défauts tels que les états de surface, les joints de grains, les dislocations et les défauts induits en surface lors par exemple d'un processus d'implantation ionique [13,14]. Toutefois, la présence de l'hydrogène donne également lieu à la formation de nouveaux défauts dans le silicium. En effet, Staebler et Wronski [15] ont observé que l'éclairage prolongé sous une lumière visible du silicium amorphe hydrogéné entraîne une diminution de la conductivité électrique et de la photoconductivité qui est due à la formation des liaisons pendantes de silicium [16]. Des états d'énergies dans l'espace de la bande interdite de silicium ont été également détectés par la DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) [17]. En outre, aux températures modérées, l'hydrogénation du silicium de type n conduit à la formation des défauts prolongés sur un plan pour bâtir ce qu'on appelle en anglais 'platelets' [17]. Les platelets, de dizaine de nanomètres de longueur et alignés le long des axes cristallographiques  $\langle 111 \rangle$ , sont caractérisées par une dilatation du réseau cristallin environ de 20 à 30% et une saturation des liaisons pendantes de silicium par l'hydrogène [18]. Les études de microscopie électronique à transmission (TEM) ont aussi indiqué que les platelets contiennent une densité d'hydrogène élevée engendrant des pressions de l'ordre de 1GPa [18]. La découverte de tous ces phénomènes a causé une véritable explosion des activités de recherche pour étudier leurs impacts dans le milieu technologique, en particulier, dans le domaine photovoltaïque.

### **II.2.1 Différents états de charge de l'hydrogène dans le silicium**

L'analyse de l'ensemble des recherches disponibles dans la littérature montre que l'interaction de l'hydrogène avec le silicium ne semble pas être un phénomène simple mais plutôt complexe. Une définition valide d'une solubilité ou d'un coefficient de diffusion exige d'abord la connaissance précise de la nature des espèces considérées (atomique ou moléculaire) et les différentes interactions de l'hydrogène avec les atomes dopants, les diverses impuretés (ex. métalliques) et les défauts cristallographiques (dislocations, joints de grains, etc...). De plus, les solubilités des différentes espèces sont en fonction de la méthode d'hydrogénation utilisée pour amalgamer l'hydrogène dans le silicium (ambiance

d'hydrogène moléculaire, plasma d'hydrogène, dépôt de couches riche en hydrogène tel que le nitrure de silicium hydrogéné  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , implantation ionique, solution électrochimique,...) qui est souvent difficile à caractériser. Néanmoins, il est souvent rapporté que selon la position du niveau de Fermi, l'hydrogène atomique dans le silicium peut être dans un état de charge positive, négative ou neutre. Egalement, la présence de l'hydrogène moléculaire ( $\text{H}_2$ ) a été souvent citée. En conséquence, au moins trois espèces semblent être présentes dans le silicium type p ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}^0$  et  $\text{H}^+$ ) et dans le type n ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}^0$  et  $\text{H}^-$ ). Leur stabilité est déterminée à partir de la méthode d'hydrogénation choisie [19] alors que la quantité relative à chaque espèce varie avec la température et le niveau de dopage. Par ailleurs, on compte qu'à une température donnée, la diffusivité relative à chaque espèce dans le silicium intrinsèque croît suivant l'ordre des espèces classées ci-après :  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}^0$  et  $\text{H}^+$  dans le type p, et  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}^0$  et  $\text{H}^-$  dans le type n.

L'hydrogène peut se présenter dans plusieurs emplacements dans le réseau cristallin de silicium. Les plus importants sont illustrés sur la figure (II.1). On peut noter l'emplacement BC qui est au milieu de la liaison Si-Si, l'emplacement interstitiel tétraédrique (T) localisé aux coordonnées  $(a/4, a/4, a/4)$ ,  $a$  étant le paramètre de la maille cristalline de silicium, l'emplacement anti-liant (AB) localisé entre  $(0, 0, 0)$  et  $(a/4, a/4, a/4)$ , et l'emplacement C qui se trouve à  $(a/2, 0, 0)$ .



**Figure II.1** : La maille cristalline de silicium dans laquelle les emplacements : BC (centre de la liaison Si-Si), T (interstitiel tétraédrique), H (interstitiel hexagonal), C et M sont indiqués.

L'emplacement M est au milieu de la distance liant deux sites C (D'après [20]).

### II.2.1.1 Hydrogène à l'état de charge positive

A l'état de charge positive ( $H^+$ ), l'hydrogène est fondamentalement un proton. Il peut ainsi se retrouver dans des régions de densité électronique la plus élevée. Dans le silicium, cette position sera alors au milieu de la liaison liant deux atomes voisins de Si appelée en anglais "Bond-Center (BC)" (voir figure II.2(a)). A première vue, cet emplacement peut sembler non favorable car dans un cristal parfait la moitié de la longueur Si-Si serait seulement de 1,17 Å, qui est beaucoup plus petite comparée à celle de la liaison Si-H typique à 1,48 Å [21]. Par conséquent, les atomes de Si tendent à se déplacer à l'extérieur de leurs positions idéales pour tenir compte de la liaison Si-H [22]. La stabilité de cet état de charge dépend du niveau de Fermi, qui est déterminé par le niveau de dopage du matériau. Pour que l'hydrogène acquière un état de charge positive, il doit perdre un électron. Cet électron est placé dans un réservoir à électrons, qui a une énergie déterminée par le niveau de Fermi. Plus l'énergie de Fermi est haute, plus l'énergie qu'il faut pour mettre un électron dans le réservoir est élevée et par conséquent l'énergie de formation de  $H^+$  sera importante. Il est donc facile de voir que  $H^+$  sera plus favorable dans le silicium de type p où le niveau de Fermi est localisé au bas de l'espace de la bande interdite.  $H^+$  se diffuse facilement dans le réseau de silicium en se déplaçant d'un centre BC vers un autre avec une barrière d'énergie estimée à moins de 0,5 eV. Sa présence dans le silicium de type p, identifié dans ce cas comme étant une impureté donneuse, mène à une compensation de la concentration des atomes accepteurs. Par ailleurs, due à des forces d'attractions coulombiennes, les protons  $H^+$  sont attirés aux atomes accepteurs ionisés pour donner naissance à des complexes neutres [23]. Par conséquent, cela engendre une passivation ou simplement une neutralisation des atomes accepteurs ou l'activité électrique des dopants se voit diminuer.

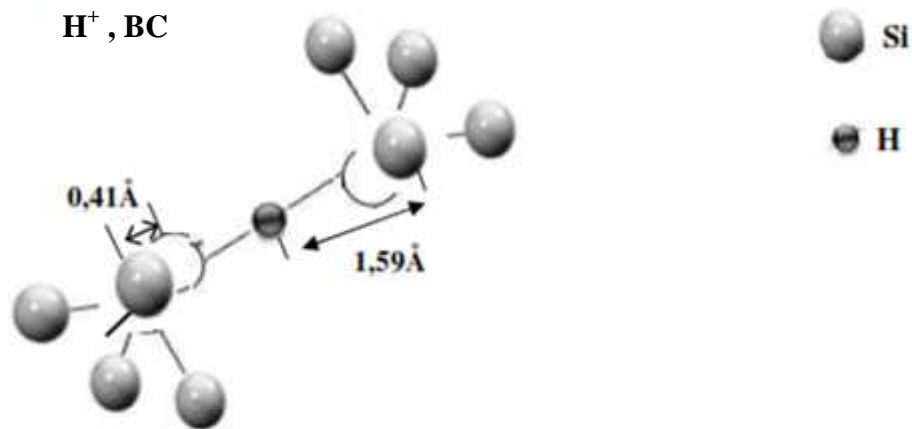
### II.2.1.2 Hydrogène dans un état de charge neutre

A l'état de charge neutre ( $H^0$ ), l'hydrogène est également situé à l'emplacement BC. Dans cette configuration, un niveau énergétique est introduit dans l'espace de la bande interdite de silicium. Ce niveau est vide dans l'état de charge positive ( $H^+$ ), et contient un électron dans l'état de charge neutre ( $H^0$ ) [24]. Le centre est donc paramagnétique et devrait être observable dans des mesures de résonance de spin électronique. En effet, de telles expériences aux basses températures (pour immobiliser l'hydrogène et éviter des transitions à d'autres états de charge) fournissent des résultats en parfaitement accord avec les prévisions théoriques [25]. La stabilité de  $H^0$  est légèrement moins que celle de  $H^+$  parce que le niveau introduit dans la

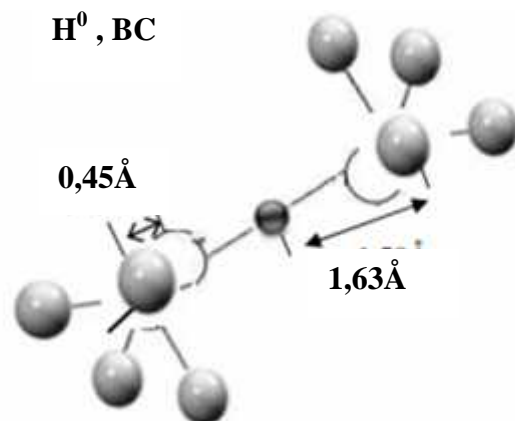
partie supérieure de l'espace de la bande interdite est cette fois-ci occupé par un électron. Sa configuration atomique est très semblable à celle de  $H^+$  avec seulement de petites différences dans la relaxation des atomes de silicium (voir figure II.2(b)).

### II.2.1.3 Hydrogène dans un état de charge négative

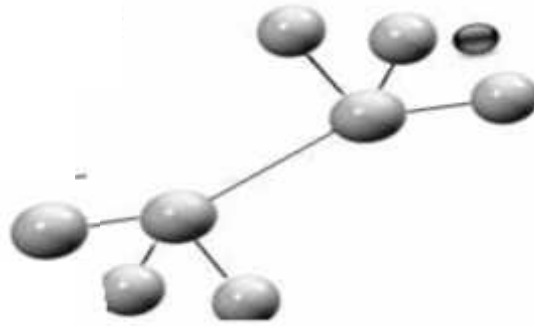
Dans l'état de charge négative ( $H^-$ ), l'hydrogène préfère des régions de basse densité électronique, dans lesquelles sa distance aux atomes de Si est maximale. Il peut donc être dans un site interstitiel tétraédrique  $T_d$  (voir figure II.2(c)). L'électron supplémentaire dans  $H^-$  est acquis par un transfert d'un électron à partir du niveau de Fermi; l'énergie de  $H^-$  diminue pendant que celle du niveau de Fermi monte l'échelle énergétique dans l'espace de la bande interdite.  $H^-$  est donc favorisé dans le silicium type n.



(a) :  $H^+$  en position BC



(b) :  $H^0$  en position BC

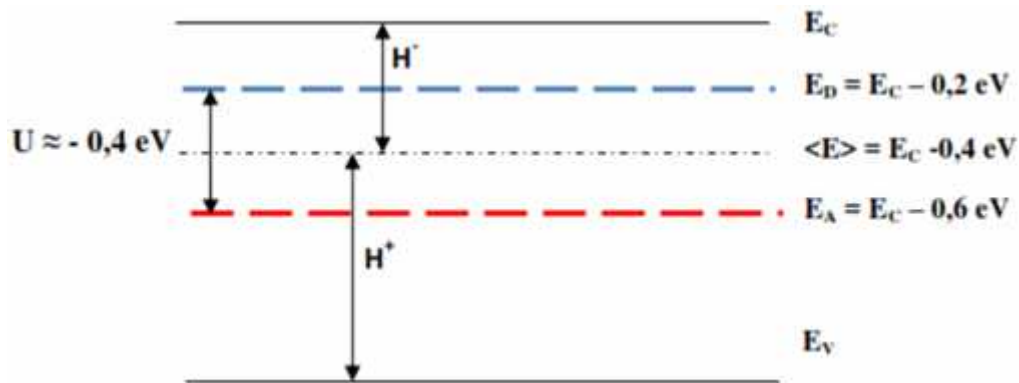
**H, T<sub>d</sub>****(c) : H<sup>-</sup> en position T<sub>d</sub>**

**Figure II.2** : Illustration schématique des emplacements : (a) de H<sup>+</sup>, (b) de H<sup>0</sup>, et (c) de H<sup>-</sup> dans le réseau cristallin de silicium, d'après [22].

### II.3 Stabilité relative des différents états de charge de l'hydrogène dans le silicium

A ce jour, la littérature rapporte que l'hydrogène atomique est une impureté qui peut se comporter comme un atome donneur ou accepteur. Dans le silicium, et même dans tous les semi-conducteurs qui ont été l'objet d'études antérieures, la théorie a prédit que l'état de charge neutre ne peut être stable à l'équilibre thermodynamique [22, 26]. Par conséquent, cette prédiction théorique fait de l'hydrogène un centre d'énergie négative U, "negative-U center" en anglais. Sa valeur est déterminée par la différence entre les niveaux donneur et accepteur. Le niveau donneur est localisé à 0,2 eV au-dessous de la bande de conduction tandis que le niveau accepteur avoisine le milieu de l'espace de la bande interdite [27]. En effet, des études théoriques et expérimentales [22, 25, 27-29] ont permis de fournir une identification et une détermination quantitative des énergies de transition de l'hydrogène atomique dans le silicium. Les résultats sont récapitulés en figure (II.3) avec un diagramme de bande correspondant aux niveaux donneurs  $E_D = E_C - 0,2$  eV, accepteurs  $E_A = E_C - 0,6$  eV et de  $U = -0,4$  eV. A l'équilibre thermodynamique, la densité de H<sup>0</sup> est largement inférieure à celle des espèces prédominantes H<sup>+</sup> ou H<sup>-</sup>. Ces dernières changent rapidement de signes de H<sup>+</sup> à H<sup>-</sup> (respectivement de H<sup>-</sup> à H<sup>+</sup>) au fur et à mesure que l'énergie de Fermi  $E_F$  passe au-dessus (respectivement au-dessous) de la valeur moyenne  $\langle E \rangle = E_C - 0,4$  eV.





**Figure II.3** : Diagramme de bande d'énergie de l'hydrogène atomique dans le silicium indiquant les niveaux donneur  $E_D$  et accepteur  $E_A$ . Les énergies respectivement de corrélation efficace négative  $U$  et moyenne  $\langle E \rangle$  sont également représentées (d'après [27]).

#### II.4 Hydrogène moléculaires

Dans un matériau semi-conducteur, l'hydrogène moléculaire ( $H_2$ ) est une configuration stable en l'absence de défauts. Il est optiquement inactif et essentiellement immobile aux basses températures ( $< 500^\circ\text{C}$ ) [20]. Son existence dans le silicium a été proposée pour expliquer les concentrations élevées de l'hydrogène électriquement inactif. En effet, dans la plus part des études de l'hydrogène dans le silicium, la concentration totale de H déterminée par la technique SIMS [30,31] est beaucoup plus élevée comparée à celle issue des mesures électriques. La différence est habituellement attribuée aux molécules de  $H_2$  localisée en grande quantité près de la surface de silicium exposée au flux d'hydrogène. En outre, les calculs théoriques ont indiqué que deux formes stables d'hydrogène dans le silicium sont possibles. La première est  $H_2$  placée au site interstitiel suivant les axes  $\langle 111 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$  d'énergies relativement basses [32, 33]. La deuxième est une configuration complexe notée  $H_2^*$  dans laquelle deux atomes d'hydrogène voisins sont liés, un est placé au site BC et un autre à un emplacement tétraédrique [34]. La stabilité relative des deux espèces en se référant à la plus part des études montrent que la molécule  $H_2$  est légèrement plus stable (environ de 0,01 eV) comparée à  $H_2^*$  [20, 35] mais en contrepartie l'hydrogène moléculaire complexe se déplace facilement dans le réseau de Si car sa barrière d'énergie de migration est inférieure à celle de l'hydrogène moléculaire [36]. Bien que l'importance de l'hydrogène moléculaire ait été proposée indirectement par quelques études expérimentales [37], cependant, aucune

observation directe de  $H_2$  n'a été rapportée en raison de sa neutralité électrique et de sa capacité d'être inactive à l'excitation infrarouge [14].

Au début des années 80, les molécules d'hydrogène ( $H_2$ ) ont été suggérées pour jouer un rôle important dans la diffusion de l'hydrogène dans les semi-conducteurs et dans les réactions complexes de H avec les défauts [20, 31, 33, 35]. Cependant, son observation directe n'a été possible qu'après la découverte des lignes Raman de la molécule de  $H_2$  dans le GaAs [38] et dans le Si [39]. Murakami et al. [40] ont mesuré un signal de Raman à  $4158\text{ cm}^{-1}$  dans le silicium hydrogéné. Dans plusieurs études suivantes [41-43], les auteurs ont démontré que le signal de Raman est associé à l'excitation vibratoire de la molécule de  $H_2$ , située près des sites tétraédriques. Plus tard, Leitch et al [44] ont présenté une preuve irréfutable que la valeur  $4158\text{ cm}^{-1}$  provient des molécules de  $H_2$  emprisonnées dans les vides créés par l'hydrogène constituant les platelets produites pendant les traitements sous plasmas d'hydrogène. D'autres études [40,45] ont prouvé que le signal caractéristique de Raman des platelets et la valeur  $4158\text{ cm}^{-1}$  relative à  $H_2$  sont en très bonne corrélation, montrant le même comportement envers le processus de recuits. Cette explication est encore soutenue par un autre rapport où une ligne de Raman à  $3601\text{ cm}^{-1}$  dans le silicium hydrogéné a été attribuée à la molécule de  $H_2$  placée à l'emplacement  $T_d$  [39]. Par ailleurs, à la différence que la ligne de Raman de valeur  $4158\text{ cm}^{-1}$  n'est pas sensible à la température dans laquelle s'effectuent les mesures, la  $3601\text{ cm}^{-1}$  présente une dépendance de la température très semblable à celle mesurée dans le GaAs [39].

L'énergie d'une molécule d'hydrogène dans un réseau cristallin parfait est évaluée à  $26,6\text{ eV}$ . Elle est petite comparée à l'énergie correspondante à deux atomes d'hydrogène ( $2 \times 12,5\text{ eV}$ ) de sorte qu'aux basses températures la formation des molécules d'hydrogène soient largement favorisées [46].  $H_2$  occupe des sites tétraédriques ( $T_d$ ). Il peut se diffuser d'un site  $T_d$  vers un autre à travers un emplacement hexagonal interstitiel (h). La stabilité relative de la forme moléculaire à celle atomique à basses températures se traduit par une dominance totale exprimée dans le rapport des densités [ $H_2/H$ ] (voir le tableau II.1) [46]. C'est également le même résultat constaté dans les expériences de Picraux et de Vook [47, 48]. Les valeurs affichées dans le tableau II.1 expliquent bien pourquoi aucune observation directe de l'activité électrique n'a été faite pour l'hydrogène atomique. Ce dernier tend soit à se lier à un défaut ou à se coalescer sous forme de molécules [46].

À basses températures, les formes liées (par exemple Si-H,  $H_2$  et hydrogène - impuretés) prédominent et par conséquent H est relativement immobile. À températures élevées, les

atomes d'hydrogène devient faiblement liés et même ce qui sont liés se libèrent et par conséquent la forme atomique domine et diffusent profondément dans le volume de Si. Egalement, des conclusions semblables ont été émises par Mainwood et Stoneham [49] et par Pearton et al [50]. En conclusion, cette explication qui apparaît à première vue simple a pu éclairer une variété de résultats expérimentaux surtout dans les matériaux désordonnés tels que le silicium amorphe et polycristallin. Par ailleurs, la plupart des études citées dans la littérature ont été menées sous des ambiances de deutérium car c'est un isotope facile à être détecté dans le Si même à des faibles concentrations. De plus, aucune différence significative entre les propriétés telles que la diffusion et la passivation des défauts des deux isotopes n'a été constatée. Par conséquent, les mots "hydrogénation" et "deutération" sont utilisés en alternances.

Concentration totale d'hydrogène ( $\text{cm}^{-3}$ )	$[H_2/H]$ à 300K	T(°C) pour laquelle $[H_2/H] = 1$
$1,5 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^9$	626
$1,5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^9$	748
$1,5 \cdot 10^{16}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	982
$1,5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{10}$	1075

**Tableau II.1** : Rapport des densités d'hydrogène moléculaire à celle atomique à température ambiante dans le silicium cristallin et les températures auxquelles ce rapport égale à un, pour une variété de concentrations en hydrogène [46].

## II.5 Diffusion de l'hydrogène dans le silicium

En raison de l'impact significatif de l'hydrogène sur la conception et les performances des dispositifs électroniques, la maîtrise de son comportement dans le silicium a suscité une attention extensive pendant plusieurs décennies. Durant les dernières années, de nombreux travaux ont permis une compréhension de plus en plus poussée des phénomènes de diffusion de l'hydrogène dans le silicium et de nombreux modèles ont vu le jour. Pour une bonne revue de ces travaux, le lecteur pourra se reporter à des articles de Velichko O.I. et al. [51] et aux références incluses [52,53]. De ces travaux, on peut lire et admettre la majorité des mécanismes fondamentaux liés à l'incorporation de l'hydrogène dans le silicium en particulier sa diffusion et sa capacité à désactiver ou à passiver les atomes dopants, les impuretés et les défauts. Néanmoins, des controverses considérables dans beaucoup de propriétés

fondamentales restent à éclaircir. En conséquence, il est indispensable de mener des recherches en termes de mécanismes de diffusion de l'hydrogène et son attitude à passiver les défauts dans le poly-Si afin de réaliser des convertisseurs photovoltaïques de meilleurs rendements.

### II.5.1 Diffusion de l'hydrogène dans le silicium monocristallin

En raison des fortes interactions de l'hydrogène avec les défauts simples et complexes ainsi qu'avec les impuretés désirables (les atomes dopants) et indésirables comme les éléments métalliques, des contestations ont été émises par divers chercheurs au sujet du processus de sa distribution dans les différentes structures de silicium. En conséquence, les mécanismes par lesquels diffuse l'hydrogène dans le silicium sont aujourd'hui plus ou moins admis. De plus, des divergences considérables dans beaucoup de propriétés fondamentales restent à éclaircir. Pour cela, il est indispensable de mener des recherches afin de maîtriser le comportement de l'hydrogène dans le silicium et par la suite réaliser des convertisseurs photovoltaïques de meilleurs rendements. En outre, un rappel de quelques notions relatives à la diffusion de l'hydrogène dans le silicium sera plus ou moins général dans la suite de paragraphe.

La diffusion de l'hydrogène dans le silicium monocristallin (c-Si) suit la loi de Fick, où à une dimension le flux  $J(x)$  est proportionnel au gradient de la concentration  $C(x)$  :

$$J(x) = -D_H \frac{\partial C(x)}{\partial x} \quad (\text{II.1})$$

où  $D_H$  est le coefficient de diffusion de H dans le c-Si.

La deuxième loi de Fick stipule la variation de la concentration  $C(x)$  avec le temps :

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} \quad (\text{II.2})$$

Une solution simple à ce problème peut être donnée pour le cas particulier, où la concentration sur la surface de c-Si ( $x = 0$ ) est gardée comme étant constante :  $C(x = 0, t) = C_0$  et  $C(x > 0, t = 0) = 0$ . La solution alors est donnée par :

$$C(x, t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_H t}}\right) \quad (\text{II.3})$$

$l_d = 2\sqrt{D_H t}$  peut être défini comme étant la longueur de diffusion de l'hydrogène dans le c-Si pendant un temps  $t$ .

Les premiers résultats issus d'une investigation à hautes températures (1090 – 1200 °C) ont été édités en 1956 par Van Wieringen et Warmholtz (VWW) [54]. Ils ont déterminé les expressions de la solubilité  $s$  et de la diffusivité  $D_H$  de l'hydrogène dans le monosilicium suivant les relations suivantes :

$$s = 4,96 \cdot 10^{22} \exp\left(\frac{-1,8}{K_B \cdot T}\right) \quad \text{Atomes/cm}^3 \quad (\text{II.4})$$

$$D_H = 9,67 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-0,4}{K_B \cdot T}\right) \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (\text{II.5})$$

où,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue. Les énergies d'activation figurant dans les fonctions exponentielles ont été estimées à 10%.

Plus tard, des expressions de  $D_H$  ont été proposées sur la base des diverses méthodes de mesure tels que la spectroscopie SIMS [9, 17, 55], la DLTS [56] et l'analyse de la profilométrie de résistivité (en anglais Spreading Resistance Profiling, SRP) [57]. Dans la plus part de ces études, les valeurs de  $D_H$  déduites sont en ordre de grandeur inférieurs environ de deux à quatre fois de celles issues des extrapolations correspondantes au modèle de VWW (par exemple  $D_H = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour  $T = 350^\circ\text{C}$  [58]). Malgré que la technique SIMS ait l'avantage d'être une mesure directe des profils de l'hydrogène dans le silicium, sa profondeur limite de détection, typiquement jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ , est un point fragile significatif. Par conséquent, la spectroscopie SIMS n'est pas une méthode appropriée pour la détermination de la concentration de l'hydrogène dans le volume profond de silicium. En outre, l'application de la technique SIMS au silicium traité dans une ambiance de plasma d'hydrogène peut fournir des valeurs incorrectes de  $D_H$ . Ceci est dû principalement à l'accumulation de l'hydrogène sous forme de platelets proche de la surface de Si qui affecte énormément sa diffusion en profondeur [55]. La DLTS est également une méthode très fréquemment utilisée pour la détermination des diffusivités de l'hydrogène en mesurant la profondeur de passivation  $x_p$ . Basé sur une simple approximation  $x_p = \sqrt{D_H t}$  où  $t$  est la durée du processus d'hydrogénation, la diffusivité de H peut être déduite. Cependant, la DLTS peut seulement explorer les régions proches de la jonction due aux tensions de polarisation inverses limitées. Une autre technique qui semble être bien efficace est la SRP. En effet, elle

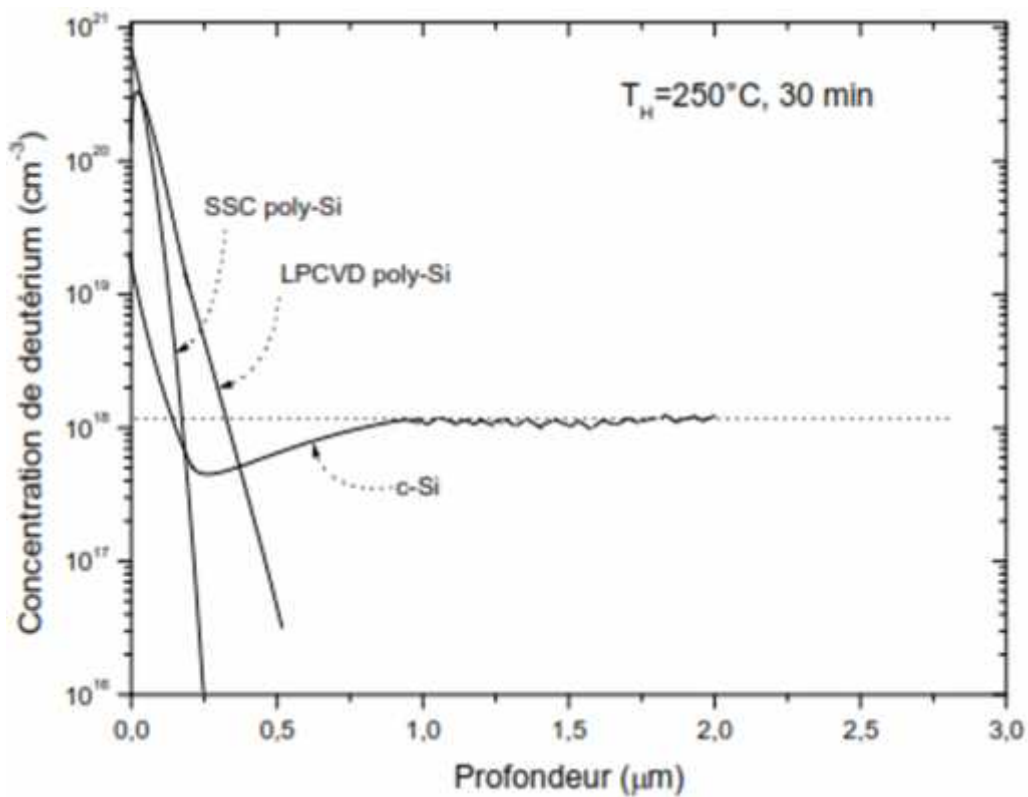
est surtout très favorable à fournir des informations liées au profil de l'hydrogène sur toute l'épaisseur du substrat de silicium.

A présent, il est largement accepté que le mécanisme de diffusion de l'hydrogène déterminé par V.W.W. est compatible dans le réseau cristallin du monosilicium (c-Si) à basses niveaux de dopage et en absence d'interaction avec les impuretés existantes dans le matériau [59]. Cependant, en dehors de ces conditions, il diffère largement de celle proposée par V.W.W. En conséquence, la dynamique de H dans les films polycristallins va être complètement différente de celle du c-Si. Cette constatation a été largement soulignée par Nickel et al. dans ses différents travaux rapportés dans la littérature [60,61]. En effet, ils ont relevé que la spectroscopie SIMS est certainement la technique la plus mise en avant pour déterminer le profil de l'hydrogène dans les films de silicium polycristallin et ainsi reproduire le mécanisme de sa diffusion. De plus, une meilleure sensibilité est habituellement obtenue à travers l'utilisation du deutérium à la place de l'hydrogène.

### **II.5.2 Diffusion de l'hydrogène dans le silicium polycristallin**

Dans le silicium monocristallin (c-Si), les impuretés (métalliques, dopants, ...) et les défauts cristallographiques constituent les principaux centres de pièges pour l'hydrogène. Le silicium polycristallin (poly-Si) combine les défauts du monocristallin avec en plus ceux associés aux joints de grains. Généralement, l'énergie d'activation pour la diffusion d'une impureté le long d'un joint de grain est inférieure à celle dans un grain [62, 63]. Par conséquent, il a été amplement cru que les joints de grain agissent en tant que canal de diffusion pour l'hydrogène. Cependant, Nickel et al. [60] ont démontré que la diffusion de H ou du deutérium est extrêmement sensible à la présence des centres pièges. L'effet de la structure du substrat de silicium a été étudié en comparant les profils de diffusion de deutérium obtenus à  $T = 250^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min sur des films de silicium monocristallin et polycristallin (obtenus par LPCVD ou SSC). Leurs résultats sont illustrés en figure (II.4). Les données dévoilent clairement que la profondeur de diffusion de deutérium dans le poly-Si est fortement réduite comparée à celle mesurée sur le c-Si. Ces résultats démontrent que les joints de grains agissent en tant que pièges efficaces pour l'hydrogène et le deutérium, réduisant ainsi leurs diffusivités. En outre, les structures polycristallines ont un effet considérable sur l'hydrogène H reflétant ainsi des profondeurs de diffusion relativement élevée (faible) pour un matériau ayant une faible (forte) densité de joints de grains [64]. Cependant, les deux profils de diffusion montrent une accumulation de deutérium dans la région proche de la

surface qui est attribuée à la formation des platelets [60, 64]. Par ailleurs, l'attention à attirer sur la figure (II.4) est le fait que les profils de diffusion pour des concentrations élevées de deutérium ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) sont remarquablement semblables et en particulier pour le c-Si et le poly-Si obtenu par LPCVD. En contrepartie, pour des faibles concentrations de deutérium, les trois matériaux possèdent des allures complètement différentes. Ainsi, toutes ces observations indiquent que la diffusion de l'hydrogène (deutérium) dans un matériau désordonné est un mécanisme très complexe. A cet effet, il est nécessaire d'envisager des expertises pour comprendre les processus qui rentrent en jeu lors d'une hydrogénation d'un matériau désordonné.



**Figure II.4 :** Profils de concentration du deutérium en fonction de la profondeur de silicium monocristallin (c-Si) et polycristallin obtenu soit par dépôt chimique en phase vapeur (LPCVD poly-Si) ou par cristallisation en phase solide (SSC poly-Si). Les films de silicium ont été exposés simultanément à un plasma de deutérium à une température  $T_H = 250^\circ\text{C}$  pendant 30 min (D'après [67]).

## II.6 Interaction de l'hydrogène avec les atomes dopants

Les niveaux peu profonds dans la bande interdite issus de l'introduction des atomes dopants accepteurs (B, Al, Ga, In et Th) ou donneurs (P, As et Sb) dans le silicium

monocristallin (c-Si) peuvent être neutralisés ou passivés en exposant le c-Si à un flux d'hydrogène (deutérium) atomique. Cette conclusion a été bien établie à partir des mesures électriques (par exemple, la profilométrie de résistance et les mesures de capacité-tension) en analysant la variation de la concentration de dopant apparente avant et après hydrogénation (déteuration) [65]. D'autres méthodes de mesures ont également confirmé la formation des complexes dopant-hydrogène. Citons par exemple la photoluminescence [66] et la spectroscopie infrarouge [67,68] et Raman [69,70].

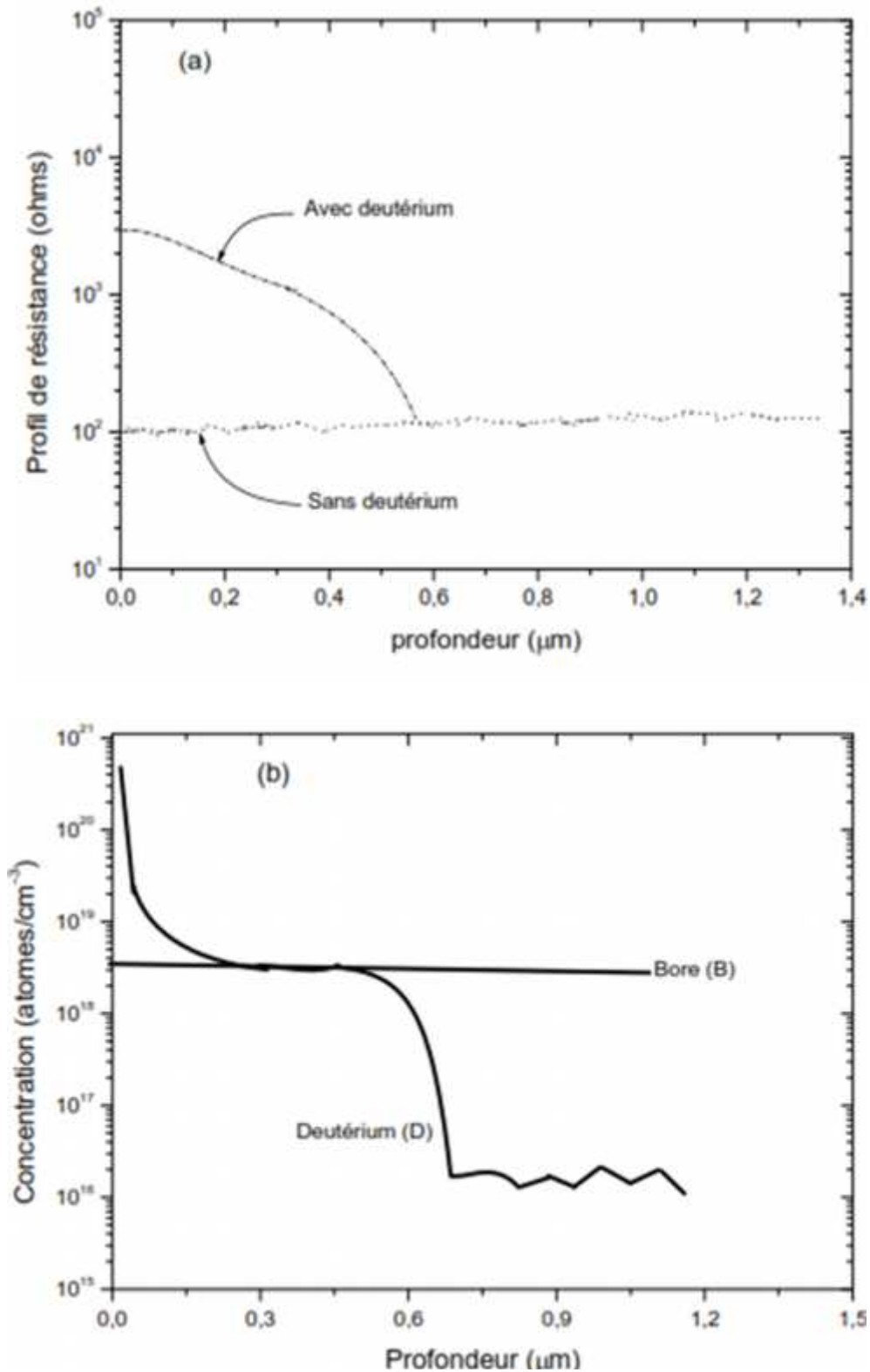
Selon le type de silicium, l'hydrogène à différentes configurations et états de charge qui rentrent en jeu dans sa capacité remarquable de passiver les atomes donneurs et accepteurs. Sah et al. [30] et, Pankove et al. [71] ont été les premiers à découvrir la passivation des niveaux accepteurs peux profonds dans la bande interdite par les atomes d'hydrogène. Dans les expériences de Sah et al., la source d'hydrogène était une couche d'oxyde déposée sur la surface de silicium [31]. Dans les expériences de Pankove et al, l'hydrogénation a été exécutée à travers l'exposition d'un substrat de Si à un plasma d'hydrogène [71]. Les deux groupes ont constaté que le processus d'hydrogénation a induit une couche de haute résistivité proche de la surface de silicium.

L'analyse de la profilométrie de résistance (SRP) de silicium dopé au bore avant et après deutération est donnée sur la figure (II.5(a)). Des profils de concentration au bore et au deutérium mesurés par spectrométrie ionique secondaire (SIMS) sont également illustrés en figure (II.5(b)). On peut voir clairement que la profondeur de la couche ayant une haute résistivité correspond parfaitement à la profondeur de l'incorporation de deutérium mesurée directement par SIMS [61]. De plus, proche de la surface de silicium, la concentration du deutérium dépasse largement celle du bore qui témoigne qu'une deutération excessive du silicium type p donne naissance à la formation des platelets.

Le mécanisme de passivation des atomes accepteurs [66] est décrit, dans un premier temps, par une compensation des accepteurs, c.-à-d., l'annihilation des trous libres associés aux accepteurs ionisés ( $A^-$ ) par les électrons des atomes d'hydrogène ( $H \rightarrow H^+ + e^-$ ) suivi d'une interaction d'origine électrostatique entre les ions  $H^+$  et  $A^-$  pour former un complexe neutre de type hydrogène-atome accepteur (HA). Leur configuration et leur stabilité a été bien documentée expérimentalement [68, 73] et théoriquement [74,75]. Dans le cas du silicium dopé au bore, la configuration la plus énergétiquement favorable de  $H^+$  est l'emplacement BC entre un atome du bore au site substitutionnel avec un atome de silicium voisin (voir la figure

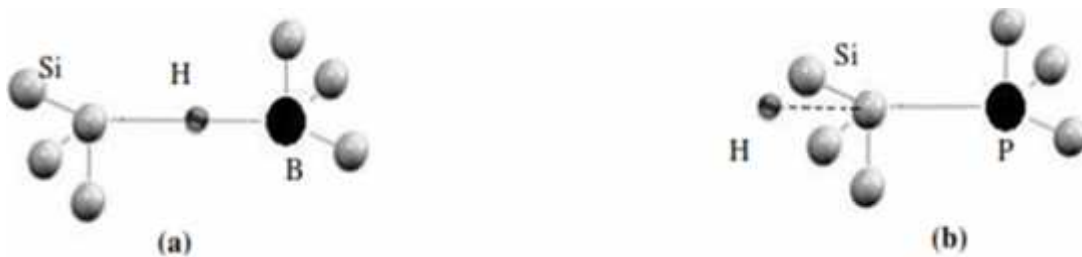


II.6(a)). Ce résultat a été confirmé par les données de [76] et il est également conforme aux modèles proposés par Pankove et al. [66] et De Lion et al. [74].



**Figure II.5** : Profils en profondeur (a) de la résistance et (b) des concentrations de deutérium et du bore dans un film de silicium dopé au bore et exposé à un plasma de deutérium (d'après [61]).

La passivation des atomes donneurs dans le silicium a été démontrée pour la première fois par Johnson et al [9] à travers des mesures électriques par effet Hall entreprises sur des échantillons de silicium implantés au phosphore (P) et ayant été exposés à un plasma de deutérium à 150°C pendant une durée de 30 min. Les auteurs ont constaté que la densité des porteurs libres proche de la surface a été diminuée tandis que la mobilité et la conductivité des électrons étaient augmentées. Cette observation a été argumentée du fait que la concentration du phosphore ionisée a été diminuée à travers la désactivation des atomes du phosphore par les atomes du deutérium. Dans le cas d'un traitement dans une ambiance d'hydrogène, le mécanisme de passivation (désactivation) implique dans un premier temps une compensation des atomes de P par les états accepteurs introduits par l'hydrogène. Dans ce cas, l'ion  $H^-$  est attiré à un atome donneur ionisé  $P^+$  pour former un complexe neutre [44]. Des résultats expérimentaux [73,77], soutenus par des calculs théoriques [9, 32, 75, 77] suggèrent fortement que l'atome d'hydrogène se trouve à un emplacement dit anti-liant AB (en anglais Anti Bonding site) le long de la direction cristallographique  $\langle 111 \rangle$  proche du composé Si-P, formant ainsi le complexe H-Si-P. Un tel modèle est illustré en figure (II.6(b)).

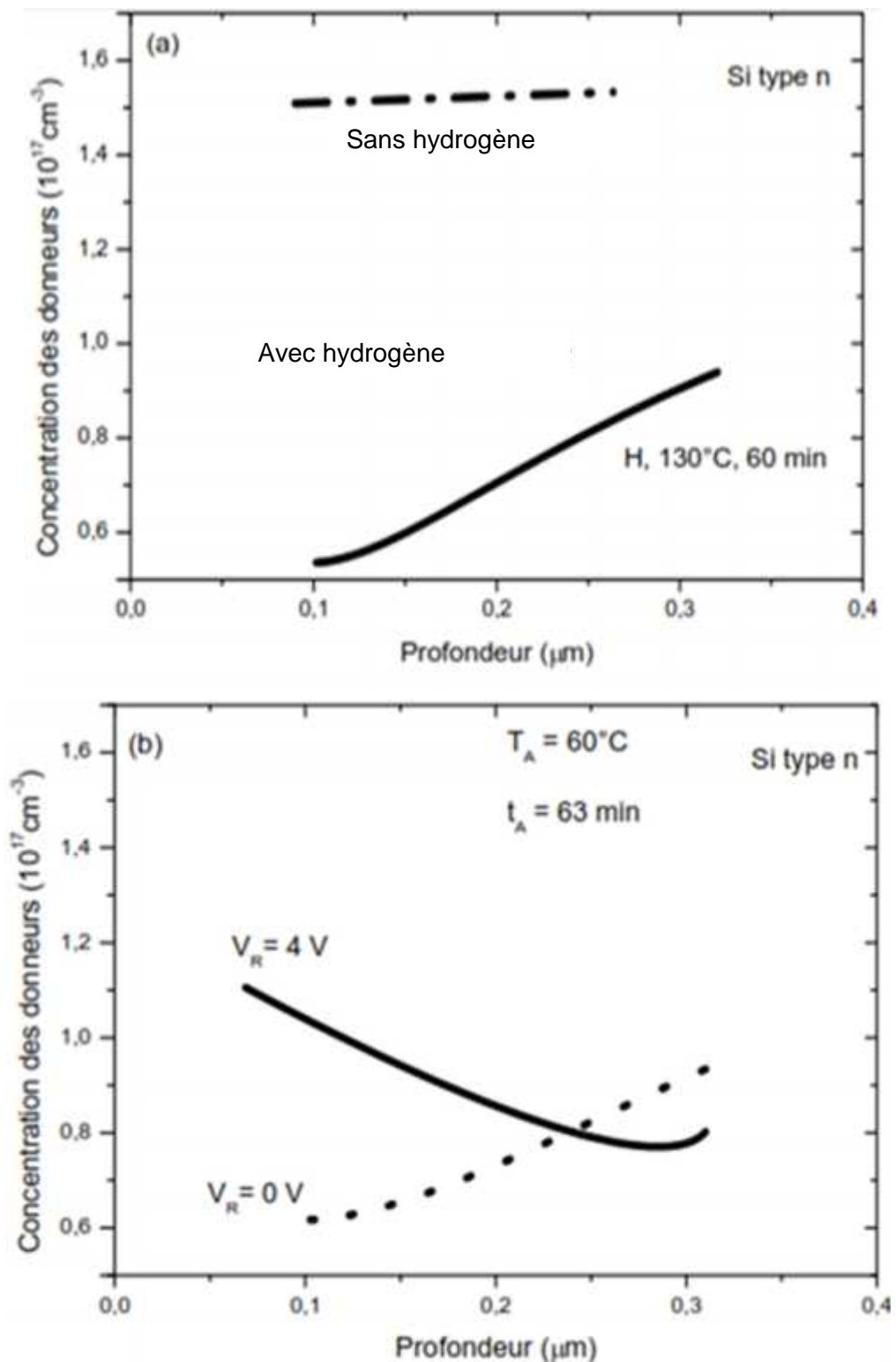


**Figure II.6 :** Les positions atomiques stables d'un atome d'hydrogène en interaction avec des sites substitutionnels du silicium occupés par (a) du bore et (b) du phosphore. Les lignes continues et discontinues dénotent respectivement les liaisons covalentes fortes et faibles (d'après [32]).

Les études expérimentales qui ont démontré l'existence des complexes hydrogène-dopant ont été souvent suivies par des études de la stabilité thermique de ces complexes. Diverses références sont disponibles dans la littérature [44, 77-79]. Citons par exemple celles qui utilisent des mesures électriques pour étudier la migration de l'hydrogène induite par un champ électrique appliqué [28, 78, 79]. Les résultats qui découlent montrent que la dissociation thermique des complexes PH est fortement décrite par la réaction  $PH = P^+ + H^-$  et par conséquent l'existence sans ambiguïté des espèces  $H^-$  dans le silicium type n. Par ailleurs, l'effet d'un champ électrique est vraisemblablement remarquable sur le taux de

dissociation des complexes PH enregistrés sur des diodes Schottky. La figure (II.7(a)) rapporte une diminution de la concentration active du phosphore après un processus d'hydrogénation tandis que la figure (II.7(b)) présente l'effet d'une tension inverse  $V_R$  appliquée lors d'un recuit thermique des diodes déjà hydrogénées. On peut voir clairement que l'effet d'un recuit thermique sur les profils des concentrations des donneurs relatives à des diodes non soumises à des tensions inverses est relativement faible comparée à celles sous une tension inverse de l'ordre de 4V. Les profils indiquent que pendant les recuits la dissociation des complexes PH est accéléré dans la région proche de la surface tandis que la concentration des donneurs passivés (neutralisés) augmente en volume dans une couche proche du bord de la zone de charge d'espace. L'interprétation évidente des profils observés (figure II.7(b)) est que l'hydrogène monoatomique libéré durant la dissociation thermique des complexes PH subit une faible force de dérive en l'absence d'une tension de polarisation comparée à une dérive nettement importante à partir de la surface en présence d'une polarisation inverse. La migration des espèces  $H^0$  ne peut contribuer à l'évolution observée des profils, alors que la migration de l'hydrogène dissocié comme  $H^-$  explique très simplement le comportement d'une recombinaison de PH observé en volume de silicium [28,29]. Un modèle simple de la cinétique de la dissociation des complexes PH a été adopté pour obtenir l'énergie de leur dissociation [28]. Les complexes PH se dissocient principalement suivant la réaction  $PH = P^+ + H^-$ . Dans la zone de charge d'espace (ZCE) d'une diode polarisée en inverse,  $H^-$  dérive vers le bord de la ZCE au-delà de laquelle la migration est décrite principalement par diffusion.

La diminution de la concentration des complexes PH est notamment décrite par une fonction d'Arrhenius dont la période de dissociation  $\tau_d$  est thermiquement activée. L'analyse de la dépendance  $\tau_d$  de la température a rapporté une énergie de dissociation de l'ordre de 1,18 eV. Par ailleurs, puisque peu est encore connu au sujet du coefficient de diffusion de  $H^-$  et/ou de sa dépendance envers la température, il était seulement possible d'estimer que l'énergie de formation des complexes PH est dans la gamme de 0,35 à 0,65 eV [28]. Cependant, cette gamme est de manière significative au-dessous de l'énergie de formation prévue de 0,87 eV pour le complexe BH dans le silicium type p [77]. D'autre part plusieurs études ont indiqué que le taux de dissociation des différents complexes hydrogène-dopant peut être amplifié aux dessus des valeurs induites par des recuits thermiques à travers l'injection d'un flux de porteurs minoritaires créé par une polarisation directe ou par une illumination de la diode.



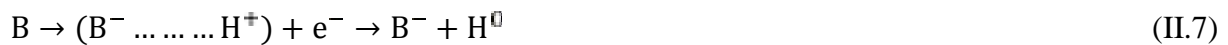
**Figure II.7** : Profils des concentrations des donneurs (dopage en phosphore) dans des diodes Schottky à base de silicium type n : (a) avant et après hydrogénation à  $130^\circ\text{C}$  pendant 60 min et (b) après hydrogénation et un recuit thermique à  $60^\circ\text{C}$  durant 63 min avec et sans tension inverse  $V_R$  (d'après [28]).

Dans le silicium type p hydrogéné, il a été rapporté que la polarisation directe des diodes n<sup>+</sup>p peut produire une dissociation rapide des complexes BH à 300K [69]. Il a été supposé que le mécanisme de dissociation pourrait être décrit suivant la réaction:



où H<sub>2</sub> est considérée immobile à température ambiante.

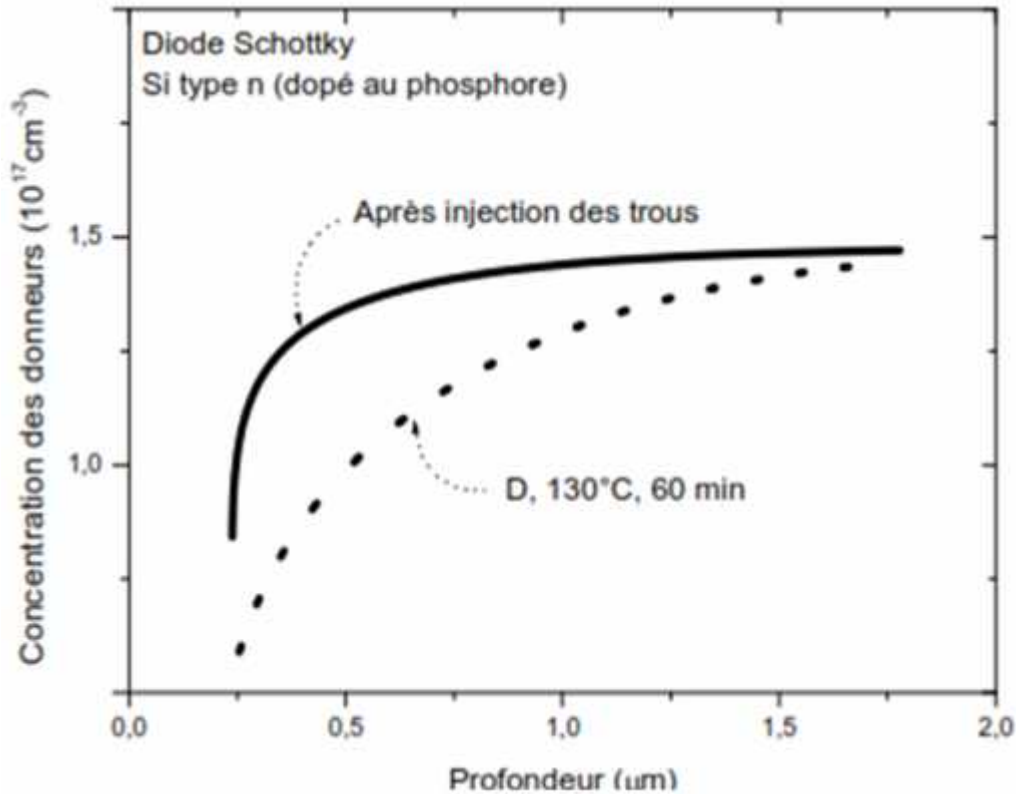
De même, il a été signalé que l'illumination induisant une injection des porteurs minoritaires augmente également le taux de dissociation des complexes HP dans le silicium type n [29]. Un tel processus est illustré sur la figure (II.8). Tandis qu'une fraction du phosphore est neutralisée dans la couche proche de la surface exposée au deutérium, les effets d'une illumination fortement absorbée par la face arrière de la diode donne naissance à une injection d'une quantité de trous qui à leur tour engendre une réactivation presque totale des atomes de phosphore. En l'absence des radiations, aucun changement ne s'est produit sur l'échelle de temps de l'expérience. L'analyse de la cinétique de la réactivation du phosphore a permis d'évaluer la section efficace de capture des trous par les complexes PH à 10<sup>-19</sup> cm<sup>-2</sup> [29]. En outre, une explication spécifique de la dissociation des complexes PH ou BH réside dans l'ajout d'une étape intermédiaire qui se présente sous forme d'une dissociation partielle du complexe dans laquelle l'atome d'hydrogène est délogé de son emplacement stable mais il reste lié au dopant par l'attraction Coulombienne. Dans le silicium type n, la capture d'un trou libre (respectivement d'un électron libre dans le silicium type p) par H<sup>+</sup> (respectivement par H<sup>-</sup>) éliminerait immédiatement la barrière de Coulomb à la dissociation. Par conséquent, dans le cas des complexes BH, la réaction générique proposée est :



où les points décrivent l'interaction coulombienne des constituants partiellement dissociés.

Par ailleurs, la passivation des donneurs s'avère moins efficace que celle des accepteurs [9, 61] et parfois même indétectable à travers des mesures électriques [10]. En se basant sur l'hypothèse que les atomes d'hydrogène dissociés des dopants forment des molécules de H<sub>2</sub>, Chang et al. [32] estiment les énergies de dissociation pour être de 0,6 et 0,1 eV pour les paires BH et PH, respectivement. De plus, leurs calculs montrent que le complexe BH est plus stable que H<sub>2</sub> tandis que seulement l'emplacement tétraédrique de silicium stabilise les paires de HP contre la formation de l'hydrogène moléculaire. Bien qu'il puisse y avoir une barrière

d'énergie pour la formation de  $H_2$ , la faible valeur de l'énergie de dissociation de HP fournit une explication adéquate des observations expérimentales relatives à une passivation moins efficace des atomes donneurs dans le silicium type n.



**Figure II.8** : Effet de l'injection de trous sur la distribution en profondeur des complexes PH dans le silicium type n. Les trous ont été injectés grâce à l'illumination de la face arrière de la diode par une lumière d'énergie supérieure au gap de silicium (D'après [39]).

## II.7 Le mécanisme de désactivation des dopants donneurs (accepteurs) dans le silicium

Le mécanisme couramment mentionné dans la littérature pour la désactivation des donneurs (accepteurs) par l'hydrogène est la création d'un complexe électriquement inactif impliquant le dopant et l'hydrogène [80,81]. Dans le silicium type n (p), l'hydrogène peut être présent dans deux états de charge différents,  $H^0$  et  $H^-$ , ou ( $H^+$ ), et le processus d'ionisation des atomes donneur  $D^+$  (accepteur  $A^-$ ) pour former des complexes neutres peut être décrit par les réactions suivantes [81] :



$K_D$  et  $K_A$  : Fréquence de recombinaison pour la formation des complexes DH et AH, respectivement en ( $\text{m}^3/\text{s}$ ).

$K_D'$  et  $K_A'$  : Fréquence de dissociation des complexes DH et AH, respectivement ( $\text{m}^3/\text{s}$ ).

$$K_D = 4\pi r_C D_{\text{H}^-} \quad (\text{II.10})$$

$$K_A = 4\pi r_C D_{\text{H}^+} \quad (\text{II.11})$$

$D_{\text{H}^-}$  et  $D_{\text{H}^+}$  sont les coefficients de diffusion de  $\text{H}^-$  et  $\text{H}^+$ , respectivement ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

$r_C$  est le rayon de capture de Coulomb (m).

Les réactions de combinaison-dissociation ont lieu simultanément. Habituellement, à basse température, la combinaison et la formation des complexes sont dominants, tandis qu'à haute température, la formation des complexes semble être négligeable puisque le taux de dissociation est beaucoup plus élevé que le taux de combinaison. Plus précisément, on constate que les complexes DH et AH se décomposent en dessous de 100°C dans l'obscurité et à la température ambiante sous éclairage [81].

Les concentrations relatives de  $\text{H}^0$ ,  $\text{H}^-$  et  $\text{H}^+$  dépendant de la position du niveau de Fermi, sont données par les équations suivantes :

$$\frac{[\text{H}^-]}{[\text{H}^0]} = \exp[(E_F - E_a)/K_B T] \quad (\text{II.12})$$

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^0]} = \exp[(E_d - E_F)/K_B T] \quad (\text{II.13})$$

où  $E_a$  est le niveau d'énergie des accepteurs,  $E_d$  est le niveau d'énergie des donneurs,  $E_F$  est le niveau l'énergie de Fermi,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.

En considérant que tous les atomes donneurs (accepteurs) sont ionisés à la température ambiante, la concentration active des donneurs (accepteurs) sera la même que celle de la

concentration de dopage en donneurs (accepteurs). Cependant, après addition de l'hydrogène, l'expression de la concentration des donneurs (accepteurs) totale est donnée par :

$$[D_T] = [D^+] + [DH] \quad (\text{II.14})$$

$$[A_T] = [A^-] + [AH] \quad (\text{II.15})$$

Par conséquent, l'équation de la concentration de désactivation des donneurs (accepteurs) peut être exprimée comme suit:

$$[DH] = [D_T] - [D^+] \quad (\text{II.16})$$

$$[AH] = [A_T] - [A^-] \quad (\text{II.17})$$

Les équations pour les concentrations des complexes neutres :

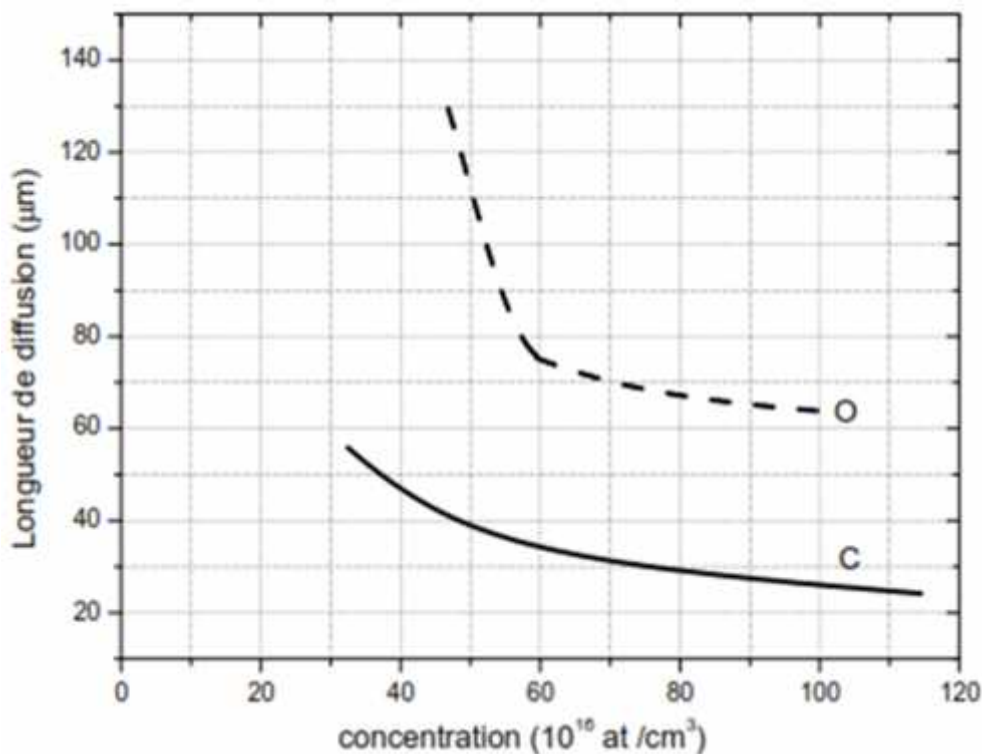
$$\frac{\partial [D]}{\partial t} = K_D [D^+][H^-] - K'_D [DH] \quad (\text{II.18})$$

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = K_A [A^-][H^+] - K'_A [AH] \quad (\text{II.19})$$

## II.8 Interaction de l'hydrogène avec l'oxygène et le carbone

L'oxygène (O) et le carbone (C) sont deux impuretés couramment observés dans le silicium. Leur concentration affecte énormément la diffusion de l'hydrogène dans les semi-conducteurs. En effet, une concentration élevée en C favorise la diffusion de l'hydrogène, tandis qu'une forte concentration en O réduit la diffusion de H dans le volume de silicium [82]. De plus, la présence de l'oxygène en position interstitielle (O<sub>i</sub>) et le carbone en site substitutionnel dans son réseau cristallin ne sont pas responsables d'une dégradation importante de la durée de vie des porteurs minoritaires. En revanche, leur migration par diffusion produit des micro-précipités SiO<sub>x</sub> et SiC aux niveaux des joints de grains et dislocations dans le cas de silicium polycristallin et micro-défauts interstitiels ou lacunaires dans un monocristal. Ces phénomènes donnent lieu à des sites chimiquement très actifs qui réagissent avec les impuretés métalliques. En outre, ces défauts engendrent de nouvelles dislocations, augmentent l'activité des joints de grains, réduisent la taille des grains et induisent de courts circuits [83]. Ainsi, ils altèrent les propriétés photovoltaïques du matériau et provoquent une diminution de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (voir figure (II.9)).





**Figure II.9 :** Variation de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium multicristallin avec la concentration en carbone (d'après [90]) et en oxygène (d'après [91]).

La présence de l'hydrogène dans le silicium a pour conséquence une réduction de la barrière de migration pour l'oxygène interstitiel et par conséquent une augmentation de sa diffusivité [84]. La formation de petits agrégats d'oxygène tels que les états donneurs sous l'effet des recuits thermiques appelés en anglais "Donors Thermal, (TD)" a été également rapportée [85]. Ces derniers sont d'autant amplifiés pour des matériaux développés dans des ambiances d'hydrogène [86]. Ce mécanisme semble être provoqué par la tendance de l'oxygène en position interstitielle ( $O_i$ ) d'être attiré à l'hydrogène atomique H et moléculaire  $H_2$ . En d'autres termes, dans la gamme de température 300 – 450°C où les complexes impliquant l'oxygène et l'hydrogène semblent instables, H agit en tant que catalyseur pour amplifier la diffusion de l'oxygène dans le silicium. En effet, la spectroscopie infrarouge de la transformée de Fourier (FTIR) exécutée sur des échantillons de silicium riche en oxygène a dévoilé trois spectres liés à l'hydrogène moléculaire dont deux sont associés à  $O_i-H_2$ . L'énergie de liaison relative à cette interaction a été évaluée à 0,26 eV tandis que celle à la diffusion à 0,78 eV [87]. En outre, aucune ligne de DLTS n'a été corrélée avec ces défauts compatibles à un aspect électrique inactif [88]. Par ailleurs, la passivation de l'oxygène relatif

aux états donneurs thermiques a été présentée par Nasuno et al. [89]. Ils ont proposé un mécanisme basé sur l'insertion de l'hydrogène dans les liaisons Si-O, c'est-à-dire  $O \equiv Si + H \rightarrow H - Si + Si - O - Si$  où  $Si - O - Si$  est électriquement inactif. Par conséquent, la teneur élevée en hydrogène évaluée à 11% dans les couches microcristallines de silicium ( $\mu c$ -Si) obtenues à basse température de dépôt ( $\sim 140^\circ C$ ) a été considérée la raison pour laquelle une bonne passivation a été constatée. En effet, en dépit de la présence de  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  d'oxygène, des valeurs élevées de la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$  est contrôlé dans ce cas par des courants de fuite dus aux TD) ont été obtenues [90]. Par ailleurs, d'autres expérimentalistes [91] ont expliqué que l'amélioration des longueurs de diffusion des porteurs de charges dans le silicium polix est due en grande partie à la purification du matériau en oxygène ([Oi] : de  $3 \cdot 10^{17}$  à  $9 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^3$ ) et en carbone ([C] : de  $6,6 \cdot 10^{17}$  à  $2,1 \cdot 10^{17} \text{ at/cm}^3$ ) après un traitement par plasma d'hydrogène.

Le carbone est normalement présent dans les cristaux de silicium monocristallin (CZ-Si) aux concentrations allant jusqu'à  $10^{16} \text{ at/cm}^3$ . Il est connu par son effet sur la cinétique de la formation des précipités d'oxygène dans le silicium [92]. En effet, à partir des mesures optiques et électriques, les expériences ont montré qu'une concentration élevée en carbone ( $> 3 \cdot 10^{17} \text{ at/cm}^3$ ) fait réduire celle des donneurs thermiques de deux ordres de grandeur ou plus comparée aux échantillons de silicium sans carbone. Cet effet a été expliqué par la formation des paires de carbone - oxygène et d'autres défauts contenant du carbone qui capturent des atomes d'oxygène et ainsi empêchent la formation des états donneurs thermique. Par ailleurs, une étude de DLTS effectuée sur du silicium Czochralski (CZ-Si) dopé au phosphore [93] a révélé que l'hydrogène peut être lié à deux types de défauts, à savoir, les complexes oxygène - carbone (O-C) et le carbone en site substitutionnel pour former respectivement H-O-C et H-C. De plus, les densités de ces derniers ont été amplifiées après des post recuits aux températures  $70-90^\circ C$  mais en contrepartie diminuées aux températures élevées. L'augmentation observée a été interprétée par la formation supplémentaire des pièges en capturant l'hydrogène mobile par O-C et le C. Ils supposent que cet hydrogène a été libéré par la dissociation des complexes hydrogène-phosphore formés lors du procédé d'hydrogénation. Par contre, la diminution des densités de pièges a été attribuée à la dissociation thermique des pièges aux températures élevées de recuits et aux pertes d'hydrogène sous forme de  $H_2$  ou lié à d'autres défauts. Par ailleurs, une réduction de l'incorporation de l'oxygène pendant la croissance du silicium, en particulier dans le micro- ou le polycristallin, peut être également une autre alternative d'atteindre des matériaux avec

de bonnes qualités photovoltaïques. Ceci, d'après [94], peut être réalisé par le choix des gaz précurseurs tel que le  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  qui a révélé un effet positif en réduisant la quantité d'oxygène incorporée dans les échantillons déposés. Aussi, l'utilisation des gaz purs comme dans les systèmes de dépôt CVD fait énormément la différence du point de vue contamination en impuretés avec les méthodes classiques de croissance comme celle de Czochralski.

## II.9 Interaction de l'hydrogène avec les défauts

Les diverses structures (cristalline ou amorphe) de silicium utilisées pour réaliser des piles solaires présentent une variété de défauts impliquant ceux intrinsèques et extrinsèques. La liste de tels défauts qui peuvent engendrer des niveaux d'énergies profonds dans l'espace de la bande interdite est tout à fait large [19, 95]. Technologiquement, les plus évidents incluent l'ensemble des impuretés en particulier celles qui appartiennent à la famille des métaux, les défauts cristallographiques étendus tels que les joints de grain et les défauts intra-grain (sous joints de grain, dislocations, défauts d'empilement...). L'existence de ces défauts, dont leurs densités et leurs distributions varient d'un type de matériau à un autre, est une conséquence des conditions d'élaboration imposées par la recherche à développer un matériau à faible prix. Également, les différentes étapes d'élaboration de cellules solaires telles que le dopage et le dépôt des contacts métalliques peuvent considérablement changer la concentration de défauts (lacunaires et interstitiels) dans le silicium. Par conséquent, elle serait d'un grand intérêt de réduire la concentration de ses défauts qui agissent en tant que sites de recombinaison pour les porteurs minoritaires diminuant ainsi leurs longueurs de diffusion et par la suite une dégradation considérable des performances photovoltaïques.

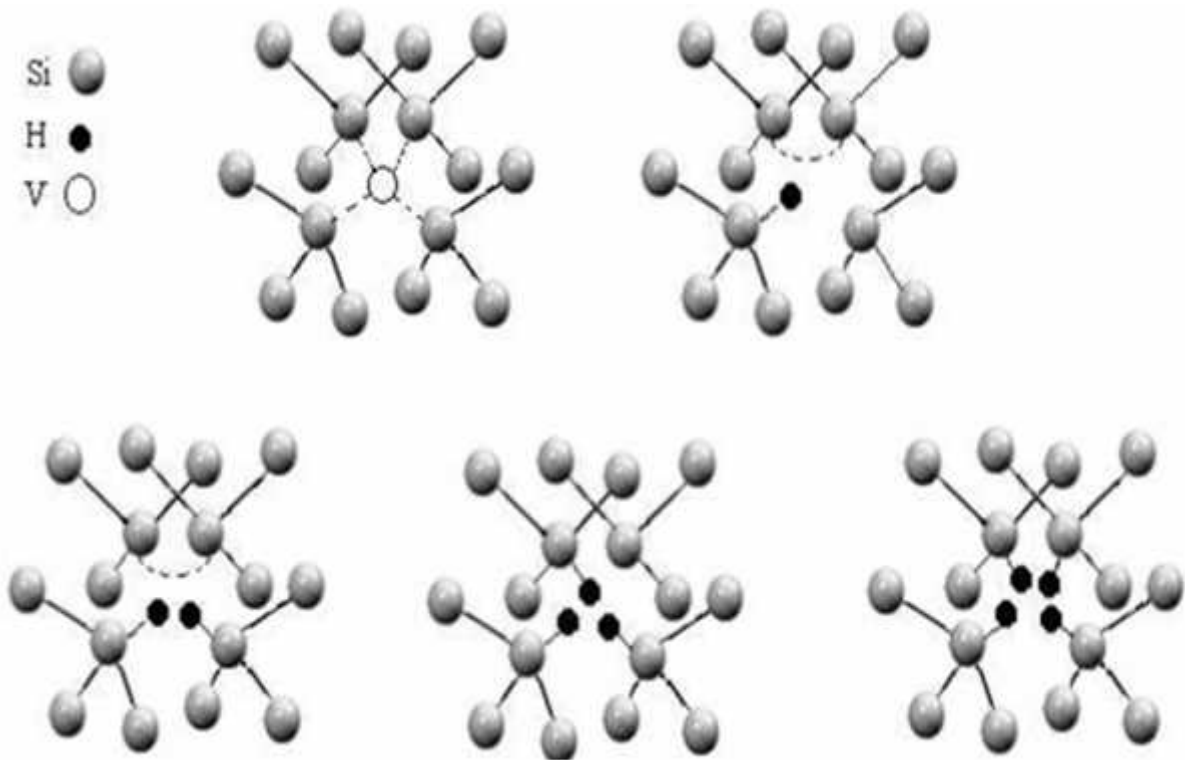
Durant ses dernières années, plusieurs groupes ont rapporté une réduction du nombre de défauts suite à une exposition d'une série de semi-conducteurs à un flux d'hydrogène atomique. En effet, suite à un traitement d'hydrogénation, Pearton et al [19] ont fourni une liste de divers défauts susceptibles de révéler une diminution de leurs concentrations dans différents matériaux tels que le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'arsenic de gallium (GaAs). La plupart de ces observations ont été dérivées à partir des expériences de la DLTS. Dans le cas de GaAs, la diminution du signal de DLTS était bien corrélée avec l'augmentation du signal de photoluminescence issue d'une diminution de la concentration des niveaux profonds dans l'espace de la bande interdite [96]. L'hydrogène également réduit le nombre de liaisons pendantes et d'autres défauts paramagnétiques dans le silicium polycristallin [63]. Par ailleurs, étant donné que la capacité apparemment universelle de l'hydrogène à passiver les

niveaux profonds dans le silicium, il est indispensable de noter qu'il y a également des défauts qui semblent induits lors des traitements d'hydrogénation [17,97]. Ces derniers dépendent de plusieurs facteurs, en particulier, de la structure du semi-conducteur et des conditions expérimentales d'hydrogénation.

### II.9.1 Interaction de l'hydrogène avec les défauts intrinsèques

Bien que les défauts intrinsèques soient toujours présents à un certain degré dans le silicium, leur abondance peut, dans certaines circonstances, être considérablement réduite. En effet, l'hydrogène peut décorer les liaisons pendantes liées aux défauts lacunaires et interstitiels dans le silicium créant ainsi une variété de complexes  $Si_nH_m$ . Dans une étude entreprise sur du silicium implanté avec des protons d'hydrogène à 80K, Stein [98] a observé une série de vibrations relatives aux liaisons Si-H concentrées autour du nombre d'onde de valeur  $1990\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière est proche de celle du silane avec une énergie thermique d'activation similaire à celle d'une lacune neutre. Par conséquent, Stein a déduit que cette raie d'absorption infrarouge est celle des liaisons pendantes de silicium saturées par l'hydrogène. Par la suite, d'autres expériences ont soutenu l'idée de Stein. En effet, dans des échantillons de silicium implantés à 30K avec une basse dose de deutérium ( $8 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$  d'énergie de 10 keV), la plupart des atomes de deutérium étaient situés près des sites BC [99]. Ceci a été interprété comme étant des atomes de deutérium saturant une des liaisons pendantes entourant une lacune. Cette dernière configuration est également en accord avec les prévisions théoriques qui suggèrent l'existence de fortes liaisons Si-H si H est associé à une lacune.

Les propriétés électroniques des lacunes (V) passivées par l'hydrogène (H) ont été étudiées par plusieurs approches théoriques qui démontrent que les liaisons lacunaires entièrement saturées comme  $VH_4$  et  $V_2H_6$  n'ont aucune activité électrique, tandis que celles non-totalement saturées de la forme  $V-H_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) ont des niveaux d'énergies correspondant aux lacunes perturbées par des atomes d'hydrogène [100]. Un schéma représentatif de certaines configurations  $V-H_n$  disponibles dans la littérature est donné en figure (II.10). En outre, les défauts interstitiels (I) ont été également considérés pour être saturés seulement par deux atomes d'hydrogène,  $IH_2$  [101]. Cependant, les défauts ayant une forme de type  $VH_n$  persistes et en conséquence le mécanisme détaillé d'interaction de H avec les lacunes simple ou complexe a suscité l'attention considérable de plusieurs chercheurs [33, 102].



**Figure II.10** : Structure des lacunes (V) et des complexes  $V-H_n$  dans le silicium. Les lignes en pointillées indiquent des liaisons faiblement reconstruites (d'après [14]).

### II.9.2 Interaction de l'hydrogène avec les défauts étendus

En comparaison avec un matériau monocristallin de silicium de haute qualité photovoltaïque (Standard Solar Grade Crystalline Silicon), les couches minces de polysilicium contiennent beaucoup de défauts (de l'ordre de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), aux joints de grains et à l'intérieur des grains. Par conséquent, il est d'une importance cruciale de passiver ces défauts pour élaborer des dispositifs à performance élevée. Certains de ces défauts peuvent être éliminés sous des traitements thermiques à hautes températures et pendant des courtes durées. Ceci s'est avéré très efficace sur du polysilicium, pour lequel un recuit thermique rapide provoque une augmentation de la tension en circuit ouvert  $V_{co}$  plus de 30mV [103]. Cependant, un effet négatif peut être surgi après des recuits à hautes températures. Il s'agit de la variation des profils de dopage rendant les transitions moins brusques entre les deux régions ayant un gradient de concentration. Si le budget thermique est excessif, les deux régions ont la tendance de rentrer en contact et ainsi shunté le dispositif.

La passivation des défauts est habituellement réalisée à travers l'introduction de l'hydrogène atomique dans le silicium [104-107]. Cet effet est d'une complexité considérable

et reste jusqu'à présent un sujet nécessitant beaucoup de recherche [108,109]. Cependant, l'image la plus simple à présenter est que les atomes d'hydrogène saturent principalement les liaisons pendantes des défauts ponctuels ou étendus (dislocations, défauts d'empilement et joints de grain) engendrant ainsi une élimination des états d'énergies dans l'espace de la bande interdite [110-112]. Relativement, il y a eu diverses études portées sur l'hydrogénation du silicium [113,114]. Pour ce matériau, le processus d'hydrogénation le plus efficace se résume à un recuit thermique bref d'une couche de nitrure de silicium riche en hydrogène (SiN:H) ayant été déposée par PECVD sur la surface de silicium cristallin [110, 115,116]. Ce processus semble être plus pratique car il s'adapte aussi bien aux étapes de formation des cellules photovoltaïques [112].

## **II.10 Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre une revue bibliographique de l'ensemble des notions fondamentales de l'hydrogène dans le silicium. Ceci a concerné sa diffusion et ses différents états de charges ainsi que son interaction avec les divers défauts et impuretés qui peuvent être présentés dans le volume de silicium cristallin. Par conséquent, son introduction dans les dispositifs électroniques a révélé une amélioration des propriétés électriques et en particulier celles des cellules photovoltaïques.

## II.11 Références Bibliographiques du chapitre

- [1] J. Yanga, Y. Niewa, H. Zhou, J. Tang, J. Zhang, X. Zhou, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **799**, 424 (2017)
- [2] P.S. P. Kuisseu, T. Pingault, E. Ntsoenzok, G. Regula, F. Mazen, A. Sauldubois, C. Andrezza, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **401**, 38 (2017)
- [3] E. Ilisca, F. Ghiglieno, *Chemical Physics Letters*, **667**, 233 (2017)
- [4] V. Kanneboina, R. Madaka, P. Agarwala, *Materials Today Communications* **15**, 18 (2018).
- [5] H. Ding, M. J. Demkowicz, *Acta Materialia*, **136**, 415 (2017)
- [6] T. Li, S. Xu, Q. Huang, H. Ren, J. Ni, B. Li, D. Zhang, C. Wei, E. Amanatides, D. Mataras, Y. Zhao, X. Zhang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **180**, 110 (2018)
- [7] J. W. Bozzeli, R. B. Barat, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **8**, 293 (1983).
- [8] N. H. Nickel, A. Yin, S. F. Fonash, *Appl. Phys. Lett* **65**, 3099 (1994).
- [9] N. M. Johnson, C. Herring, D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **56**, 769 (1986).
- [10] J. I. Pankove, R. O. Wance, J. E. Berkeyheiser, *Appl. Phys. Lett* **45**, 1100 (1984).
- [11] W. Paul, A. J. Lewis, G. A. N. Connell, T. D. Moustakas, *Solid-State Commun* **20**, 969 (1976).
- [12] J. I. Pankove, *Appl. Phys. Lett* **32**, 812 (1978).
- [13] T. I. Kamins, and P. J. Marcoux, *IEEE Electron. Device Lett* EDL-1, 159 (1980).
- [14] J. I. Pankove, N. M. Johnson, *Semiconductor and Semimetals* **34**, New York: Academic Press, (1991).
- [15] D. L. Staebler, and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett* **31**, 292 (1977).
- [16] H. Dersch, J. Stuke, J. Beichler, *Appl. Phys. Lett* **38**, 456 (1981).
- [17] N. M. Johnson, F. A. Ponce, R. A. Street, R. J. Nemanich, *Phys. Rev. B* **35**, 4166 (1987).
- [18] S. Muto, S. Takeda, and M. Hirata, *Philos. Mag. A* **72**, 1057 (1995).
- [19] S. J. Pearton, J. W. Corbett, T. S. Shi, *Appl. Phys. A* **43**, 153 (1987).
- [20] J. W. Corbett, S. N. Sahu, T. S. Shi, L. C. Snyder, *Phys. Lett.* **93A**, 303 (1983).
- [21] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73<sup>rd</sup> Edition, Ed. Lide, D. R. CRC Press, Boca Raton (1992).
- [22] C. G. Van de Walle, P. J. H. Denteneer, Y. Bar-Yam, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **39**, 10791 (1989).
- [23] D. Tripathi, P. C. Srivastava, S. Chandra, *Solid State Electron* **35**, 1185 (1992).
- [24] C. G. Van de Walle, *Physica B* **170**, 21 (1991).
- [25] B. Bech Nielsen, K. Bonde Nielsen, J. R. Byberg, *Mater. Sci. Forum* **909**, 143 (1994).
- [26] C. G. Van de Walle, Y. Bar Yam, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett* **60**, 2761 (1988).
- [27] B. Holm, K. Bonde Nielsen, B. Bech Nielsen, *Phys. Rev. Lett* **66**, 2360 (1991).
- [28] J. Zhu, N. M. Johnson, C. Herring, *Phys. Rev. B* **41**, 12354 (1990).
- [29] N. M. Johnson, C. Herring, *Phys. Rev. B* **46**, 15554 (1992).

- [30] S. T. Sah, J. Y. C. Sun, J. J. Tzou, Appl. Phys **43**, 204 (1983).
- [31] R. N. Hall, J. Electron. Mat **14 A** , 759 (1985).
- [32] K. J. Chang , D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett **60**, 1422 (1988).
- [33] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **49**, 4579 (1994).
- [34] J. D. Holbeck, B. B. Nielsen, R. Jones, P. Sitch, , S. Oberg, Phys. Rev. Lett **71**, 875 (1993).
- [35] S. K. Estreicher, Mater. Sci. Eng. **R14**, 319 (1995).
- [36] K.J. Chang, D.J. Chadi, Phys. Rev. B **40**, 11644 (1989).
- [37] M. Stutzmann, W. Beyer, L. Tapfer, C. P. Herrero, Physica (Amsterdam) **170B**, 240 (1991)
- [38] J. Vetterhöffer, J. Wagner, J. Weber, Phys. Rev. Lett. **77**, 5409 (1996).
- [39] A.W. R. Leitch, V. Alex, J. Weber, Phys. Rev. Lett. **81**, 421 (1998).
- [40] K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, H. Haneda, Phys. Rev. Lett **77**, 3161 (1996).
- [41] N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi,. J. Appl. Phys **35**, 1069 (1996).
- [42] N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, K. G. Nakamura, M. Kitajima, S. Fujimura, J.Kikuchi, H. Haneda, Phys. Rev. B **56**, 6642 (1997).
- [43] K. G. Nakamura, M. Kitajima, J. Appl. Phys **36**, 2004 (1997).
- [44] A.W.R. Leitch, J. Weber, V. Alex, Materials Science and Engineering B **58**, 6 (1999).
- [45] A.W.R. Leitch, V. Alex, J. Weber, Solid State Commun **105**, 215 (1998).
- [46] T. S. Shi, S. N. Sahu, J. W. Corbett, L. C. Snyder, Scientica Sinica **27**, 98 (1984).
- [47] S. T. Picraux, F. L. Vook, Phys. Rev. B**14**, 1593 (1976).
- [48] S. T. Picraux, F. L. Vook, Phys. Rev. B**18**, 2066 (1978).
- [49] A. Mainwood, A. M. Stoneham, Physica **116B**, 101 (1983).
- [50] S. J. Pearton, J. M. Kahn, W. L. Hansen, E. E. Haller, J. Appl. Phys **55**, 1461 (1984).
- [51] O. I. Velichko, Y. P Shaman, A.P.Kovaliova, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **22**, 12 (2014)
- [52] A. Royal, F. Mazen , F. Gonzatti , M. Veillerot , A. Claverie, Materials Science in Semiconductor Processing **67**,118 (2017)
- [53] S. Arash Sheikholeslam, H. Manzano, C. Grecu, A. Ivanov, Superlattices and Microstructures **120**, 561 (2018)
- [54] A. Van Wieringen, N. Warmholtz, Physica **22**, 849 (1956).
- [55] S. J. Pearton, J. W. Corbett, M. Stavola, Hydrogen in crystalline semiconductors, Springer, Berlin, C (1992).
- [56] S. J. Pearton, A. J. Tavendale, Phys. Rev. B **26**, 7105 (1982).
- [57] R. Job, W. R. Fahrner, N. N. Kazuchits, A. G. Ulyashin, Mater. Res. Soc. Symp. Proc **513**, 337 (1998).
- [58] Y. L. Huang, Y. Ma, R. Job, A. G. Ulyashin, J. Appl. Phys. **96 (12)**, 7080 (2004)
- [59] C. Herring, N. M. Johnson, C. G. Van de Walle. Phys. Rev. B **64**, 12 (2001).



- [60] N.H. Nickel, W.B. Jackson, J. Walker, Phys. Rev. B **53** (12), 7750 (1996).
- [61] N. H. Nickel , I. E. Beckers. Phys. Rev. B **66**, 7 (2002).
- [62] D. Gupta, “Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials” edited by D.Gupta and P. S. Ho (Noyes, Park Ridge, NJ), **Chap. 1**. (1988).
- [63] D. Ballutaud, M. Aucouturier, F. Babonneau, Appl. Phys. Lett. **49**, 1620 (1986).
- [64] N.H. Nickel, W.B. Jackson, J. Walker, J. of Non-Crystalline Solids **885**, 227 (1998).
- [65] J. Pearton, J. Lopata, Appl. Phys. Lett. **59**, 2841 (1991).
- [66] M.L.W. Thewalt, E.C. Lightowers, J.I. Pankove, Appl. Phys. Lett. **46**, 689 (1985).
- [67] J.I. Pankove, P.J. Zanzucchi, C.W. Magee, G. Lukovsky, Appl. Phys. Lett **46**, 421 (1985).
- [68] M. Stavola, S.J. Pearton, J. Lopata, W.C. Dautremont-Smith, Appl. Phys. Lett **50**, 1086 (1987).
- [69] M. Stutzmann, Phys. Rev. B **35**, 5921 (1987)
- [70] M. Stutzmann, J. Harsanyi, A. Breitschwerdt, C.P. Herrero, Appl. Phys. Lett **52**, 1667 (1988).
- [71] J.I. Pankove, D.E. Carlson, J.E. BerkeyHeiser, R.O. Wance, Appl. Phys. Lett **51**, 2224 (1983).
- [72] S. T. Pantelides, Appl. Phys. Lett **50**, 995 (1987).
- [73] K. Bergman, M. Stavola, S. J. Pearton, T. Hayes, Phys. Rev. B **38**, 9643 (1988).
- [74] G-. G. DeLeo, W. B. Fowler, Phys. Rev. B **31**, 6861 (1985)
- [75] S. K. Estreicher, L. Throckmorton, D. Marynick, Phys. Rev. B **39**, 13241 (1989).
- [76] A. D. Marwick, G. S. Oehrlein, N. M. Johnson, Phys. Rev. B **36**, 4539 (1987).
- [77] K. Bergman, M. Stavola, S. J. Pearton, J. Lopata, Phys. Rev. B **37**, 2770 (1988).
- [78] A.J. Tavendale, D. Alexiv, A.A. Williams, Appl. Phys. Lett. **47**, 316 (1985).
- [79] T. Zundel, J. Weber, Phys. Rev. B **39**, 13549 (1990).
- [80] N. Fukata, S. Sato, H. Morihiro, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, J. Appl. Phys. **101**, 461071 (2007)
- [81] R. Rizk, P. Mierry, D. Ballutand, M. Aucouturier, D. Mathiot, Phys. Rev. B **44**, 6141–6151 (1991)
- [82] B.L. Sopori, K. Jones, J. Deng, Appl. Phys. Lett **61**, 2560 (1992).
- [83] A. Correia, D. Balluteau, J.L. Maurice, Solid State Phenomena **133**, 37 (1994).
- [84] H.J.Stein, S. Hahn, J. Appl. Phys **75**, 3477 (1994).
- [85] H.J. Stein, S.K. Hahn, Appl. Phys. Lett **56**, 63 (1990).
- [86] B. Sopori, YI Zhang, N.M. Ravindra, J. Electronic Mat **30** (12), 1616 (2001).
- [87] R.E. Pritchard, M.J. Ashwin, J.H. Tucker, R.C. Newman, E.C. Lightowers, M.J. Binns, S.A. Mac Quaid, R. Falster, Phys. Rev. B **56**, 13118 (1997).
- [88] R.C. Newman, R.E. Pritchard, J.H. Tucker, E.C. Lightowers, Phys. Rev. B **60**, 12775 (1999).
- [89] V. P. Markevich, I. F. Medvedeva, L. I. Murin, Vol. 17 of NATO ASI - 3. High Technology, edited by R. Jones Kluwer Accademic Publishers, Dordrecht, 103 (1996).
- [90] Y. Nasuno, M. Kondo, A. Matsuda, Appl. Phys. Lett. **78** 2330 (2001).
- [91] K. Mahfoud, M. Loghmarti, J.C. Muller, P. Siffert, J. Phys. III France **5**, 1345 (1995).

- [92] L. Ammor, S. Martinuzi, C. Cabanel, J.Y. Laval, *Ann. Chim. France* **12**, 377 (1987).
- [93] A. R. Bean, R. C. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 255 (1972).
- [94] M. Yoneta, Y. Kamiura, F. Hashimoto, *J. Appl. Phys* **70** (3), 1295 (1991).
- [95] J.K. Rath, *Sol. Ener. Mat.Sol. Cells* **76**, 431 (2003).
- [96] J. Chevallier, M. Aucouturier, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **18**, 219 (1988).
- [97] W. C. Dautremont-Smith, J.C. Nabity, V. Swaminathan, M. Stavola, J. Chevallier, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1098 (1986).
- [98] A. Endrös, *Phys. Rev. Lett* **63**, 70 (1989).
- [99] J.H. Stein, *Phys. Rev. Lett* **43**, 1030 (1979).
- [100] B. Bech Nielsen, *Mater. Res. Soc. Sym. Proc* **59**, 487 (1986).
- [101] G.G. De Leo, W. Fowler, 13 Th Int. Conf. Defects in Semi-cond. 1 4a, Warrendale, Penn. Metall. Soc. AIME, **745** (1985).
- [102] M. Budde, B. Bench Nielsen, P. Leary, J. Goss, R. Jones, P.R. Briddon, S. Oberg, S.J. Breuer, *Phys. Rev. B* **57**, 4397 (1998).
- [103] B. Bech Nielsen, L. Ho\_man, M. Budde, *Mater. Sci. Eng. B* **36**, 259 (1996).
- [104] M.L.Terry, A. Straub, D. Inns, D. Song, *Appl. Phys. Lett* **86**, 172108 (2005).
- [105] M. M. Rahman, A.B. Udoy, *Appl. Phys. A* **122**, 926 (2016)
- [106] E. V. Jelenkovi, S. To, B. Sundaravel, G. Xiao, H. Huang, *Appl. Phys. A* **122**,708 (2016).
- [107] D. Okamoto, M. Sometani, S.Harada, R. Kosugi, Y. Yonezawa, H. Yano, *Appl. Phys. A* **123**,133 (2017)
- [108] E. V. Jelenkovi, S. To, B. Sundaravel, G. Xiao, H. Huang, *Appl. Phys. A* **122**,708 (2016)
- [109] Y. Jiang, H. Shen, W. Yang, C. Zheng, Q.Tang, H. Yao, A. Raza, C. Huang, Y. Li, *Applied Physics A* **124**,95 (2018)
- [110] D. Madi, P. Prathap, A. Slaoui, *Appl. Phys. A* **118**, 231 (2015)
- [111] H.Ghosh, S.Mitra, H.Saha, S. K.Datta, C.Banerjee, *Materials Science and Engineering: B* **215**, 29 (2017)
- [112] S.H. Lee, M. F. Bhopal, D. W.Lee, S. H. Lee, *Materials Science in Semiconductor Processing* **79**, 66 (2018)
- [113] T. Schutz-Kuchly, A. Slaoui, *Appl Phys A* **112**, 863 (2013)
- [114] Y. Esther, B. Vidhya, N. J. Vasa, *Appl. Phys. A* **123**,528 (2017)
- [115] P. Prathap, O. Tuzun, D. Madi, A. Slaoui, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 44 (2011)
- [116] D. Madi, P. Prathap, A. Focsa, A. Slaoui, B. Birouk, *Appl. Phys. A* **99**, 729 (2010)

# *Chapitre III*

**Plasma d'hydrogène et**

*mesure (C-V) :*

*Aspects théorique et*

*pratique*

### III.1 Introduction

Les performances des dispositifs électroniques à base des couches minces de silicium dépendent fortement de l'activité électrique des défauts qui définissent, par exemple, les propriétés de transport des porteurs minoritaires et celles des majoritaires [1]. Des efforts considérables ont été consacrés à la passivation des défauts afin d'améliorer les propriétés électriques des dispositifs à base du silicium. En effet, les traitements typiquement dans les plasmas d'hydrogène sont habituellement employés [2-4]. Cependant, l'introduction d'hydrogène par exemple dans le silicium dopé au phosphore modifie énormément le profil et la concentration du dopant suite à la formation des complexes de type PH [5,6]. De plus, dans les structures photovoltaïques  $n^+pp^+$  en polysilicium exposées au flux de H, la quantité d'hydrogène introduite dans la région p est fortement réduite par la présence d'une couche  $n^+$  dopée au phosphore [6,7]. Ainsi, les traitements d'hydrogénation destinés à la passivation des défauts dans le Si ne peuvent être efficaces que si les effets relatifs à la formation des complexes de type PH sont compris et convenablement expliqués [8].

Ce chapitre est consacré à présenter des notions fondamentales sur les plasmas en particulier ceux obtenus par des décharges micro-ondes assistées par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR). Egalement, une présentation du réacteur PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) de Roth et Rau disponible au laboratoire ICUBE (ex.INESS) de Strasbourg (France) sera abordée. Aussi, une attention particulière sera apportée à l'aspect pratique dédié à la fabrication des diodes Schottky à base du silicium monocristallin dopé au phosphore et au dispositif de mesure de la caractéristique capacité – tension. Dans ce dernier cas, des notions théoriques, en particulier, les équations mathématiques qui permettent d'extraire le profil de dopage du phosphore dans le silicium à partir des mesures capacité-tension (C-V) seront également exposées.

### III.2 Notions fondamentales sur les plasmas

#### III.2.1 Définition d'un plasma et degré d'ionisation

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé, suffisamment dense pour être quasi-neutre. Ce type de milieu constitue le quatrième état de la matière après l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux [9]. Un plasma est constitué de particules neutres (atomes, molécules, radicaux libres), d'ions positifs ou négatifs (particules ayant respectivement perdu ou capté des électrons) et d'électrons. Il existe aussi dans un plasma des atomes ou molécules

dits «excités » (les électrons ne sont pas arrachés, mais portés dans des états d'énergie potentielle élevée en restant liés au noyau) qui peuvent se désexciter en émettant de la lumière. Cela permet à ce gaz d'être émetteur de lumière visible ou invisible (rayons X, ultraviolet [UV], infrarouge [IR], etc...). Il existe de nombreux types de plasmas naturels (étoiles, vent solaire, foudre, ionosphère..) et artificiels (les plasmas de laboratoire : décharges dans un gaz, arcs électriques, plasma produit par laser, par onde de choc, plasmas de fusion thermonucléaire).

Depuis les années cinquante, des travaux ont été entrepris pour étudier les interactions entre les plasmas et les surfaces des solides pour aboutir à des traitements en mécanique et notamment en microélectronique. Le domaine de la physique des plasmas est donc un champ très actif qui couvre plusieurs domaines, à savoir, l'astrophysique, la fusion et l'industrie électronique. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux plasmas de laboratoire froids, c'est à dire à des plasmas de synthèse dont le degré d'ionisation, noté  $\alpha$  est faible, typiquement inférieur ou égal à  $10^{-2}$ . Le taux  $\alpha$  est défini par le rapport entre la densité des électrons ( $n_e$ ) et la somme des densités des ions ( $n_i$ ) et de celle des neutres ( $n_n$ ). Il est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_i + n_n} \quad (\text{III.1})$$

D'après la littérature,  $\alpha$  varie de  $10^{-6}$  pour une décharge radiofréquence (RF), considéré comme un plasma faiblement ionisé, jusqu'à  $10^{-2}$  pour une décharge micro-onde (MW) [10]. En pratique, un plasma est créé à partir d'un gaz soumis dans un réacteur à une excitation électrique ou électromagnétique. Durant cette décharge, l'énergie introduite est transférée aux électrons et si leurs libre parcours est assez grand (c'est-à-dire si la pression du gaz est suffisamment faible ; typiquement de l'ordre du mTorr ou de dizaine de mTorr), ils peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour dissocier les molécules et même ioniser les atomes du gaz lors des collisions. Les électrons secondaires, générés de ses collisions, vont à leurs tours ioniser et dissocier d'autres particules du gaz. Cette réaction en avalanche entraîne le claquage du gaz qui se transforme en plasma.

Par ailleurs, les plasmas froids se distinguent par ceux à gaz rares et ceux à gaz réactifs. Les premiers sont composés d'une variété limitée d'espèces et sont relativement faciles à étudier ; c'est le cas par exemple du plasma d'argon. Les plasmas réactifs sont en revanche plus riches en espèces et donc plus complexes à analyser ; c'est le cas par exemple du plasma

composé des gaz SiH<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub>. Ces deux types de plasma sont maintenant largement utilisés dans de nombreux domaines notamment en microélectronique et en photovoltaïque pour des traitements de surfaces des solides ou pour la synthèse de divers matériaux.

### III.2.2 Densités et températures des particules

La densité électronique  $n_e$  et la température électronique  $T_e$  constituent deux des principaux paramètres qui permettent de caractériser un plasma. La densité électronique (nombre d'électrons par unité de volume) des décharges se situe entre  $10^8$  et  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup> [10]. La neutralité du plasma impose que la densité électronique  $n_e$  et la densité ionique  $n_i$  soient égales :

$$n_e = n_i \quad (\text{III.2})$$

La température électronique  $T_e$ (K) représente l'énergie moyenne des électrons qui vaut ( $k_B T_e$ ) où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K). Elle est souvent exprimée en eV dans le milieu des plasmaciens. Plus, elle est haute, plus le taux d'ionisation est élevé.

Un plasma est en équilibre thermodynamique si les températures des électrons, des ions et des neutres sont identiques. En réalité, un plasma n'est presque jamais en équilibre thermodynamique. En effet, puisque les électrons sont bien plus légers que les ions et les neutres, ils acquièrent une énergie bien supérieure à celle des ions et des neutres. Lors d'une collision élastique entre un électron de masse  $m_e$ , d'énergie cinétique  $E_1$ , et un atome immobile de masse  $M$  (modèle des boules de billard), le transfert d'énergie entre l'électron et l'atome (obtenu à la suite d'un calcul classique avec conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement avant et après le choc), est égal à :

$$K = \frac{E_2}{E_1} = \frac{2 m_e}{(m_e + M)^2} \quad (\text{III.3})$$

où  $E_2$  est l'énergie cinétique transférée à l'atome, puisque  $m_e \ll M$ , l'expression (III.3) devient :

$$K = \frac{2 m_e}{M} \approx 10^{-4} \quad (\text{III.4})$$

Il y a donc très peu d'énergie transférée à l'atome lors du choc. En conséquence, il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre les électrons et les atomes. Si on appelle  $T_e$ ,  $T_i$  et  $T_n$  les températures respectives des gaz d'électrons, d'ions et des neutres, nous aurons donc :

$$T_e \gg T_i \sim T_n \quad (\text{III.5})$$

La température  $T_e$  tend à diminuer si les interactions entre les électrons et les particules du gaz augmentent. Ceci se produit si la pression ou la densité des électrons dans le plasma augmentent. En effet, à des basses pressions, la température des électrons est beaucoup plus grande que celle du gaz. Quand la pression du plasma augmente, le transfert d'énergie à partir des électrons aux particules neutres augmente, entraînant une augmentation de la température du gaz et la diminution de la température des électrons. Pour cette raison, ce n'est pas un hasard que les deux grandeurs  $n_e$  et  $T_e$ , relatives aux électrons, caractérisent en grande partie un plasma.

### III.2.3 Ecrantage électrique

#### III.2.3.1 Longueur de Debye

Les charges négatives sont attirées par les charges positives, et vice versa. Cette tendance naturelle implique que statistiquement toute charge va être entourée d'un surplus de charges de signe opposées. Un tel phénomène est appelé le nuage de Debye. Il est très important de prendre conscience que chaque électron du nuage qui entoure un ion entre et sort de ce nuage en un temps très court. En fait, ce processus est tout à la fois dynamique et statistique et représente un équilibre entre deux tendances antagonistes : la force coulombienne qui tend à rapprocher les électrons de l'ion central et l'agitation thermique qui tend à s'opposer aux accumulations de charges (l'équilibre entre l'agitation thermique et la force coulombienne est décrite par une distribution particulière qui est celle de Boltzmann). On obtient par exemple pour la densité des électrons  $n_e$  autour de l'ion central, la relation :

$$n_e(r) = n_0 e^{\left(\frac{\epsilon(r)}{k}\right)} \quad (\text{III.6})$$

Où  $\epsilon(r)$  est le potentiel électrostatique autour de l'ion en fonction de la distance relative  $r$  électron – ion et  $n_0$  est la densité du nuage électronique.

Du fait de leur faible masse par rapport à celle des ions, les électrons sont beaucoup plus mobiles que les ions. C'est donc eux qui répondent le plus rapidement à une excitation

électrique extérieure. La séparation des charges dans un certain volume, générée à la suite d'une excitation électrique extérieure, génère un champ électrique  $\vec{E}$  qui obéit à l'équation de Poisson, qui s'écrit à une dimension par :

$$\frac{d}{dx} = \frac{-d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{e \cdot n_e}{\epsilon_0} \quad (\text{III.7})$$

La solution générale de l'équation de Poisson peut s'écrire comme étant :

$$\Phi(x) = \alpha + \beta x + \left(\frac{n_e e^2}{2\epsilon_0}\right) x^2 \quad (\text{III.8})$$

On supposant que les conditions aux limites vérifient les relations  $\Phi = 0$  et  $\frac{d\Phi}{dx} = 0$  quand  $x = 0$ , alors le potentiel électrostatique devient :

$$\Phi(x) = + \left(\frac{n_e e^2}{2\epsilon_0}\right) x^2 \quad (\text{III.9})$$

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $e$  la charge de l'électron.

A partir de l'expression de ce potentiel, il est aisé d'en déduire l'énergie potentielle  $E_p$  que devra vaincre un électron ayant une énergie cinétique  $E_c$  pour pouvoir atteindre la position  $x = 0$  avec une vitesse nulle, en partant du bord de la zone L que l'on note  $x = \lambda_D$ . On trouve donc :

$$\Delta E_c = \Delta E_p \Rightarrow (E_c(0) - E_c(\lambda_D)) = e(\Phi(0) - \Phi(\lambda_D)) \quad (\text{III.10})$$

où l'énergie cinétique de l'électron est  $\frac{1}{2} K_B T_e$ ,  $T_e$  étant la température du gaz électronique. Ainsi, la longueur de Debye  $\lambda_D$  est définie comme étant la distance maximale susceptible d'être traversée par un électron sous l'effet de l'agitation thermique. Elle traduit donc :

$$\frac{1}{2} K_B T_e = \frac{n_e e^2}{2 \epsilon_0} \lambda_D^2 \quad (\text{III.11})$$

d'où :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 K_B T_e}{n_e e^2}} \quad (\text{III.12})$$

L'expression de  $\lambda_D$  augmente avec l'augmentation de l'énergie cinétique des électrons et avec la diminution de la densité électronique.



Notons par ailleurs, que la neutralité électrique ne peut avoir lieu dans la sphère de Debye de rayon  $\lambda_D$ . A titre d'exemple, on trouve  $\lambda_D$  est de 130 $\mu$ m pour un plasma de densité électronique de l'ordre de  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup> et une énergie cinétique de l'ordre de 3eV.

### III.2.3.2 La fréquence plasma

Dans ce paragraphe, on dispose d'un plasma où l'agitation thermique et les collisions sont supposées négligeables et aucun champ électrique et magnétique n'est imposé par des sources externes. La perturbation spatiale  $\xi$  induit alors une séparation de charge  $\delta n_e$  qui se traduit par l'apparition d'un champ électrique  $\vec{E}$ . La relation fondamentale de la dynamique s'écrit alors sous la forme :

$$m_e \frac{d^2 \xi}{dt^2} = -e\vec{E} = e\vec{\nabla}\Phi \quad (\text{III.13})$$

Par ailleurs le potentiel  $\Phi$  est donné par l'équation de Poisson :

$$\Delta\Phi = \frac{e}{\epsilon_0} \delta n_e \quad (\text{III.14})$$

où  $\delta n_e$  est la perturbation de densité par rapport à la densité d'équilibre  $n_e$ . La conservation de la matière au cours de cette perturbation s'exprime par la loi de conservation habituelle :

$$\frac{\partial \delta n_e}{\partial t} + \vec{\nabla}[(n_e + \delta n_e)\vec{v}] = 0 \quad (\text{III.15})$$

avec :

$$\vec{v} = \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (\text{III.16})$$

En supposant que la perturbation est du premier ordre (approximation linéaire), on obtient après simplification de la relation (III.15) que :

$$\delta n_e = -n_e \vec{\nabla} \cdot \vec{\xi} \quad (\text{III.17})$$

En combinant les équations précédentes, de (III.13) à (III.17), on déduit que :

$$\begin{cases} \frac{d^2(\bar{v}_x)}{dx^2} = \frac{e}{m_e} \Delta\Phi \\ \frac{1}{n_e} \frac{d^2 \delta n_e}{dx^2} = -\frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \delta n_e \\ \frac{d^2 \delta n_e}{dx^2} + \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \delta n_e = 0 \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

C'est l'équation d'un oscillateur harmonique oscillant à la pulsation  $\omega_p$  :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (\text{III.19})$$

La fréquence plasma électronique  $f_p$  est définie par :

$$f_p = \frac{1}{2\pi} \omega_p \quad (\text{III.20})$$

Le raisonnement précédent s'applique également aux ions même s'ils sont beaucoup moins mobiles que les électrons. On définit ainsi la fréquence plasma ionique  $f_{ip}$  :

$$f_{ip} = \frac{1}{2\pi} \omega_{ip} = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{e^2 n_i}{\epsilon_0 m_i} \right]^{1/2} \quad (\text{III.21})$$

Pour un plasma de densité électronique  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , les fréquences plasma électronique et ionique sont respectivement de 9 GHz et de 10 MHz. Par conséquent, compte tenu des ordres de grandeur de  $f_{ip}$  et  $f_p$ , toute excitation de fréquence comprise entre ces deux fréquences aura une action instantanée sur les électrons, alors que les ions n'y seront pas sensibles.

### III.2.3.3 Les gaines électrostatiques

Toute surface conductrice ou isolante d'un solide (électrodes, substrat, parois de la chambre) en contact avec un plasma engendre des interactions plasma/surface. Les ions et les électrons atteignant la surface d'un solide se recombinent et ils ne font plus partie du système de particules constituant le plasma. Les vitesses thermiques élevées des électrons leur ont permis d'atteindre rapidement la surface du solide qui réalise ainsi un potentiel négatif (dit potentiel flottant,  $V_f$ ) relativement au plasma. En d'autres termes, le plasma est donc toujours à un potentiel positif  $V_p$  relativement à n'importe quelle surface en contact avec lui. La différence de potentiel ( $V_p - V_f$ ) entre la surface et le plasma donne lieu à un champ électrique qui accélère les ions en direction de la surface (courant ionique) et repousse les électrons vers le plasma (courant électronique). Par conséquent, il apparaît une nette déplétion des électrons le

long d'une zone appelée gaine de largeur  $X_{\text{gaine}}$ . Seulement les électrons ayant une énergie thermique suffisamment élevée pénétreront par la gaine et atteindront la surface. Cette gaine électrostatique se forme en particulier entre les parois du réacteur et le plasma. Son rôle est primordial puisqu'elle permet de confiner le plasma. En effet, le champ électrique qui s'y développe permet de retenir les électrons dans le volume du plasma ; sans elle, leur fuite rapide du volume du plasma provoquerait l'extinction de celui-ci.

Dans le cadre de la théorie de Bohm [11] retenue généralement pour décrire les gaines non collisionnelles (cas des plasmas à basses pressions), la valeur de  $(V_p - V_f)$  pour une surface plane isolée est donnée par :

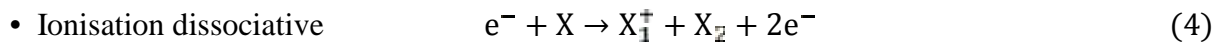
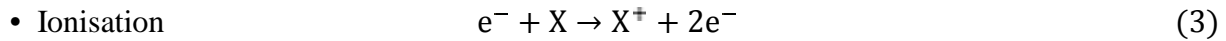
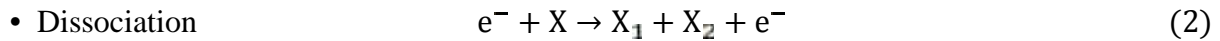
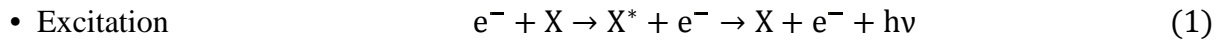
$$V_p - V_f = \frac{k}{2} \ln \left( \frac{m_e}{2,3} \right) \quad (\text{III.22})$$

La différence de potentiel décrite par l'équation (III.22) permet de déterminer l'énergie des ions frappant la surface d'un substrat en contact avec le plasma. En général, cette différence de potentiel est relativement faible pour pouvoir attribuer suffisamment d'énergie aux ions et les accélérer jusqu'à la surface du substrat. Cependant, dans les applications de dépôt comme le nitrure de silicium ou d'oxyde de silicium, il est nécessaire d'appliquer une tension continue ou alternative au substrat pour augmenter la densité et l'énergie des particules chargées qui arrivent sur la surface des substrats (cas des décharges radiofréquence).

### III.2.3.4 Collisions

La différence essentielle entre un gaz et un plasma est la présence d'espèces chargées. Un plasma est un milieu relativement complexe dans lequel de nombreux phénomènes ont lieu. Il existe à la fois des interactions à courte portée (collisions neutres/neutres, collisions neutres/électrons, collisions ions/neutres) et des interactions à longue portée (collisions coulombiennes électrons/ions). Des interactions avec des champs électriques et magnétiques extérieurs et même ceux créés par les particules chargées constituant le plasma. Aussi, des interactions avec les ondes électromagnétiques issues de la désexcitation des particules du plasma. Cependant, du point de vue énergie thermique, le plasma peut être considéré comme un composé de deux systèmes : le premier contenant seulement des électrons et le deuxième contenant des espèces lourdes comme des atomes ou molécules neutres, des ions et des fragments moléculaires neutres. Les électrons accélérés par le champ électrique perdent une partie de leur énergie par des collisions élastiques et inélastiques avec les particules du

deuxième système. Ces collisions sont contrôlées seulement par l'énergie des électrons et elles sont indépendantes de la température thermodynamique des gaz. Lors de collisions entre un électron et une particule X, quatre types de réactions peuvent avoir lieu [12] :



Lorsqu'un atome X acquiert de l'énergie par collision avec un électron (ou avec une autre particule), ses électrons transitent sur des états excités de niveaux d'énergie supérieurs. La plupart des états excités ont des durées de vie très courtes, de l'ordre de  $10^{-8}$  s. Ce sont des états radiatifs qui se dépeuplent avec émission d'un photon. D'autres transitions peuvent avoir lieu sur des états métastables qui ont une très faible probabilité de se désexciter par émission d'un photon. Leur durée de vie peut être très longue, de quelques millisecondes à plusieurs secondes à basse pression. Ils se désexcitent par collisions en cédant leur énergie. Les niveaux d'ionisation constituent les niveaux les plus élevés et ils sont différents suivant la nature de l'atome. Par exemple les niveaux métastables de l'Arsenic se situent à 11,5 et 11,7 eV tandis que le niveau d'ionisation est à 15,7 eV.

Pour les molécules, la situation est un peu plus complexe ; leur énergie interne est la somme des énergies de rotation (de l'ordre de  $10^{-3}$  eV), de vibration (entre 0,1 et 0,5 eV) et électronique (entre 1 et 6 eV) [13]. Les énergies de dissociation (réaction 4) se situent entre 1 et 5 eV, et les énergies d'ionisation, entre 10 et 15 eV. Par conséquent, en présence d'une population électronique de l'ordre de 5 eV, les molécules d'un plasma réactif sont dans des états variés.

A noter que l'ionisation par impact électronique (réaction 3) est la réaction ionisante la plus probable même s'il existe d'autres processus envisageables. Parmi les autres réactions qui conduisent à l'ionisation des atomes et/ou des molécules, on peut citer :

- La photo-ionisation :  $h\nu + X \rightarrow e^- + X^+$ , si  $h\nu$  est supérieure à l'énergie d'ionisation de X .
- L'ionisation par atome métastable (effet Penning) :  $X^{III} + A \rightarrow e^- + X^{III} + A^+$  , si l'énergie de  $X^{III}$  est supérieure à l'énergie d'ionisation de A.
- Le transfert de charge :  $X^+ + A \rightarrow X + A^+$ .

L'augmentation de la puissance d'excitation du plasma et la diminution de la pression du gaz favorisent l'ensemble des réactions présentées ci-dessus.

### III.3 Plasma d'hydrogène

Une décharge dans un plasma constitue une méthode efficace pour dissocier un gaz de H<sub>2</sub> et ainsi fournir de l'hydrogène atomique capable de diffuser en volume de silicium. L'énergie introduite pendant la décharge est transférée aux électrons qui peuvent exciter, dissocier et ioniser les molécules du gaz. Dans la liste qui suit sont données les sources plasma les plus courantes dans les applications photovoltaïques :

- Plasmas luminescents à courant direct DC (continu ou 50 Hz): Le plasma est mis à feu par une décharge à arc électrique.
- Plasmas à couplage capacitif (CCP): ils sont maintenus entre deux électrodes qui sont habituellement en contact direct avec le plasma. Le plasma est mis à feu par une excitation radiofréquence (RF).
- Plasmas à couplage inductif (ICP) : ils sont maintenus par un courant alternatif fonctionnant par des enroulements produisant des champs magnétiques alternatifs qui chauffent le plasma. La fréquence d'excitation peut être dans la gamme de MHz (domaine RF) jusqu'à GHz (domaine micro-onde (MW)).
- Plasmas à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique (MW – ECR) : dans ce type de système, le plasma est généré dans une “zone d'excitation” séparée de la “zone de dépôt”. Le gaz de H<sub>2</sub> est excité par une fréquence micro-onde de 2,45 GHz dans la chambre de résonance où un champ magnétique est appliqué pour maintenir la condition ECR (Résonance Cyclotronique Electronique). Les radicaux d'hydrogène sont ensuite accélérés dans une deuxième chambre (zone de dépôt) équipée d'un système radiofréquence (RF) à couplage capacitif.

Parmi toutes ces sources, on distingue les sources dites ‘basse densité’ et celle ‘haute densité’. Celles permettant de produire des plasmas dont les densités électroniques sont supérieures à  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  sont dites haute densité, les autres sont appelées basse densité. Les décharge DC et capacitives sont généralement des sources basse densité. Les autres sont des sources hautes densités.

Une décharge luminescente à courant continue présente un appareillage simple et peu coûteux. Il peut générer de l'hydrogène atomique grâce à une décharge électrique dans un gaz

d'hydrogène moléculaire. En conséquence, des études antérieures ont démontré son potentiel à améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques en particulier ceux à base de silicium multicristallin et polycristallin [14]. Néanmoins, une décharge DC a l'inconvénient de présenter une forte chute de tension localisée autour de la cathode inférieure porteuse d'échantillons. Ceci génère une accélération élevée des ions d'hydrogène allant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons volts en direction de la cathode inférieure [15]. Par la suite, un échantillon exposée à un tel bombardement va voir une détérioration de sa surface allant jusqu'à se convertir en état amorphe, ce qui contredit l'effet bénéfique de la passivation [15, 16]. Cette chute de tension de la cathode inférieure peut être évitée principalement dans les décharges à courants alternatifs. En effet, plusieurs groupes [17-20] ont employé des sources de plasmas indirectes (en anglais remote plasma) conduites dans des installations ICP ou CCP. De telles sources ont la particularité d'empêcher le bombardement ionique de la surface des échantillons et ceci en séparant la chambre de dépôt de celle du plasma et dans certains cas des cloisons ont été utilisées pour un isolement optique éventuel du plasma. Par conséquent, les ions et les radiations ultraviolettes (UV) ne peuvent pas atteindre le substrat et ainsi empêcher l'endommagement de sa surface.

#### **III.4 Sources de plasmas à décharge micro-onde couplée avec un système de résonance cyclotronique électronique**

Depuis la fin des années 80, les sources de plasmas assistées par la résonance cyclotronique électronique sont devenues un des domaines d'investigation sans cesse croissant en raison de leurs utilisations dans beaucoup d'applications industrielles telles que la gravure et le dépôt des couches minces de semi-conducteurs. Leurs intégrations dans le domaine de la recherche constituent un des moyens possibles pour répondre aux exigences des traitements rigoureux des semiconducteurs imposées dans diverses technologies. En effet, la découverte que de telles sources pourraient fonctionner dans des régimes spécifiés ont aidé les expérimentateurs à déposer des films de bonne qualité cristallographique (silicium et oxyde de silicium) même aux basses températures [21, 22]. Ceci est dû au fait que ce type de plasma offre un certain nombre de caractéristiques à savoir de hautes densités électroniques ( $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ), des degrés d'ionisations élevés ( $> 10\%$ ) et une stabilité des processus qui sont effectués généralement à basse pression ( $10^{-4} - 10^{-3} \text{ Torr}$ ) [10].

Une autre propriété utile des plasmas ECR est les faibles valeurs du potentiel plasma, typiquement entre 15 et 30 eV, sans polarisation du substrat [23]. Cet avantage peut être

constaté sur la gravure des semi-conducteurs qui est généralement un processus impliquant à la fois des concepts physiques et chimiques en surface. Un faible potentiel plasma signifie une réduction des dommages sur la surface des substrats relatifs au décapage et à l'amorphisation de la surface. Par ailleurs, les dispositifs à décharge micro-onde assisté par la ECR peuvent également fournir un contrôle indépendant de l'énergie des ions ainsi que de leur flux. En effet, il a été rapporté que l'énergie des ions peut être commandée par l'ajout d'une polarisation continue (DC) ou alternative au support du substrat tandis que le contrôle du flux des ions et des espèces neutres est réalisé en variant la puissance micro-onde et la pression du gaz neutre [24].

Les réacteurs à décharge micro-onde fonctionnent à l'aide d'une décharge hyperfréquence ( $f > 100\text{MHz}$ ). L'énergie de la micro-onde est transférée aux espèces du gaz par le biais d'un guide d'onde ou d'une cavité résonnante. Toutefois, l'utilisation d'une fréquence d'excitation élevée permet d'augmenter non seulement la densité électronique ( $n_e \sim 10^{11}\text{cm}^{-3}$ ) mais aussi le degré d'ionisation ( $\sim 10^{-1}$  à  $10^{-2}$ ). Cependant, l'énergie moyenne des électrons est proche de 1eV et celle des ions varie entre 5 à 10eV. La densité électronique peut être encore augmentée à l'aide d'un confinement des électrons par l'application d'un champ magnétique obtenu grâce à des aimants permanents ou des bobines. Ce confinement permet d'augmenter le libre parcours moyen des électrons dans le gaz et de limiter les pertes d'énergie des électrons par collisions avec les parois. Ce concept est utilisé dans les réacteurs "ECR-PECVD" (Electron Cyclotron Résonance– Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) où un plasma très dissocié ( $\sim 10^{-1}$ ) et fortement ionisé ( $n_e \sim 10^{12}\text{cm}^{-3}$ ) est produit.

La résonance cyclotronique électronique repose sur le couplage résonant entre une onde électromagnétique, dans la gamme des micro-ondes, et des électrons guidés à l'aide d'un champ magnétique statique. Elle ne peut avoir lieu que si la fréquence cyclotron de l'électron  $f_c$  dans le champ magnétique B égale à celle de la décharge micro-onde (f). Pour un électron de charge élémentaire (e) et de masse  $m_e$ , la fréquence  $f_c$  est défini par :

$$f_c = |e| \cdot \frac{B}{(2 \pi m_e)} \quad (\text{III.23})$$

Pour une fréquence  $f_c$  de 2,45 GHz, le champ magnétique statique correspondant est de 0,0875T. Plusieurs raisons ont fait que cette fréquence était largement utilisée dans les réacteurs à résonance cyclotronique électronique. Il est relativement facile d'obtenir un champ magnétique exigé avec des électro-aimants solénoïdaux refroidis à l'eau ordinaires. De plus, le

magnétron et les alimentations en énergies sont largement disponibles pour cette fréquence. Les degrés d'ionisation obtenus sont assez élevés que ces types de plasmas sont considérés efficaces dans diverses applications comme les dépôts et les traitements des matériaux en surface.

A la résonance, la totalité de la puissance micro-onde est transférée efficacement aux électrons dans un petit volume appelé généralement "volume de la ECR". Dans ce cas, l'énergie des électrons devient si élevée qu'ils peuvent entretenir des décharges aux basses pressions. Par ailleurs, les électrons accélérés se déplacent hors du volume de la ECR permettant de produire à la fois des états excités et des ions à travers des collisions élastiques et inélastiques avec les espèces du gaz. Néanmoins, les ions peuvent avoir un effet sur la dynamique du plasma. En effet, pendant que les électrons sont extraits de la région de la ECR, principalement le long des lignes du champ magnétique, un potentiel électrostatique (potentiel plasma) est créé et tend à attirer les ions positifs dans la même direction. Bien que le transfert d'énergie direct soit négligeable aux ions, ces derniers subissent un mouvement de rotation appelé "giration de Larmor" le long des lignes du champ magnétique. Cependant, la masse des ions impose un rayon orbital  $R_i$  beaucoup plus grand que celui des électrons  $R_e$ . Pour un ion d'argon d'énergie cinétique 5eV transversal à un champ magnétique de 0,0875 T, son rayon de Larmor est environ de 23 millimètres comparée à 0,1 mm pour un électron [25]. La valeur élevée de  $R_i$  cause aux ions des pertes et des échanges d'énergies avec les autres particules du gaz et aussi avec les murs de la chambre du réacteur. Par conséquent, la densité et l'énergie des ions dans un réacteur à décharge micro-onde assisté par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR) dépendent fortement de plusieurs facteurs à savoir, la densité et l'énergie des électrons, la pression et le type des particules constituant le gaz et la géométrie de la chambre de décharge.

Les résultats des expériences relatives aux traitements par des plasmas assistés par la résonance cyclotronique électronique sont souvent présentés comme une fonction des paramètres de contrôle comme la pression, la puissance micro-onde, la température et le champ magnétique, etc... Les valeurs de ses paramètres de contrôle changent d'un dispositif à un autre, ce qui rend la compréhension de tels processus difficiles. En outre, les raisonnements dédiés pour les caractérisations des plasmas sont souvent adaptés selon l'application envisagée. Dans le cas d'un plasma d'hydrogène, plusieurs études ont été citées dans la littérature et toutes étaient orientées vers les processus relatifs aux phénomènes de décavage et d'hydrogénation de silicium. Dans ce cas, les effets de la puissance micro-onde



sur les énergies des électrons et des ions d'hydrogène ainsi que leurs densités aux différents points de la chambre de dépôt du réacteur ont été bien étudiés [26 - 29].

### III.5 Effet de la puissance micro-onde sur la gravure des surfaces en silicium

La gravure lors d'un traitement par plasma est généralement un processus synergique impliquant des mécanismes physiques et des réactions chimiques en surfaces des matériaux. Dans le cas des décharges micro-ondes assistées par la résonance cyclotronique électronique, les basses valeurs du potentiel du plasma réduisent énormément les dommages physiques liés aux bombardements des ions énergétiques de la surface de silicium (Si) et par conséquent la pulvérisation non désirée des émetteurs constituant les dispositifs photovoltaïques. De plus, puisque les ions d'hydrogène ont une faible masse, la pulvérisation n'est pas probablement le mécanisme dominant dans les réacteurs MW-ECR lors des processus d'hydrogénation. Par conséquent, la gravure chimique réactive par les radicaux d'hydrogène apparaît comme étant un candidat le plus susceptible.

Comme il a été suggéré dans la littérature [30,31], la gravure d'un matériau solide exposé à un plasma de particules est habituellement décrite par une séquence d'étapes qui peuvent être revues ci-dessous.

- Adsorption non dissociative des espèces du gaz à la surface du solide,
- Dissociation des espèces adsorbées en formes atomiques,
- Réaction entre les atomes adsorbés et la surface du solide pour former des composés volatiles comme le  $\text{SiH}_4$  dans le cas d'un gaz d'hydrogène en interaction avec une surface de silicium.
- Désorption des composés volatiles produits vers la phase gazeuse.

La première étape se produit presque toujours puisque des forces d'attraction existent habituellement entre les molécules d'un gaz, l'hydrogène par exemple, en contact avec un solide comme le silicium. Cette étape peut impliquer l'adsorption sur des sites précurseurs où la molécule de  $\text{H}_2$  devienne mobile et peut se diffuser en surface de Si jusqu'à ce qu'elle se dissocie; probablement en interagissant avec une lacune, une liaison pendante ou d'autres défauts. Les atomes qui en résultent peuvent se diffuser ou s'attacher à un site donné en surface. D'autre part, il est possible que les quatre étapes se produisent presque simultanément, c'est à dire, s'il y a une faible diffusion en surface.

D'après la littérature, Il y a au moins deux processus qui peuvent augmenter le taux de dissociation des molécules d'hydrogène adsorbées en surface de silicium [30] : (1) Les défauts existants ou produits par le bombardement ionique ou électronique de la surface, (2) le bombardement ionique ou électronique des molécules d'hydrogène adsorbées en surface dans la situation où leurs dissociations ne se produisent pas normalement. Les processus dissociatifs induits par les électrons sont susceptibles d'être semblables à ceux qui ont lieu dans la phase gazeuse, c-à-d., la molécule adsorbée est excitée à un état électronique qui par la suite donne lieu à sa dissociation. D'autre part, le bombardement ionique cause probablement la fragmentation des molécules de H<sub>2</sub> suite à un transfert de quantité de mouvement. Si la réaction de décomposition des molécules d'hydrogène implique plus d'une couche atomique alors les espèces adsorbées sur la surface doivent pouvoir émigrer dans les couches au-dessous, formant de nouvelles liaisons chimiques et souvent des complexes (SiH<sub>x</sub>) avec le silicium. La formation de ses complexes exige souvent un mécanisme d'activation pour amorcer le processus induit par soit le substrat est tenu à hautes températures ou exposé à un bombardement ionique ou électronique. En effet, le bombardement ionique ou électronique peut briser les liaisons atomiques et ainsi contribuer à la formation des complexes hydrogène-silicium et fort probablement des volatiles SiH<sub>4</sub>. Bien que les mécanismes précis de ce phénomène soient peu clairs, il est certain que le bombardement électronique et ionique de la surface de silicium fasse produire des composés volatiles malgré parfois que la réaction chimique est fortement influencée par l'énergie du rayonnement de plasma [31].

Les conséquences des processus présentés ci-dessus sont en grande partie déterminées par la volatilité des espèces qui ont été formées. Si les espèces sont volatiles, un processus de décapage de la surface aura lieu. Par contre, si les espèces sont non-volatiles, une couche composée de ce type d'espèces remplira la surface. Néanmoins, une espèce non-volatile peut être faiblement liée à la surface et par la suite facile à pulvériser par les ions ou les électrons qui bombardent la surface. Par ailleurs, les étapes de décapage décrites ci-dessus expliquent bien les données expérimentales rapportées dans la littérature. En effet, Muer et al. [32] ont bien établi que la gravure élevée de la surface de silicium lors d'un bombardement ionique induit par un plasma à décharge lumineuse est dans la plupart des cas, dû aux réactions induites par les ions sur la surface de Si et non au processus de pulvérisation. Par ailleurs, les résultats de décapage peuvent être aussi justifiés sur la base des considérations relatives aux bombardements électroniques de la surface de silicium pour la simple raison que le potentiel de plasma MW-ECR est faible pour générer des ions d'hydrogène de hautes énergies [7].

### III.6 Description du réacteur à décharge micro-onde assisté par la résonance cyclotronique électronique

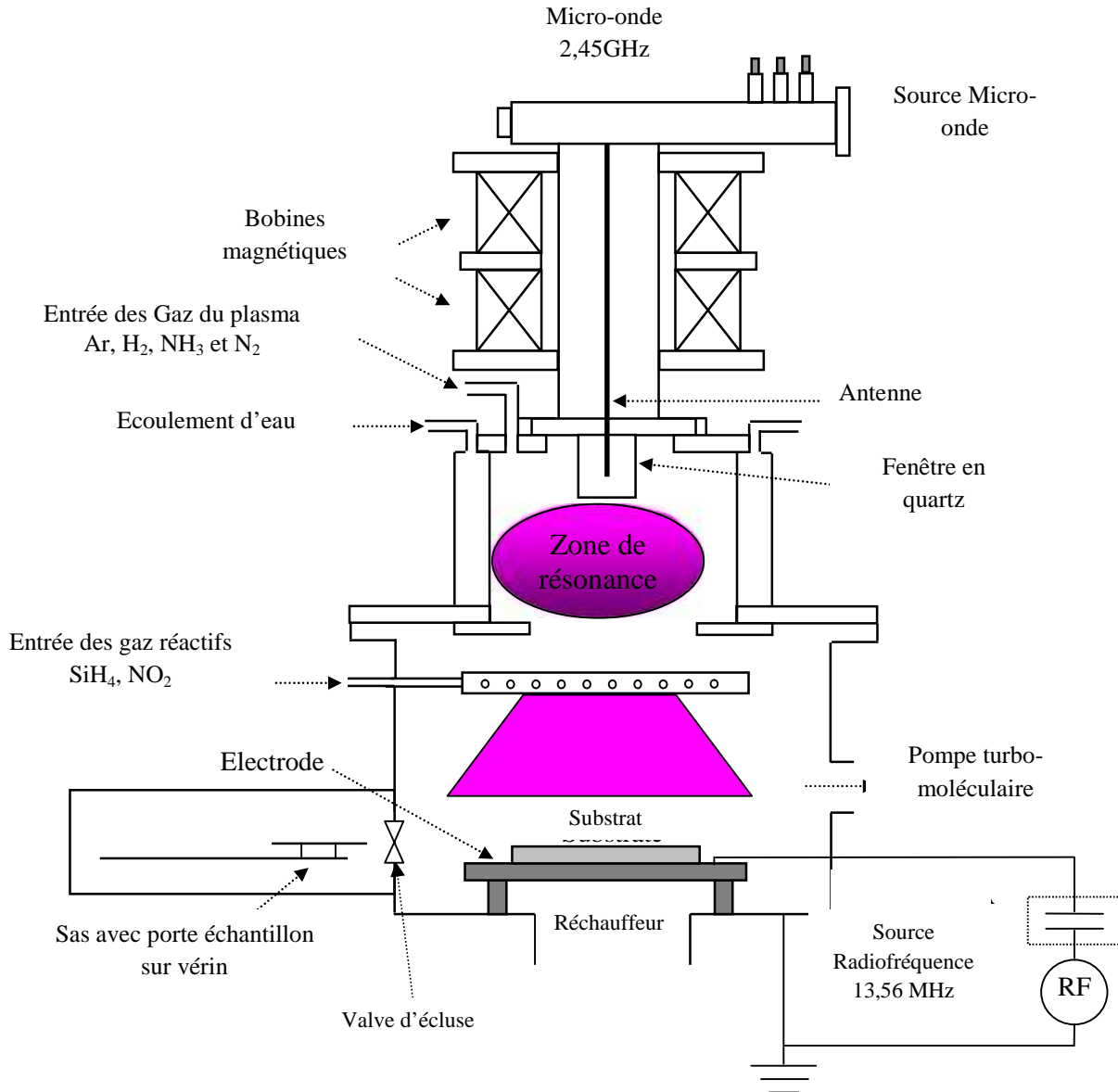
Le réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma "Microsys 400 PECVD" que nous avons utilisé pour exécuter des processus d'hydrogénations du silicium monocristallin et polycristallin ou même des dépôts des couches d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et de nitrure de silicium ( $\text{SiN}$ ) a été conçu et développé par la société allemande "Roth & Rau"[33]. La figure (III.1) montre les photographies entières du réacteur. Un schéma en coupe vertical du réacteur "Microsys 400 PECVD" est représenté sur la figure (III.2). Il est constitué d'une chambre cylindrique en acier inoxydable (200 mm x 350 mm), d'un sas pour le chargement et le déchargement des échantillons, d'un système de pompage pour l'ultravide, d'une source micro-onde de fréquence d'excitation de 2,45GHz, d'une génératrice radiofréquence ( $f = 13,56$  MHz) et d'un support substrat chauffant. Toutes ces parties sont contrôlées et pilotées par un automate programmable.



**Figure III.1 :** Photographies du réacteur PECVD "Microsys 400 PECVD" disponible au laboratoire ICUBE (ex. INESS) de Strasbourg – France.

La chambre du réacteur est constituée de deux compartiments alignés et en contact, dont les parois sont refroidies par un écoulement d'eau. Le premier compartiment est situé dans la partie supérieure de la chambre au-dessous d'une fenêtre en quartz le séparant du guide d'onde transportant une excitation micro-onde d'une fréquence 2,45 GHz avec des puissances variables allant de 100 jusqu'à 650 W. Il est entouré par des bobines magnétiques parcourues par un courant électrique de 5A permettant la création d'un champ magnétique de 0,0875Tesla dans une zone appelée "zone de résonance". Ce champ est utilisé pour la mise en

œuvre d'un plasma à décharge micro-onde assisté par la résonance cyclotronique électronique. Une arrivée des gaz du plasma ( $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{N}_2$ ) est mise en amont de la zone d'excitation du plasma.



**Figure III.2 :** Schéma en coupe verticale du réacteur “Microsys 400 PECVD” disponible au laboratoire ICUBE (ex. INESS) de Strasbourg – France.

Cependant, le deuxième compartiment est situé dans la partie inférieure de la chambre (appelée chambre de dépôt) et il est utilisé pour des décharges radiofréquences et le confinement des espèces libres des gaz du plasma. Il contient une électrode circulaire (antenne radiofréquence) par laquelle les gaz réactifs ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ) arrivent à la zone de dépôt, et un substrat en graphite de diamètre 150mm, relié à la masse et chauffé par une résistance électrique. La température du substrat est mesurée grâce à un pyromètre placé directement

sous l'échantillon et au milieu du substrat en graphite. Les deux électrodes sont connectées en série à une boîte d'impédance et une génératrice radiofréquence permettant l'obtention d'une fréquence stable de 13,56 MHz avec une puissance de 150 W et une tension sinusoïdale de 500V. Toutefois, il est à noter que les valeurs de la puissance du RF et de la tension de polarisation ont été fixées suite à de nombreux essais, en tenant compte du minimum de la puissance réfléchie. Une valve d'écluse sépare ce compartiment du sas qui sert au chargement et au déchargement des échantillons sans perdre le vide secondaire de la chambre du réacteur. Le vide dans le sas est réalisé par une pompe mécanique. Enfin, les sous-produits des réactions chimiques sont évacués grâce à une pompe turbo- moléculaire, purgée par un flux d'azote afin de protéger ses parties les plus sensibles.

### III.7 Description d'un cycle d'hydrogénation sous un plasma micro-onde assisté par la résonance cyclotronique électronique

Après un nettoyage des échantillons dans un bain d'acide fluorhydrique HF (2%) durant deux minutes, un rinçage à l'eau dionisée et un séchage à l'azote, on les introduit dans le réacteur via le sas selon les étapes suivantes :

- 1) Ouverture du sas et introduction des échantillons.
- 2) Mise sous vide du sas par un pompage jusqu'à une pression ( $\sim 10^{-4}$  mbar).
- 3) Ouverture de la valve d'écluse située entre le sas et la chambre du réacteur.
- 4) Déplacement des échantillons à l'intérieur de la chambre (au-dessus du substrat en graphite) par un système à vérin.
- 5) Fermeture de la valve d'écluse.

Les étapes précédentes permettent de réduire considérablement les contaminations de la chambre du réacteur en contact avec l'air. Une procédure inverse est utilisée pour extraire les échantillons de la chambre du réacteur. A la fermeture de la valve d'écluse, le système de pompage de la chambre du réacteur pour le vide secondaire ( $\sim 10^{-7}$  mbar) se déclenche automatiquement. Le cycle d'hydrogénation peut être par la suite déclenché à l'aide d'un automate définissant les différents paramètres entrant en jeu (puissance micro-onde, le flux de H<sub>2</sub>, température et durée du cycle d'hydrogénation) et les diverses étapes décrivant le processus. Dans certains cas, le processus d'hydrogénation peut être programmé selon trois étapes successives :

**a) Montée en température :** elle est effectuée selon une rampe en température de 60 ou de 80°C/min jusqu'à l'obtention de la stabilité de la température désirée du substrat. En général, la durée de montée en température se fait pendant 5min simultanément avec l'entrée de

l'hydrogène H<sub>2</sub> afin d'homogénéiser sa répartition dans la chambre. Le réacteur "Microsys 400 PECVD" utilisé dans nos expériences permet d'obtenir des températures allant au maximum jusqu'à 500°C.

**b) Plasma d'hydrogène :** pour une puissance micro-onde donnée, à l'intérieur du compartiment de la partie supérieure de la chambre du réacteur, l'énergie correspondante à la fréquence  $f = 2,45$  GHz est absorbée par les molécules des gaz du plasma (H<sub>2</sub>) qui sont excitées, ionisées et dissociées par suite d'un nombre important de collisions inélastiques avec les électrons énergétiques de la zone d'excitation du plasma ( $n_e \sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ). A la résonance, la totalité de la puissance micro-onde est transférée efficacement aux électrons. Dans ce cas, l'énergie des électrons devient si élevée qu'ils peuvent se déplacer hors la zone d'excitation en direction de la chambre de dépôt le long des lignes du champ magnétique permettant de produire à la fois des états excités et des ions à travers des collisions inélastiques avec les espèces du gaz. Cependant, les procédés des réactions physico-chimiques intervenant dans la phase gazeuse donnent lieu à de nouvelles espèces dont la dominance est l'hydrogène H<sup>+</sup> qui diffuse vers la surface de l'échantillon chauffé [29]. Au voisinage de cette surface, le champ électrique de la gaine accélère encore ces espèces qui interagissent avec les atomes de surface selon les procédés des réactions physicochimiques conduisant aux mécanismes de diffusion en volume et de formation des complexes volatiles en générant probablement le décapage de la surface de l'échantillon.

**c) Chute en température sous plasma d'hydrogène :** cette étape concerne les hydrogénations qui s'exécutent à températures élevées supérieures à 250°C. Elle s'effectue pendant une durée allant de 5min à 20min, le temps que la température d'hydrogénation (utilisée pendant l'étape précédente nommée plasma d'hydrogène) décroît jusqu'au alentour de 250°C. L'ajout de cette étape s'avère indispensable car un refroidissement à vide donne lieu à une exo-diffusion de l'hydrogène c'est-à-dire à une diffusion de l'hydrogène à partir du volume de l'échantillon vers l'ambiance gazeuse. En effet, d'après [34] un refroidissement sous plasma d'hydrogène est plus favorable pour une répartition de l'hydrogène en volume de l'échantillon et non à son exo-diffusion. Par conséquent, une passivation effective des défauts notamment ceux du silicium polycristallin.

A la fin du cycle d'hydrogénation, les sous-produits des réactions physico-chimiques sont évacuées par une pompe turbo-moléculaire. L'échantillon se refroidit à une température inférieure à 150°C avant d'être déplacé vers le sas où une mise à pression atmosphérique sera établie afin de décharger les échantillons.

### III.8 Aspects de mesure de capacité – tension (C-V) et extraction des profils de dopage d'un semi-conducteur

#### III.8.1 Aspect théorique

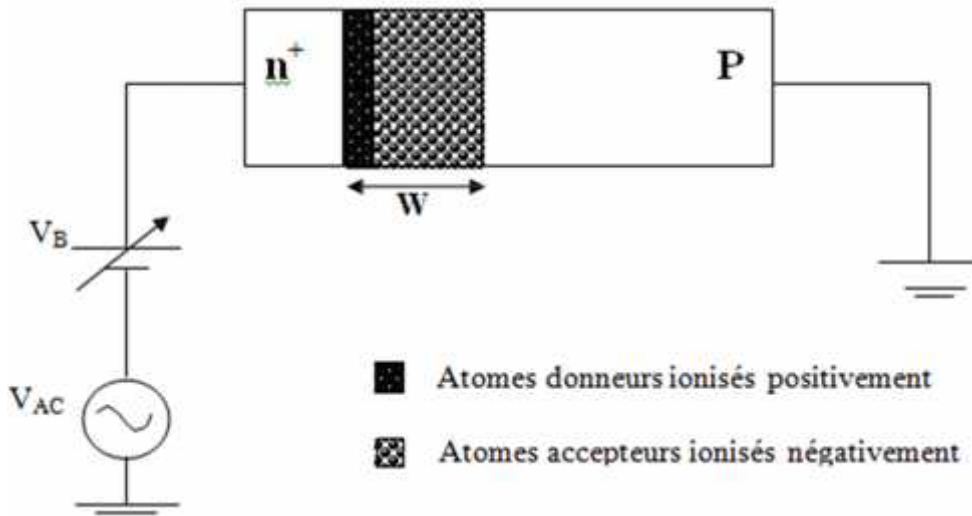
Au cours des années, différentes méthodes ont été développées pour déterminer les profils de dopage des semi-conducteurs. Ces méthodes sont classifiées dans deux catégories principales : destructif, comme la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS), Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et l'analyse de la profilométrie de résistivité (SRP) ou non destructif, comme la méthode de mesure de la caractéristique capacité-tension (C-V). Cette dernière a été découverte par W. Schottky en 1942 [35]. Elle présente plusieurs avantages qui l'a rend populaire. L'essentiel de ses avantages se résument aux points suivants [36] :

- C'est une technique simple qui nécessite pas beaucoup d'équipements pour extraire la caractéristique capacité - tension.
- Des mesures peuvent être prises directement du dispositif dans lequel le profil de dopage doit être évalué.
- Le profil de dopage peut être extraire au moyen de peu de données.
- C'est une méthode non-destructive car l'échantillon n'est pas endommagé après la mesure.

Par ailleurs, la méthode de C-V exploite la dépendance de la largeur de la zone de d'espace (ZCE) envers les tensions de polarisation inverses appliquées. Cette dépendance l'a rendu applicable aux dispositifs à structure métal/semi-conducteur (diodes Schottky) ou  $n^+p$  (jonctions pn) et MOS (Metal Oxide Semiconductor). Sur la base que la ZCE est exempte de porteurs de charges libres (électrons et trous) et contient uniquement des dopants ionisés, la variation de la tension inverse appliquée fournit des informations sur les caractéristiques internes des semi-conducteurs, tels que le profil de dopage et la densité des défauts électriquement actifs. Dans la suite de ce paragraphe, on discutera d'abord l'effet de la tension de polarisation inverse sur les porteurs de charges libres et sur la largeur de la zone de charge d'espace. Après, les principales dérivations et équations exigées pour l'extraction du profil de dopage en utilisant la méthode de C-V.

Considérons la jonction pn de la figure (III.3) où une tension continue  $V_B$  est appliquée au côté  $n^+$  et le côté P de densité  $N_A$  en atomes accepteurs est mis à la terre. Quand la tension  $V_B$  est positive, la jonction pn est polarisée en inverse. Dans ce cas, les électrons sont attirés au

contact du côté  $n^+$  et les trous à l'autre contact P. En conséquence, il y a davantage création des ions donneurs positifs dans la région de  $n^+$  et des ions accepteurs négatifs dans la région P proche de la zone de charge d'espace. Au fur et à mesure que la tension  $V_B$  augmente dans le côté positif, plus de trous et d'électrons vont être attirés aux contacts. Ceci a comme conséquence une augmentation des concentrations d'ions positifs et négatifs de part et d'autre de la région de la charge d'espace. Cette augmentation de la polarisation positive prolonge la largeur de la ZCE et augmente par la suite sa charge. Pour un côté  $n^+$  fortement dopé comparée au côté P (cas des diodes Schottky), l'élargissement de la ZCE se fera en volume de la région P.



**Figure III.3 :** Jonction  $n^+p$  asymétriquement dopée et sous polarisation inverse.

La capacité totale d'une jonction pn ( $C_s$ ) se compose principalement de deux termes : la capacité de la région de charge d'espace ( $C_t$ ) et la capacité de diffusion ( $C_d$ ) liés aux porteurs de charges minoritaires lorsque la jonction est polarisée en direct. Si la jonction pn est polarisée en inverse, la capacité  $C_d$  peut être alors négligée et par la suite la capacité totale de la jonction est bien rapprochée par celle de la zone de la charge d'espace  $C_t$ . En outre,  $C_t$  peut être calculé si on suppose que la ZCE est exempte de porteurs de charges mobiles (approximation d'épuisement) et par conséquent sa charge consiste exclusivement aux atomes donneurs et accepteurs ionisés. Une polarisation inverse  $V_B$  appliquée à la jonction pn induit une largeur  $W$  de la zone de charge d'espace. Dans l'approximation d'épuisement, une superposition à la tension  $V_B$  d'un signal alternatif de faible amplitude  $V_{AC}$  et de fréquence typique de 10 kHz à 1 MHz induira un changement de la densité de charge aux bords de la zone de la charge d'espace due à un changement de sa largeur. Ce comportement est analogue au cas d'un condensateur classique plan dont sa capacité différentielle  $C$  est donnée par [36] :



$$C = -\frac{dQ_S}{d} \quad (\text{III.24})$$

Le signe négatif reflète le signe des atomes ionisés dans la ZCE du côté P et  $Q_S$  est leur charge correspondante. En se basant sur l'équation de neutralité du semi-conducteur,  $dQ_S$  peut-être approchée par :

$$dQ_S = -q \cdot A \cdot N_A(W) \cdot dW \quad (\text{III.25})$$

L'équation (III.25) est obtenue en admettant les hypothèses suivantes:

- Les densités des électrons et des trous sont nulles à l'intérieure de la zones de charge d'espace.
- La densité  $N_A$  des atomes accepteurs est nulle dans le coté  $n^+$  de la diode.
- La densité  $N_D$  des atomes donneurs est nulle dans le coté P de la diode.
- Tous les atomes accepteurs et donneurs sont entièrement ionisés à la température de mesure.

La combinaison des équations (III.24) et (III.25) donne lieu à :

$$C = -\frac{dQ_S}{d} = q \cdot A \cdot N_A(W) \cdot \frac{d}{d} \quad (\text{III.26})$$

L'équation (III.26) est obtenue en négligeant le terme  $(dN_A/dV)$  ou en le supposant nul. Cette hypothèse signifie que  $N_A$  ne varie pas au-delà de la distance  $dW$ .

D'autre part, la capacité d'une jonction plane est donnée par :

$$C = -\frac{K_S \epsilon_0 A}{W} \quad (\text{III.27})$$

où :  $K_S \epsilon_0 = 11,7 \times 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m, A est la surface de la jonction  $n^+p$  et W est la largeur de la zone de charge d'espace.  $K_S$  et  $\epsilon_0$  sont respectivement la constante diélectrique du silicium et la permittivité du vide. La différentiation de l'équation (III.27) par rapport à la tension et la substitution du terme  $dW/dV$  dans l'équation (III.26) donne naissance à l'équation (III.28) suivante :

$$N_A(W) = -\frac{C^2}{q \cdot K_S \cdot \epsilon_0 \cdot A^2 \left[ \frac{d}{d} \right]} \quad (\text{III.28})$$

L'équation (3.29) peut être aussi réécrite sous la forme :

$$N_A(W) = \frac{2}{q \cdot K_S \cdot \epsilon_0 \cdot A^2} \left[ \frac{d \left( \frac{1}{C^2} \right)}{d} \right] \quad (\text{III.29})$$

Enfin, le traitement des données expérimentales relatives à la courbe caractéristique capacité- tension avec les équations (III.27), (III.28) ou (III.29) sont suffisantes afin d'extraire le profil de dopage d'une jonction n<sup>+</sup>p donnée.

### III.8.2 Aspect pratique

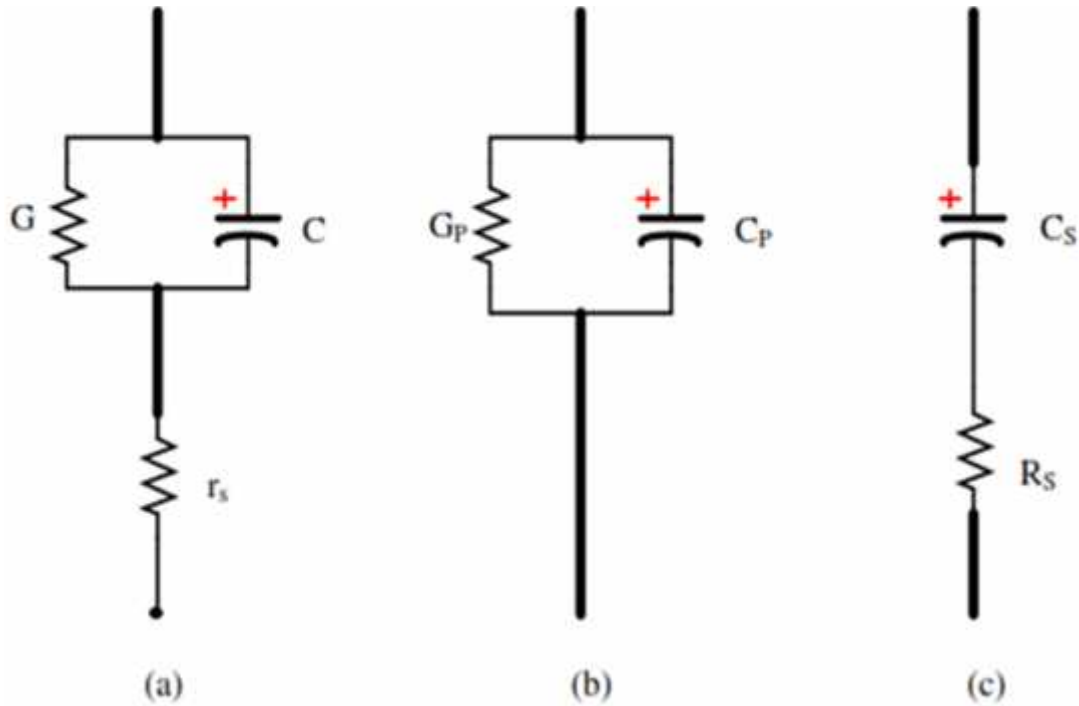
D'après la littérature [36], une diode Schottky ou à jonction pn consiste à une capacité C, une conductance G et une résistance série r<sub>s</sub> connectées suivant le circuit de la figure (III.4 (a)). La conductance G régit les courants de fuite et dépend des conditions de traitement. La résistance série r<sub>s</sub> dépend de la résistivité du semi-conducteur et celle des contacts. En pratique, les analyseurs d'impédances sont généralement utilisés pour mesurer une large variété d'impédances relatives à des résistances, des inductances et des capacités. Lorsqu'on désire mesurer une capacité, les analyseurs d'impédances supposent qu'une diode peut être modélisée par des circuits équivalents donnés en figures (III.4 (b)) et (III.4 (c)). En comparant le circuit original aux deux circuits équivalents, nous pouvons écrire les expressions des grandeurs C<sub>P</sub>, G<sub>P</sub>, C<sub>S</sub> et R<sub>S</sub> comme suit :

$$C_P = \frac{C}{(1+r_s G)^2 + (\omega r_s C)^2}; \quad G_P = \frac{G(1+r_s G) + r_s(\omega C)^2}{(1+r_s G)^2 + (\omega r_s C)^2} \quad (\text{III.30})$$

$$C_S = C \left[ 1 + \left( \frac{G}{\omega C} \right)^2 \right]; \quad R_S = r_s + \frac{1}{G \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{G} \right)^2 \right]} \quad (\text{III.31})$$

Pour une capacité idéale, G<sub>P</sub> = R<sub>S</sub> = 0 et par la suite C<sub>P</sub> = C<sub>S</sub>. Habituellement, G<sub>P</sub> et R<sub>S</sub> sont non nuls et par conséquent le choix du circuit à utiliser affecte considérablement les mesures. En pratique, les mesures de capacités aient lieu sous une tension alternative de fréquence 1MHz pour que les pièges n'aient pas le temps de se charger et de se décharger et par conséquent la contribution de leur charge électrique à la charge totale est moins importante. Dans ce cas, la capacité mesurée C<sub>im</sub> d'une jonction pn, en utilisant le circuit parallèle de la figure (III.4 (b)), est liée à la capacité réelle C par :

$$C_{im} = \frac{C}{(1+r_s G)^2 + (\omega r_s C)^2} \quad (\text{III.32})$$



**Figure III.4** : Jonction pn représentée sous (a) circuit original et sous des circuits équivalents dont les associations sont (b) en parallèle et (c) en série (d’après [36]).

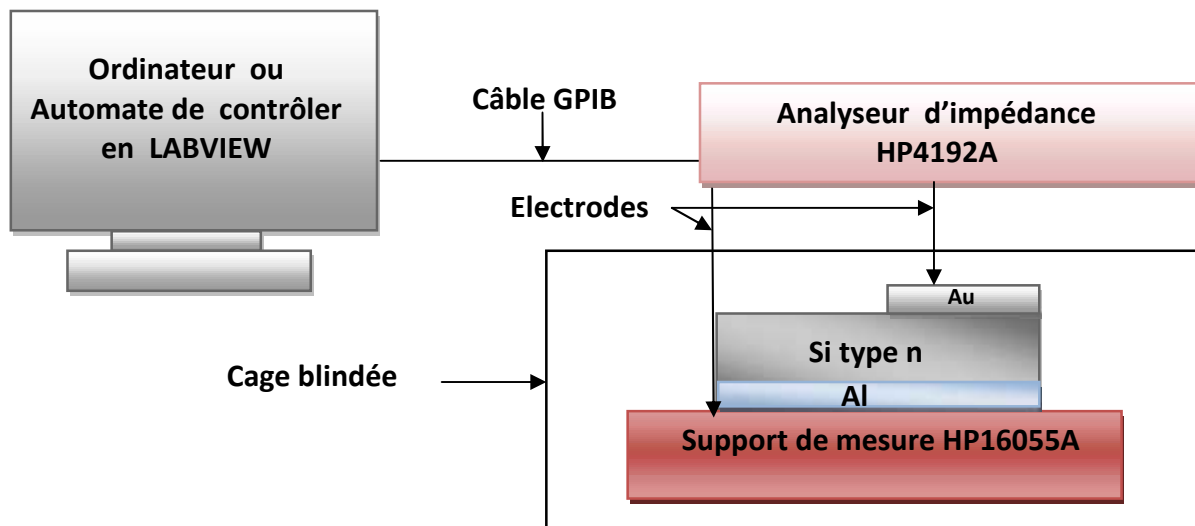
Pour des diodes ayant raisonnablement une bonne jonction, la condition  $r_s \cdot G \ll 1$  est généralement satisfaite. Par la suite l’équation (III.32) devient :

$$C_{III} \approx \frac{C}{1+(w r_s C)^2} \tag{III.33}$$

Cependant, dans notre cas, les capacités mesurées étaient de l’ordre de pF, alors le terme  $w \cdot r_s \cdot C \ll 1$ . En conséquence,  $C_{III} \approx C$  et le circuit de la figure (III.4(b)) est le plus approprié pour la mesure de la caractéristique capacité – tension (C – V).

L’analyseur d’impédance HP4192A est un instrument d’usage universel utilisé pour les mesures de capacités (C), de résistances (R) et d’inductances (L). Il est doté d’une alimentation d’énergie intégrée capable d’assurer une tension de polarisation exigée pour la jonction pn. En pratique, il est contrôlé par un ordinateur à travers un environnement virtuel d’instrumentations de laboratoire et de langage de programmation en LABVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench). L’ordinateur est relié à l’analyseur d’impédance par l’intermédiaire de câbles GPIB (General Purpose Interface Bus) pour le contrôle et la commande des opérations relatives à la mesure de capacité. Par ailleurs, via des câbles coaxiaux, l’analyseur d’impédance est raccordé à un support de mesure HP16055A qui

est doté d'un microscope pour le positionnement parfaite des pointe de mesures sur l'échantillon à l'intérieur d'une cage blindée afin de le protéger des perturbations électrique et lumineuse. L'essentiel du dispositif de mesure de capacité – tension est illustré en figure (III.5). Après une durée de 15 minutes, nécessaire à la stabilisation de l'équipement de mesure, la polarisation inverse de la diode n<sup>+</sup>p s'opère à température ambiante sous des tensions inverses allant de 0 à 5V avec un pas de 0,1V et à une fréquence de 1MHz (respectivement, la diode de Schottky Au/Si(n) se polarisent également sous des tensions allant de 0 à – 5V avec un pas de – 0,1V et une fréquence de 1MHz). Le programme dédié à la mesure de capacité correspondante à la tension appliquée enregistre alors les résultats sous forme de fichiers de données pour être ensuite traitées et analysés dans le logiciel graphique Origin 6.0 afin d'extraire et de tracer le profil de dopage à travers l'utilisation des équations (III.27) et (III.28).



**Figure III. 5 :** L'essentiel de l'équipement utilisé pour la mesure de la caractéristique capacité – tension (C – V) d'une diode Schottky.

### III.10 Conclusion

L'étude que nous avons menée dans ce chapitre a été portée sur des plasmas d'hydrogène ainsi que l'aspect théorique relatif au mesure de la caractéristique capacité – tension (C – V) qui à partir de laquelle l'extraction du profil de dopage est possible. En effet, nous avons introduit un certain nombre de notions fondamentales qui gouvernent un plasma et les différents facteurs qui le caractérisent. De plus, une description détaillée du réacteur à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique a été établie afin de suivre à bien les traitements d'hydrogénation des films de silicium. Par ailleurs, l'aspect

pratique d'élaboration des diodes Schottky préparées spécialement pour des mesures C – V a été abordé. Enfin, le bagage théorique nécessaire pour l'extraction et le calcul du profil de dopage a été avancée et éclairé.

### III.11 Références Bibliographiques du chapitre

- [1] K. Taretto, U. Rau, J.H. Werner, J. Appl. Phys. **93** (9) 5447 (2003).
- [2] L. Carnel, I. Gordon, K. Van Nieuwenhuysen, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans, Thin Solid Films. **487**, 147 (2005).
- [3] A. Slaoui, E. Pihan, I. Ka, N.A. Mbow, S. Roques, J.M. Koebel, Solar Energy Materials & Solar Cells. **90**, 2087 (2006).
- [4] G. Beaucarne, s. Bourdais, A. Slaoui, J. Poortmans, Appl. Phys. A **79**, 469 (2004).
- [5] N.H. Nickel, Microelectronics Reliability. **47**, 899 (2007)
- [6] L. Carnel, I. Gordon, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans, J. Appl. Phys. **100**, 063702 (2006)
- [7] D. Madi, B. Birouk, IJSRP. **4**, 1 (2014)
- [8] N. Fukata, S. Sato, H. Morihito, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, J. Appl. Phys. **101**, 461071 (2007)
- [9] P. Bradu, "L'Univers des Plasmas, du Big-Bang aux Technologies du III<sup>ème</sup> Milinaire Paris" Flammarion **241** (1999).
- [10] P. Mandracci, Ph.D. Thesis – Politecnico di Torino (2001).
- [11] C. Bohm, Wiley – New York Edition (1980)
- [12] Wilfried G.J.H.M. Van Sark, Thin Films and Nanostructures **30**, 1 (2002)
- [13] P. PiZZA, thèse de doctorat- université de Strasbourg (2001).
- [14] C. Seager, D. Ginley. Sandia Report SAND82-1701 (1982).
- [15] D. Hess. Annual Review of Materials Science **16**, 1 (1986).
- [16] X. C. Mu, S. J. Fonash, G. S. Oehrlein, S. N. Chakravarti, C. Parks, J. Keller, J. Appl.Phys. **59**, 8 (1986).
- [17] J. I. Pankove, R. O. Wance, J. E. Berkeyheiser, Appl. Phys. Lett. **45**, 1100 (1984).
- [18] N. M. Johnson, F. A. Ponce, R. A. Street, R. J. Nemanich, Phys. Rev. B **35**, 4166 (1987).
- [19] M. Stavola, S. J. Pearton, J. Lopata, W. C. Dautremont-Smith. Phys. Rev. B **37**, 14 (1988).
- [20] N. M. Johnson, S. E. Ready, J. B. Boyce, C. D. Doland, S. H. Wolff, J. Walker. Appl. Phys.Lett. **53**, 17 (1988).
- [21] L.Bardos, G. Longar, I. Stoll, J.Musil, F. Zacek, J. Phys. D: Appl. Phys. **8**:L195 (1975)
- [22] S.Y. Shapoval, V.T. Petrashov, O.A.Popov, M.D.Yoder, P. Maciel, C.K.C Lok, J. Vat. Sci. Technol. A **9**, 3071 (1991)
- [23] W. Holber, Handbook of ion Beam Processing Technology, **21** (1989)
- [24] M. Orfert, K. Richter, Surface and CoatingsTechnology. **116**, 622 (1999).
- [25] C. YOUNG, Ph.D. Thesis – Texas Tech University (1990).
- [26] C.A.Outten, J.C.Barbour, W.R.Wampler, J. Vac. Sci. Technol. A **9**(3) 717 (1991).
- [27] O.A.Popov, J. Vac. Sci. Technol. A **9**(3) 711 (1991).

- [28] C.R. Eddy, J. Leonhardt, S.R. Douglass, B.D. Thoms, V.A. Shamamian, J.E. Butler, J. Vac. Sci. Technol A **17(1)** 38 (1999).
- [29] S. F. Yoon, K. H. Tan, Q. Zhang, M. Rusli, J. AHN, L. Valeri J. Vacuum **61, 29-35** (2001)
- [30] H.F. Winters, J. Appl. Phys. **49**, 5165 (1978)
- [31] J. W. Coburn, H.F. Winters, J. Appl. Phys. **50**, 3189 (1979)
- [32] J.L. Mauer, J.S. Logan, L.B. Zielinski, G.C. Schwartz, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1734 (1978).
- [33] T. Schutz-Kuchly · A. Slaoui, Appl Phys A **112**, 863–867 (2013)
- [34] A. Focsa, A. Slaoui, O. Tuzun, A. Bah, S. Roques, N. Zimmermann, J.C. Muller, 22 European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milano September 3-7 (2007)
- [35] W. Schottky, Z. Phys. **118**, 539 (1942)
- [36] D. K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley (1998).

*Chapitre IV*

*Résultats et*

*interprétations*



## IV.1 Introduction

Les potentialités qu'offrent le polysilicium (poly-Si) dans le domaine photovoltaïque comme matériau de base pour la fabrication des cellules solaires ne peuvent être admises que si les défauts aux joints de grains sont efficacement passivés. En conséquence, il y a lieu d'introduire de l'hydrogène (H) en volume du poly-Si pour améliorer ses propriétés électriques, en particulier la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) mesurée sur des cellules photovoltaïques de structure  $n^+pp^+$ . Cependant, la quantité d'hydrogène diffusée dans la région p est fortement réduite par la présence de la couche  $n^+$  dopée au phosphore (P) en raison de la formation des complexes comme hydrogène-phosphore (P-H). Ainsi, les traitements d'hydrogénation destinés à la passivation des défauts dans le poly-Si ne peuvent être efficaces que si les effets relatifs à la formation des complexes PH dans les grains sont compris et convenablement expliqués.

La méthode de mesure capacité - tension (C-V) fait partie des techniques les plus courantes pour la détermination des propriétés électriques des semi-conducteurs en particulier le profil de dopage dans les jonctions Schottky de monosilicium (mono-Si). Toutefois, en raison de la diffusion préférentielle du phosphore le long des joints des grains qui ne conduit pas à une jonction plate, il a été signalé l'impossibilité de remonter à la concentration active du phosphore dans les films de polysilicium à partir des mesures C-V [1]. Pour cette raison, notre approche consiste à étudier le processus de neutralisation (désactivation) du phosphore dans le monosilicium, car il est exempt de défauts et il est facile à être utilisé comme matériau de base pour les diodes Schottky, à travers l'extraction du profil de dopage de P avant et après hydrogénation de ces diodes Schottky via la méthode de mesure capacitance - tension. Par la suite, nous tenterons de corrélérer le comportement de la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ) mesurée sur des cellules solaires  $n^+pp^+$  en silicium polycristallin avec le mécanisme de neutralisation du phosphore dans le mono-Si due aux traitements d'hydrogénation par des plasmas MW-ECR.

Dans ce présent chapitre, on présentera dans une première partie les résultats relatifs à la désactivation du phosphore dans le silicium monocristallin due aux traitements d'hydrogénation dans un réacteur standard Roth & Rau de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à décharge micro-onde assisté par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR) ainsi que leurs analyses afin de comprendre les différents mécanismes qui interviennent lors d'un tel processus. Dans une deuxième partie, la

passivation des défauts par l'hydrogène dans le silicium polycristallin sera arborée afin qu'elle soit examinée et bien interprétée et ceci en confrontation avec les conclusions issues de la désactivation du phosphore par l'hydrogène dans les diodes Schottky. Pour ce faire, différents paramètres tels que la puissance micro-onde du plasma, la température d'hydrogénation, la pression du gaz d'hydrogène et le niveau de dopage en phosphore seront variés. Également, l'efficacité de la passivation des défauts dans le polysilicium sera suivie par des mesures de la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) sur des structures  $n^+pp^+$  en poly-Si, tandis que l'activation/désactivation du dopant dans les diodes Schottky de monosilicium sera surveillée via les mesures de capacité-tension (C-V) en analysant le profil et l'évolution de la concentration active du phosphore avant et après hydrogénation.

## **IV.2 Résultats relatifs à la désactivation du phosphore par l'hydrogène dans le silicium monocristallin**

### **IV.2.1 Aspects pratiques d'élaboration des diodes Schottky**

Les échantillons utilisés dans cette étude sont des films de silicium monocristallin obtenus par la méthode de fusion de zone (FZ), de direction cristallographique  $\langle 100 \rangle$  et d'environ 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ils sont en forme de plaquettes carrées  $15 \times 15 \text{ mm}^2$ , ayant reçu lors de leurs productions des niveaux de dopage en phosphore dans la gamme allant de  $10^{13}$  jusqu'à  $10^{17}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ . L'opération de formation des diodes Schottky sur les films de monosilicium dopés au phosphore (P-Si) passe par plusieurs étapes. D'abord, les films de P-Si ont été introduits dans le réacteur (PECVD) à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique pour subir un processus d'hydrogénation sous différentes conditions. Déchargés du réacteur, ils endurent un nettoyage dans un bain d'acide fluorhydrique HF(2%) pendant 2 minutes suivi d'un rinçage à l'eau distillée et enfin séchés sous un flux d'azote. Sur les faces hydrogénées des films de P-Si, nous avons déposé un masque ayant des ouvertures carrées de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  et séparées les une des autres d'une distance de 1 mm. Cette étape a été suivie par l'introduction des échantillons dans un évaporateur thermique à effet joule pour d'une part déposer une couche d'or (Au), de surface  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  et de 0,1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, à travers les ouvertures du masque et d'autre part couvrir entièrement la face arrière non-hydrogénée avec une couche d'aluminium (Al) de 0,1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. À la fin de ce processus, des diodes Schottky de structures Au/P-Si avec un contact arrière en Al ont été alors obtenues.

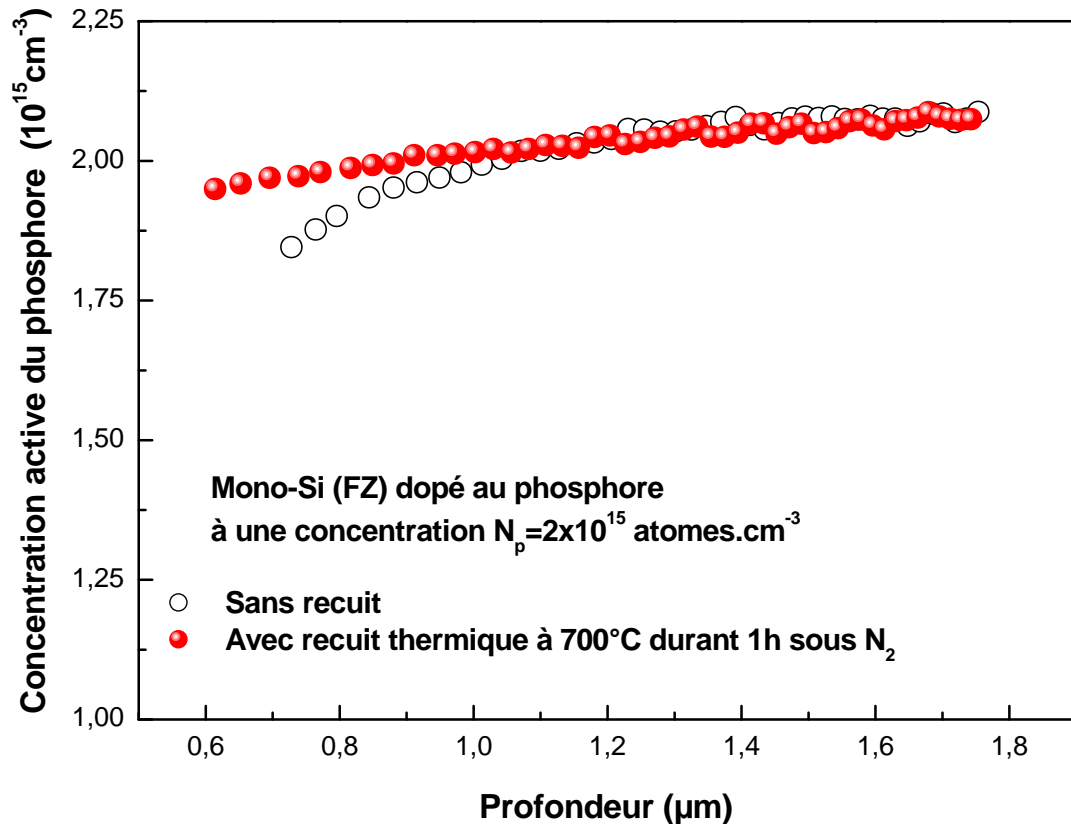
Dans la suite de ce chapitre, nous dévoilerons les résultats de diverses expériences portées sur les hydrogénations par plasma MW-ECR des films de silicium monocristallin dopés au phosphore où différents paramètres relatifs aux processus d'hydrogénations ont été variés. Des profils de dopages, extraient à partir des mesures de Capacité –Tension (C-V) sur des diodes Schottky avant et après hydrogénation seront analysés et comparés.

#### IV.2.2 Validité de la méthode C-V pour le calcul du profil de dopage

La méthode standard C-V consiste à appliquer une polarisation inverse continue fixe à l'échantillon et, en superposant une faible tension alternative, mesure la capacité de l'échantillon à une fréquence fixe au moyen d'un capacimètre. Cette méthode fonctionne bien, à condition que la diode Schottky ait un courant de saturation suffisamment faible, une résistance de shunt suffisamment grande et une résistance en série suffisamment faible. En revanche, les échantillons non-idéaux ne peuvent généralement pas être caractérisés en utilisant la méthode C-V standard.

Pour examiner l'efficacité de cette méthode pour le calcul des profils de dopage de nos échantillons, nous avons comparé la valeur de la concentration active du phosphore fixée lors de l'élaboration des échantillons de P-Si à celle obtenue par la méthode C-V. Pour ce faire, des diodes Schottky ont été formées à base des films de monosilicium de concentration  $2 \cdot 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup> et par la suite elles étaient soumises à une série de mesures de caractéristique C-V. La figure (IV.1) illustre le profil de dopage du phosphore actif obtenu. Il apparaît clairement que le profil de dopage est presque plat sur toute la profondeur mesurée avec une valeur de l'ordre de  $2 \cdot 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>. Ce qui est en bon accord avec la valeur indiquée lors de l'élaboration des échantillons. Cependant, près de la surface, il y a une diminution du profil de dopage reflétant une réduction de la concentration active du phosphore probablement à cause de la formation des complexes phosphore-hydrogène lors de l'opération de nettoyage des films de monosilicium. Cette observation est bien soutenue par les travaux de Weber [2] où il a signalé la possibilité de la diffusion de l'hydrogène dans le silicium dopé au bore durant des procédés chimiques de nettoyage des échantillons. Pour vérifier cette hypothèse, des films de silicium monocristallin FZ de la même série ont subi un traitement thermique sous azote N<sub>2</sub> pendant 60 min suivi d'un processus de dépôt de contacts en surface avant qu'il soit l'objet des mesures de C-V. Le profil du dopage en phosphore qui découle est également donné sur la figure (IV.1). On constate une hausse de ce profil sur une profondeur de 1 µm donnant lieu à une distribution plate du phosphore. Ce comportement

s'explique par une réactivation des atomes du phosphore neutralisés suite à la dissociation des liaisons P-H durant les traitements thermiques. Dans ce cas, l'hydrogène libéré exo-diffuse du silicium vers l'ambiance gazeuse comme il a été rapporté à la référence [3].

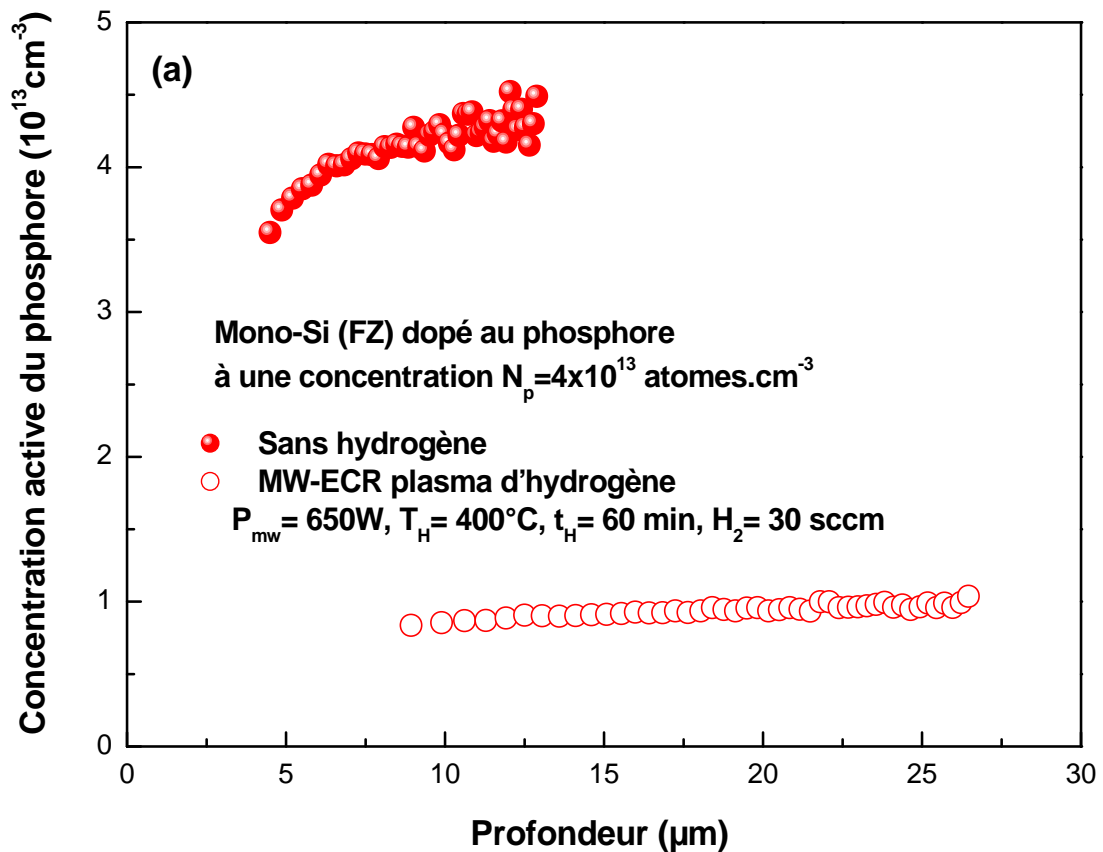


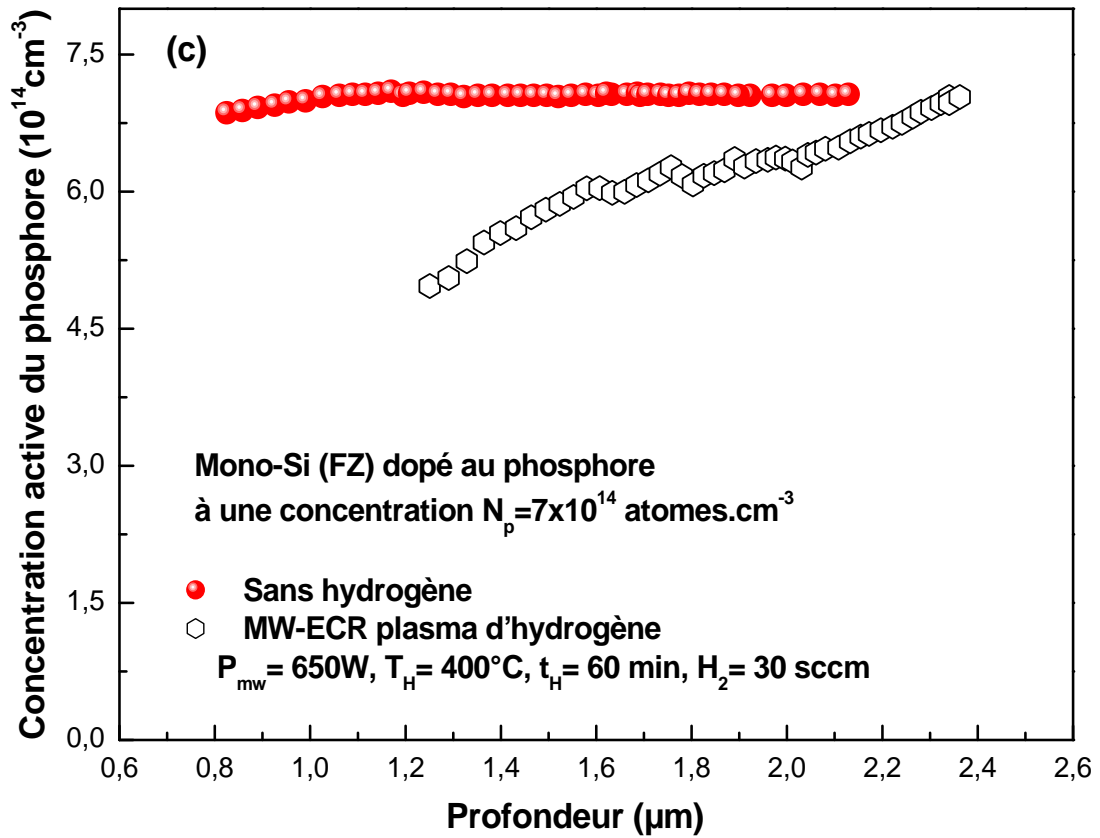
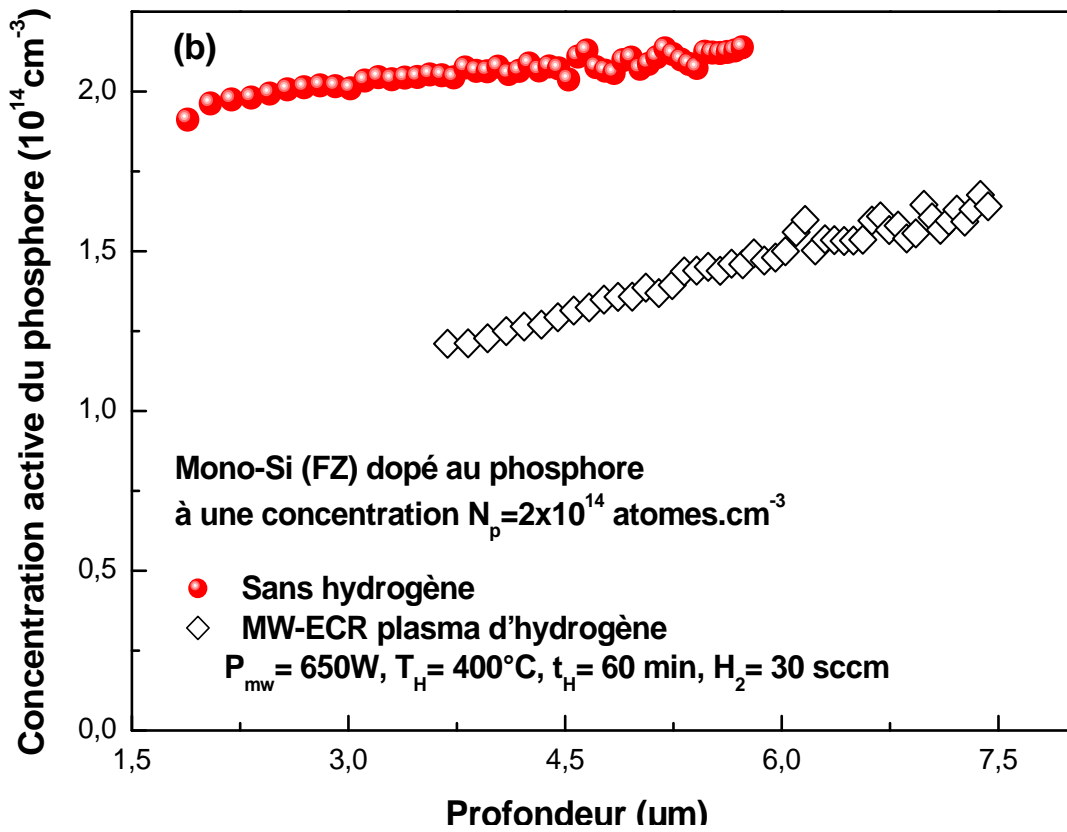
**Figure IV.1 :** Profils du dopage en phosphore des films de silicium monocristallin non recuit et recuit sous azote  $N_2$  à 700°C durant 60 min.

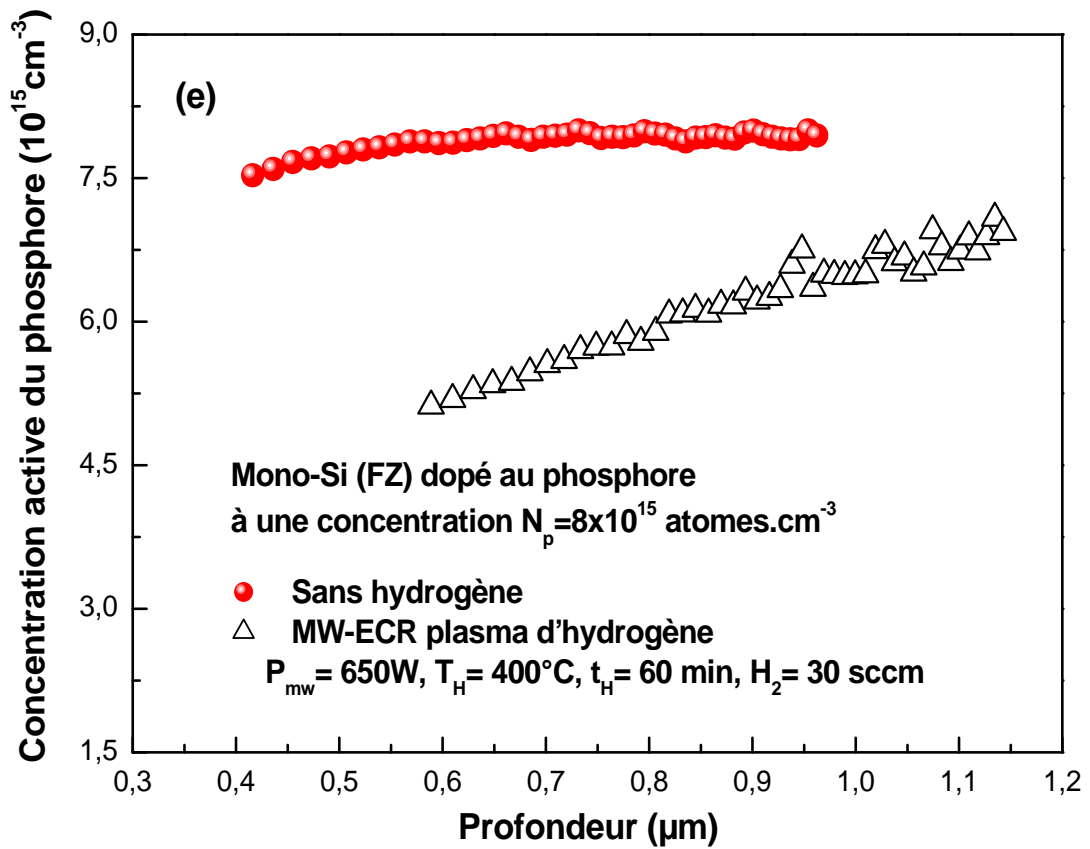
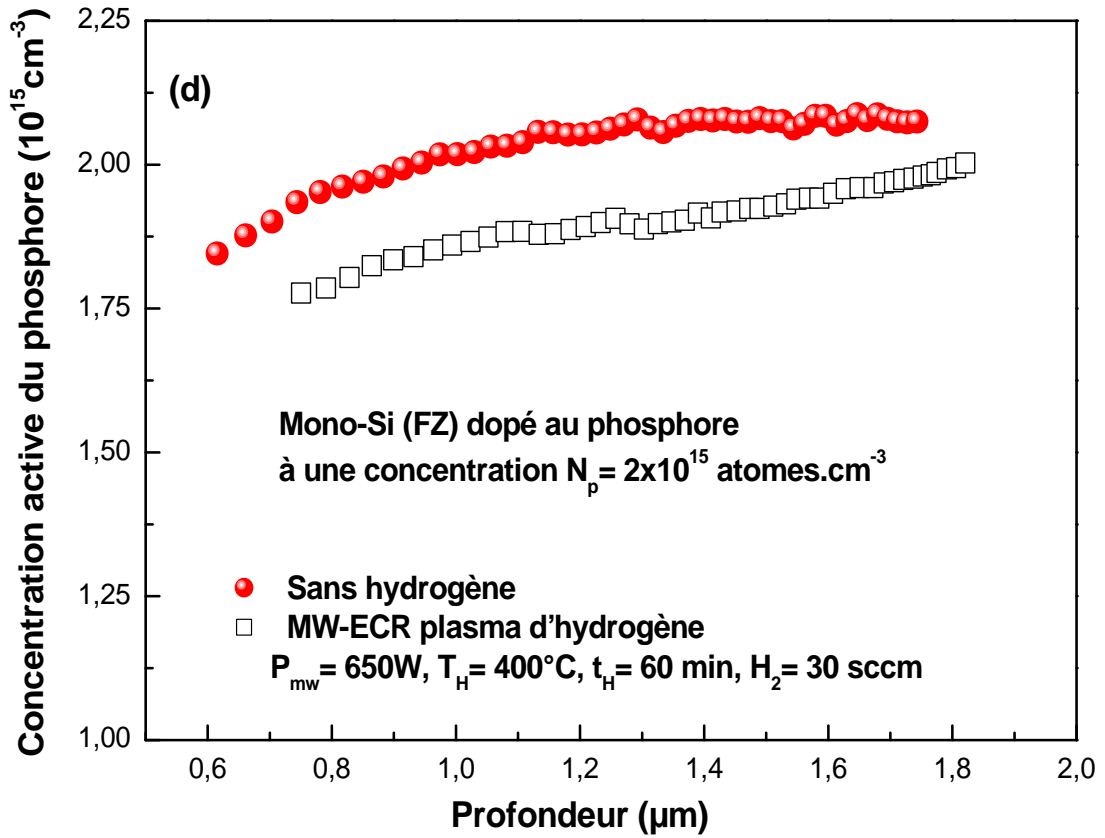
#### IV.2.3 Dépendance de la désactivation du phosphore par l'hydrogène vis-à-vis de sa concentration initiale

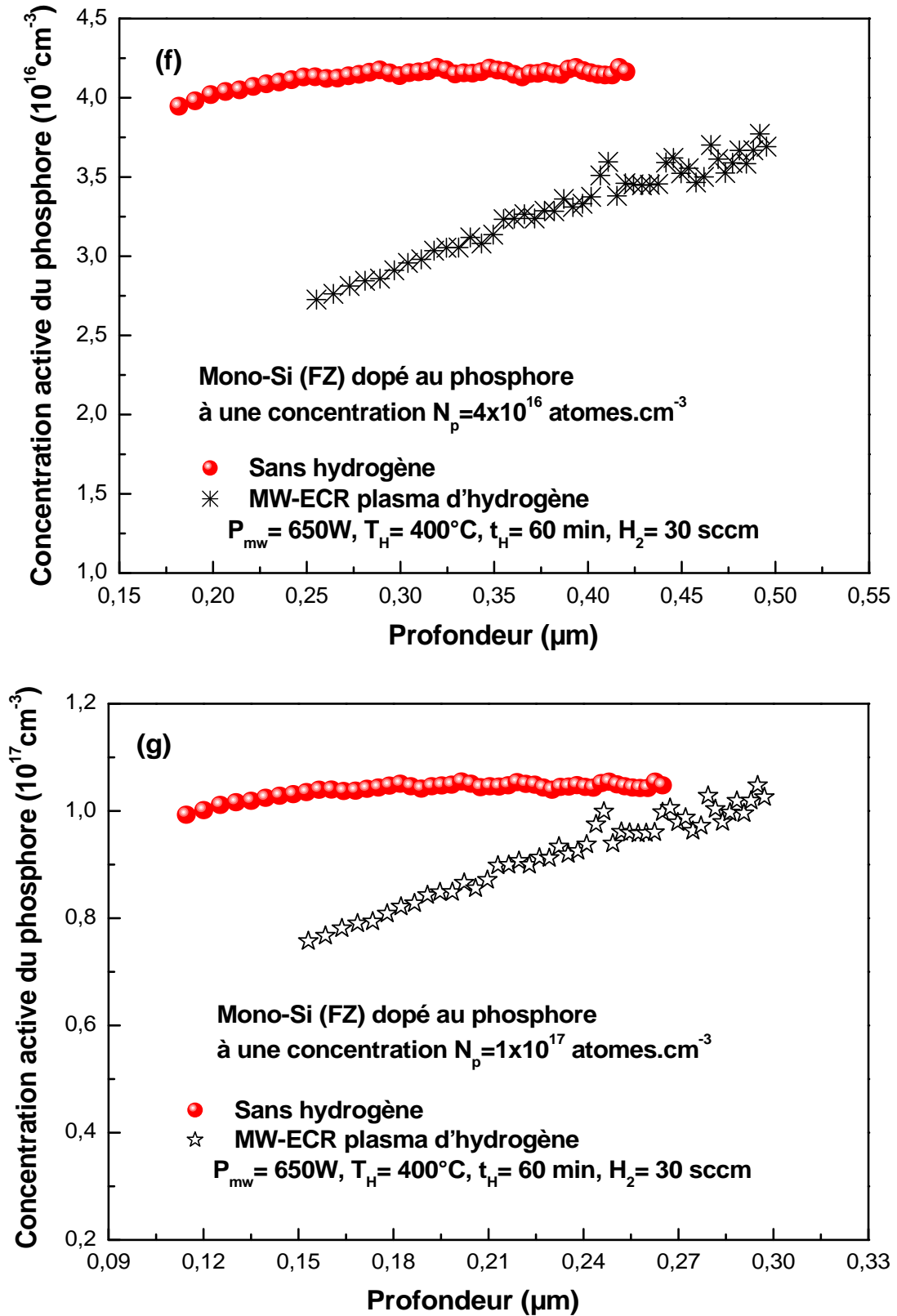
Les effets des plasmas d'hydrogène exécutés sous des décharges micro-onde assistées par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR) sur les profils de dopage en phosphore des films de silicium monocristallin sont donnés sur les figures (IV.2 a, b, c, d, e, f et g). L'hydrogénation a été effectuée sous un flux d'hydrogène  $H_2 = 30\text{sccm}$ , à une puissance micro-onde  $P_M = 650\text{W}$  et à une température  $T_H$  ainsi qu'une durée d'hydrogénation  $t_H$  respectivement 400°C et 60min. Les profils du phosphore des échantillons témoins non hydrogénés sont également présentés sur les figures (IV.2 : a, b, c, d, e, f et g). Les résultats révèlent que l'augmentation de la concentration initiale  $N_P$  du phosphore entraîne une diminution des fronts Xe de diffusion hydrogène-phosphore ; ce qui signifie que la diffusion

de l'hydrogène en volume du monosilicium diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du phosphore. En effet, la profondeur de désactivation du phosphore passe de 9,93 à 0,15  $\mu\text{m}$  lorsque les concentrations  $N_p$  varient de  $4 \times 10^{13}$  à  $10^{17}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ . Cependant, la concentration du phosphore désactivée par l'hydrogène s'accélère avec la croissance de la concentration initiale du phosphore. En d'autres termes, pour la même quantité d'hydrogène introduite dans le monosilicium, la concentration du phosphore désactivée est d'autant plus prononcée que la concentration initiale  $N_p$  est élevée. De plus, les figures laissent apparaitre, après hydrogénation, une inclinaison importante des profils de dopage près de la surface du monosilicium alors qu'elle est de plus en plus faible en volume. Ce constat témoigne que la désactivation du phosphore est un phénomène très complexe affecté par plusieurs paramètres en particulier le mécanisme de diffusion de l'hydrogène au sein du silicium.





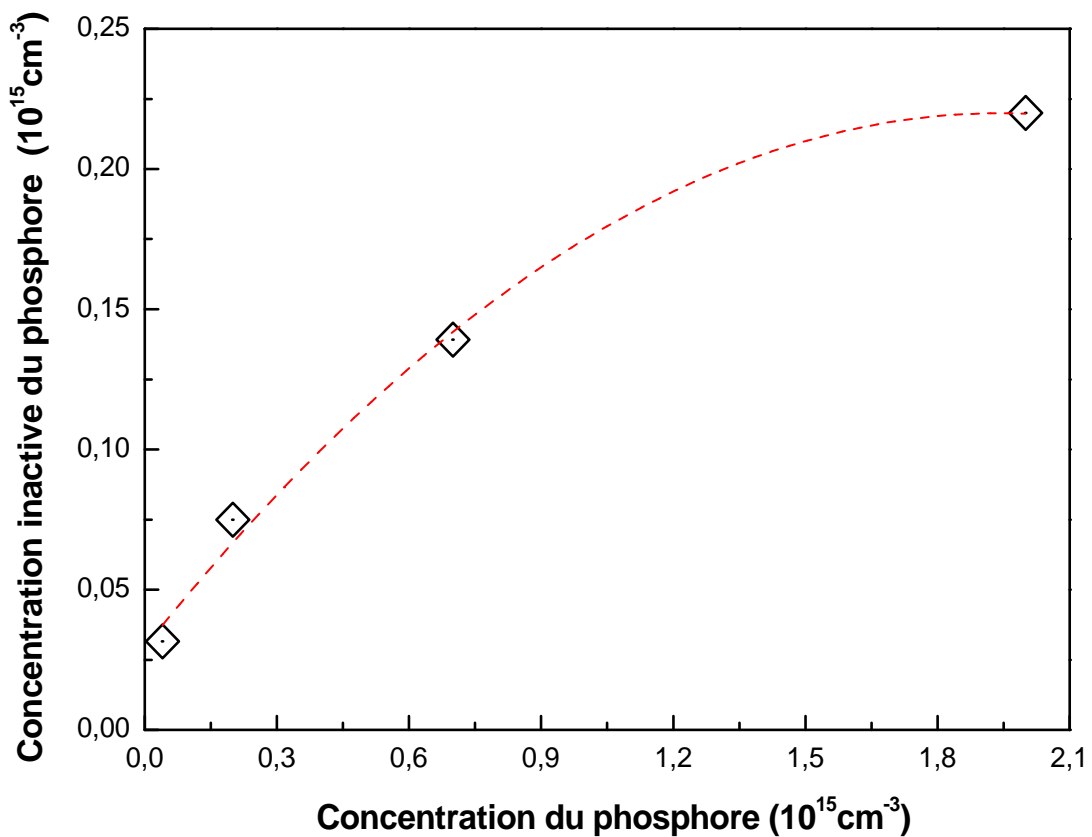




**Figure IV.2** : Effet de l'hydrogénation MW-ECR plasma sur le profil de dopage en phosphore des films de silicium monocristallin pour différentes concentrations (a)  $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , (b)  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , (c)  $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , (d)  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , (e)  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , (f)  $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , (g)  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$



Par ailleurs, nous avons tracé la variation de la concentration inactive du phosphore ( $N_{in}$ ) mesurée à une profondeur  $X_e$  en fonction de la concentration initiale du phosphore. Les résultats sont illustrés sur la figure (IV.3). On peut voir que  $N_{in}$  augmente presque linéairement avec  $N_p$  ( $N_p \leq 10^{15}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$ ) mais elle a tendance à se saturer pour des concentrations élevées. Ce dernier résultat témoigne forcément que la diffusion de l'hydrogène dans le silicium est largement affectée par la présence du phosphore en particulier à des niveaux de dopage élevés. En conséquence, la compréhension du mécanisme de désactivation du phosphore avec l'hydrogène sous l'effet de plusieurs paramètres technologiques est indispensable pour prévoir une passivation efficace des défauts dans les cellules photovoltaïques  $n^+pp^+$  à base du polysilicium.



**Figure IV.3 :** Concentration du phosphore désactivée par l'hydrogène en fonction de sa concentration initiale mesurée dans le monosilicium à une profondeur  $X_e$ .

Bien qu'on n'a pas examiné la composition du plasma de notre système (MW-ECR), il a été bien signalé que  $H^+$  soit une espèce dominante dans le plasma d'hydrogène [4]. Le mouvement des ions  $H^+$  en direction de la surface de l'échantillon, en contact avec le plasma, est habituellement provoqué par le champ magnétique divergent et le potentiel de la gaine électrostatique provenant des différences des vitesses des ions et des électrons [5]. Cependant,

selon Johnson [6], l'état de charge de l'hydrogène ( $H^+$ ,  $H^-$  et  $H^0$ ) dans le silicium dépend de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite. Dans le silicium type n, l'hydrogène atomique peut se présenter en grande quantité sous deux formes atomiques :  $H^-$  et  $H^0$  [6,7]. Pour que l'hydrogène se lie au phosphore, il faut qu'il soit de type  $H^-$ . En conséquence, une grande partie de l'hydrogène  $H^+$  issu du plasma se convertit d'abord en  $H^0$  en gagnant un électron et ensuite en  $H^-$  en gagnant un second électron pour s'interagir avec  $P^+$  pour former des complexes PH. Néanmoins, lors de la formation de l'hydrogène  $H^0$ , ce dernier peut se diffuser en volume de silicium ou interagisse avec un autre  $H^0$  pour former de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  [8]. Cette dernière possibilité est largement favorisée suite à la diffusion très faible de  $H^0$  dans le silicium comparée à celles des ions  $H^+$  et  $H^-$  [9]. D'après la littérature, les molécules de  $H_2$  apparaissent sous forme de platelets au niveau de la couche inférieure proche de la surface de silicium [10 - 12]. Puisque la nucléation des platelets se produit au niveau des sites du phosphore, alors l'augmentation de la concentration du phosphore dans le silicium conduit finalement à la formation élevée de platelets [13]. En outre Huang et al [14], a proposé que la taille des platelets dépend largement de la diffusivité de l'hydrogène dans l'échantillon, bien que la formation de platelets réduise la diffusivité de l'hydrogène. Par conséquent,  $H^+$  absorbe un électron à la surface de l'échantillon pour devenir  $H^0$  ( $H^+ + e^- \rightarrow H^0$ ) et le  $H^0$  serait ionisé en capturant un électron libre ( $H^0 + e^- \rightarrow H^-$ ), puis la désactivation du phosphore progresserait avec  $H^- + P^+ \rightarrow PH$ . Lorsque la concentration du phosphore augmente, les densités de  $H^0$  et  $H^-$  deviennent importantes. Cela va entraîner des quantités élevées de désactivation du phosphore et une plus grande dimension de platelets. Ainsi, les platelets empêchent la diffusion profonde de l'hydrogène en volume de nos échantillons. Cependant, la diminution de la concentration de phosphore induit une faible quantité de  $H^-$  et probablement une dispersion de  $H^0$  sur la surface et la sub-surface de l'échantillon. En conséquence, la quantité des platelets formées devient faible, ce qui permet la diffusion des deux espèces  $H^-$  et  $H^0$  ainsi qu'une désactivation profonde du phosphore dans le silicium.

Toutefois, nos résultats témoignent du fait que la désactivation du phosphore par l'hydrogène n'est pas seulement régie par la réaction chimique entre ces deux espèces mais aussi par d'autres phénomènes tels que son habilité à se diffuser en volume et soit présent sous forme atomique  $H^-$  dans des sites favorisant la formation des complexes PH. Pour prouver nos arguments, nous avons calculé les coefficients de diffusion dans nos échantillons correspondant à la profondeur  $X_e$  par la relation  $X_e = \sqrt{(D_H \times t_H)}$  où  $D_H$  et  $t_H$  sont,

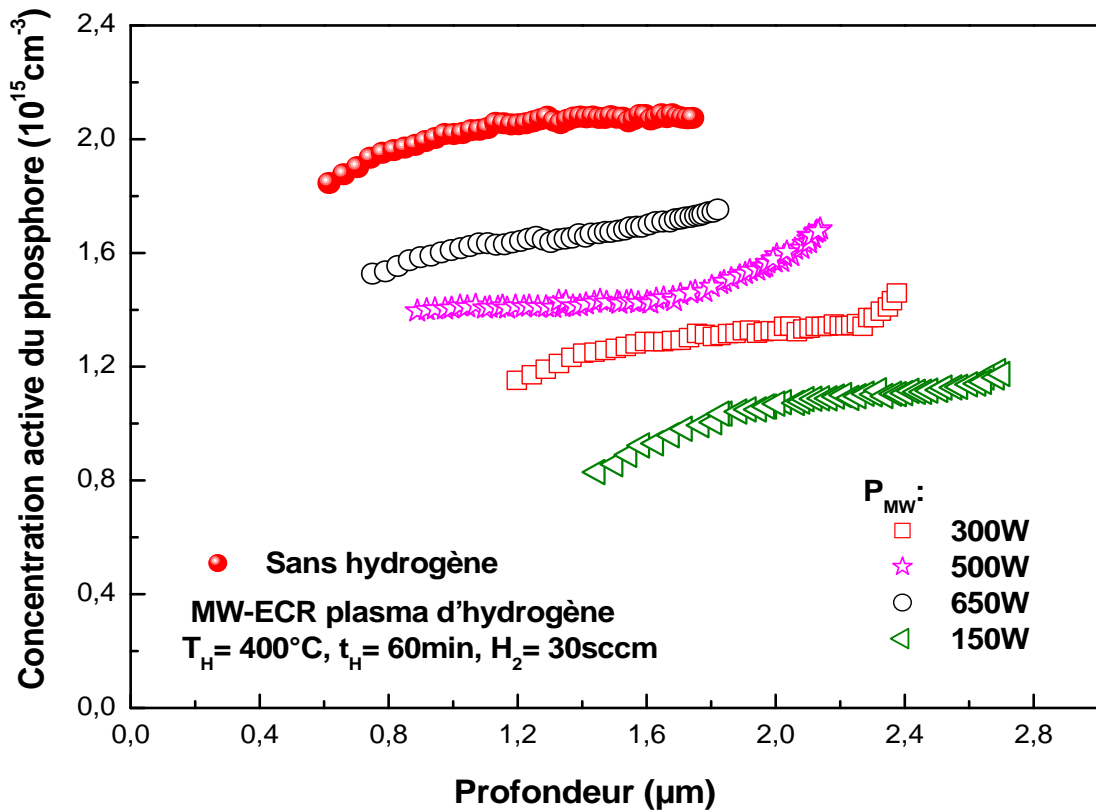
respectivement, le coefficient de diffusion de l'hydrogène et la durée d'hydrogénation. Les résultats sont listés dans le tableau (IV. 1). Comme déjà mentionné ci-dessus, on observe qu'un coefficient de diffusion d'hydrogène élevé est obtenu pour des échantillons à faible concentration en phosphore confirmant une pénétration profonde de l'hydrogène  $H^-$  dans le volume de nos films de silicium enregistrés avec les mesures (C-V). Ces observations sont en accord étroit avec celles rapportées dans la littérature [13,15].

La concentration du phosphore $N_P$ (atm.cm <sup>-3</sup> )	Xe ( $\mu$ m)	$D_{H^-}$ (cm <sup>2</sup> /s)
$4 \times 10^{13}$	9.93	$2.74 \times 10^{-10}$
$2 \times 10^{14}$	3.68	$2.7 \times 10^{-11}$
$7 \times 10^{14}$	1.25	$4.34 \times 10^{-12}$
$2 \times 10^{15}$	0.75	$1.56 \times 10^{-12}$
$8 \times 10^{15}$	0.58	$9.34 \times 10^{-13}$
$4 \times 10^{16}$	0.25	$1.73 \times 10^{-13}$
$1 \times 10^{17}$	0.15	$6.25 \times 10^{-14}$

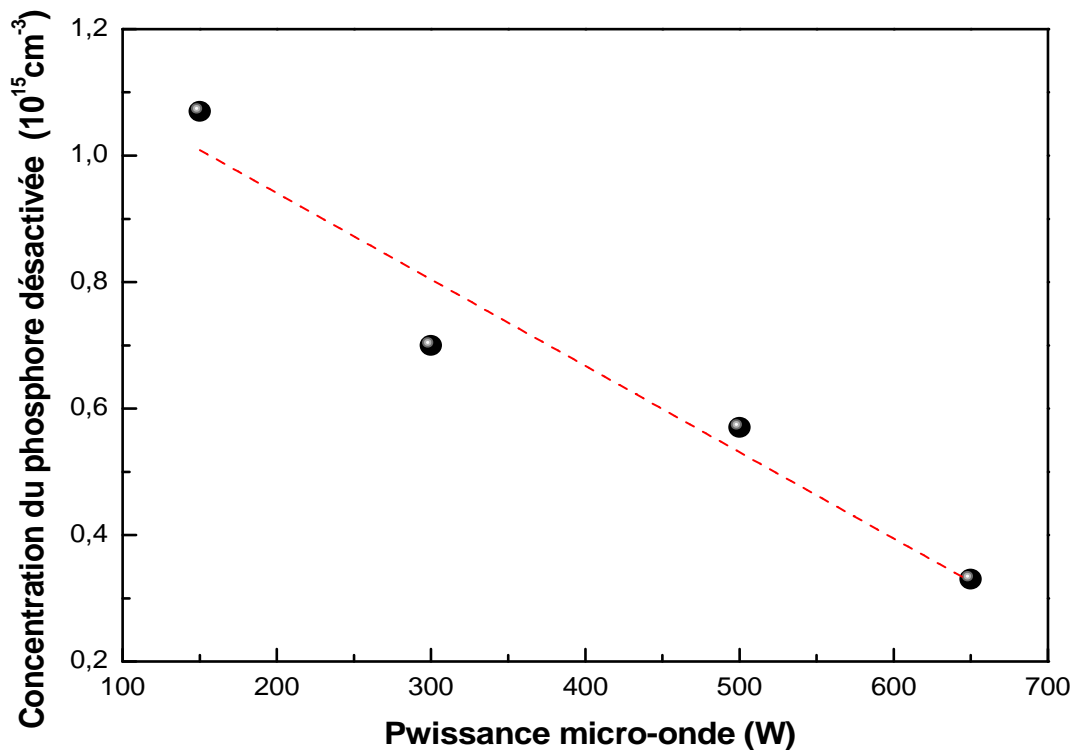
**Tableau IV. 1 :** Coefficients de diffusion de l'hydrogène calculés à la profondeur Xe selon différentes concentrations du phosphore dans le silicium monocristallin.

#### IV.2.4 Effet de la puissance de décharge micro-onde sur la désactivation du phosphore par l'hydrogène

La variation de la puissance de décharge micro-onde ( $P_{MW}$ ) dans le gaz d'hydrogène induit une modification du degré d'ionisation du plasma. En d'autres termes, une puissance de décharge micro-onde élevée donne lieu à une densité élevée de  $H^+$  disponible à diffuser en volume du silicium. Les effets de la puissance micro-onde sur la concentration active du phosphore dans le silicium monocristallin dopé à une concentration de l'ordre de  $10^{15}$  atome/cm<sup>3</sup> sont donnés sur la figure (IV 4). L'observation à attirer de cette figure est que le taux et la profondeur de désactivation du phosphore diminue avec l'augmentation de la puissance micro-onde  $P_{MW}$ . Ce résultat apparaît à première vue contradictoire du fait qu'à la puissance 650 W, la densité de l'hydrogène atomique  $H^+$  dépasse largement celle obtenue à la puissance  $P_{MW} = 150$  W. Néanmoins, la désactivation du phosphore est assurée par la présence des ions  $H^-$  dans le silicium. Afin d'analyser de plus près nos données, nous avons tracé la concentration du phosphore désactivée  $N_{in}$  à une profondeur de 1,6  $\mu$ m en fonction de la puissance de décharge micro-onde  $P_{MW}$ . Les résultats sont illustrés sur la figure (IV.5).



**Figure VI.4 :** Effet de la puissance de décharge micro-onde ( $P_{MW}$ ) d'un plasma MW-ECR d'hydrogène sur le profil du phosphore dans le silicium monocristallin  $\langle 100 \rangle$  de concentration  $2 \times 10^{11} \text{ atom/cm}^3$ .



**Figure IV.5 :** Concentration du phosphore neutralisée à une profondeur de 1,6  $\mu\text{m}$  en fonction de la puissance de décharge micro-onde du plasma d'hydrogène.

On peut voir que  $N_{in}$  diminue avec l'augmentation de la puissance de décharge micro-onde du plasma. Un tel comportement est lié à la diminution de la densité des atomes de  $H^-$  formés au fur et à mesure que la puissance de décharge micro-onde croît. Sur la base des résultats rapportés dans la littérature [5], le plasma MW-ECR est bien connu par la croissance de la densité des ions d'hydrogène  $H^+$  sur la surface du silicium lorsque la puissance de décharge micro-onde augmente. De plus, on suggère que les taux de formation de  $H^0$  ( $H^0 = H^+ + e^-$ ) sont très élevés par rapport aux taux correspondants à  $H^-$  ( $H^- = H^0 + e^-$ ) à cause de l'interaction électrostatique entre l'électron et  $H^+$ . Dans ce cas, la densité de  $H^0$  devient grande, ce qui favorise soit sa diffusion en volume de silicium soit la formation d'hydrogène moléculaire ( $H^0 + H^0 = H_2$ ) sous forme de platelets [16]. En conséquence, une puissance de décharge micro-onde élevée donne lieu à de faibles taux et profondeurs de désactivation du phosphore. Cependant, la diminution de la puissance  $P_{MW}$  du plasma induit une faible quantité de  $H^+$  sur la surface de l'échantillon. Dans cette situation, la probabilité de trouver deux atomes d'hydrogène neutres proches l'un de l'autre est faible. Ceci favorise la diffusion de  $H^0$  en profondeur de silicium et la formation de  $H^-$  pour établir des complexes phosphore-hydrogène.

#### IV.2.5 Effet du flux d'hydrogène gazeux sur la désactivation du phosphore par l'hydrogène

Les effets du flux d'hydrogène introduit dans le réacteur PECVD sur la concentration active du phosphore dans le silicium monocristallin dopé au phosphore sont montrés sur la figure (IV.6). On observe que le taux de désactivation du phosphore diminue avec l'augmentation du flux de  $H_2$  tandis que la profondeur de neutralisation correspondante reste insensible. Ce résultat est similaire à l'effet de la puissance de décharge micro-onde où il a été observé que la désactivation du phosphore est faible à  $P_{MW}$  élevée. En effet, au flux 50 sccm où une désactivation amoindrie du phosphore est enregistrée, la densité de l'hydrogène atomique  $H^+$  dépasse largement celle obtenue au flux 30 sccm dont on constate une désactivation importante du phosphore par l'hydrogène. Toutefois, rappelons que  $H^-$  est l'ion responsable de la désactivation de P et la diffusion de H en volume de silicium est un processus plus ou moins complexe. Pour cela, nous avons tracé sur la figure (IV. 7) la concentration inactive du phosphore ( $N_{in}$ ) mesurée à différentes profondeurs de silicium en fonction du flux d'hydrogène pour examiner la difficulté de diffusion de l'hydrogène au fur et à mesure que le flux de  $H_2$  augmente.

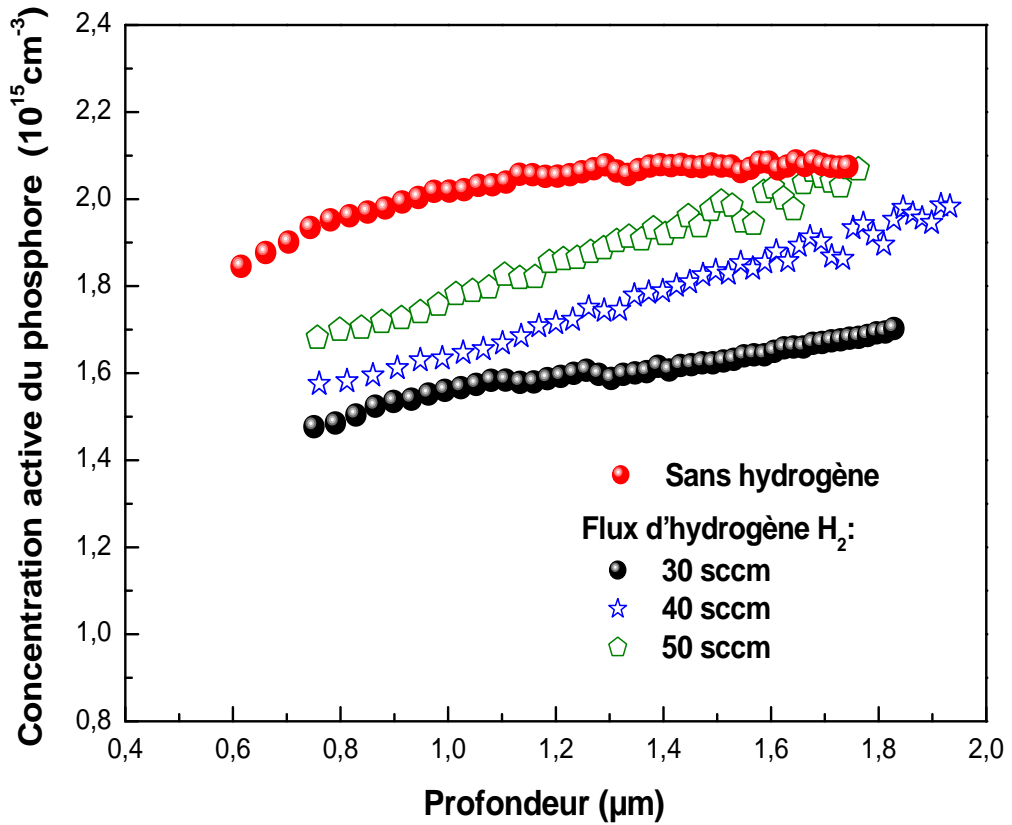
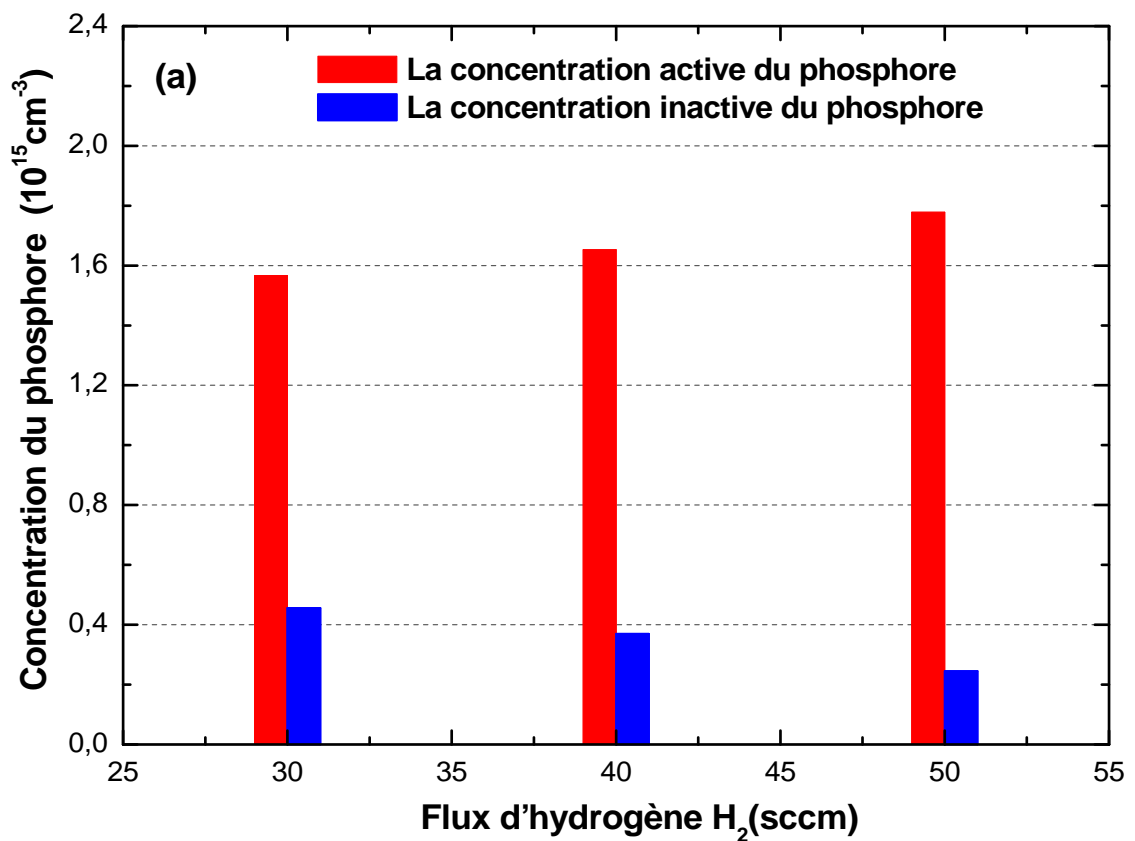
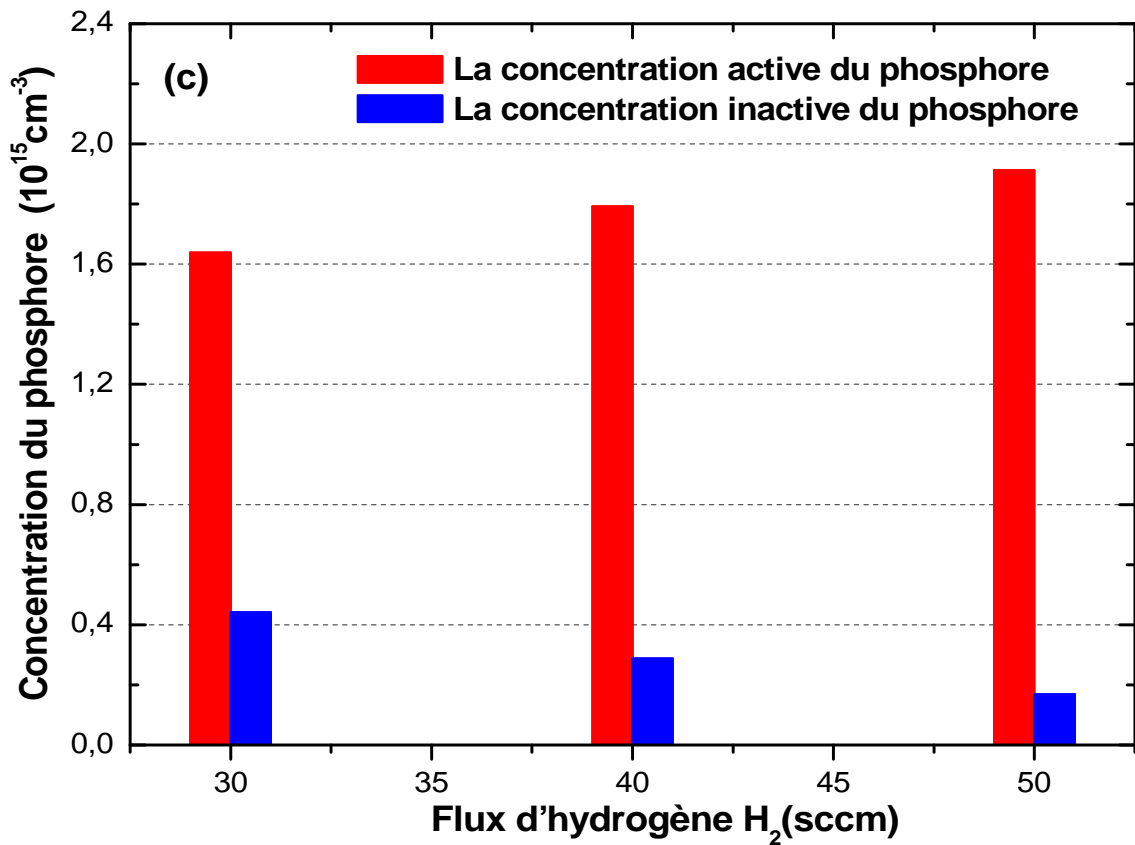
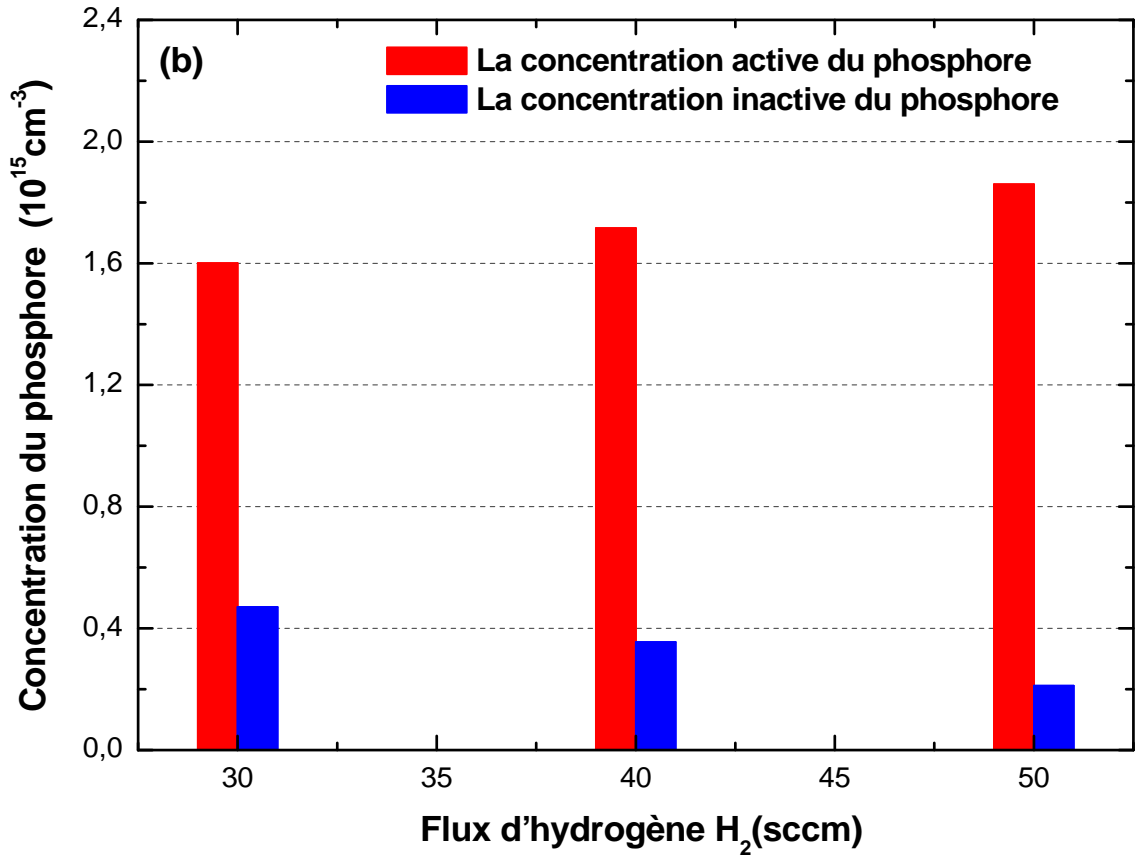
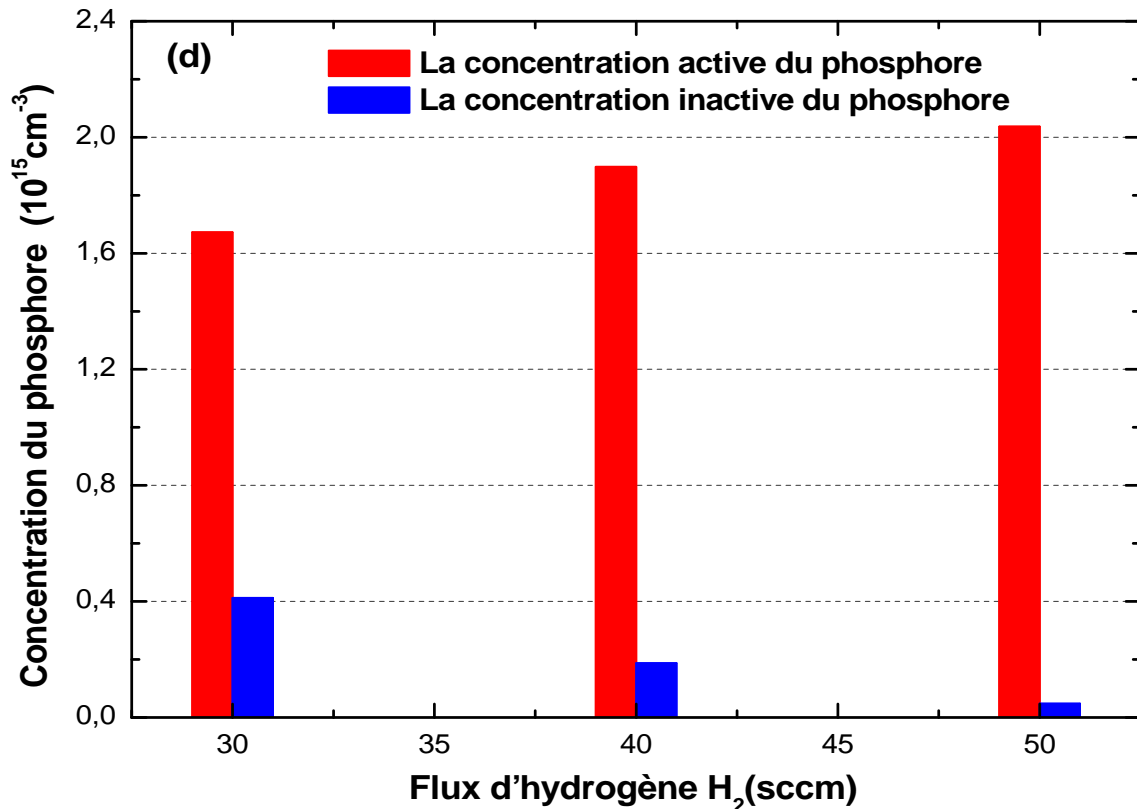


Figure IV.6: Effet du flux d'hydrogène sur le profil du phosphore dans le silicium monocristallin  $\langle 100 \rangle$  dopé à  $2 \times 10^{15} \text{ atom.cm}^{-3}$







**Figure IV.7** : Concentration active et inactive du phosphore en fonction du flux d'hydrogène aux différentes profondeurs (a) 1,0μm ; (b) 1,2μm ; (c) 1,4μm ; (d) 1,6μm.

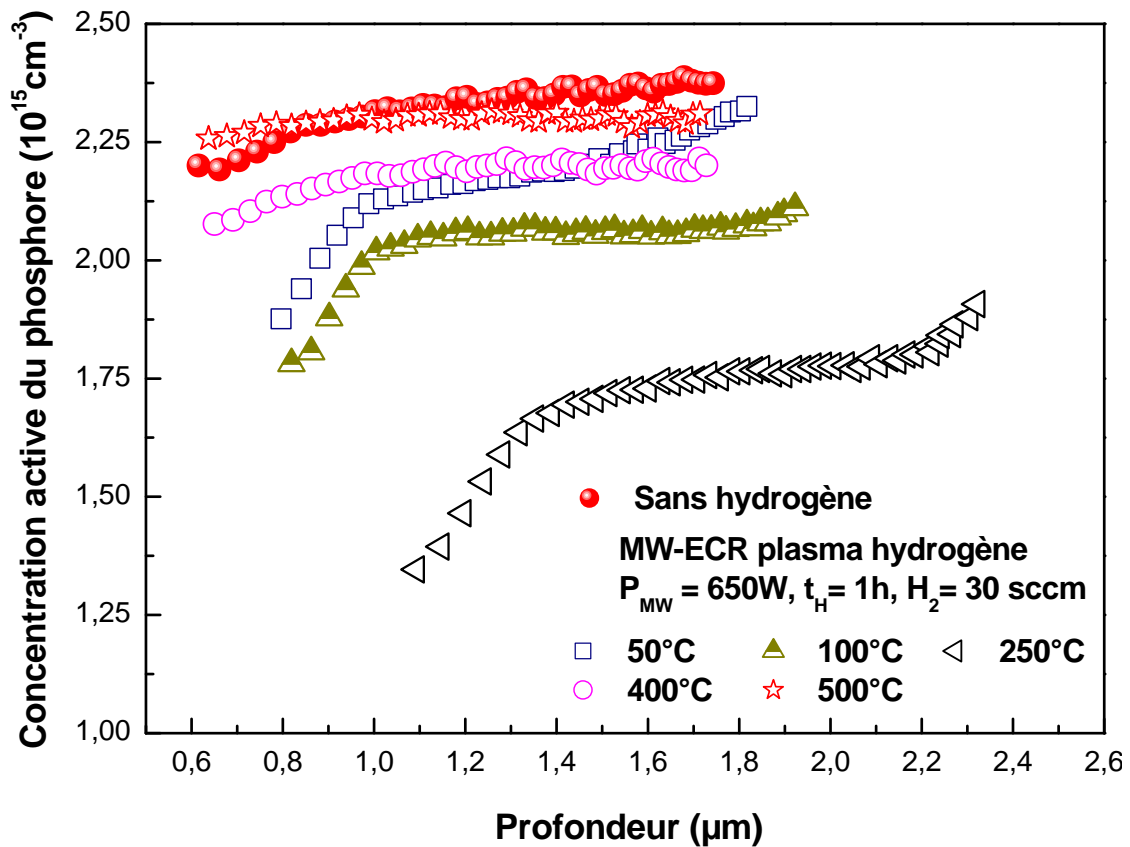
Suivant la littérature, l'hydrogène dans le silicium de type n se présente sous deux formes atomiques:  $H^-$  et  $H^0$  [16]. Néanmoins, d'autres mécanismes peuvent être mis en jeu avant la formation de l'ion  $H^-$ . En effet, lors de la formation de l'hydrogène  $H^0$ , celui-ci peut diffuser en volume de silicium ou interagir avec un autre  $H^0$  pour former de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  (platelets). On considère que ces deux mécanismes sont en compétition et dans certains cas l'un l'emporte sur l'autre. En effet, selon les résultats obtenus aux figures (IV.6) et (IV.7), la formation des platelets domine au fur et à mesure que le flux d'hydrogène  $H_2$  introduit dans le réacteur (PECVD) augmente. Ceci est dû probablement au fait que la probabilité de trouver des atomes  $H^0$  proches les uns des autres est largement favorisée à des valeurs élevées du flux d'hydrogène  $H_2$  et dans ce cas peu d'ions  $H^-$  peuvent être formés et par la suite une faible neutralisation du phosphore. Aux basses valeurs du flux de  $H_2$ , la dispersion des atomes de  $H^0$  formés sur et aux dessous de la surface du silicium favorise la formation des ions de  $H^-$  au lieu des molécules de  $H_2$ . Cette situation induit une forte neutralisation du phosphore accompagnée d'une faible densité de platelets. De plus, l'insensibilité du front Xe de diffusion hydrogène-phosphore à l'égard du flux d'hydrogène  $H_2$  montre à son tour qu'un autre mécanisme proche de la surface peut avoir lieu. En effet, c'est probablement l'interaction de



$H^-$  avec  $H^+$  qui provoque la formation de  $H_2$ . Ce mécanisme, selon notre point de vue, favorise la formation des platelets qui à leur tour empêche la diffusion de l'hydrogène et la neutralisation du phosphore.

#### IV.2.6 Effet de la température d'hydrogénation sur la désactivation du phosphore par l'hydrogène

L'effet de la température d'hydrogénation  $T_H$  dans la gamme de  $50^\circ C$  à  $500^\circ C$  sur les profils de dopage du phosphore dans le monosilicium est représenté sur la figure IV.8. La température d'hydrogénation à son tour, révèle des comportements complexes. En effet, à fur et à mesure que la température d'hydrogénation augmente, la neutralisation du phosphore augmente jusqu'à sa saturation à  $250^\circ C$ . Aux températures élevées  $T_H = 400^\circ C$  et  $T_H = 500^\circ C$ , les taux de désactivation du phosphore s'affaiblissent. En effet, en se rapprochant de  $500^\circ C$ , la neutralisation du phosphore est absente. Dans ce cas, les complexes (PH) ne peuvent pas être formés en raison de leur dissociation thermique et l'hydrogène probablement exo-diffuse vers l'ambiance gazeuse.



**Figure IV.8** : Effet de la température d'hydrogénation sur le profil du phosphore dans le silicium monocristallin  $\langle 100 \rangle$  dopé à  $2 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^{-3}$ .

Selon l'analyse des profils SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) de l'hydrogène dans le silicium rapportés ailleurs [17-19], Il a été indiqué d'une part que l'augmentation de la température d'hydrogénation induit une augmentation de la quantité d'atomes d'hydrogène introduits dans le réseau du silicium et d'autre part l'exposition du silicium au plasma d'hydrogène dans la plage de température de 100 à 150°C entraîne la formation préférentielle des défauts appelés platelets. Une fois que ces défauts sont formés, ils deviennent des barrières efficaces pour empêcher la diffusion de l'hydrogène en volume de silicium pendant les traitements d'hydrogénation. D'après les travaux effectués par [18], dans lesquels les températures d'hydrogénation avoisinent les 250°C, ses résultats révèlent une densité faible des platelets contre une diffusion assez profonde de l'hydrogène en volume de silicium. Par ailleurs, l'efficacité réduite de la désactivation du phosphore à des températures élevées avoisinantes les 450°C a été largement rapporté [19]. Cela s'explique par l'instabilité des complexes (PH) et une exo-diffusion de l'hydrogène du volume de silicium vers l'atmosphère gazeuse. Ainsi, et compte tenu des résultats présentés précédemment, nous pouvons confirmer que les faibles taux de désactivation obtenus aux températures  $T_H = 50^\circ\text{C}$  et  $T_H = 100^\circ\text{C}$  sont principalement dus à de faibles quantités d'hydrogène introduites dans le volume de silicium car l'hydrogène est piégé sous forme de platelets près de la surface du silicium. Les taux élevés de désactivation, enregistrés à 250 °C, sont probablement dus à une faible formation de platelets près de la surface du silicium et par conséquent une quantité élevée d'atomes d'hydrogène diffuse en volume de silicium, ce qui donne lieu à la formation des complexes PH. L'instabilité des complexes PH à haute température favorise probablement l'exo-diffusion de l'hydrogène dans l'atmosphère gazeuse au détriment d'un taux faible de neutralisation du phosphore.

#### **IV.2.7 Effet du temps d'hydrogénation sur la désactivation du phosphore par l'hydrogène**

La durée d'hydrogénation ( $t_H$ ) est un paramètre important à étudier pour comprendre la formation des complexes phosphore-hydrogène et la passivation des défauts. La figure (IV.9) représente l'effet du temps d'hydrogénation sur le profil du phosphore dans le silicium monocristallin <100> dopé à  $2 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>. Il apparaît clairement que la désactivation du phosphore croît avec la durée d'hydrogénation. Néanmoins, pour une hydrogénation prolongée ( $t_H > 60$  min), aucune variation significative du profil de désactivation ne se produit et le phénomène commence à se saturer comme le montre la figure IV.10.

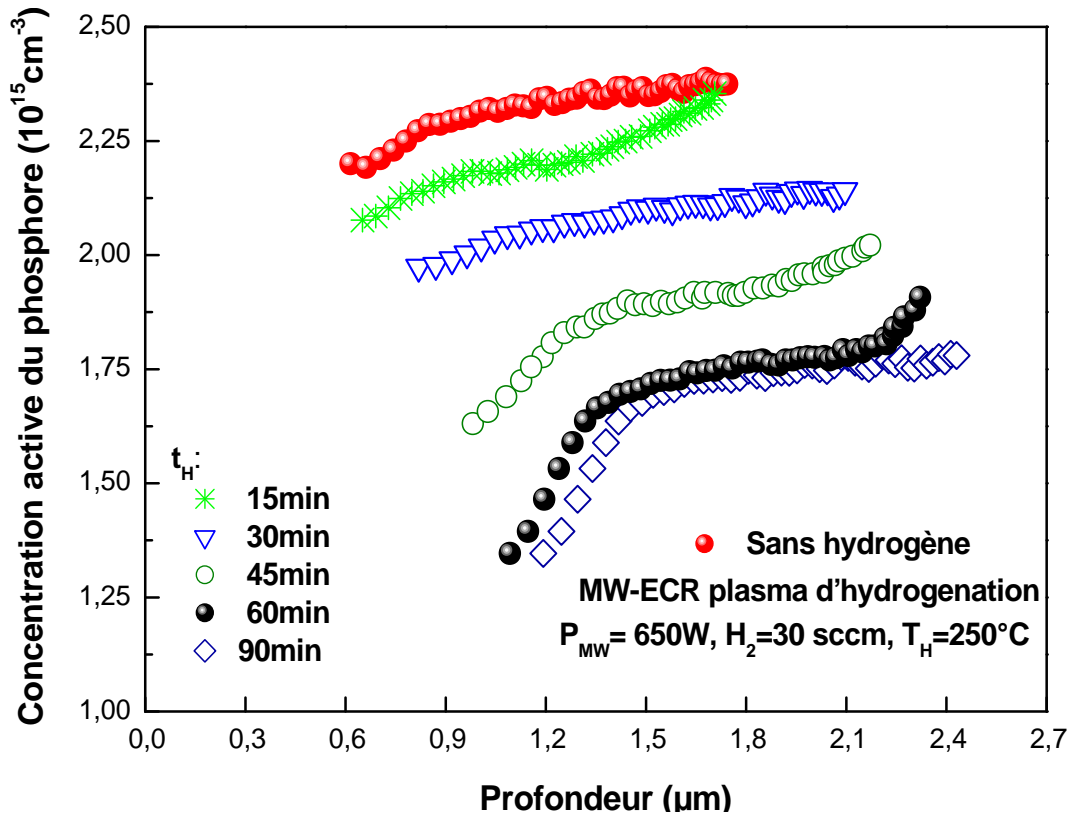


Figure IV.9 : Effet du temps d'hydrogénation sur le profil du phosphore dans le silicium monocristallin  $\langle 100 \rangle$  de concentration  $2 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^3$ .

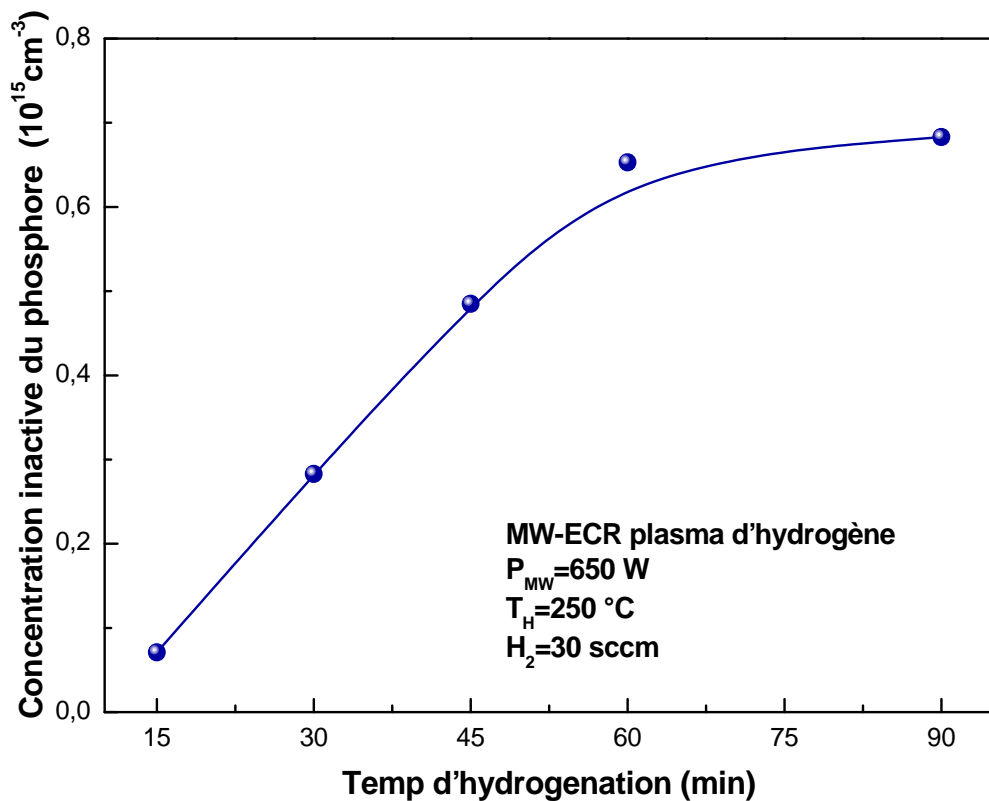


Figure IV. 10 : Concentration inactive du phosphore en fonction de la durée d'hydrogénation à une profondeur de  $1,6 \mu\text{m}$

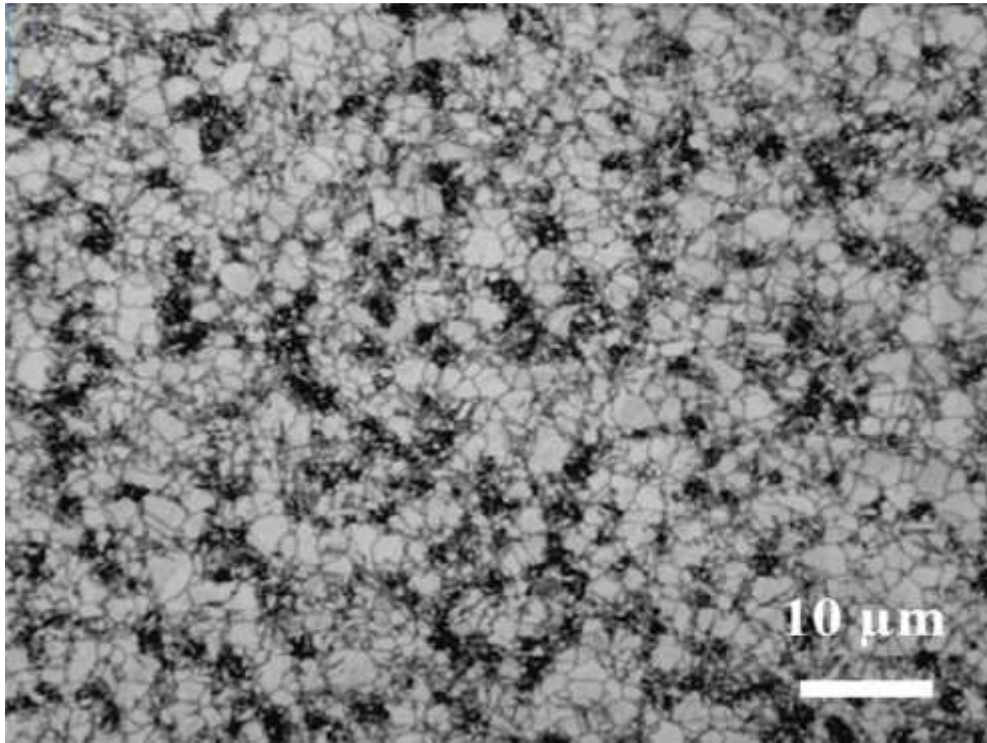
L'augmentation minime du degré de neutralisation du phosphore par l'hydrogène pour des durées d'hydrogénation de 90 min et 60 min comparée à celle enregistrée à 15 min, 30 min et 45 min est probablement due à la forte concentration d'atome d'hydrogène diffusée en volume de silicium. En effet, pour des durées d'hydrogénation  $t_H \leq 60$  min, la densité des atomes  $H^0$  formée par rapport à la concentration des électrons est probablement faible. En conséquence,  $H^0$  absorbe un électron proche de la surface de silicium pour devenir  $H^-$  et par la suite une désactivation du phosphore, c'est-à-dire  $H^0 + e^- \rightarrow H^-$  et  $H^- + P^+ \rightarrow PH$ . Avec l'augmentation du temps d'hydrogénation, une énorme désactivation du phosphore est observée. Cependant, au temps d'hydrogénation supérieur à 60 minutes, la formation de molécules d'hydrogène est évidente plutôt que des ions  $H^-$ .

### **IV.3 Résultats relatifs à la passivation des défauts par l'hydrogène dans le silicium polycristallin**

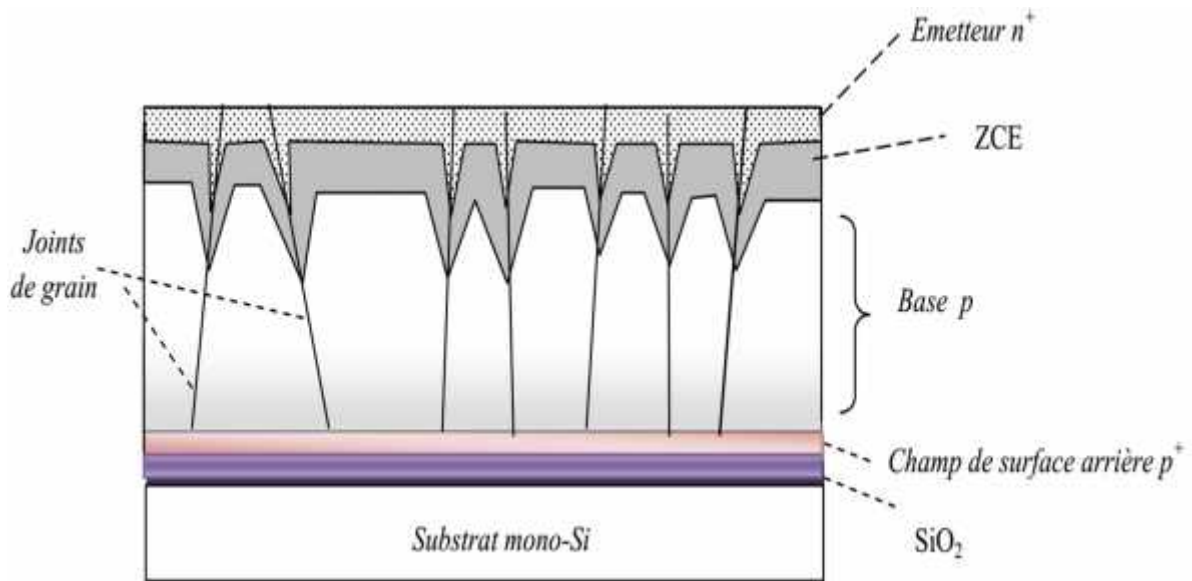
#### **IV.3.1 Aspect pratique de formation des structures photovoltaïques $n^+pp^+$ à base des couches minces de silicium polycristallin**

Les films minces de silicium polycristallin utilisés pour cette partie ont été obtenus par la technique RTCVD (Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition), disponible au sein du laboratoire ICUBE (ex-INESS) de Strasbourg (France). Ils étaient déposés sur des substrats d'oxyde thermique de silicium ( $SiO_2$ ). Ils renfermaient des épaisseurs moyennes (respectivement des dopages moyens) des couches de  $p^+$  (région du champ de surface arrière) et de  $p$  (région de la base) de l'ordre respectivement de  $0,5 \mu m$  ( $5 \times 10^{19}$  atomes/cm<sup>3</sup>) et de  $3,5 \mu m$  ( $3 \times 10^{16}$  atomes/cm<sup>3</sup>). La microscopie optique a révélé, après polissage et décapage Secco pendant 15 sec, l'image de la figure (IV.11) où nous avons constaté une structure polycristalline avec des tailles de grains environ de  $0,3$  à  $2,3 \mu m$  distribués d'une manière plus ou moins uniforme sur toute la surface des films.

Après l'opération de dépôt, les films de polysilicium ont été transférés dans une salle blanche afin de former la région de l'émetteur  $n^+$ . Ceci a été possible suite à la diffusion thermique du phosphore à partir des sources P507 ( $5 \cdot 10^{20}$  atomes de phosphore.cm<sup>-3</sup>) et P509 ( $2 \cdot 10^{21}$  atomes de phosphore.cm<sup>-3</sup>) déposées par centrifugation sur la surface de la base  $p$ . A la fin de cette opération, nous avons obtenu des structures photovoltaïques de type  $n^+pp^+$  (voir la figure IV.12).



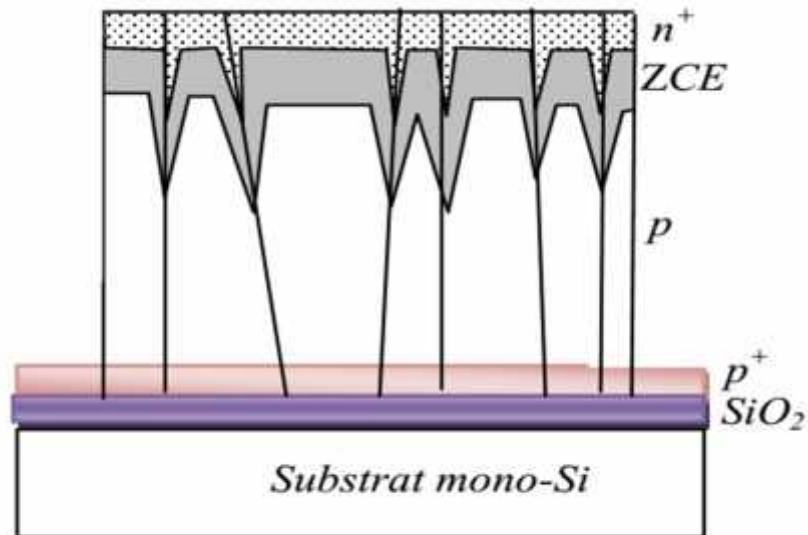
**Figure IV.11 :** Image photographique obtenue par microscopie optique illustre la surface d'une couche de silicium polycristallin déposée par RTCVD



**Figure IV.12:** Structure photovoltaïque  $n^+pp^+$  à base du polysilicium sur un substrat d'oxyde thermique de silicium SiO<sub>2</sub>.

Les mesures de la tension en circuit ouvert  $V_{co}$  sur les structures photovoltaïques de la figure (IV.12) nécessitent la réalisation des contacts avec l'émetteur  $n^+$  et le champ de surface arrière  $p^+$ . Cependant, la présence de la couche isolante SiO<sub>2</sub> dans la structure exige que tous

les contacts soient pris sur la face avant, ce qui mène à la formation d'une diode mesa (voir la figure IV.13) par le procédé SCMP (Side-Contacted Mesa Process). De plus, l'introduction de l'hydrogène dans la diode mesa se fait en exposant la face de la région  $n^+$  de la cellule au plasma d'hydrogène MW-ECR.



**Figure IV.13:** Structure photovoltaïque  $n^+pp^+$  à diode mesa à base du silicium polycristallin.

La mesure de la caractéristique courant – tension (I-V) de la cellule photovoltaïque  $n^+pp^+$  permet d'extraire les paramètres photovoltaïques comme la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) et le courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ). Elle s'effectue grâce à un dispositif composé (voir la figure IV.14):

- d'une source de lumière (lampe de xénon) ayant une illumination globale normalisée à  $1000 \text{ W/m}^2$  (AM1,5G).
- d'un dispositif électronique de mesure (Keithley model 2420 sourceMeter).
- d'un bloc porte échantillon isotherme thermostaté à la température ambiante.
- d'un ordinateur dotés de logiciels pour le contrôle, l'acquisition des données et le calcul des paramètres photovoltaïques.
- de deux sondes utilisées pour des contacts avec l'émetteur  $n^+$  et avec le champ de surface arrière  $p^+$ .



**Figure IV.14 :** Photo du dispositif de mesure de la caractéristique I - V sous illumination.

L'activité des joints de grains peut être mise en évidence à travers la mesure de la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) sur les cellules photovoltaïques  $n^+pp^+$  en polysilicium (poly-Si) et la comparée à celle issue des structures  $n^+p$  à base du silicium monocristallin (mono-Si). Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau (IV.2). On voit clairement que les valeurs de  $V_{co}$  mesurées sur des cellules en mono-Si sont beaucoup plus élevées comparées à celles obtenues sur des cellules en poly-Si. Celles-ci sont dues principalement à l'effet des défauts aux joints de grains qui dégradent les propriétés électriques des couches de polysilicium. En effet, en raison des états d'interfaces localisés dans l'espace de la bande interdite, les joints de grains ont des effets doublement néfastes sur les performances des dispositifs électroniques par comparaison avec les caractéristiques des dispositifs à base du silicium monocristallin. D'une part, les états piègeurs de porteurs majoritaires donnent lieu à une barrière d'énergie qui gêne le déplacement des porteurs libres d'un grain à l'autre, ce qui limite la conductivité dans le silicium polycristallin et d'autre part, la diffusion préférentielle du phosphore aux joints de grains donne lieu à une région de zone de charge d'espace (ZCE) assez large, ce qui

augmente d'avantage le courant de saturation dans cette zone [20]. Un autre mécanisme qui contribue très certainement au courant de recombinaison des porteurs minoritaires, limitant ainsi leur durée de vie, provient des endroits où un joint de grain vertical traverse la zone de charge d'espace de la jonction [21]. Même si ces défauts cristallins sont à l'origine d'une absorption de la lumière plus élevée que dans le grain, ce très léger bénéfice peut être négligé dans le poly-Si caractérisé par une taille de grains de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ , au regard de la dégradation des propriétés de transport qu'ils entraînent.

Type de source dopante et condition de formation de l'émetteur $n^+$ : Température de recuit $T_R = 900^\circ\text{C}$ Durée de recuit $t_R = 60\text{ min}$	Tension en circuit-ouvert : $V_{co}$ (mV)	
	P507 $5.10^{20}$ atomes de phosphore. $\text{cm}^{-3}$	P509 $5.10^{21}$ atomes de phosphore. $\text{cm}^{-3}$
<b>Mono-Si : <math>n^+p</math></b>	$550 \pm 10$	$555 \pm 10$
<b>Poly-Si : <math>n^+pp^+</math></b>	$213 \pm 5$	$155 \pm 5$

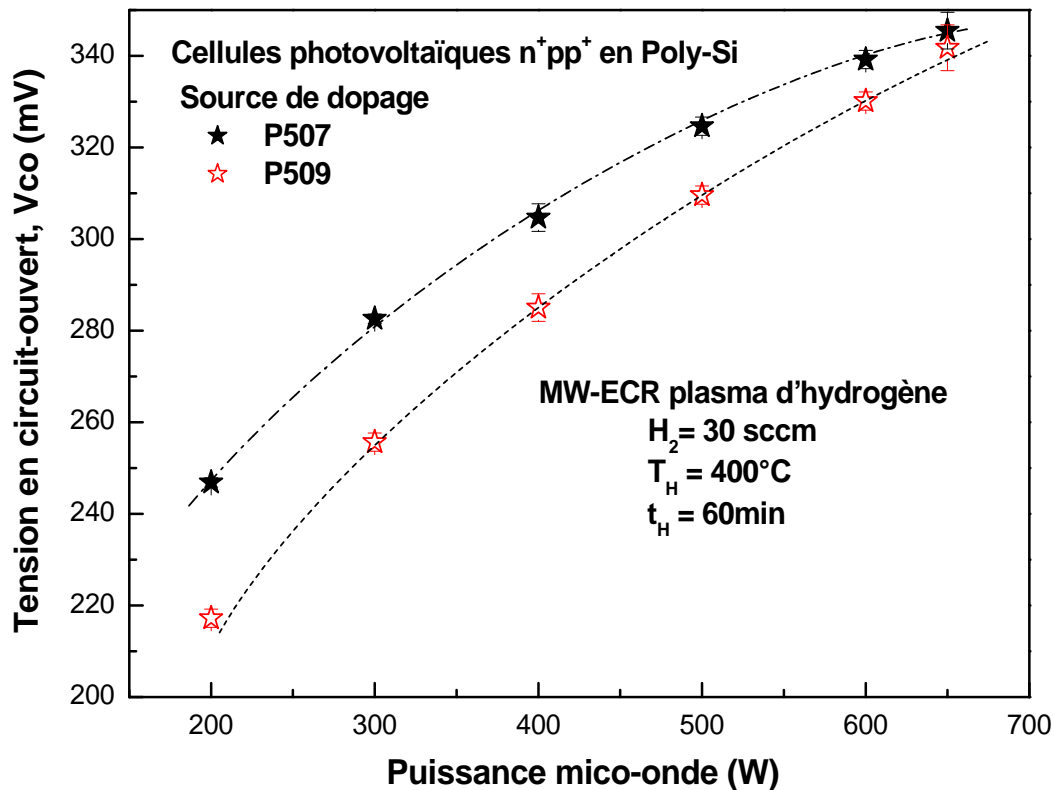
**Tableau IV.2 :** Tension en circuit-ouvert mesurée sur des cellules photovoltaïques en mono-Si ( $n^+p$ ) et en poly-Si ( $n^+pp^+$ ) pour deux types de sources dopantes P507 et P509 utilisées pour la formation de l'émetteur  $n^+$ .

Par ailleurs, tandis que la tension en circuit-ouvert mesurée sur les structures  $n^+p$  de mono-Si n'est pas influencée par les conditions de formation de l'émetteur  $n^+$  utilisées dans cette étude, la situation est complètement différente dans le cas des structures à base du poly-Si. En effet, une valeur moyenne de  $V_{co}$  de l'ordre de 213 mV est mesurée dans le cas d'un émetteur plus profond comparée à 155 mV pour un émetteur moins profond. Cette constatation s'explique par le fait que lors de la formation de l'émetteur sur des films polycristallins, deux phénomènes sont responsables de l'amélioration des propriétés électriques du matériau. Il s'agit de la passivation des défauts aux joints de grains par le phosphore et l'extraction d'impuretés du volume de poly-Si par effet Getter vers des zones inactives du dispositif [22-24]. Néanmoins, le processus d'hydrogénation est un moyen encore à exploiter pour une éventuelle passivation des défauts inter- et intra- grains de polysilicium en couches minces.



### IV.3.2 Traitements d'hydrogénation des cellules photovoltaïques $n^+pp^+$ en poly-Si par des plasmas MW-ECR

La figure (IV.15) montre la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) mesurée sur des cellules solaires  $n^+pp^+$  en poly-Si en fonction de la puissance de décharge micro-onde ( $P_{MW}$ ) du réacteur PECVD. Après 1 heure d'hydrogénation à  $400^\circ\text{C}$ , une augmentation significative et continue de  $V_{co}$  est observée pour les deux niveaux de dopage P507 et P509 de l'émetteur  $n^+$ .



**Figure IV.15 :** Effet de la puissance du plasma d'hydrogène MW-ECR sur la tension en circuit-ouvert des cellules photovoltaïques  $n^+pp^+$  en poly-Si. La formation de l'émetteur  $n^+$  était par diffusion thermique à partir des sources dopantes P507 et P509.

Cette amélioration de  $V_{co}$  est due à la passivation par l'hydrogène des défauts aux joints de grains et à la suppression des queues de bande qui agissent en tant que barrières pour des porteurs majoritaires et des sites de recombinaison pour des porteurs minoritaires. Cependant les valeurs de  $V_{co}$  enregistrées sont plus élevées pour P507 comparée à celles de P509. De plus, l'effet du niveau de dopage de l'émetteur se manifeste d'avantage aux faibles valeurs de  $P_{MW}$  tandis que pour des valeurs proches de 650W,  $V_{co}$  obtenues sont approximativement semblables. En effet, à 650 W,  $V_{co}$  est proche de 340 mV. Ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés dans la section précédente où nous avons observé que la diffusion de

l'hydrogène en volume de silicium est d'autant empêchée que la concentration du phosphore est élevée dans le matériau de silicium. Toutefois, la tendance des valeurs de  $V_{co}$  à la saturation pour les deux niveaux de dopage P507 et P509 au fur et à mesure que  $P_M$  est haute sont dues probablement à la formation des molécules de  $H_2$  qui se manifestent sous forme de platelets au-dessous de la surface de silicium ayant pour effet la suppression de la diffusion de l'hydrogène en volume du polysilicium et/ou à la génération des défauts au sein même des grains qui dégradent les propriétés électriques du dispositif photovoltaïque et en particulier la tension en circuit-ouvert.

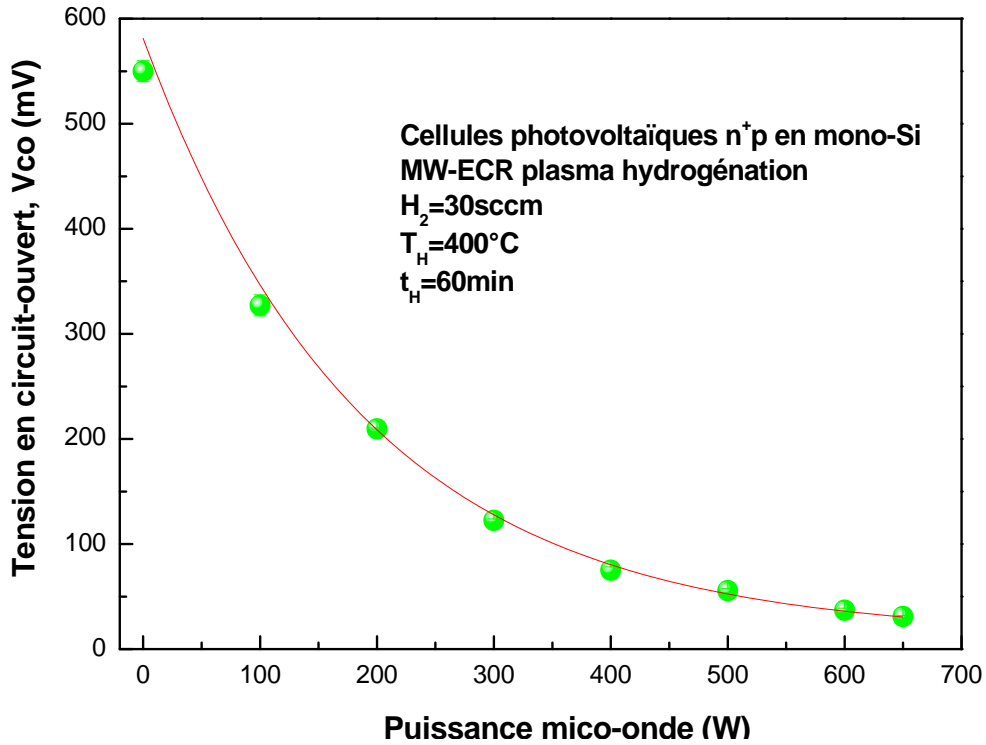
Pour clarifier qui de ces processus est responsable du comportement observé, nous avons exécuté des traitements d'hydrogénation sur des cellules photovoltaïques  $n^+p$  en silicium monocristallin, exempt de défauts, pour relever l'évolution de la tension en circuit-ouvert et celle du profil de dopage du bore dans la région p afin d'évaluer l'aptitude de l'hydrogène à se diffuser profondément dans la cellule et à créer que ce soit des défauts en volume et/ou des platelets en-dessous de la surface de silicium. Les étapes impliquées dans la formation des cellules  $n^+p$  se résument à ce qui suit :

- Nettoyage chimique des films de silicium monocristallin (obtenu par fusion de zone (FZ), d'orientation cristallographique  $\langle 100 \rangle$  et dopé uniformément avec du bore à  $3.10^{15}$  atomes. $cm^{-3}$ ) notés B-Si dans un bain d'acide fluorhydrique HF(5%) durant 2 minutes pour décaper la couche d'oxyde natif formée suivi d'un rinçage à l'eau dionisée et séchés sous un flux d'azote.
- Dépôt d'une solution dopante P507 riche en phosphore par centrifugation sur l'une des surfaces des films de B-Si. Cette étape consiste initialement à placer un film de B-Si sur un disque tournant à une vitesse de 2500 tours/min suivi d'un dépôt de la solution P507 sur sa surface libre. La rotation du disque induit un étalement de la solution P507 sur la surface entière du film.
- Introduction des films de B-Si dans un four travaillant à 200°C pendant 30 minutes afin d'évaporer les solvants et les vapeurs d'eau contenus dans la solution dopante. En conséquence, la solution dopante devient une silice amorphe fortement dopée au phosphore et bien adhérente à la surface du silicium.
- Recuit thermique des films de B-Si dans un four conventionnel travaillant sous une atmosphère d'azote à 900°C pendant 15 min. Cette étape donne lieu à la diffusion du phosphore de la silice amorphe en direction du volume de silicium.

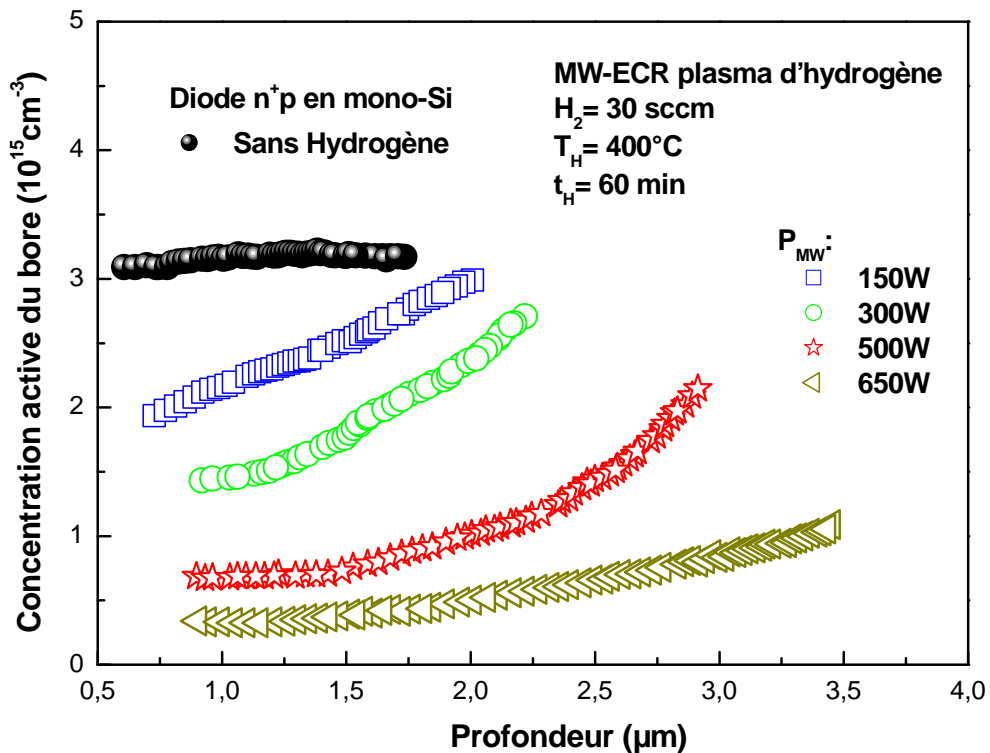
- Décapage de la silice à travers un nettoyage chimique de la surface des cellules photovoltaïques  $n^+p$  formées. En effet, à la fin du procédé de recuit thermique, les échantillons sont trempés dans un bain d'acide fluorhydrique HF (5%) pendant 2 minutes afin de décaper les résidus de l'oxyde de la source dopante suivi d'un rinçage à l'eau désionisée puis un séchage sous un flux d'azote.

L'étape précédente de nettoyage a été enchaînée par l'introduction des cellules  $n^+p$  dans le réacteur PECVD pour subir des traitements d'hydrogénation. Déchargées de ce dernier, un processus de dépôt de contact sur les surfaces  $n^+$  et  $p$  des cellules photovoltaïques a été accompli. En effet, dans un évaporateur thermique à effet joule, il a été déposé sur les faces  $n^+$  exposées aux flux d'hydrogène, une couche d'aluminium (Al), de section carrée de dimension  $1 \text{ mm}^2$  et de  $0,1 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur et sur toute la surface arrière  $p$  une couche d'or (Au) d'épaisseur  $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ .

Contrairement à l'amélioration de la tension en circuit-ouvert  $V_{co}$  observée après hydrogénation des cellules photovoltaïques  $n^+pp^+$  à base du silicium polycristallin, les structures  $n^+p$  en monosilicium traitées dans les mêmes conditions montrent sur la figure (IV.16) une réduction de  $V_{co}$  d'autant plus appréciable que la puissance de décharge micro-onde du plasma  $P_{MW}$  est élevée. Ce comportement de  $V_{co}$  témoigne que l'hydrogène issu du plasma MW-ECR passive les défauts dans le polysilicium mais en contre partie il crée de nouveaux défauts au sein du silicium monocristallin dû fait qu'il est en quantité excessive qui dépasse celle des liaisons pendantes [25]. En effet, beaucoup de chercheurs ont rapporté que l'hydrogénation pourrait influencer les propriétés de silicium suivant deux manières : elle passive les défauts à travers leur saturation par l'hydrogène et produit également de nouveaux défauts [26]. Quand la passivation est complète, la concentration en hydrogène pourrait dépasser celle des liaisons pendantes par environ deux ordres de grandeur [25]. L'excès d'hydrogène peut réagir avec les liaisons de Si-Si à faible énergie pour mener à la formation des complexes Si-H. Cependant, un atome d'hydrogène impliqué dans une liaison Si-Si produit un composé Si-H et une liaison pendante Si-. D'autres défauts possibles induits par une excessive hydrogénation sont les défauts impliquant la formation de l'hydrogène moléculaire au sein même des grains de silicium suivant la configuration suivante avancée dans littérature [27 - 29]:  $\text{Si-H} + \text{H} = \text{Si-} + \text{H}_2$  ou  $\text{Si-H} + \text{H}^+ = \text{Si}^+ + \text{H}_2$ . Pour cette raison, une optimisation du processus d'hydrogénation MW-ECR s'avère indispensable.



**Figure IV.16 :** Effet de la puissance du plasma d'hydrogène MW-ECR sur la tension en circuit-ouvert des cellules photovoltaïques n<sup>+</sup>p en mono-Si. La formation de l'émetteur n<sup>+</sup> était par diffusion thermique à partir de la solution P507



**Figure IV.17 :** Effet de la puissance du plasma d'hydrogène MW-ECR sur les profils du bore actif mesurés en profondeur des cellules photovoltaïques n<sup>+</sup>p en mono-Si. La formation de l'émetteur n<sup>+</sup> était par diffusion thermique à partir de la solution P507.

Outre que la passivation ou l'induction des défauts, le plasma d'hydrogène MW-ECR induit une désactivation du bore dans le silicium. En effet, sur la figure (IV.17), on constate un taux de désactivation du bore d'autant plus élevé que la puissance micro-onde est haute contre une distribution uniforme en volume des diodes  $n^+p$  témoins non-hydrogénées. De plus les profils du bore actifs après hydrogénation font apparaître des gradients de concentration entre la limite de la zone de charge d'espace (ZCE) et la profondeur de la région p. En conséquence, nous pourrions admettre l'existence d'une diffusion profonde des atomes d'hydrogène en volume de la région p due au champ électrique causé par le gradient de concentration.

Bien qu'un plasma d'hydrogène MW-ECR est caractérisé par une densité élevée d'atomes  $H^+$  qui atteignent la surface  $n^+$  de la cellule photovoltaïque  $n^+p$  au fur et à mesure que la puissance de décharge micro-onde augmente, la question à poser est suivant quel mécanisme l'hydrogène se diffuse à partir de la surface de  $n^+$  en volume de la région de la base p ? Selon Johnson [6], l'état de charge de l'hydrogène ( $H^+$ ,  $H^-$  et  $H^0$ ) dans le silicium dépend de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite. Il a été spéculé qu'au alentour ou même au-dessus de la température ambiante, la conversion  $H^+ \rightarrow H^-$  se produit par l'intermédiaire de  $H^0$  [6, 7]. Par ailleurs, les espèces  $H^0$  ont un coefficient de diffusion très élevé par rapport à la capture d'un électron ou un autre  $H^0$  pour donner, respectivement,  $H^-$  ou  $H_2$ . Par conséquent,  $H^+$  absorbe un électron  $e^-$  à la surface de  $n^+$  et devient  $H^0$  et par la suite il se diffuse en direction de la région p sans aucune barrière de Coulomb à surmonter [6]. Après avoir traversé la zone de charge d'espace, un atome d'hydrogène neutre serait ionisé par la capture d'un trou libre ( $H^0 + h^+ \rightarrow H^+$ ) et continuer à diffuser comme un proton dans le substrat de type p. Ensuite, la désactivation du bore progresserait avec  $H^+ + B^- \rightarrow BH$ , qui est conforme à la réaction chimique globale donnée ailleurs [6, 30 - 33]. D'autre part, les réactions  $H^0 + h^+ \rightarrow H^+$  et  $H^+ + B^- \rightarrow BH$  peuvent s'opérer à partir du bord de la zone de charge d'espace. Par conséquent, le taux de désactivation du bore est plus élevée près de la ZCE comparée à la profondeur de la région p. Ainsi, la présence du gradient de concentration en accepteur se traduirait par un champ électrique, ce qui favorise la diffusion de  $H^+$  en profondeur de la base p. Au fur et à mesure que la puissance micro-onde augmente, la migration de  $H^+$  en volume de la région p devienne plus élevée en raison de l'augmentation du gradient de concentration. Bien que le mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le polysilicium est différent de celui du monosilicium [34], nos résultats avance que la passivation des défauts dans le polysilicium

est gouvernée par l'habilité de l'hydrogène à se diffuser dans le matériau au lieu de la formation des défauts de type  $H_2$ .

Par ailleurs, la désactivation du bore sous forme de complexes BH s'effectue dans une région électriquement neutre qui agit comme une couche tampons résistive à faible mobilité près de la jonction, ce qui entraîne une réduction du nombre de porteurs de charge qui se recombine à l'interface et au bord de la cellule photovoltaïque, ce qui est en bonne conformité avec ce qui a été proposé dans la référence [35]. Par conséquent,  $V_{co}$  s'améliore au fur et à mesure que la concentration des dopants inactifs augmente pour les cellules solaires à base du silicium polycristallin.

#### IV.4 Conclusion

Dans ce présent chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'analyse des processus relatifs à la désactivation du phosphore et à la passivation des défauts dus aux traitements d'hydrogénation du silicium dans un réacteur standard Roth & Rau de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR). Le silicium dédié à l'étude de la désactivation du phosphore est monocristallin. Il est obtenu par la technique de fusion de zone et dopé uniformément au phosphore. Par contre le polysilicium était le matériau de base pour l'examen de la passivation des défauts inter- et intra-grains par l'hydrogène.

L'étude de la désactivation du phosphore par l'hydrogène est mise en évidence grâce à l'analyse des profils du dopant avant et après hydrogénation extraient à partir des mesures capacité-tension opérées sur des diodes Schottky à base du monosilicium. Les résultats obtenus témoignent clairement que le taux de neutralisation du phosphore avec l'hydrogène augmente avec le niveau de dopage du silicium tandis qu'il diminue avec la croissance que ce soit de la puissance de décharge micro-onde ou du flux d'hydrogène  $H_2$  introduit dans le réacteur PECVD. En effet, nous avons enregistré, pour la puissance de décharge micro-onde 650 W ou un flux d'hydrogène  $H_2 = 50\text{sccm}$ , une faible densité d'hydrogène retenue par le phosphore contre une concentration élevée proche de la surface de silicium sous forme de platelets. Dans ce cas, le  $H^+$  se convertit en  $H^0$  pour favoriser l'interaction avec un autre  $H^0$  au lieu de gagner un électron pour devenir un ion négatif  $H^-$ . La température d'hydrogénation à son tour révèle des taux de désactivation du phosphore tout à fait complexes. Effectivement, au fur et à mesure que la température d'hydrogénation augmente, la désactivation du

phosphore augmente également jusqu'à sa saturation à 250°C. Aux températures 400 et 500°C, une faible ou une absence des complexes PH due à leur dissociation sous l'effet purement thermique sont enregistrées. Enfin, la durée d'hydrogénation  $t_H$  confirme les résultats obtenus en faisant varier la température mais néanmoins pour des longues durées de  $t_H$ , la désactivation du phosphore se sature à cause probablement de la formation des molécules de  $H_2$  en dessous de la surface de silicium qui peuvent empêcher la diffusion de l'hydrogène en volume du matériau.

Les traitements d'hydrogénation MW-ECR des cellules photovoltaïques  $n^+pp^+$  en polysilicium ont donné lieu à une augmentation significative de la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ), ce qui confirme une passivation effective des défauts inter- et intra-grains. Cependant, les valeurs de  $V_{co}$  mesurées ont été plus élevées pour des cellules ayant des émetteurs  $n^+$  formés avec la solution P507 comparée à ceux de P509. Ce dernier résultat confirme que la diffusion de l'hydrogène en volume de silicium est d'autant empêchée que la concentration du phosphore est élevée dans le matériau cristallin. Toutefois, la tendance des valeurs de  $V_{co}$  à la saturation pour des puissances de décharge micro-onde élevées témoigne que l'hydrogène peut également produire de nouveaux défauts au sein du polysilicium. Ce dernier constat a été vérifié sur des cellules photovoltaïques  $n^+p$  en monosilicium où nous avons relevé une dégradation de  $V_{co}$  après un processus d'hydrogénation sous un plasma MW-ECR. De plus, l'hydrogène neutralise le bore et engendre un gradient de concentration entre la limite de la zone de charge d'espace (ZCE) et la profondeur de la région p. En conséquence, nous avons admis l'existence d'un champ électrique qui encourage une diffusion profonde des atomes d'hydrogène  $H^+$  en volume de la région p. Ainsi, lors de l'hydrogénation des cellules  $n^+p$ , les ions  $H^+$  arrivent à la surface de  $n^+$  où ils absorbent un électron et deviennent des atomes  $H^0$ . Une partie de ces derniers, selon la concentration du phosphore, soit ils passivent les défauts de l'émetteur, soit ils engendrent des platelets ou ils gagnent des électrons pour devenir des  $H^-$  afin de neutraliser les atomes du phosphore. Tandis qu'une autre partie des atomes de  $H^0$  se diffusent en direction de la région p où ils peuvent être ionisés par la capture d'un trou libre ( $h^+$ ) et continuer à se diffuser comme un proton  $H^+$  dans le substrat de type p. Par la suite, la désactivation du bore progresserait avec la réaction chimique bien connue dans la littérature à partir du bord de la zone de charge d'espace (ZCE). En conséquence, le taux de désactivation du bore plus élevée près de la ZCE comparée à la profondeur de la région p donne lieu à un gradient de concentration en accepteur qui se traduit par l'existence d'un champ électrique qui favorise la diffusion de  $H^+$  en profondeur de la base p et plus tard la passivation des défauts.

Par ailleurs, la désactivation du dopant s'effectue dans une région électriquement neutre qui agit comme une couche tampons résistive à faible mobilité près de la surface de l'émetteur  $n^+$  et proche de la jonction, ce qui entraîne une réduction du nombre de porteurs de charge qui se recombine à la surface avant et aux bords de la cellule photovoltaïque. C'est pourquoi,  $V_{co}$  s'améliore au fur et à mesure que la concentration du dopant inactif augmente pour les cellules solaires à base du silicium polycristallin.



## IV.5 Références bibliographiques du chapitre

- [1] D. Madi, P. Prathap, A. Slaoui, *Applied Physics A*, **118**, 231 (2015).
- [2] J. Weber, S. Knack, O.V. Feklisova, N.A. Yarykin , E.B. Yakimov, *Microelectr. Engin.*, **66**, 320 (2003).
- [3]D. Barakel, A. Ulyashin, I. Périchaud, S. Martinuzzi, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, **72**, 285(2002).
- [4]E. Hyman, K. Tsang, A. Drobot, B. Lane, J. Casey, R. Post, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 1474 (1994).
- [5]S. F.Yoon, K. H. Tan, Q. Zhang, M. Rusli, J. Ahn , L. Valeri, *Vacuum*, **61**, 29(2001).
- [6]N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett*, **47**, 874 (1985).
- [7]C. Herring, N. M. Johnson, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, **12**, 125209 (2001).
- [8]N. M. Johnson, C. Herring, *Phys. Rev. B*, **42**, 14297 (1991).
- [9]C. G. Van de Walle, Y. Bar-Yam ,S. T. Pentelides, *Phys. Rev. Lett*, **60**, 2761(1988).
- [10] P. Deák, L. C. Snyder, J. W. Corbett, *Phys. Rev. B*, **37**, 6887 (1988).
- [11] P. Deák, L. C. Snyder, J. L. Lindström, J. W. Corbett, S. J. Pearton, A. J. Tavendale, *Phys. Lett. A*, **126**, 427 (1988).
- [12] K.J. Chang , D.J. Chadi, *Phys. Rev. Lett*, **60**, 1422(1998).
- [13] N. H. Nickel, G. B. Anderson, N. M. Johnson, G. Walker, *Phys. Rev. B* **62**, 8012(2000).
- [14] Y. L. Huang, Y. Ma, R. Job , W. R. Fahrner, *Appl. Phys. Lett*, **86**, 131911 (2005).
- [15] R.Rizk, P.de Mierry, D.Ballutand, M.Aucouturier, D.Mathiot, *Phys.Rev B*, **44**, 6141(1991).
- [16] N. M. Johnson, C. Herring, Chris G. Van de Wall, *Phys. Rev. Lett*, **73**, 130(1994).
- [17] N. Fukata, S. Sato, H. Morihiro, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, *J. Appl. Phys.* **101** 461071(2007)
- [18] A. W. R. Leitch, V. Alex, J. Weber, *Phys. Rev. Lett.***81**, 421(1998).
- [19] N.Fukata, S.Sasaki, K.Murakami, K.Ishioka, K.G.Nakamura, M.Kitajima, S.Fujimura, J.kikuchi, H.Haneda, *Phys.Rev.B* **56**, 6642(1997)
- [20] G. Beaucarne, J. Poortmans, M. Caymax, J. Nijs, R. Mertens, *IEEE Transactions on Electronics Devices* **47**, 1118 (2000).
- [21] L. Carnel, I. Gordon, D. Van Gestel, D. Vanhaeren, P. Eyben, G. Beaucarne, J. Poortmans, *IEEE Electron Device Letters*, **28**, 899 (2007).
- [22] L. J. Cheng, C. M. Shyu, K. M. Stika, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **14**, 383 (1983).
- [23] A. Neugroschel, J. A. Mazer, *IEEE TED* **29** (2), 225 (1982).
- [24] T. H. Di Stefano, J. J. Cuomo, *Appl. Phys. Lett.* **30** (7), 351 (1977).
- [25] N.H. Nickel, N.M. Johnson, W.B. Jackson., *Appl. Phys. Lett.***62(25)**, 3285 (1993)
- [26] T. Yamazaki, Y. Uraoka, T. Fuyuki, *Thin Solid Films* **487**, 26 (2005).
- [27] D.L.Griscom *J. Appl. Phys.* **58**, 2524 (1985).
- [28] D.M. Fleetwood, *Microelectronics Reliability*, **42**, 523 (2002).

- [29] K. Kitahara, S. Murakami, A. Hara, K. Nakajima, *Appl. Phys. Lett.***72**, 2436 (1998).
- [30] T. P. Sokrates, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 995(1987)
- [31] J.I. Pankove, P.J. Zanzucchi, C.W. Magee, G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.***46**, 421 (1984)
- [32] N. Fukata, S. Fukuda, S. Sato, K. Ishioka, M. Kitajima, T. Hishita, K. Murakami, *Phys. Rev. B* **72**, 245209 (2005)
- [33] P. J. H. Denteneer, C.G. Van de Walle, S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **39**, 10809 (1989)
- [34] W.B. Jackson, N.M. Johnson, C.C. Tsai, I.W. Wu, A. Chiang, D. Smith, *Appl. Phys. Lett.***61**, 1670(1992)
- [35] B. Von Roedern, G.H. Bauer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **557**, 761 (1999)

## Conclusion générale

---

La progression rapide de la demande énergétique mondiale favorise le développement de l'énergie photovoltaïque. Cependant, celle-ci doit relever deux défis : le faible coût de revient et le haut rendement de conversion. Ces deux dernières qualités peuvent être atteintes en se référant aux cellules solaires à base du silicium polycristallin à condition de passiver efficacement l'activité des défauts inter- et intra-grains par l'hydrogène. Cependant, l'amélioration des propriétés électriques de ces films est accompagnée par une neutralisation des atomes dopants suite à la formation des complexes dopant-hydrogène. En outre, il est évident que la concentration active du dopant est un paramètre crucial qui définit les propriétés électroniques des dispositifs conçus à base du silicium. Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est d'analyser la neutralisation du dopant dans le silicium par l'hydrogène pour une éventuelle corrélation avec la passivation des défauts. En conséquence, des échantillons de silicium monocristallin obtenus par la technique de fusion de zone (FZ) (exempt de défauts) et dopé uniformément au phosphore ou au bore ont été utilisés pour l'élaboration respectivement des diodes Schottky ou des jonctions  $n^+p$ . Ces dernières ont été employées pour analyser la neutralisation (désactivation) des dopants par l'hydrogène en revanche le suivi de l'évolution de la tension en circuit-ouvert mesurée sur des cellules photovoltaïques à base du silicium polycristallin est dédié pour l'examen de la passivation des défauts inter- et intra-grains. Comme l'analyse et la compréhension des phénomènes de diffusion, de réactivité ainsi que les propriétés électriques et optiques dans le silicium cristallin dépendent d'une bonne connaissance de leur microstructure, nous avons consacré une partie de cette thèse à l'étude des propriétés cristallines et structurales du silicium ainsi que les différents défauts que ce soit simples ou complexes et même ceux associés aux impuretés et aux joints de grains.

Pour les traitements d'hydrogénation, ils ont été exécutés dans un réacteur standard Roth & Rau de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à décharge micro-onde assistée par la résonance cyclotronique électronique (MW-ECR) du laboratoire ICUBE (ex. INESS) de Strasbourg (France). Ce type de plasma a été largement et industriellement répandu en microélectronique et notamment dans les processus de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et dans les mécanismes de gravure des semi-conducteurs. Il est bien privilégié pour la passivation des joints de grains des transistors à base du polysilicium en couches minces due à son degré d'ionisation élevé et à leur génération aux basses pressions dans des

ambiances exemptes de contaminants ou d'impuretés indésirables. Pour cette raison, nous avons introduit quelques notions théoriques des plasmas ainsi que l'aspect pratique des traitements d'hydrogénation par plasma MW-ECR. Aussi, il a été primordial de se pencher sur les différents états de charges de l'hydrogène dans le silicium, sa diffusion notamment dans les structures mono et polycristallines de même que son interaction avec les divers défauts que ce soit intrinsèques ou extrinsèques.

L'étude de la désactivation des dopants, en particulier le phosphore dans les diodes Schottky et le bore dans les jonctions  $n^+p$ , par l'hydrogène est mis en évidence grâce à l'analyse des profils des dopants avant et après hydrogénation MW-ECR extraient à partir des mesures capacité - tension ( $C - V$ ) opérées sur ces jonctions en monosilicium. Ainsi, il a été possible de tirer des conclusions claires et évidentes des divers mécanismes qui interviennent lors du processus de neutralisation des dopants par l'hydrogène dans le silicium. Par la suite, ces conclusions ont été misent en rapport avec l'évolution de la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) mesurées sur des cellules photovoltaïques  $n^+pp^+$  en polysilicium afin de comprendre le procédé de passivation des défauts par l'hydrogène dans ce matériau.

De l'ensemble des résultats qui découlent de notre travail et que nous avons exposé soigneusement dans cette thèse, nous pouvons retenir les plus significatifs et les récapituler dans ce qui suit :

- Le taux de neutralisation du phosphore avec l'hydrogène augmente avec le niveau de dopage du silicium tandis qu'il diminue avec la croissance que ce soit de la puissance de décharge micro-onde ou du flux d'hydrogène  $H_2$  introduit dans le réacteur PECVD. En effet, nous avons enregistré, pour la puissance de décharge micro-onde 650 W ou un flux d'hydrogène  $H_2 = 50\text{sccm}$ , une faible densité du phosphore retenue par l'hydrogène. Dans ce cas, l'espèce atomique  $H^+$  dominante dans le plasma d'hydrogène MW-ECR se convertit en  $H^0$  en gagnant un électron et par la suite ce dernier a tendance à former une molécule de  $H_2$  en favorisant l'interaction avec un autre  $H^0$  au lieu de gagner un deuxième électron pour devenir un ion négatif  $H^-$ . En conséquence, une faible neutralisation du phosphore contre une formation immense de molécules de  $H_2$  sous forme de platelets au dessous de la surface de silicium exposée au plasma. Ceci provoque une profondeur de diffusion d'hydrogène d'autant plus faible que la concentration en phosphore est élevée dans le silicium. La formation des platelets est aussi accrue sous un flux d'hydrogène important et

même pour des valeurs hautes de la puissance de décharge micro-onde ; ce qui est en bonne concordance avec nos résultats.

- La température d'hydrogénation révèle des taux de désactivation du phosphore tout à fait complexes. Effectivement, au fur et à mesure que la température d'hydrogénation augmente, l'hydrogène diffuse en profondeur et la désactivation du phosphore augmente jusqu'à sa saturation à 250°C. Aux températures 400 et 500°C, une faible ou une absence des complexes PH sont enregistrées à cause de leur dissociation sous l'effet purement thermique.
- La durée d'hydrogénation  $t_H$  confirme les résultats obtenus en faisant varier la température où à 250°C une diffusion remarquable en volume du silicium avec un taux de neutralisation élevé ont été observés. Néanmoins, pour des longues durées de  $t_H$ , la désactivation du phosphore se sature à cause probablement de la formation des molécules de  $H_2$  qui induisent des platelets proche de la surface de silicium, ce qui rend la diffusion de l'hydrogène en volume du matériau rude.
- Les traitements d'hydrogénation MW-ECR des cellules photovoltaïques  $n^+pp^+$  en polysilicium ont entraîné une passivation des défauts inter- et intra-grains qui s'est traduit par une augmentation significative de la tension en circuit-ouvert ( $V_{co}$ ). Cependant, les valeurs de  $V_{co}$  enregistrées ont été plus élevées pour des cellules ayant des émetteurs  $n^+$  moins dopés en phosphore comparée à ceux fortement dopés. Ce dernier résultat confirme que la diffusion de l'hydrogène en volume de silicium est d'autant empêchée que la concentration du phosphore est élevée dans le matériau cristallin. Toutefois, la tendance des valeurs de  $V_{co}$  à la saturation pour des puissances de décharge micro-onde élevées témoigne que l'hydrogène peut également créer de nouveaux défauts au sein du polysilicium. Ce dernier constat a été vérifié sur des cellules photovoltaïques  $n^+p$  en monosilicium où nous avons relevé une dégradation de  $V_{co}$  après un processus d'hydrogénation sous un plasma MW-ECR. Aussi, l'hydrogène neutralise le bore et provoque un gradient de concentration entre la limite de la zone de charge d'espace (ZCE) et la profondeur de la région p. En conséquence, nous avons admis l'existence d'un champ électrique qui encourage une diffusion profonde des atomes d'hydrogène  $H^+$  en volume de la région p.
- A ce stade, nous pouvons prétendre que lors de l'hydrogénation des cellules  $n^+pp^+$  en polysilicium, les ions  $H^+$ , issus du plasma MW-ECR, arrivent à la surface de l'émetteur  $n^+$  où ils absorbent un électron et deviennent des atomes  $H^0$ . Ces derniers, selon le niveau de

dopage de la région de l'émetteur, soit ils deviennent des  $H^-$  en gagnant d'autres électrons et par la suite la formation des complexes PH, soit ils s'interagissent entre eux pour induire des molécules de  $H_2$  ou ils se diffusent en direction de la région p pour s'interagir avec les défauts en volume de la région de l'émetteur et celle de la zone de charge d'espace (ZCE). Aussi, une fraction de  $H^0$  peuvent être ionisés par la capture d'un trou libre ( $h^+$ ) et continuer à diffuser comme un proton  $H^+$  dans le substrat de type p. Par la suite, la désactivation du bore progresserait avec la réaction chimique bien connue dans la littérature pour former des complexes BH à partir du bord de la ZCE. Cependant, le taux de désactivation du bore, plus élevée près de la ZCE comparée à la profondeur de la région p, donne lieu à un gradient de concentration en accepteur qui se traduit par l'induction d'un champ électrique qui favorise la diffusion de  $H^+$  en profondeur de la base p et certainement la passivation des défauts. Bien que le mécanisme de diffusion de l'hydrogène dans le polysilicium est différent de celui du monosilicium, nos résultats avancent que la passivation des défauts dans le polysilicium est gouvernée par la cinétique de diffusion des atomes d'hydrogène dans le matériau. De plus, la désactivation du dopant qui s'opère près de la surface de l'émetteur  $n^+$  et proche de la jonction de la cellule entraîne deux régions électriquement neutres qui agissent comme des couches tampons résistives à faibles mobilités. En conséquence, une réduction du nombre de porteurs de charges libres qui se recombine à la surface avant de la surface et aux bords de la cellule photovoltaïque. C'est pourquoi,  $V_{co}$  s'améliore au fur et à mesure que les concentrations des dopants inactifs augmentent pour les cellules solaires à base du silicium polycristallin.

Quoique notre travail soit un appui pour la compréhension des mécanismes de neutralisation des dopants et de la passivation des défauts dans le silicium cristallin par l'hydrogène issu d'un plasma MW-ECR, nos résultats estiment que la région de l'émetteur  $n^+$  peut gêner la diffusion de l'hydrogène en volume des structures photovoltaïques  $n^+pp^+$ . Pour cela, on doit envisager d'autres procédés de formation des émetteurs surtout minces pour atteindre une passivation efficace des défauts dans les cellules  $n^+pp^+$  en polysilicium. De plus, il est souhaitable d'entreprendre des recherches pour de nouvelles méthodes de dépôt des films minces de polysilicium à gros grains afin de diminuer la densité des joints de grains sans altérer les propriétés optiques. Enfin, une étude numérique de la diffusion de l'hydrogène dans le silicium cristallin dopé s'affiche indispensable pour une éventuelle confrontation avec les résultats expérimentaux.

## *Liste des travaux scientifiques publiés*

---

### 1- Publications :

- **D. Belfennache**, D. Madi, N. Brihi, M. S. Aida, M. A. Saeed, " Mechanism for phosphorus deactivation in silicon-based Schottky diodes submitted to MW-ECR hydrogen plasma " Applied Physics A **124**, 697(2018).

### 2- Communications:

- **D. Belfennache**, D. Madi, N. Brihi, " Phosphorus deactivation process in silicon submitted to hydrogen plasma" Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution. (ICEMAEP-2016) October 30-31, (2016), Constantine, Algeria.
- **D. Belfennache**, D. Madi, N. Brihi, " Effective phosphorus deactivation in schottky diodes hydrogenated in MW-ECR plasma reactor", 8<sup>th</sup> International Conference on Modelling, Identification and Control (ICMIC-2016) November 15-17, (2016) Algiers, Algeria.
- **D. Belfennache**, D. Madi, N. Brihi " Capacitance – Voltage measurements devoted to understand the phosphorus deactivation by hydrogen in silicon" 1st National Conference on Electrical and Electronics Engineering (NCEEE 2016) November 14 - 15, (2016), Bouira, Algeria

# Effective phosphorus deactivation in schottky diodes hydrogenated in MW-ECR plasma reactor

D. Belfennache

1-Laboratory of materials study faculty of the sciences University of Jijel Algeria.

Jijel University BP98, Oueld Aissa, Jijel, Algeria

2-Research Center in Industrial Technologies CRTI Cheraga 1P.O. Box 64 Cheraga 1604 Algeries, Algeria

[d.belfennache@crti.dz](mailto:d.belfennache@crti.dz)

D. Madi

1-Physics Department Bouira University BP1000 Rue de l'Indipendance, Bouira, Algeria

N. Brihi

1- Laboratory of materials study faculty of the sciences University of Jijel, Algeria.  
Jijel University BP98, Oueld Aissa, Jijel ,Algeria

**Abstract**— C-V measurement is an efficient method to determine the active doping concentration in silicon. In this study, we use it in the aim to understand the mechanisms which govern the phosphorus deactivation by hydrogen. To do this, The hydrogenation experiments were carried out in hydrogen plasma generated in an electron cyclotron resonance system (MW-ECR) using microwave power (PMW) for a fixed parameters like hydrogen flux, process time and hydrogenation temperature. The hydrogenation revealed a dopant deactivation due to the formation of phosphorus-hydrogen (PH) bonding as evident from the changes in the doping level after hydrogenation of schottky diode made using FZ-single crystalline silicon. It was also that deactivation of phosphorus was more pronounced at low microwave plasma power and for samples with low initial phosphorus concentration. On the other hand, the formation of molecular hydrogen below the silicon surface called platelets increase with increasing the initial phosphorus concentration. Therefore, the increase of the average platelets size decreases the density of atomic hydrogen and in turn lowers the effective hydrogen diffusivity.

**Keywords**— *Active donor profile; Plasma Hydrogenation; hydrogen molecular; phosphorus deactivation; platelets.*

## I. INTRODUCTION

Fabrication of efficient solar cells on silicon substrates involves gettering and passivation to mitigate deleterious effects of impurities and defects. Impurity gettering is extensively used through optimization of phosphorus-diffusion needed for n<sup>+</sup>p junction formation. Even after the gettering processes are applied, significant concentrations of impurities and defects remain electrically active in the cell. Therefore, most silicon solar cell manufacturers apply hydrogenation from n<sup>+</sup> side as a technique to passivate residual impurities and defects. However, it is accepted that the presence of n<sup>+</sup> phosphorus doping region can seriously hinder hydrogen diffusion through the whole of the cell and therefore could reduce the passivation effectiveness of defects [1]. However, the atomic hydrogen treatment

changes the phosphorus doping profile of monocrystalline silicon because of (P-H) bonding [2-7]. Since the doping profile control the electrical properties of silicon devices, it is difficult to design a hydrogenation process which can increase the passivation of the defects and then improve the performance of the semiconductor devices. Thus, a good passivation is only possible if hydrogenation effects on doping is understood and appropriately accounted.

Atomic hydrogen introduced into silicon leads to a deactivation of phosphorus shallow donor due to the formation of an electrically neutral donor-hydrogen complex (P-H) [2-7]. This conclusion has been well established from capacitance-voltage measurements in terms of the change in apparent phosphorus concentration before and after hydrogenation [8, 9]. Since it is generally accepted that H<sup>0</sup> is the dominant charge state for hydrogen in n-type material, in this paper we report that neutral hydrogen H<sup>0</sup> can play a significant role in hydrogen diffusion and therefore phosphorus deactivation.

In this work, the principal motivation is to study the phosphorus deactivation mechanisms in schottky diodes based silicon due to hydrogenation by microwave plasma discharge involving an electron cyclotron resonance system (MW-ECR).

Different operating parameters, such as phosphorus concentration of the samples and the microwave plasma power (PMW) were varied at a fixed hydrogen flux of 30 sccm. The dopant activation/deactivation in schottky diodes was monitored via capacitance-voltage (C-V) measurements by analyzing the change in apparent phosphorus concentration before and after hydrogenation.

## II. EXPERIMENTAL

Hydrogenation experiments were carried out using MW-ECR plasma system (Roth & Rau) at 'Institut d'Electronique du Solide et des Systeme- (InESS)', Strasbourg, France. A schematic of such system has been



shown elsewhere [10]. Maintaining the Integrity of the Specifications

Hydrogen gas was excited by 2.45GHz microwave in a resonant chamber, where a magnetic field is applied to maintain the ECR condition. The gas pressure of plasma was 0.6 Pa at a hydrogen flux ( $H_2$ ) of 30 sccm and the hydrogenation time of 60 min. The microwave (MW) plasma power and hydrogenation (substrate) temperature were varied from 100 W to 650W and 50°C to 500°C, respectively. In all cases, the input MW power and the reflection (<5%) were monitored. In order to avoid out-diffusion of hydrogen during the cool-down phase, the plasma was maintained for ~ 10 to 20 min until the substrate temperature reached to 280°C.

The substrates used in this work are uniformly phosphorus doped [100]-oriented float-zone grown monocrystalline silicon (FZ-Si) wafers with different concentrations, 280µm thick and 1cm×1cm in size. Prior to hydrogenation all the silicon wafers were degreased using trichloroethylene (TCE), acetone, and methanol, treated in dilute hydrofluoric (HF) acid for removal of native oxide, then rinsed in running deionised water and finally dried into nitrogen flux. The wafers were then hydrogenated in MW-ECR plasma system. Gold contacts of 1 mm diameter were deposited using a shadow metal mask onto the hydrogenated surface, while aluminium was deposited onto the rear face to provide an ohmic contact. Then, the schottky diode was characterized by capacitance-voltage (C – V) measurements at 1 MHz and room temperature using a digital Hewlett Packard LCR meter controlled by a computer. The active donor concentration profile was extracted from these C–V measurements.

### III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Before The purpose of this work is to study the phosphorus deactivation in schottky diodes based silicon due to MW-ECR plasma hydrogenation. First, we will analyse the validity of capacitance – voltage method to determine the active doping profil in our samples. Ater that, we systematically investigate the change in the phosphorus doping profil due to the PH formation as a function of different operating conditions of hydrogenation process.

#### A. Validity of capacitance – voltage measurement to determine active doping profile

The standard Capacitance – Voltage method applies a fixed dc reverse bias to the sample and, by superimposing a small ac voltage, measures the small-signal capacitance (differential capacitance) of the sample at a fixed frequency by means of a capacitance meter. This method works well, provided the schottky diode has a sufficiently low saturation current, a sufficiently large shunt resistance, and a sufficiently low series resistance. In contrast case, non-ideal samples usually cannot be characterized using the standard C–V method.

To examine the validity of C-V method for the calculation of doping profiles in our samples, a comparison between the values of the active concentration of phosphorus fixed during the preparation of the samples to that extracted from the C-V measurements was done. To do this, schottky diodes were developed on float-zone grown monocrystalline silicon wafers of [100] orientation with a phosphorus doping concentration of  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and then they were subjected to C-V measurements. Figure 1 shows the doping profile of the resulting active phosphorus. It is clear that the doping profile is almost flat throughout the measured depth with a value of about  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  which is in good agreement with that given during the preparation of the samples. However, close to the surface there is a decline of doping profiles reflecting a decrease in the concentration of phosphorus probably because of the formation of complexes P-H induced in cleaning steps of the samples. This result has been well reported by Weber [11] in the case of silicon doped with boron. To test this hypothesis, a sample of the same series is annealed in a nitrogen atmosphere for 60 min at 700°C before contact deposition process. The concentration profile of the active phosphorus extracted from the C-V measurements is also given in Figure 1. We can see an increase in the doping profile from the surface up to a depth of 1µm confirming a reactivation of the phosphorus atoms. We attribute this to the dissociation of the P-H bonds during the high temperature annealing process through the chemical reaction:  $PH = P^+ + H$ , and thereafter a nearly flat phosphorus distribution over the entire depth of the sample. In this case, hydrogen atoms liberated out-diffuse from the sample to the ambience [12].

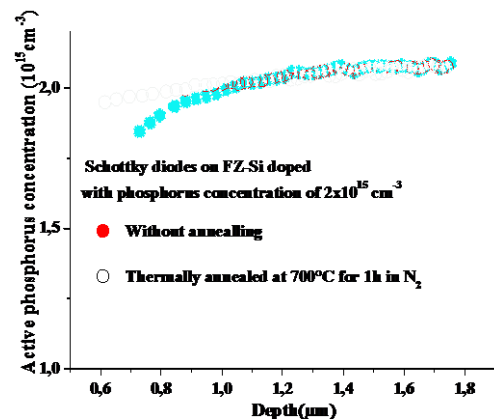


Fig. 1 Active phosphorus concentration profiles versus depletion depth in schottky diodes before and after annealing under  $N_2$  at 700°C for 1hour.

#### B. Phosphorus deactivation dependent on the initial phosphorus concentration

The electrically active phosphorus profiles of hydrogenated samples with starting concentrations ranging from  $4 \times 10^{13}$  to  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  are shown in figure 2 at a fixed microwave power, hydrogenation temperature and process

duration. The uniform concentrations of phosphorus in the non-hydrogenated control samples are also shown. The data reveal that increasing the initial phosphorus concentration  $N_P$  of the samples leads to a decrease in the hydrogen-phosphorus diffusion fronts  $X_e$ , representing the deep diffusion of hydrogen atoms in the bulk silicon with  $(1/N_P)$ . We find that  $X_e = 0.75, 1.25, 3.68$  and  $9.93\mu\text{m}$  for  $N_P = 2 \times 10^{15}, 7 \times 10^{14}, 2 \times 10^{14}$  and  $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , respectively. Also, the deactivation depth increased with the decreased of the initial phosphorus concentration. In order to check the existence of a hinder diffusion of hydrogen in our samples, the inactive phosphorus concentration ( $N_{In}$ ) measured at a depth  $X_e$  is plotted as a function of initial phosphorus concentration, as shown in figure 3. It can be seen that  $N_{In}$  increases with an increase in  $N_P$  and tend to saturate at higher phosphorus concentration.

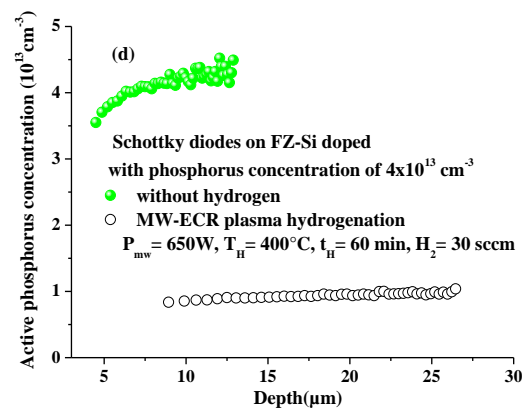
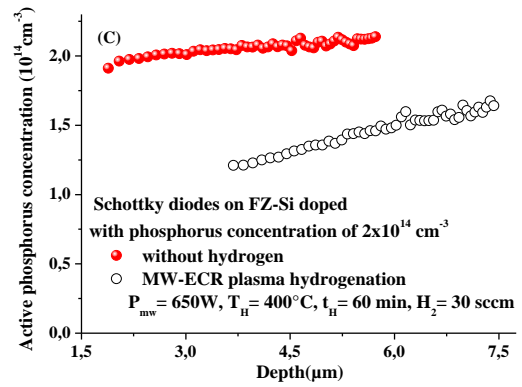


Fig. 2 Active donor concentration profiles of hydrogenated of samples with different phosphorus concentrations  $N_P$ : (a)  $2 \times 10^{15}$ , (b)  $7 \times 10^{14}$ , (c)  $2 \times 10^{14}$  and (d)  $4 \times 10^{13}$ . The hydrogenation was carried out at 650W and 400°C for 60 min.

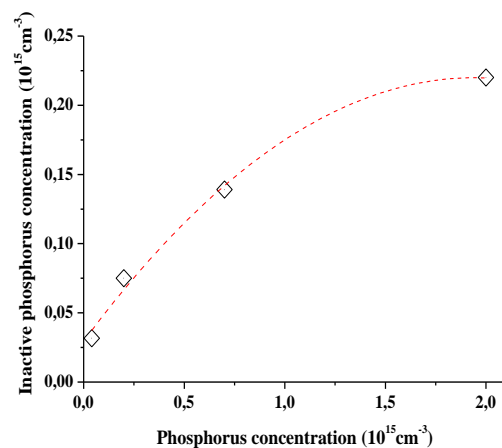
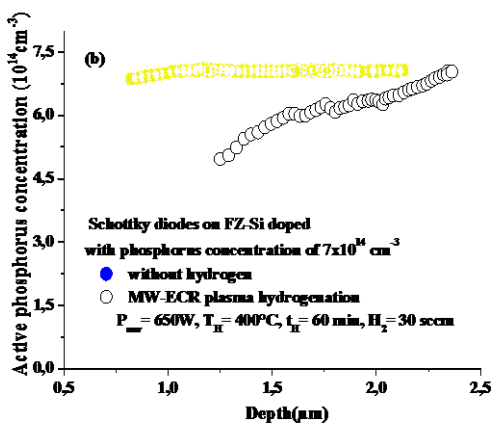
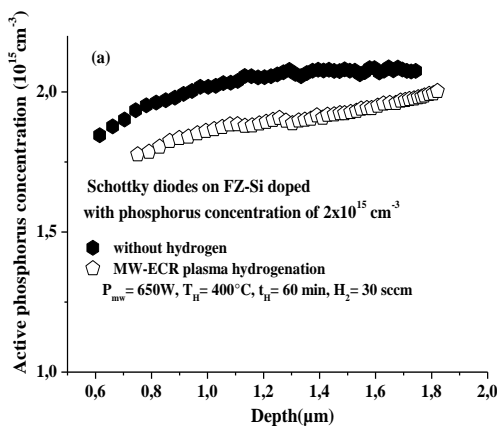


Fig. 3 Inactive phosphorus concentration at a depth of  $X_e$  as a function of initial phosphorus concentration.

Although we did not examine the plasma content in our MW-ECR system, it is expected that  $H^+$  is a dominant

species in the hydrogen plasma [13]. The incident ions  $H^+$  impinging the sample surface in contact with plasma are usually caused by the divergent magnetic field and the sheath potential originating from the differences in ion and electron velocities [14]. However, According to Johnson [15], the charge state of hydrogen ( $H^+$ ,  $H^-$  and  $H^0$ ) in silicon depends on the Fermi level position in the band gap. It is also assumed that near and above room temperature charge change,  $H^+ \leftrightarrow H^-$ , occurs through the state configuration of  $H^0$  [15, 16]. In addition, it was reported that  $H^0$  can capture an electron or another  $H^0$  to give respectively  $H^-$  or  $H_2$  [17]. Although,  $H^0$  and  $H^-$  have an extremely high diffusion coefficients in n-type silicon, hydrogen can be trapped in silicon by other hydrogen atoms resulting in the formation of hydrogen molecules,  $H_2$ , located in the subsurface layer as platelets [2, 18-20]. Because platelet nucleation occurs at phosphorus sites, the increasing of phosphorus content in silicon enhances monotonically the platelet concentration [21]. Also, Huang has reported the dependence of the hydrogen diffusivity upon the average size of the platelets and suggests that the in-diffusion of hydrogen is suppressed by the platelets [22]. Consequently,  $H^+$  absorb an electron at the sample surface to become  $H^0$  ( $H^+ + e^- \rightarrow H^0$ ) and the  $H^0$  would be ionized by capturing a free electron ( $H^0 + e^- \rightarrow H^-$ ) and then phosphorus deactivation would progress with  $H^- + P^+ \rightarrow PH$ . When phosphorus concentration increases, the densities of  $H^0$  and  $H^-$  become important. This resulted in high amounts in phosphorus deactivation and larger dimension of platelets. So, the platelets impede the deep diffusion of hydrogen into the samples. However, decreasing the phosphorus concentration induces a low amount of  $H^-$  and probably a dispersion of  $H^0$  on the sample surface. Therefore, the platelets amount will be little, which allows diffusion of both species  $H^-$  and  $H^0$  as well as a deep phosphorus deactivation in silicon. To prove our arguments, we calculated the diffusion coefficients in our samples corresponding to depth  $X_e$  through the relationship  $X_e = (D_H \times t_H)^{0.5}$  where  $D_H$  and  $t_H$  are the diffusion coefficient and the hydrogenation duration, respectively. The results are listed in table 1. As already mentioned above, one observes that high hydrogen diffusion coefficient is obtained for samples with low phosphorus concentration which confirm a deep penetration of hydrogen in our silicon films recorded by C-V measurements. While these values of  $D_H$  are one order of magnitude greater than those reported in the literature [23], their evolution agrees with some of the corresponding ones reported in the literature [22].

TABLE I.  
 CALCULATED OF HYDROGEN DIFFUSION COEFFICIENTS IN [100]-ORIENTED  
 FLOAT-ZONE GROWN MONOCRYSTALLINE SILICON (FZ-Si) WAFERS WITH  
 DIFFERENT PHOSPHORUS CONCENTRATIONS

Phosphorus concentration $N_P$ ( $atm.cm^{-3}$ )	$X_e$ ( $\mu m$ )	$D_H$ ( $cm^2/s$ )
$2 \times 10^{15}$	0.75	$1.56 \times 10^{-12}$
$7 \times 10^{14}$	1.25	$4.34 \times 10^{-12}$
$2 \times 10^{14}$	3.68	$2.7 \times 10^{-11}$
$4 \times 10^{13}$	9.93	$2.74 \times 10^{-10}$

C. Phosphorus deactivation dependent on MW plasma power

In this section, the influence of MW plasma power,  $P_{MW}$ , which was varied from 100 to 650W, on phosphorus deactivation was analyzed at the process temperature of  $400^\circ C$  for 1 hour. Fig.4 shows the C – V depth profiles of the active phosphorus concentration in FZ-Si schottky diodes at various MW plasma powers. For the  $P_{MW}$  of 150 W, the deactivation of phosphorus extends to a depth of  $\sim 2.8 \mu m$  and  $\sim 45\%$  of the phosphorus is deactivated at the edge of the hydrogen-phosphorus diffusion fronts  $X_e$ . The deactivation depth and deactivated dopant density are more pronounced with the decrease of  $P_{MW}$ , representing the deep diffusion of hydrogen atoms in to the bulk silicon with inversely of MW plasma power. To further illustrate the effect of  $P_{MW}$  on phosphorus deactivation, the inactive phosphorus concentration ( $N_{in}$ ) measured at a depth of  $1.6 \mu m$  is plotted as a function of MW-ECR plasma power, as shown in figure 5. It can be seen that  $N_{in}$  decreases with an increase in microwave plasma power and is almost linear. The existence of suppressing of diffusion process is possibly due to the increasing of the platelets density and the thickness of the subsurface region containing platelets with MW plasma power.

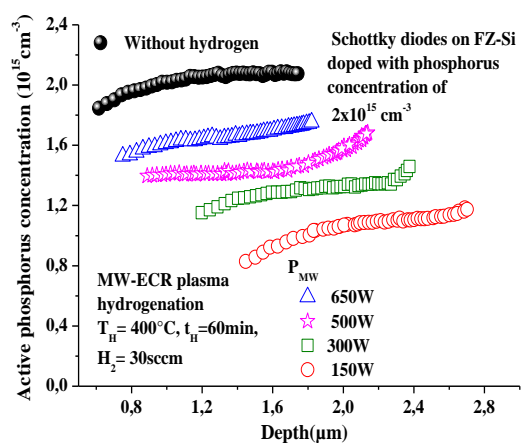


Fig. 4 Active phosphorus concentration profiles versus depletion depth in schottky junction diodes for various MW plasma power. The other hydrogenation parameters are also indicated.

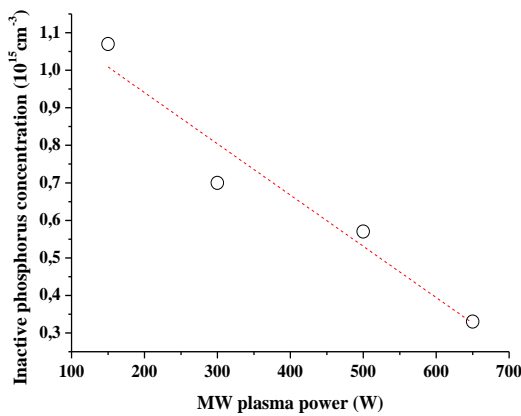


Fig. 5 Inactive phosphorus concentration at a depth of  $1.6 \mu\text{m}$  as a function of MW plasma power.

On the basis of results given in the literature, the MW-ECR plasma is well known by the increasing in hydrogen  $\text{H}^+$  ions on the silicon surface when the power of microwave discharge enhances [14]. Also, the rates formations of  $\text{H}^0 \rightarrow \text{H}^+ + e^-$  are very fast compared with the corresponding rates for  $\text{H}^- \rightarrow \text{H}^0 + e^-$  [24]. In this case, the density of  $\text{H}^0$  becomes high, which favors the formation of molecular hydrogen ( $\text{H}^0 + \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2$ ) as platelets instead of a negative ion  $\text{H}^-$ . Accordingly, high microwave plasma power gives rise to small deactivation depths and low deactivation densities. However, decreasing the MW plasma power induces a low amount of  $\text{H}^+$  on the sample surface. Under this situation, the probability of finding two neutral hydrogen atoms close to each other is low. This encourages the formation of  $\text{H}^-$  and the diffusion of hydrogen in depth of silicon to form phosphorus-hydrogen complexes.

#### IV. CONCLUSION

Here we have tried to study the phosphorus deactivation in schottky diodes based silicon due to hydrogenation by microwave plasma discharge involving an electron cyclotron resonance system (MW-ECR). First, we demonstrate that C-V measurements is an efficient method which can give correctly the electrically active phosphorus profile in silicon. Our results demonstrate that hydrogen deactivates the phosphorus dopant in schottky diodes to a depth which increases with the resistivity of the starting material. This behaviour was understanding by the formation of molecular hydrogen below the silicon surface called platelets which increase with increasing the initial phosphorus concentration. Therefore, the increase of the average platelets size decreases the density of atomic hydrogen and in turn lowers the effective hydrogen diffusivity. The MW plasma power reveal that PH density and deactivation depth are more significant at PMW = 150W. The increasing of MW plasma discharge indicate the existence of suppressing hydrogen diffusion process. It is

possibly due to the increasing of the platelets density and the thickness of the subsurface region containing platelets with MW plasma power.

#### ACKNOWLEDGMENT

The second author, D. Madi, would like to express his thanks to the personnel of the ICUBE (formely InESS) laboratory for their help and cooperation.

#### REFERENCES

- [1] L. Carnel, H. Dekkers, I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Study of the hydrogenation mechanism by rapid thermal anneal of SiN:H in thin-film polycrystalline-silicon solar cells," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 27, pp. 163–165, Mar. 2006.
- [2] K.J. Chang and D.J. Chadi, "Theory of hydrogen passivation of shallow-level dopants in crystalline silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, pp. 1422–1425, Apr. 1998.
- [3] S.K. Estreicher, L. Throckmorton and D.S. Marynick, "Hydrogen passivation of shallow acceptors and donors in c-Si: Comparison and trends," *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 13241–13251, Jun. 1989.
- [4] N.M. Johnson, C. Herring and D.J. Chadi, "Interstitial Hydrogen and neutralization of shallow-donor impurities in single-crystal silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 769–772, Feb. 1986.
- [5] K. Bergman, M. Stavola, S.J. Pearton and J. Lopata, "Donor-hydrogen complexes in passivated silicon," *Phys. Rev B*, vol. 37, pp. 2770–2773, Feb. 1988.
- [6] N. Fukata, S. Sato, H. Morihiro, K. Murakami, K. Ishioka and M. Kitajima, "Dopant dependence on passivation and reactivation of carrier after hydrogen," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, pp. 461071–461073, Feb. 2007.
- [7] N. Fukata, S. Sato, S. Fukuda, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Hishita and K. Murakami, "Passivation and reactivation of carriers in B- and P-doped Si treated with atomic hydrogen," *Physica B*, vol. 401-402, pp. 175–178, Nov. 2007.
- [8] J. Zhu, N. M. Johnson and C. Herring, "Negative-charge state of hydrogen in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 12354–12357, Jun. 1990.
- [9] A. J. Tavendale, S. J. Pearton, and A. A. Williams, "Evidence for existence of a negatively charged hydrogen species in plasma-treated n-type Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, pp. 949–951, Mar. 1990.
- [10] A. Slaoui, E. Pihan, I. Ka, N. A. Mbow, S. Roques and J. M. Koebel, "Passivation and etching of fine-grained polycrystalline silicon films by hydrogen treatment," *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, vol. 90, pp. 2087–2098, Sep. 2006.
- [11] J. Weber, S. Knack, O.V. Feklisova, N.A. Yarykin and E.B. Yakimov, "Hydrogen penetration into silicon during wet-chemical etching," *Microelectr. Engin.*, vol. 66, pp. 320–326, Feb. 2003.
- [12] D. Barakel, A. Ulyashin, I. Périchaud and S. Martinuzzi, "n-p Junction formation in p-type silicon by hydrogen ion implantation," *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells*, vol. 72, pp. 285–290, Apr. 2002.
- [13] E. Hyman, K. Tsang, A. Drobot, B. Lane, J. Casey, R. Post, "One-point numerical modeling of microwave plasma chemical vapor deposition diamond deposition reactors," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, pp. 1474–1479, Jul./Aug. 1994.
- [14] S. F.Yoon, K. H. Tan, Q. Zhang, M. Rusli, J. Ahn and L. Valeri, "Effect of microwave power on the electron energy in an electron cyclotron resonance plasma," *Vacuum*, vol. 61, pp. 29–35, Sept. 2001.
- [15] N. M. Johnson, "Electric field dependence of hydrogen neutralization of shallow-acceptor impurities in single-crystal silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, pp. 874–876, Aug. 1985.

- [16] C. Herring, N. M. Johnson and C. G. Van de Walle, "Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 125209-1–12509-27, Sep. 2001.
- [17] N. M. Johnson and C. Herring, "Migration of the H<sub>2</sub> complex and its relation with H<sup>+</sup> in n-type silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 14297–14299, Jun. 1991.
- [18] C. G. Van de Walle, Y. Bar-Yam and S. T. Pentelides, "Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, pp. 2761–2764, Jun. 1988.
- [19] P. Deák, L. C. Snyder and J. W. Corbett, "State and motion of hydrogen in crystalline silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 6887–6892, Apr. 1988.
- [20] P. Deák, L. C. Snyder, J. L. Lindström, J. W. Corbett, S. J. Pearton, and A. J. Tavendale, "The self-trapping of hydrogen in semiconductors," *Phys. Lett. A*, vol. 126, pp. 427–430, Jan. 1988.
- [21] N. H. Nickel, G. B. Anderson, N. M. Johnson and G. Walker, "Nucleation of hydrogen-induced platelets in silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 8012–8015, Sep. 2000.
- [22] Y. L. Huang, Y. Ma, R. Job and W. R. Fahrner, "Suppression of hydrogen diffusion at the hydrogen-induced platelets in p-type Czochralski silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 131911–1319113, Mar. 2005.
- [23] R. Rizk, P. de Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier and D. Mathiot, "Hydrogen diffusion and passivation in p- and n-type silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 6141–6151, Sep. 1991.
- [24] N. M. Johnson, C. Herring and Chris G. Van de Wall, "Inverted order of acceptor and donor levels of monoatomic hydrogen in silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, pp. 130–133, Jul. 1994.



# Mechanism for phosphorus deactivation in silicon-based Schottky diodes submitted to MW-ECR hydrogen plasma

D. Belfennache<sup>1,2</sup> · D. Madi<sup>3</sup> · N. Brihi<sup>1</sup> · M. S. Aida<sup>4</sup> · M. A. Saeed<sup>5</sup>

Received: 26 July 2018 / Accepted: 15 September 2018  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

## Abstract

Current work reveals the deactivation mechanism of phosphorus in silicon-based Schottky diodes. Microwave plasma power ( $P_{MW}$ ) was fixed at 650 W to observe the variation in different operational parameters of diodes such as initial phosphorus concentration, flux and hydrogenation temperature ( $T_H$ ) and process time ( $t_H$ ). The analysis of variation in concentration of phosphorus by hydrogenation has been carried out by capacitance–voltage (C–V) measurements to monitor the doping activation/deactivation. The results clearly show that the atomic species  $H^+$  is dominant in the reactors MW-ECR plasma. Therefore, the rates and depth of neutralization were obtained in the low phosphorus-doped silicon sample. The  $H^+$  becomes  $H^0$  and prefers an interaction with another  $H^0$  instead of gaining an electron to become a negative ion. The hydrogenation temperature study indicates that the deactivation rate of phosphorus is achieved in a complex manner. Indeed, as the hydrogenation temperature increases, deactivation of phosphorus also increases till saturation at 250 °C. At higher temperature, low or even no phosphorus–hydrogen complex exists due to their thermal dissociation. The same behavior was confirmed by long hydrogenation.

## 1 Introduction

The presence of hydrogen in silicon leads to formation of new defects, therefore, these defects have been studied deeply [1–4]. Furthermore, the effect of hydrogen on donor passivation is an important technological parameter to study [5]. Intense efforts have been devoted to defects passivation to improve the electrical properties of silicon-based devices [6]. In fact, hydrogenation treatments typically in hydrogen plasmas are usually employed [7–11]. However, the

diffusion of hydrogen in phosphorus-doped silicon greatly modified the doping impurity profiles followed by the formation of phosphorus–hydrogen (PH) complexes [12–16]. Furthermore, this kind of diffusion results in formation of planar defects [17, 18], and passivation centers in silicon [19, 20]. Capacitance–voltage (C–V) measurements are a well-established mechanism to study the variation in dopant's concentration in silicon-based diodes [21, 22]. Formation of  $n^+p$  junction is subject to incorporation of phosphorus impurity due to the electrically active persistence of impurity and defect concentration even after crushing processes. In silicon-based solar cells, hydrogenation of  $n^+$  side is a well-known technique to pass the impurities and defects. However, the reduction in defects passivation efficiency has been observed in this case owing to hindrance in hydrogen diffusion throughout the sample [23]. In the  $n^+pp^+$  silicon photovoltaic structures exposed to the H flux, the amount of hydrogen introduced into the p region is greatly reduced by the presence of a phosphorus-doped  $n^+$  layer [24–27]. In addition, the photovoltaic efficiency of an  $n^+pp^+$  cell made of polycrystalline silicon is much lower than that of monocrystalline silicon because of the high concentrations of defects, especially at the grain boundaries of the polycrystalline material. Therefore, several attempts have been made to passivate these defects through the introduction of hydrogen into the

✉ D. Belfennache  
belfennachedjamel@gmail.com

<sup>1</sup> Physical Laboratory of Condensed Matter and Nanomaterials, Faculty of Exact Sciences and Computer Sciences, Jijel University, P.O. Box 98, Ouled Aissa, Jijel, Algeria

<sup>2</sup> Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, Cheraga, 16014 Algiers, Algeria

<sup>3</sup> Physics Department, Bouira University, P.O. Box 1000, Street of Independence, Bouira, Algeria

<sup>4</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, King Abdulaziz University, Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia

<sup>5</sup> Physics Department, Division of Science and Technology, University of Education, College Road, Lahore, Pakistan

$n^+pp^+$  cell [9, 11, 27]. Nevertheless, the  $n^+$  emitter region, doped with phosphorus, plays an important role in the efficiency of passivating defects in polysilicon. For this reason, our approach is to examine the process of phosphorus deactivation in monosilicon since it is free of defects and is easy to use as a base material for Schottky diodes, then extract the phosphorus doping profile before and after hydrogenation of these Schottky diodes through capacitance–voltage measurements. The experimental conditions of hydrogenation that we have examined are necessary since they have a great influence on the defects passivating efficiency within the mono crystalline silicon.

On the other hand, the effect of hydrogen on the deactivation of phosphorus has been studied for initial phosphorus concentrations close to  $10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> as reported elsewhere in our report [28]. It is observed that at particular resistive depth in silicon-based Schottky diodes, the formation of hydrogen molecules (platelets) deactivates the phosphorus. There is no deep study reported about the initial phosphorus concentration levels, thus it is interesting to see the effects of hydrogenation on the deactivation of phosphorus for initial phosphorus concentrations close to  $10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>.

Herein, we report a deactivation mechanism for phosphorus impurities in silicon-based Schottky diodes. Microwave plasma electron cyclotron resonance system (MW-ECR) has been used to monitor variation in several operating parameters of diode as a function of change in capacitance–voltage values, before and after the hydrogenation.

## 2 Phosphorus deactivation mechanism

The most commonly reported mechanism of phosphorus deactivation by means of hydrogen is that by which an electrically inactive complex involving phosphorus and hydrogen (PH), was created [12–16]. In n-type silicon, hydrogen can be present in two different charge states  $H^0$  and  $H^-$ , and the combination–dissociation process of the PH complex can be described by the following reaction [29]:



where  $K_{PH}$  is the coefficient of mobile hydrogen combination with phosphorus atoms given by Eq. 2, while  $K'_{PH}$  is the dissociation coefficient [29].

$$K_{PH} = 4\pi r_c D_{H^-}, \quad (2)$$

$r_c$  is the coulomb capture radius, and  $D_{H^-}$  represent the diffusivity.

The combination–dissociation reactions take place simultaneously. Usually, at low temperature, combination and complex formation are dominant, whereas at high

temperature, complex formation seems negligible since dissociation rate is much faster than the combination rate. More precisely, it is found that PH complex breaks up below 100 °C in the dark and at room temperature under illumination [14].

The relative concentration of  $H^-$  and  $H^0$  relates to the position of the local Fermi-level, is given by the following equation [29]:

$$\frac{[H^-]}{[H^0]} = \exp[(E_F - E_a)/K_B T], \quad (3)$$

where  $E_a$  is the acceptor energy level,  $E_F$  is the Fermi energy level,  $K_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is temperature.

By considering that all the phosphorus atoms are ionized at room temperature, the active phosphorus concentration will be the same as that of the total phosphorus doping concentration. However, after adding the hydrogen, the total phosphorus concentration expression is given as:

$$[P_{Total}] = [P^+] + [PH]. \quad (4)$$

Therefore, the evolution of phosphorus deactivation concentration can be expressed as:

$$[PH] = [P_{Total}] - [P^+]. \quad (5)$$

The equation for concentrations of neutral complex PH [29]:

$$\frac{\partial [PH]}{\partial t} = K_{PH}[P^+][H^-] - K'_{PH}[PH]. \quad (6)$$

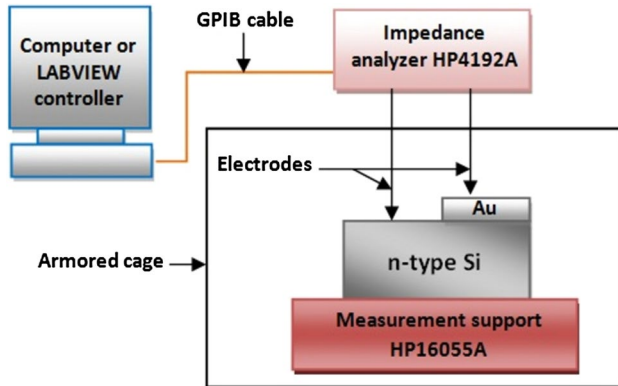
## 3 C–V measurement technique

C–V measurement is an efficient method which exploits the dependence of the space-charge region width on the applied reverse-bias voltages. Based on the fact that the space-charge region is free of free charge carriers (electrons and holes) and contains only ionized dopants, the variation of the applied reverse voltage provides information on the internal characteristics of the semiconductors, such as the doping profile and the density of electrically active defects [30]. To extract the doping profile using the C–V method, we used the HP4192A Impedance Analyzer to perform the capacitance measurements.

This instrument has an integrated power supply capable of providing the required bias voltage for the Schottky diode. In practice, it is controlled by a computer through an environment of laboratory instrumentation and programming language in Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench (LABVIEW). The computer is connected to the impedance analyzer through General Purpose Interface Bus (GPIB) cables for control and control of capacity measurement operations. In addition, via coaxial cables,

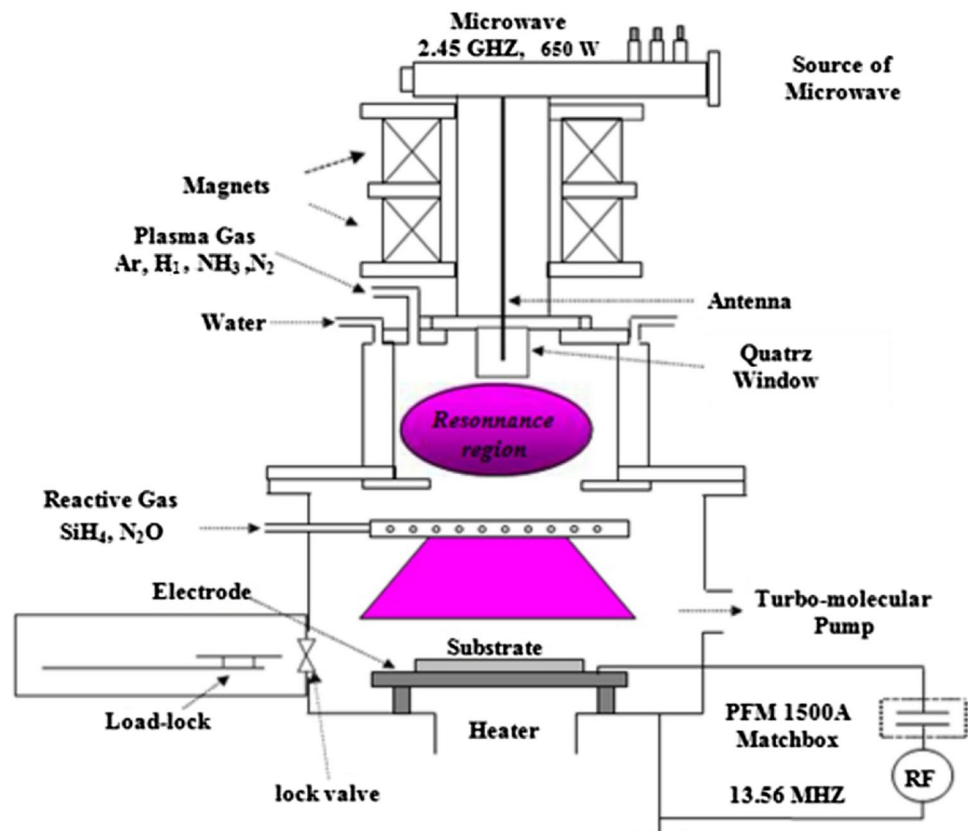
the impedance analyzer is connected to a measuring support HP16055A which is equipped with a microscope for the perfect positioning of the measuring tips on the sample inside an armored cage to protect it from electrical and light disturbances. Most of the C–V measuring device is illustrated in Fig. 1.

After a period of 15 min, necessary for the stabilization of the measuring equipment, the polarization of the Schottky diode was carried out at ambient temperature under voltages ranging from 0 to  $-5$  V with a step of  $-0.1$  V and a



**Fig. 1** Essential equipment used in C–V measuring of a Schottky diode

**Fig. 2** Schematic view of the ECR-PECVD reactor used in this work



frequency of 1 MHz. The program dedicated to the measurement of capacity corresponding to the applied voltage  $C_{\text{meas}} = f(V_{\text{appl}})$  then saves the results in the form of data files to be then processed and analyzed in Origin 6.0 graphics software to extract and plot the doping profile according to the following equations [29]:

$$w = \frac{K_S \epsilon_0 A}{C}, \quad (7)$$

where  $K_S \epsilon_0 = 11.7 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ,  $A$  is the surface of the junction and  $w$  is the width of the space charge region.  $K_S$  and  $\epsilon_0$  are respectively the dielectric constant of the silicon and the vacuum permittivity [29].

$$N_A(w) = -\frac{C^3}{qK_S \epsilon_0 A^2 \left(\frac{dC}{dV}\right)}. \quad (8)$$

## 4 Experimental procedure

Figure 2 shows an illustration of the “ECR-PECVD” reactor that we used to perform the hydrogenation experiments. It consists of a cylindrical stainless-steel chamber (200 mm  $\times$  350 mm), an airlock for loading and unloading samples, an ultra-vacuum pump system, a microwave source of 2.45 GHz excitation frequency, a radio frequency



generator (13.56 MHz), and a heating substrate support. All these parts are controlled and piloted by a programmable logic controller (PLC).

The reactor chamber consists of two aligned and in contact compartments whose walls are cooled by a flow of water. The first compartment is located in the upper part of the chamber below a quartz window separating it from the waveguide, carrying microwave excitation of a frequency of 2.45 GHz with variable powers ranging from 100 to 650 W. It is surrounded by magnetic coils traversed by a current of 5 A allowing the creation of 0.0875 T magnetic field in a resonance zone. This field is used for the implementation of microwave-assisted plasma assisted by electron cyclotron resonance. The entrance of the plasma gases (Ar, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>) is placed upstream of the plasma excitation zone. On the other hand, the second compartment which is located in the lower part of the chamber and called the deposition chamber, is used for radiofrequency discharges and the confinement of free species of plasma gases. It contains a circular electrode (radio frequency antenna) through which the reactive gases (SiH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>) arrive at the deposition zone, and a graphite substrate of 150 mm diameter, connected to ground and heated by an electrical resistance. The temperature of the substrate is measured by a pyrometer placed directly under the sample and in the middle of the graphite substrate. A lock valve separates this compartment from the chamber for loading and unloading samples without losing the secondary vacuum of the reactor chamber. The vacuum in the airlock is achieved by a mechanical pump. Finally, the by-products of the chemical reactions are evacuated by means of a turbo-molecular pump, purged by a flow of nitrogen to protect its most sensitive parts [31].

The plasma gas pressure was taken to 0.6 Pa at a microwave plasma power ( $P_{MW}$ ) of 650W, and the hydrogen flux (H<sub>2</sub>) was changed in the range 30–50 sccm. The hydrogenation (substrate) temperature ( $T_H$ ) and hydrogenation time ( $t_H$ ) were varied from 50 to 500 °C and 15 to 90 min, respectively, to monitor the reflection (< 5%) and input power (MW). In the cool down phase, outward diffusion of hydrogen was controlled by maintaining the plasma for 10–20 min till the temperature of substrate approaches to 280 °C. Monocrystalline silicon substrates [100] having a dimension of 1 cm<sup>2</sup> and thickness of 280 μm doped with different concentration. The substrates were cleaned in methanol, acetone and trichloroethylene (TCE). Diluted hydrofluoric (HF) acid was used to remove the native oxide from the substrate surface which was then rinsed with deionised water and dried in nitrogen flux. MW-ECR plasma system was used for hydrogenation of wafers followed by deposition of gold contacts (1 mm) with the help of shadow metal mask. Before C–V measurements, aluminum was deposited as ohmic contact on rear side of the Schottky diode. Computer-assisted digital LCR meter was used for C–V measurements

at 1 MHz and at room temperature to study the profile of active donor concentration.

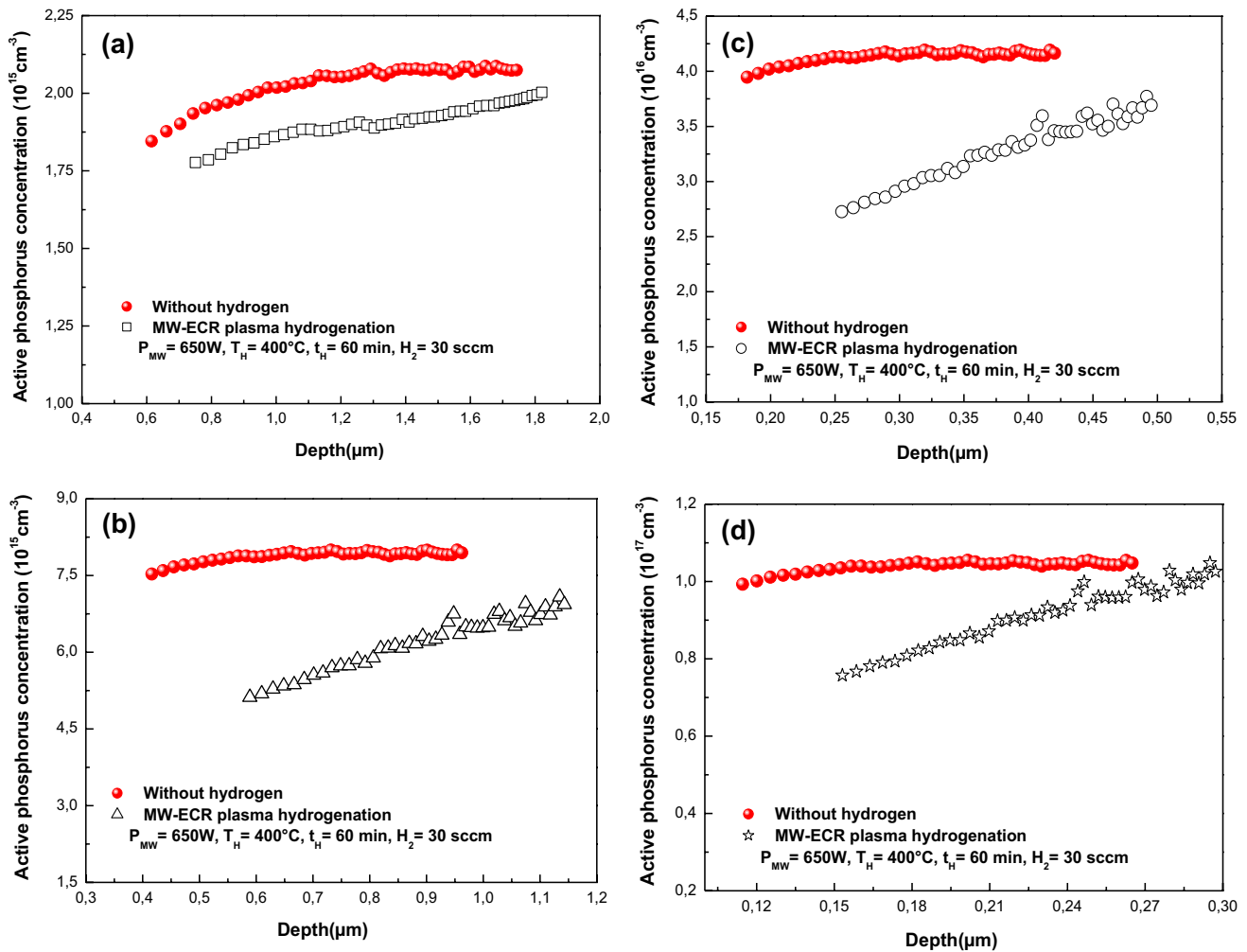
## 5 Results and discussions

### 5.1 Initial phosphorus concentration effect on phosphorus deactivation

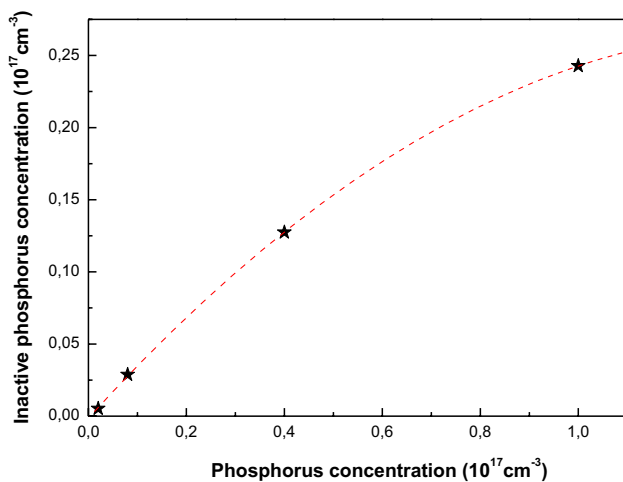
The effect of hydrogen plasmas obtained by electron cyclotron resonance (MW-ECR) microwave discharges on the doping profiles of monocrystalline silicon films having different concentrations are shown in Fig. 3, at a fixed microwave power, hydrogenation temperature and duration of the process. The uniform phosphorus concentrations in the non-hydrogenated control samples are also reported. Figure 3 shows that the phosphorus deactivation depth decreases as the initial phosphorus concentration increases. In fact, this depth goes from 0.75 μm for an initial phosphorus concentration of  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  to 0.15 μm for an initial phosphorus concentration equal to  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . In addition, it can be observed from Fig. 3a that the phosphorus deactivation rate is almost uniform over all neutralization depths. However, for concentrations that exceed  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (Fig. 3b–d), close to the device surface, we noticed an inclination of the doping profiles which confirms a decrease in the concentration of activated phosphorus probably due to accelerated formation of PH complexes, whereas in regions far from the surface, a slight decrease in active phosphorus concentration has been noted.

It is observed that for a particular amount of hydrogenation, the concentration of neutralized phosphorus in silicon is directly proportional to the concentration of phosphorus. The inactive concentration of phosphorus ( $N_{In}$ ) measured at a depth of  $X_c$  in silicon as a function of initial phosphorus is shown in Fig. 4, which helps to estimate the difficulty in outward diffusion of hydrogen. At higher concentrations of phosphorus, the  $N_{In}$  tends to saturate.

The charge of hydrogen in silicon depends on the position of Fermi level in the band gap and can be described by sheath potential appeared due to the difference in velocities of ions and electrons [32]. It is well-known that the main species in plasma is H<sup>+</sup> which affects the substrate surface due to magnetic field and sheath potential [33, 34]. It is also assumed that the change in charge of hydrogen occur at ambient temperature from positive to negative [35, 36]. In addition, the capture of electron is possible to produce negatively charged hydrogen or capture of another H<sup>0</sup> resulted in the formation of its molecule [36]. The formation of molecular hydrogen is possible in n-type silicon due to high scattering coefficients of positively and negatively charged hydrogen. These molecules appear as platelets at the layer underneath [37–40]. Since platelet nucleation occurs



**Fig. 3** Profiles of active phosphorus concentration in hydrogenated Schottky diodes on FZ-Si doped at concentrations  $N_p$ : **a**  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , **b**  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , **c**  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and **d**  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

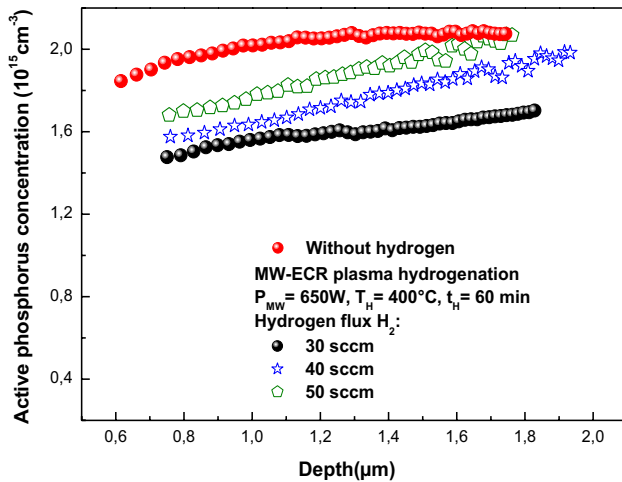


**Fig. 4** Deactivated concentration of phosphorus concentration at  $X_e$  depth

at phosphorus sites which enhances the concentration of phosphorus in silicon and ultimately resulted in more platelets [41]. Huang et al. proposed that the size of the platelets extensively depends upon the diffusivity of the hydrogen into the sample although formation of platelets reduces the diffusivity of hydrogen [42]. Higher the concentration of phosphorus, higher will be the densities of hydrogen atoms, as a result, more deactivation of phosphorus would be possible. However, at low donor concentrations, deep diffusion of hydrogen will be possible due to the formation of platelets at smaller amounts. At these concentrations, deep deactivation of donor within the silicon would be possible. These results show that the deactivation of phosphorus by hydrogen is not only governed by the chemical reaction between the two species but also by other phenomena such as the ability that hydrogen diffuses in volume and is present in  $H^-$  atomic form in chemical reaction-promoting sites to form the PH complexes. To validate these arguments, coefficients were

**Table 1** Hydrogen diffusion coefficients with different phosphorus concentrations

Phosphorus concentration $N_p$ (atm cm <sup>-3</sup> )	$X_e$ (μm)	$D_{H^-}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
$2 \times 10^{15}$	0.75	$1.56 \times 10^{-12}$
$8 \times 10^{15}$	0.58	$9.34 \times 10^{-13}$
$4 \times 10^{16}$	0.25	$1.73 \times 10^{-13}$
$1 \times 10^{17}$	0.15	$6.25 \times 10^{-14}$

**Fig. 5** Active phosphorus concentration profiles as a function of depletion depth at various hydrogen flux

computed for three samples at  $X_e$  depth through the relation  $X_e = (D_{H^-} \times t_H)^{0.5}$  where  $D_{H^-}$  and  $t_H$  are the diffusion coefficient of  $H^-$  and duration of hydrogenation, respectively. Table 1 reveals that the presence of phosphorus inversely affects the diffusion coefficient ( $D_{H^-}$ ) specifically for n-type silicon due to the formation of hydrogen–phosphorus complexes. These observations are in close agreement to those reported in literature [28, 29, 42].

## 5.2 Effect of the $H_2$ flux

The variation of hydrogen gas flow induces a change in the degree of ionization of the plasma. In other words, the high flux gives rise to a high density of  $H^+$  available to diffuse by volume of the silicon. The flux effects on the active phosphorus concentration in monocrystalline silicon concentration are shown in Fig. 5. It is observed that the phosphorus deactivation rate decreases with increasing  $H_2$  flux while the corresponding neutralization depth remains insensitive as shown in Fig. 6. This result appears at first glance contradictory because at the flux 50 sccm, the density of the atomic hydrogen  $H^+$  greatly exceeds that obtained at the flux 30

sccm. Nevertheless, phosphorus deactivation is ensured by the presence of  $H^-$  ions in the silicon.

Hydrogen in n-type silicon occurs in two atomic forms:  $H^-$  and  $H^0$  [43]. Only  $H^-$  type hydrogen can bind to phosphorus. According to this model, hydrogen  $H^+$  from plasma MW-ECR must first convert to  $H^0$  by gaining an electron and then in  $H^-$  by gaining a second electron. Nevertheless, intermediate mechanisms at both states  $H^0$  and  $H^-$  may take place in addition to the formation of  $H^-$ . Indeed, during the formation of hydrogen  $H^0$ , the latter can diffuse in the volume of silicon or interact with another  $H^0$  to form molecular hydrogen  $H_2$  (platelets). The diffusion of  $H^0$  by volume is probably not to be discarded and remains to be verified. Nevertheless, the formation of  $H_2$  appears to be the most favorable path to explain the results of Figs. 5 and 6. The probability of finding  $H^0$  atoms close to each other is largely favored at high flux of  $H_2$ , since the majority of electrons have been used to form  $H^0$  and thereafter low neutralization of phosphorus. At low flux, on the one hand, there will be atoms of  $H^0$  very far from one another and moreover a considerable concentration of electrons which are close to interacting with the atoms of  $H^0$  to give rise to the atoms of  $H^-$  and thereafter high neutralization of the phosphorus. Moreover, the insensitivity of the depth of diffusion shows in turn that another mechanism close to the surface can take place. Indeed, it is probably the interaction of  $H^-$  with  $H^+$  which gives rise to the formation of  $H_2$ . This mechanism, according to our point of view, favors the formation of platelets which in turn prevents the neutralization of phosphorus and especially high  $H_2$  fluxes.

## 5.3 Effect of the hydrogenation temperature

The effect of the hydrogenation temperature in the range 50 °C–500 °C on the doping profiles of phosphorus in silicon is shown in Fig. 7. The hydrogenation temperature, in turn, reveals such complex behaviors. Indeed, as the hydrogenation temperature increases, the neutralization of the phosphorus increases to saturation at 250 °C. At temperatures of 400 °C and 500 °C, PH complexes cannot be formed due to their thermal dissociation. In this case, hydrogen out diffuses.

According to the other presentation, we have the first one which is the SIMS measurements presented in [44–46]. It is mentioned that the increase in the hydrogenation temperature induces an increase in the quantity of hydrogen atoms introduced into the silicon network, as the exposure of silicon to hydrogen plasma results in the near-surface preferential formation of defects called platelets in the temperature range from 100 to 150 °C. Once these defects are formed, they become effective barriers to prevent hydrogen diffusion in silicon bulk during processing in hydrogen plasma. According to the results obtained by [45], in which

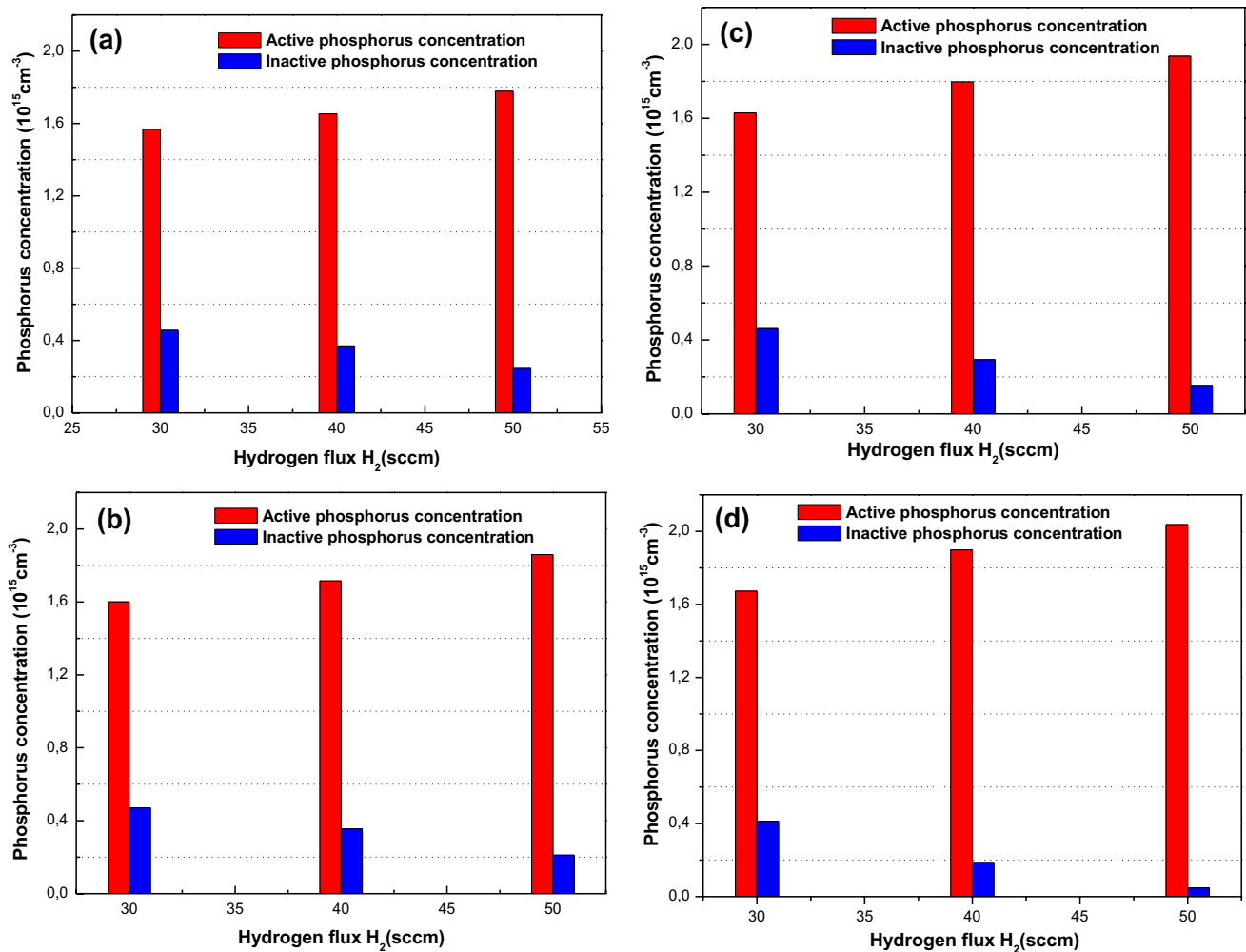


Fig. 6 Phosphorus concentration vs. hydrogen flux at depths  $d$ : a  $1.0 \mu\text{m}$ , b  $1.2 \mu\text{m}$ , c  $1.4 \mu\text{m}$ , d  $1.6 \mu\text{m}$

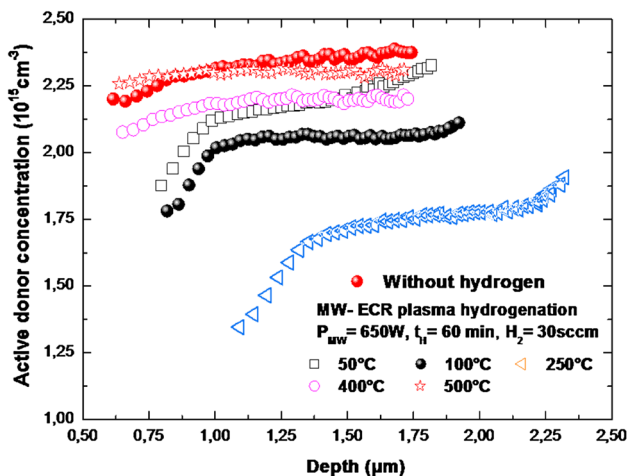
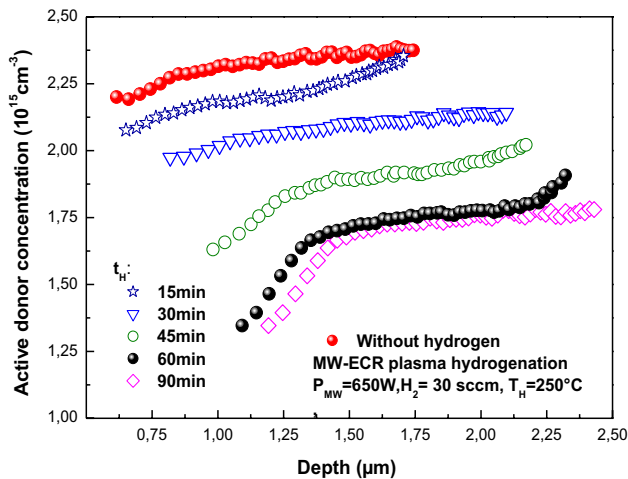
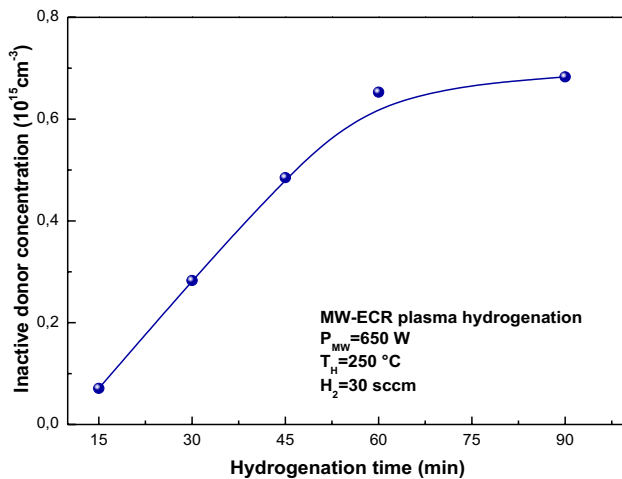


Fig. 7 Profiles of active donor concentration in samples hydrogenated at different temperatures

temperatures close to  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , reveals a weakening of the platelet formation, consequently a fairly deep enough diffusion of the hydrogen by volume of silicon. The last one is the reduced phosphorus deactivation efficiency at high temperatures of  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  has been widely reported [46]. It is explained by instability of the PH complexes and an out-diffusion of the hydrogen from the volume of silicon towards the gaseous atmosphere. Thus, and considering the results presented previously, we can confirm that the low deactivation rates obtained at temperatures of  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  are mainly due to small quantities of hydrogen introduced into the silicon volume since the hydrogen is trapped in the form of platelets close to the silicon surface. The high deactivation rates, recorded at  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , are probably due to a low formation of platelets near the silicon surface and consequently, a high quantity of hydrogen atoms is diffused in volume which gives rise to the formation of PH complexes. The instability of the PH complexes at high temperatures probably favors the out-diffusion of hydrogen in the gaseous atmosphere to



**Fig. 8** Profiles of active donor concentration in samples hydrogenated at different times



**Fig. 9** Inactive phosphorus concentration vs. hydrogenation time at a depth of 1.6  $\mu\text{m}$

the detriment of a very weak or even a lack of neutralization of phosphorus.

#### 5.4 Effect of the hydrogenation time

To understand the formation of phosphorus–hydrogen complexes and defect passivation, the effect of hydrogenation time is an important parameter to study. Figure 8 shows the active donor in hydrogenated samples observed at a temperature of 250 °C. Enhanced phosphorus deactivation has been observed as the time of hydrogenation increases from 15 to 60 min. For further hydrogenation, no significant variation in deactivation profiles occurs (Fig. 9).

A slight increase in the degree of neutralization for the hydrogenation times of 90 min and 60 min compared with

those of 15 min, 30 min and 45 min is probably due to the high concentration of hydrogen atom diffused in silicon bulk. At the duration of  $t_H < 60$  min, the density of the  $\text{H}^0$  compared to the concentration of the electron is low. Consequently,  $\text{H}^0$  absorbs an electron from the surface to become  $\text{H}^-$  followed by phosphorus deactivation, i.e.,  $\text{H}^0 + e^- \rightarrow \text{H}^-$  and  $\text{H}^- + \text{P}^+ \rightarrow \text{PH}$ . With increasing hydrogenation time, enormous phosphorus deactivation is observed. However, at hydrogenation time greater than 60 min, the formation of hydrogen molecules is evident rather than  $\text{H}^-$ .

## 6 Conclusion

The investigation of phosphorus deactivation in silicon-based Schottky diodes reveals that hydrogen deactivates phosphorus at a depth that increases with increasing initial phosphorus concentration in the starting material. To analyze the behavior of hydrogen in silicon, we have chosen to follow the evolution of the dopant profiles under different experimental conditions. The results clearly show that the  $\text{H}^+$  atomic species is dominant in MW-ECR plasma reactors. Consequently, quite high levels and neutralization depths were obtained on the low phosphorus doped silicon. This finding is further confirmed with the effect of the flow of  $\text{H}_2$ , where at 50 sccm a low hydrogen density is retained by the phosphorus against a high concentration close to the surface of silicon in the form of plates. In this case,  $\text{H}^+$  converts to  $\text{H}^0$  to promote interaction with another  $\text{H}^0$  instead of gaining an electron to become a negative ion. The hydrogenation temperature, in turn, reveals quite complex phosphorus deactivation rates. Indeed, as the hydrogenation temperature increases, the deactivation of the phosphorus also increases until its saturation at 250 °C. At temperatures 400 °C and 500 °C, a low or an absence of the PH complexes is due to their dissociation under the purely thermal effect. Finally, the hydrogenation time confirms the results obtained by varying the temperature.

**Acknowledgements** The authors would like to express their thanks to the personnel of the ICUBE (Formerly InESS) Laboratory for their help and cooperation.

## References

1. T. Zundel, A. Mesli, J.C. Muller, P. Siffert, *Appl. Phys. A* **48**, 31–40 (1989)
2. T. Schutz-Kuchly, A. Slaoui, *Appl. Phys. A* **112**, 863–867 (2013)
3. V. Emil, S. Jelenković, B. To, G. Sundaravel, X.H. Huang, *Appl. Phys. A* **122**, 708 (2016)
4. K. Carstens, M. Dahlinger, *J. Appl. Phys.* **119**, 185303 (2016)
5. J.I. Pankove, N.M. Johnson, *Hydrogen in Semiconductors* (Academic, New York, 1991), pp. 1–15

6. P. Prathap, O. Tuzun, D. Madi, A. Slaoui, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 44–52 (2011)
7. G. Béaucarne, S. Bourdais, A. Slaoui, J. Poortmans, *Appl. Phys. A* **79**, 469–480 (2004)
8. D. Madi, A. Focsa, S. Roques, S. Schmitt, A. Slaoui, B. Birouk, *Energy Procedia* **2**, 151–157 (2009)
9. D. Madi, P. Prathap, A. Focsa, A. Slaoui, B. Birouk, *Appl. Phys. A* **99**, 729–734 (2010)
10. C. Ghica, L.C. Nistor, M. Stefan, D. Ghica, B. Mironov, S. Vizireanu, A. Moldovan, M. Dinescu, *Appl. Phys. A* **98**, 777–785 (2010)
11. D. Madi, P. Prathap, A. Slaoui, *Appl. Phys. A* **118**, 231–237 (2015)
12. S.K. Estreicher, L. Throckmorton, D.S. Marynick, *Phys. Rev. B* **39**, 13241–13251 (1989)
13. N.M. Johnson, C. Herring, D.J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 769–772 (1986)
14. K. Bergman, M. Stavola, S.J. Pearton, J. Lopata, *Phys. Rev. B* **37**, 2770–2773 (1988)
15. N.H. Nickel, *Microelectron. Reliab.* **47**, 899–902 (2007)
16. N. Fukata, S. Sato, H. Morihoro, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, *J. Appl. Phys.* **101**, 461071–461073 (2007)
17. Y. Ma, Y.L. Huang, W. Dungen, R. Job, W.R. Fahrner, *Phys. Rev. B* **72**, 085321 (2005)
18. A. Royal, F. Mazen, F. Gonzatti, M. Veillerot, A. Claverie, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **67**, 118–123 (2017)
19. R.E. Pritchard, M.J. Ashwin, J.H. Tucker, R.C. Newman, E.C. Lightowers, M.J. Binns, S.A. McQuaid, R. Falster, *Phys. Rev. B* **56**, 13118–13125 (1997)
20. K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, H. Haneda, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3161–3164 (1996)
21. J. Zhu, N.M. Johnson, C. Herring, *Phys. Rev. B* **41**, 12354–12357 (1990)
22. A.J. Tavendale, S.J. Pearton, A.A. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 949–951 (1990)
23. L. Carnel, H. Dekkers, I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, J. Poortmans, *IEEE Electron. Device Lett.* **27**, 163–165 (2006)
24. L. Carnel, I. Gordon, D. Van Gestel, G. Béaucarne, J. Poortmans, *Appl. Phys.* **100**, 063702 (2006)
25. N.M. Johnson, *Phys. Rev. B* **31**, 5525–5528 (1985)
26. N.M. Johnson, M.D. Moyer, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 787–789 (1985)
27. D. Madi, B. Birouk, *IJSRP* **4**, 1–6 (2014)
28. D. Belfennache, N. Brihi, D. Madi, *Proceeding of the IEEE xplore, 8th (ICMIC)*, pp. 497–502 (2016)
29. R. Rizk, P. Mierry, D. Ballutand, M. Aucouturier, D. Mathiot, *Phys. Rev. B* **44**, 6141–6151 (1991)
30. D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2nd edn. (Wiley, New York, 1998)
31. A. Slaoui, E. Pihan, I. Ka, N.A. Mbow, S. Roques, J.M. Koebel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 2087–2098 (2006)
32. N.M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 874–876 (1985)
33. E. Hyman, K. Tsang, A. Drobot, B. Lane, J. Casey, R. Post, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1474–1479 (1994)
34. S.F. Yoon, K.H. Tan, Q. Zhang, M. Rusli, J. Ahn, L. Valeri, *Vacuum* **61**, 29–35 (2001)
35. C. Herring, N.M. Johnson, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **64**, 125209 (2001)
36. N.M. Johnson, C. Herring, *Phys. Rev. B* **42**, 14297–14299 (1991)
37. K.J. Chang, D.J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1422–1425 (1998)
38. C.G. Van de Walle, Y. Bar-Yam, S.T. Pentelides, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2761–2764 (1988)
39. P. Deák, L.C. Snyder, J.W. Corbett, *Phys. Rev. B* **37**, 6887–6892 (1988)
40. P. Deák, L.C. Snyder, J.L. Lindström, J.W. Corbett, S.J. Pearton, A.J. Tavendale, *Phys. Lett. A* **126**, 427–430 (1988)
41. N.H. Nickel, G.B. Anderson, N.M. Johnson, G. Walker, *Phys. Rev. B* **62**, 8012–8015 (2000)
42. Y.L. Huang, Y. Ma, R. Job, W.R. Fahrner, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131911–1319113 (2005)
43. N.M. Johnson, C. Herring, G. Chris, Van de Wall, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 130–133 (1994)
44. N. Fukata, S. Sato, S. Fukuda, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Hishita, K. Murakami, *Phys. B* **401–402**, 175–178 (2007)
45. A.W.R. Leitch, V. Alex, J. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 421–424 (1998)
46. N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, H. Haneda, *Phys. Rev. B* **56**, 6642–6647 (1997)