



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O.B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONES: 224281/2/3/4/5/6
CABLE: CENTRATOM - TELEX 480392

SMR/112-24

IV^o SEMINAIRE SUR L'ENERGIE SOLAIRE

(10 - 21 septembre 1984)

PASSIVATION DU SILICIUM POLYCRISTALLIN

S. MARTINUZZI

Lab. de Photoelectricite des Semi-conducteurs
Marseille
France

PASSIVATION DU SILICIUM

POLYCRISTALLIN

(méthodes, contrôles et résultats)

par S. MARTINUZZI

Lab. de Photoélectricité des Semi-conducteurs

- 1° - Nécessité de la passivation des joints de grains et des défauts intragains.
- 2° - Passivation par l'hydrogène
 - atomique (plasma - Kaufman)
 - moléculaire.
- 3° - Passivation par diffusion d'impuretés à basse température
 - Le cuivre
 - Le lithium
 - L'aluminium
- 4° - Conclusion

1°-NECESSITE DE LA PASSIVATION.

Les différents siliciums polycristallins (rubans, lingots moulés, couches minces...) présentent de nombreux défauts. Les plus apparents sont les défauts structuraux étendus comme les joints de grains ou les défauts intra-grains (sous joints, mâcles, dislocations...).

A ces défauts, s'ajoutent les impuretés interstitielles, substitutionnelles, précipitées ou ségréguées aux défauts structuraux.

La présence de ces défauts, dont la répartition et le nombre varient d'un type de silicium polycristallin à un autre, est une conséquence des conditions de préparation (croissance rapide...) et par la recherche d'un matériau économique.

Il est certain qu'ils peuvent être en grande partie éliminés si du silicium très pur est utilisé comme charge et si la solidification, la croissance ou le tirage se font lentement. Mais il n'est pas sûr que les siliciums ainsi obtenus présentent quelque avantage sur le monocristal CZ dont la technologie est bien maîtrisée et dont le coût de fabrication doit encore pouvoir baisser.

La présence de ces défauts structuraux paraît donc inévitable, celle d'impuretés indésirables aussi, surtout si on fait appel à des charges moins raffinées (Si métallurgique amélioré, Si qualité solaire...).

Aussi faut-il dès maintenant trouver des méthodes de passivation des défauts et des impuretés.

Ces méthodes peuvent se révéler peu payantes à court terme : elles ne permettront pas d'améliorer les qualités de très bons polycristaux ; elles ne permettront pas de récupérer des matériaux franchement mauvais : elles poseront des problèmes de stabilité. Mais c'est une aventure qui mérite d'être scientifiquement vécue et qui présente, au vu des résultats actuels, des chances de succès non négligeables.

Que doit-on passiver ?

Les joints de grains ont fait l'objet d'une attention soutenue des chercheurs, surtout parcequ'ils constituent les défauts les plus préhensibles, qui peuvent être étudiés individuellement.

Leur nocivité est maintenant très réduite dans les polycristaux dont la taille moyenne dépasse le mm et il est sûr que les défauts intragrain constituent la principale source de centres recombinants capables d'affecter plus ou moins gravement les durées de vie. Il faut donc penser aux sous joints, mâcles décorées, dislocations, impuretés...

Des méthodes de passivation ont déjà fait l'objet de nombreuses publications. On peut les regrouper en trois catégories :

- Pénétration d'hydrogène dans le matériau
- Diffusion à basse température d'impuretés métalliques appropriées
- Recuits basse température.

Dans ce qui suit, les deux premières méthodes seront brièvement décrites ainsi que les effets auxquels elles donnent lieu.

2° - PASSIVATION PAR L'HYDROGENE

2.1. Les méthodes .

C'est la méthode la plus utilisée et la plus étudiée

Elle regroupe trois techniques différentes :

- Le recuit dans un plasma R.F. d'hydrogène atomique à des températures comprises entre 200 et 450°C, sous des pressions allant de 10^{-2} à quelques torr, pendant 1 à 10 h.
- L'implantation d'ions H^+ par une brève exposition à une source Kaufman.
- L'échantillon est chauffé (100 à 300°C) ou non et exposé pendant quelques minutes (2 à 8 mn).
- Le courant ionique est de quelques mA et la tension d'accélération de 1 à 1,5 kV.
- Les recuits sous flux d'hydrogène moléculaire à des températures comprises entre 300 et 700°C pendant 1 à 10 heures.

Ces traitements peuvent se faire sur le matériau nu, quitte à déposer ensuite les électrodes et les contacts redresseurs nécessaires aux mesures ; ils peuvent aussi s'appliquer aux photopiles avant le dépôt de la couche antireflet.

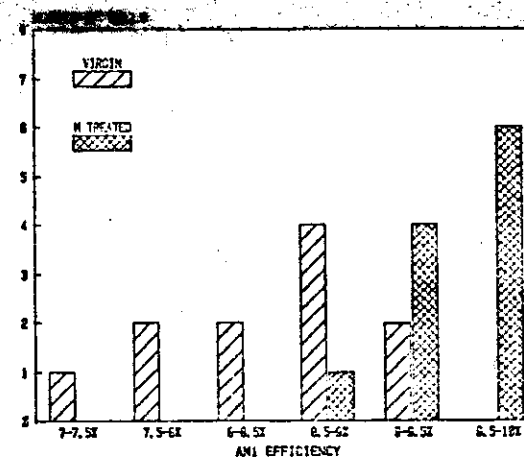
2.2. Les résultats .

2.2.1. Passivation des joints de grains.

SEAGER et son équipe ont été certainement les premiers à passiver les joints de grains par plasma RF, puis par exposition à une source Kaufman. Leurs résultats ont été exposés au colloque de Perpignan (1982).

REFERENCE ECHANTILLON	CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES	ETAT DE LA PHOTOPILE		
		INITIAL	FBT 430	PLH 430
A 1	Vco (mV) Jph (mA/cm²) FF Ti (AMU)	442 15,5 0,44 4,4	- - - -	505 20,8 0,47 7,0
A 2	Vco Jph FF Ti	445 14,7 0,45 4,25	475 16,9 0,58 4,7	505 19,6 0,62 6,15
B 1	Vco Jph FF Ti I+ n	490 21,1 0,6 4,26 1,14 2,38	512 22,8 0,6 7,0 1,09 2,07	505 19,6 0,62 6,15 traçée A.R.
B 2	Vco Jph FF Ti I+ n	489 17,3 0,45 3,5 - -	511 17,7 0,48 6,15 1,11 1,7	539 19,2 0,69 7,05 1,24 1,45

Améliorations des performances de photopiles réalisées sur ruban de silicium par recuit à 430°C dans un plasma d'hydrogène et par recuit basse température, (d'après AUCCOTURIER ET BELOUET).



Histogramme de 11 photopiles montrant l'amélioration du rendement de conversion après exposition de photopiles à une source kaufman (1,4 kV - 1,4 mA - 275°C - 4 mn), (d'après SEAGER).

Les recuits sous hydrogène moléculaire avaient été utilisés pour améliorer les couches minces de composés II-VI en particulier les couches de CdS. Ils ont été adaptés par SARDI, et plus récemment par AMZIL, au silicium polycristallin.

La passivation de l'activité recombinante des joints a été mise en évidence par de très nombreuses méthodes.

On peut citer des méthodes globales indirectes comme :

- L'augmentation de la mobilité des porteurs majoritaires donc de la conductibilité du matériau par suite de la réduction des hauteurs de barrière de potentiel des joints.

- L'augmentation des longueurs de diffusion effectives (ou des durées de vie effectives).

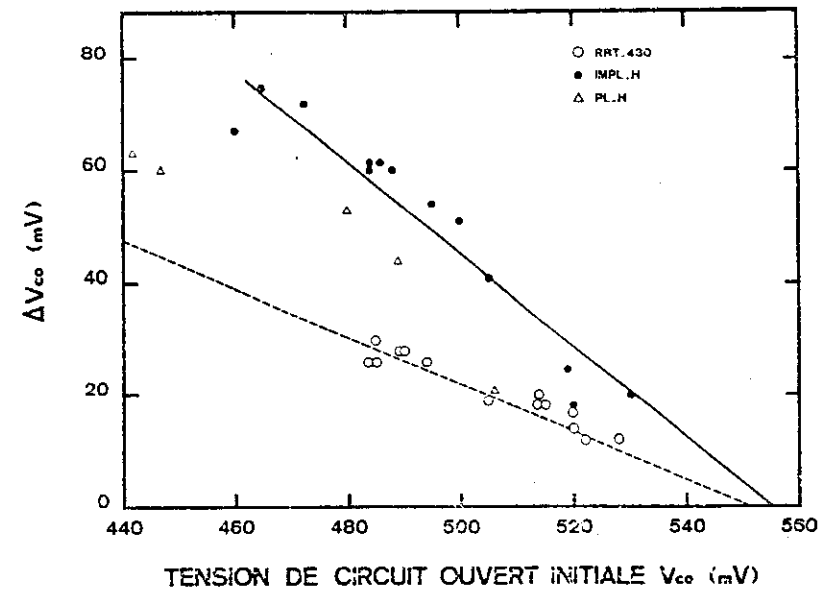
- L'augmentation des performances de photopiles (augmentations de I_{CC} , de V_{CO} , du F.F.).

Il existe aussi des méthodes locales, permettant de mieux suivre ce qui se passe aux joints ou d'étudier les joints individuellement avant et après passivation.

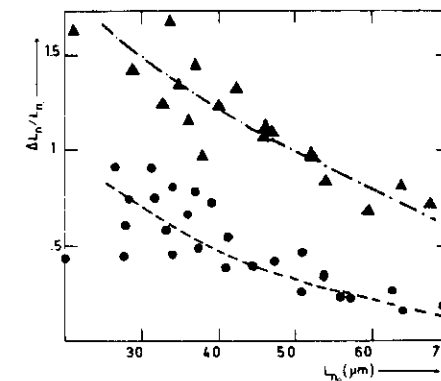
Celles qui sont les plus performantes sont :

- L'atténuation du contraste EBIC aux joints après passivation. Cette méthode qui permet de visualiser la région du matériau analysée, et d'obtenir l'image EBIC directe ou avec balayage, présente toutefois un inconvénient : sa portée est limitée à une dizaine de microns au dessous de la surface libre.

- La réduction des atténuations de photocourant aux joints dans les balayages LBIC. Ces balayages peuvent être faits à différentes longueurs d'onde. Avec un laser HeNe on



Amélioration de la phototension de photopiles (AM1) après recuit à 430°C (ORBT 430), recuit sous plasma d'hydrogène (PLH) à 430°C et implantation à la source kaufman (IMPLH), (d'après C. BELOUET).



Variation relative des longueurs de diffusion effective : après recuit sous hydrogène moléculaire 300°C - 6h () et exposition à une source kaufman : 4mn ; 1,4 keV ; 1,4 mA (). (d'après H. AMZIL et S. MARTINUZZI).

obtient les mêmes informations qu'en EBIC

Avec des longueurs d'onde plus élevées on peut explorer en profondeur le silicium jusqu'à 200 à 300 μm .

Cette méthode présente une résolution spatiale moins bonne que l'EBIC puisqu'elle analyse 100 à 300 μm^2 de matériau dans les meilleures conditions.

- La réduction de la vitesse de recombinaison interfaciale^s peut être appréciée par la méthode de Zook, à partir des variations des longueurs de diffusion locales avec la distance aux joints. Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé par les balayages LBIC, sauf qu'un monochromateur à défilement automatisé permet de faire varier la longueur d'onde du rayonnement incident.

- La réduction de la barrière de potentiel moyenne d'un joint de grain peut être déterminée par le tracé des caractéristiques courant tension à différentes températures, ou par photoconductance.

En utilisant les balayages de photoconductance, on peut mettre en évidence les évolutions des joints, mesurer S et la longueur de diffusion dans les grains au voisinage des joints avant et après traitement.

- La D.L.T.S.

Cette méthode de spectroscopie des niveaux profonds permet de suivre l'activité et la densité de centres recombinaux avant et après passivation.

La grande sensibilité (on peut détecter des centres profonds actifs dès que leur densité dépasse 10^{11} cm^{-3}) est toutefois contrebalancée par le fait que cette méthode ne donne de renseignements que dans la région de charge d'espace

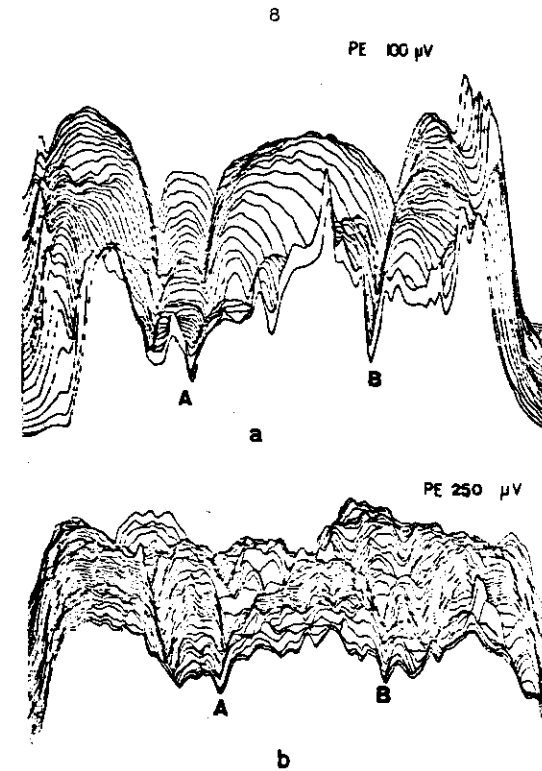
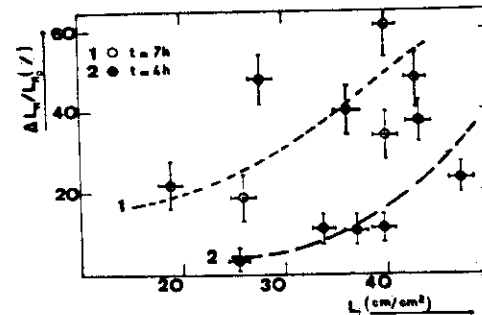
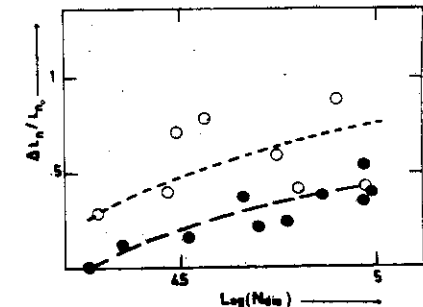


Image LBIC d'une diode Cr-Si (2 x 2mm) avant (a) et après (b) recuit à 300°C - 6h sous hydrogène moléculaire. Le traitement augmente la réponse des grains et réduit l'atténuation des joints de grains, (d'après H. AMZIL et G. MATHIAN).



Variation relative de L_n^{eff} avec la longueur de joint de grain par unité de surface, après recuit sous hydrogène moléculaire - 300°C. (d'après H. AMZIL et S. MARTINUZZI). (Les points correspondent à des diodes dont la densité de dislocations est approximativement la même 10^4 à $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$).



Variation relative de L_n^{eff} avec la densité de dislocations après exposition à la source Kaufman (0.4mm - 2mm). Les points correspondent à des diodes présentant approximativement la même longueur de joint de grains par unité de surface, (d'après H. AMZIL et S. MARTINUZZI).

des jonctions utilisées pour les mesures.

Toutes les méthodes précédentes confirment que l'hydrogène est capable de passiver l'activité recombinaute des joints (S passe de $10^4 - 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ à 10^3 cm s^{-1}).

Les passivations sont d'autant plus marquées que

(1) Avec un plasma RF

- la pression du gaz, la tension d'accélération, la durée d'exposition sont élevées.

(2) Avec une source kaufman

- la durée d'exposition et la température sont plus élevées.

(3) Avec l'hydrogène moléculaire, à 300°C , la durée du traitement est le paramètre principal tout au moins jusqu'à 6 h.

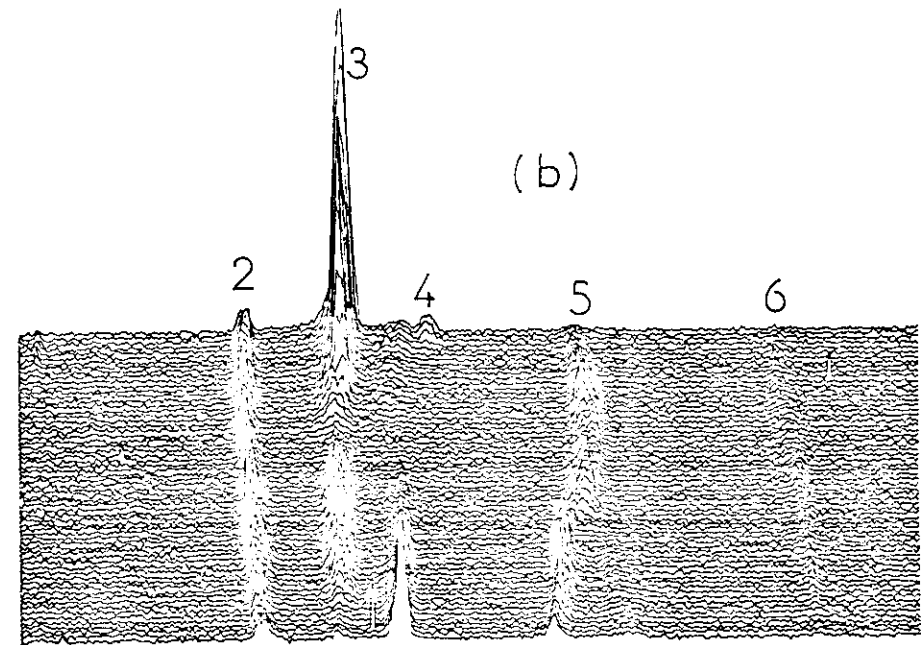
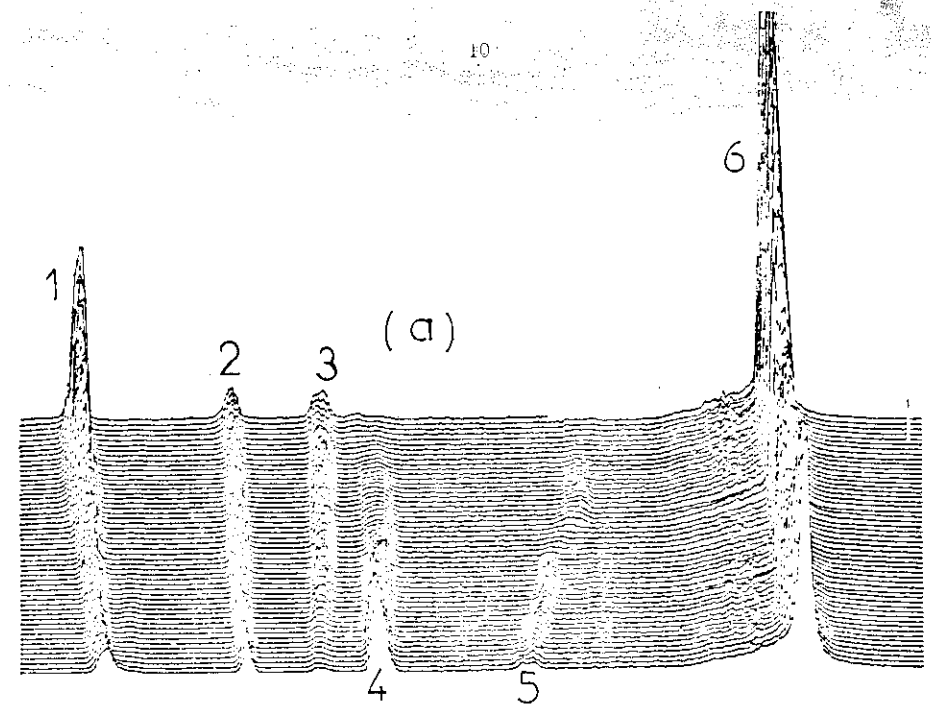
La présence d'hydrogène aux joints a été mise en évidence par absorption optique infra-rouge corrélée à la densité de joints de grains (RAO).

Il a été trouvé des bandes d'absorption à 650 et 2040 cm^{-1} caractéristiques de SiH et entre 800 et 900 cm^{-1} qui seraient dues à SiH_2 .

Mieux, grâce à l'autoradiographie à haut pouvoir de résolution, Aucouturier et Belouet ont montré qu'il y avait ségrégation d'hydrogène aux joints de grains et aux macles ainsi que dans les régions homogènes.

Tous les auteurs s'accordent sur les points suivants :

- la pénétration de l'hydrogène ou la passivation qui en découle n'est jamais totale en profondeur. 10 à $40 \mu\text{m}$ sont totalement passivés, après la passivation n'est que



Balayage en photoconductance d'un échantillon avant (a) et après (b) exposition pendant 1mo à la source kaufman ($1.4 \text{ keV} : 1.4 \text{ mA}$). Seul le joint 3 apparaît quand la sensibilité

- tous les joints d'un même matériau ne se comportent pas de la même façon, certains restent rétifs à la passivation ; il arrive (plus rarement) que certains s'activent ! Il n'y a pas (ou il y a peu) de corrélation avec le type de joints.

- Il faut adapter les paramètres de passivation à chaque type de silicium polycristallin.

- La passivation n'est pas définitive : des recuits sous gaz neutre à 800°C, des recuits sous vide à plus de 400°C restaurent l'activité recombinante initiale des joints.

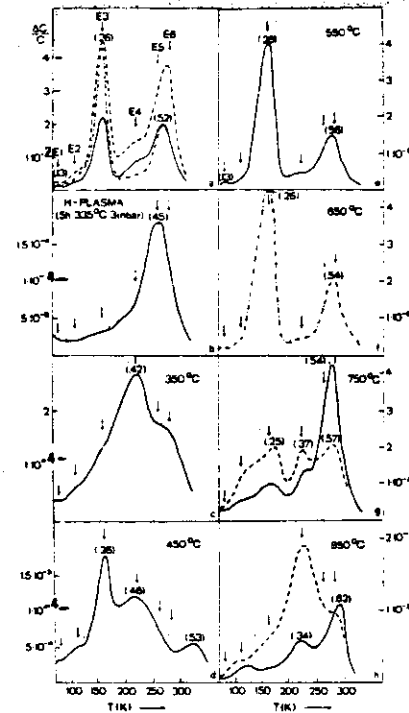
Le problème principal de la passivation par l'hydrogène sera de trouver le moyen de la conserver.

2.2.2. Passivation des dislocations.

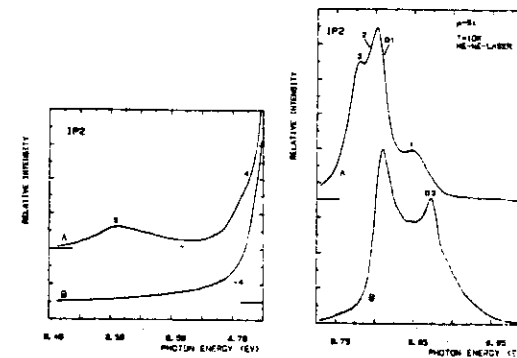
La passivation de l'activité recombinante des dislocations commence à être étudiée. Au dernier colloque d'Aussois consacré aux dislocations dans les semi-conducteurs, trois communications ont été consacrées à ce problème.

Tout d'abord, la passivation des dislocations s'observe bien par la disparition du contraste EBIC, et par une augmentation de la réponse des grains dans les images photoélectriques LBIC. Il est assez vite apparu une corrélation entre la densité de dislocation et la variation relative de la longueur de diffusion effective.

Deux des communications présentées à Aussois, utilisent la photoluminescence pour suivre l'activité des dislocations. D. GWINNER part d'un monocristal sans dislocations, qu'il déforme par torsion à haute température pour créer environ 10^8 cm^{-2} dislocations. Le silicium déformé



Spectres de DLTS d'échantillons de Si "disloqué" avant (a) et après traitement sous plasma d'hydrogène (b). Effet de recuits ultérieurs à différentes températures pendant 1 heure. (d'après POHORYLES).



Variation d'intensité de la photoluminescence de silicium "disloqué" après traitement sous hydrogène moléculaire (d'après D. GWINNER).

présente un signal EPR correspondant à une valeur de g égale à 2,0043 et à 10^{13} spins (comme dans le silicium contenant, après compression, plus de 6.10^8 cm^{-2} dislocations). Cette résonance est attribuée aux liaisons pendantes isolées dans le cœur des dislocations reconstruites.

Les échantillons ainsi déformés présentent aussi un spectre de photoluminescence avec de nombreux pics d'émission.

Après exposition à un plasma RF (6mbar, 27 MHz, 640°K, 80 min), il y a atténuation de la plupart des pics, en particulier du 5 et du 3 (qui sont directement liés aux dislocations). L'auteur pense que le pic 2 correspond à une forte densité de liaisons pendantes, tandis que le 5 serait dû à l'existence de liaisons non appairées isolées.

Les pics D1 et 1 ne disparaîtraient pas car ils correspondent à des liaisons reconstruites donc déjà saturées.

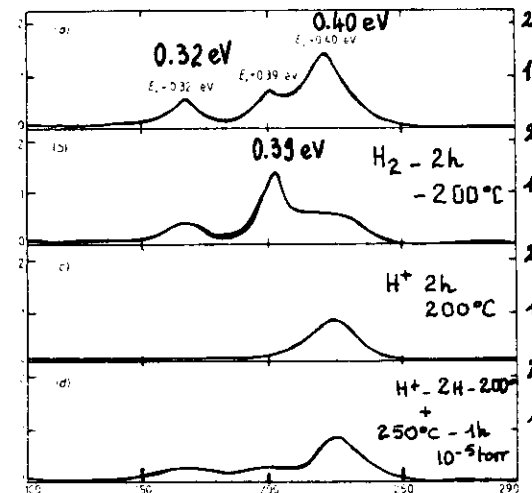
Yu. A. OSSIPYAN a observé le même phénomène d'atténuation de la photoluminescence.

POHORYLES a utilisé la DLTS pour vérifier l'effet d'un traitement à 350°C dans un plasma d'hydrogène RF. Du silicium FZ est comprimé uniaxialement à 650°C, et

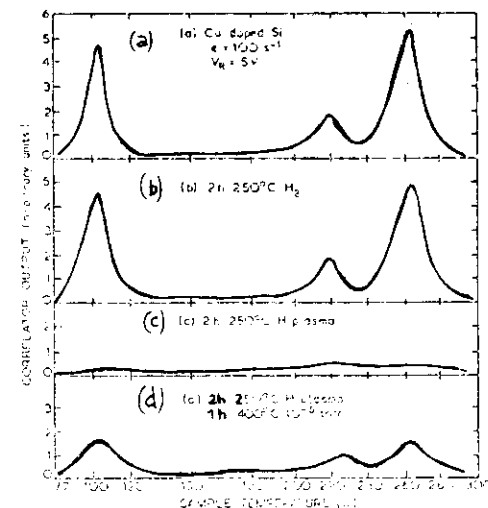
la durée du traitement de passivation est de 5h, ce qui suffit à passiver intégralement $10 \mu\text{m}$: tous les niveaux décelables par DLTS disparaissent (sauf 0.45 eV).

La correspondance avec les dislocations n'est pas directe, mais l'auteur peut affirmer que l'hydrogène supprime les centres pièges liés à l'existence de ces dislocations, et qu'il migre le long du cœur des dislocations et des sites de défauts associés à ces dislocations qui seraient vus par DLTS.

Comme pour les joints, la passivation n'est pas définitive et les spectres de DLTS complets réapparaissent après recuit sous vide



Spectre de DLTS de Si dopé Fe (a) ; après recuit 2h à 200°C dans H_2 (b) ; après recuit 2h à 200°C dans plasma H^+ ; après traitement sous plasma puis recuit sous vide 1h à 250°C 10^{-5} torr (d'après TAVENDALE et PEARTON).



Spectre de DLTS de Si dopé Cu (a) ; après recuit 2h à 250°C dans l'hydrogène moléculaire (b) ; après recuit à 250°C - 2h sous plasma H^+ (c) ; après recuit sous plasma puis sous vide à 400°C - 1h - 10^{-5} torr (d) (d'après TAVENDALE et PEARTON).

Remarque :

Le cas des défauts ponctuels n'a pas été examiné. On peut signaler que Lawson et Pearton ont observé par DLTS qu'un traitement à l'hydrogène moléculaire comme à l'hydrogène atomique faisait disparaître les pics de DLTS propres à du silicium polycristallin irradié par laser de puissance.

2.2.3. Passivation d'impuretés.

Les impuretés peuvent être diluées dans le réseau du silicium ou précipitées aux défauts avec lesquels elles peuvent interagir.

Tavendale et Pearton ont abordé les problèmes posés par cette interaction dans du silicium monocristallin contenant 10^4 cm^{-2} dislocations. Ils ont fait diffuser Au, Fe, Cu, Ni à 1175°C pour obtenir un dopage homogène. Les échantillons sont ensuite recuits sous hydrogène moléculaire ou sous hydrogène atomique. Par DLTS ils vérifient que le traitement sous hydrogène a passivé l'activité recombinante du Fer et du Cuivre. Ils pensent qu'il serait susceptible de passiver le nickel et l'or.

Dans des polycristaux dont les défauts structuraux auraient ségrégré des impuretés, l'hydrogène pourrait faire coup double.

2.3. Conclusions.

Les traitements sous hydrogène sont capables de réduire l'activité recombinante des joints de grains et des défauts intragrain. Cette passivation se traduit principalement par une augmentation des longueurs de diffusion effectives dans les matériaux. Les photopiles voient leur photocourant, leur phototension et leur facteur de forme s'améliorer sensiblement, et le rendement de conversion peut augmenter de plusieurs

points.

Toutefois, des problèmes demeurent comme :

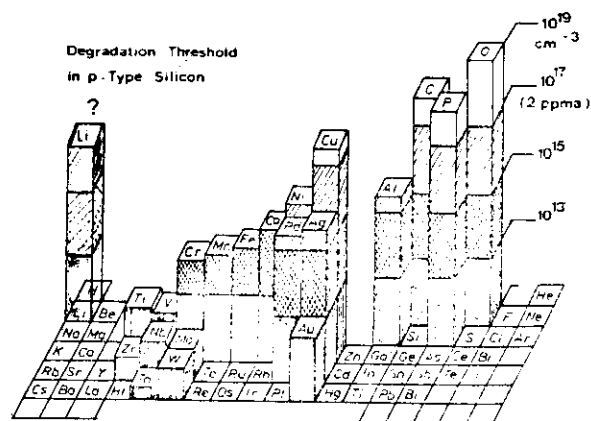
- la stabilisation de cette passivation,
- la localisation de l'hydrogène,
- la compréhension du ou des mécanismes de la passivation.

L'hydrogène est donc un agent passivant très efficace, et les recuits sous hydrogène moléculaire comme l'exposition à la source Kaufman se prêtent bien à une production industrielle de plaquettes ou de photopiles passivées.

Un point reste particulièrement curieux : pourquoi l'hydrogène qui migre si facilement dans le silicium (même à température ambiante) ne parvient-il pas à traverser les plaquettes (200 à 500 μm) au cours des traitements de passivation ?

Enfin, il faut aussi signaler que les améliorations n'apparaissent qu'avec des matériaux "moyens", dont la longueur de diffusion effective initiale L_{no} est comprise entre 20 et 100 μm .

Remarque : l'hydrogène moléculaire donne lieu à des effets moins marqués que l'hydrogène atomique ; il semblerait que son action se développe surtout aux joints de grains, et aux sous joints. L'hydrogène atomique semble avoir lui, une activité plus prononcée sur les dislocations.



Limites de tolérance de quelques impuretés dans le silicium polycristallin de type p. Ces limites doivent être comprises comme la concentration maximale qui puisse être présente dans le cristal sans qu'il en résulte une dégradation notable des performances photovoltaïques de jonctions N⁺P. Ce diagramme est extrait de la publication de DIETL, HELMREICH et SIRTIL dans "Crystals, growth properties and applications - SILICON" Springer Verlag (1981). Il se fonde sur les travaux de l'équipe de la Westinghouse spécialisée dans l'étude de l'influence des impuretés dans Si.

Le lithium a été ajouté dans ce diagramme ; les effets auxquels il donne lieu étant très voisins de ceux du cuivre lorsqu'il est introduit dans les mêmes conditions, il est probable que la tolérance doit être du même ordre.

3° - PASSIVATION PAR DIFFUSION D'IMPURETES METALLIQUES.

Il faut utiliser des impuretés métalliques qui

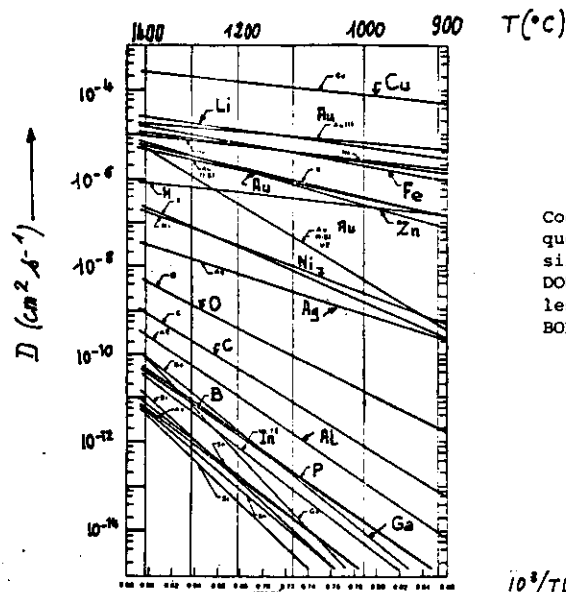
- (1) soient tolérées par le silicium sans détérioration notable des durées de vie jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{15} à 10^{16} cm⁻³.
 - (2) diffusent rapidement dans le silicium à température modérée, ou puissent faire l'objet d'une pénétration accélérée par laser (via les défauts structuraux).
 - (3) précipitent, en particulier aux défauts structuraux, par suite d'une variation prononcée de la solubilité avec la température.
 - (4) interagissent avec ces défauts, et aussi avec des impuretés recombinantes ségréguées pour neutraliser les centres recombinants (saturation des liaisons pendantes, réaction avec les impuretés...).
- ou
- dopent les grains au voisinage des défauts ce qui réduit les hauteurs de barrière de potentiel, la largeur des régions de charge d'espace, donc la portée électronique des défauts.

Quelques métaux peuvent satisfaire à presque toutes ces conditions : Cuivre, Lithium, Aluminium.

3.1. Le Cuivre

C'est l'élément métallique qui diffuse le plus vite dans le silicium (par les interstices): $D = 4,7 \cdot 10^{-3} \exp(-0,43/kT)$ entre 400 et 700°C.

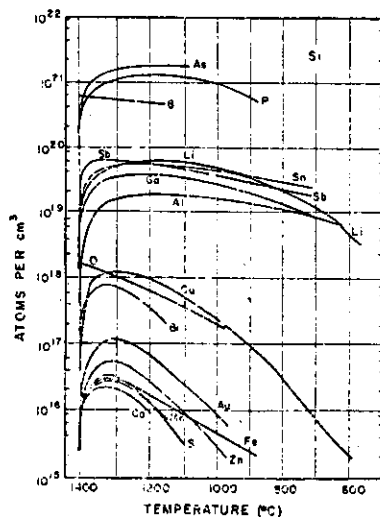
Présentant une variation importante de solubilité avec la température, il précipite facilement aux défauts (il est utilisé pour les déconers)



Coefficients de diffusion de quelques impuretés dans le silicium (d'après BURGER et DOUSVAN dans Diffusion dans les semi-conducteurs de BOLTACS).

$10^3/T(^{\circ}K)$

Deep Impurity Levels in Si and Ge



Variation de la solubilité de quelques éléments dans le silicium en fonction de la température (d'après TRUMBRE).

Il est toléré jusqu'à 10^{16} cm^{-3} dans le silicium où il peut se comporter comme un donneur peu profond (en interstitielle) ou comme centre piège profond (en substitutionnelle) (ROYAMA) (SALAMA).

De récents travaux de ROHATGI, DAVIS, HOPKINS et Mc MULLIN (Westinghouse) signalent que le cuivre n'est pas décelable par D.L.T.S. jusqu'à des concentrations de $6.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$!

Il a été d'abord utilisé par DAUD et KOLIWAD qui ont constaté que l'introduction de cuivre dans du silicium polycristallin se révélait bénéfique pour les photopiles solaires polycristallines, contrairement aux monocristaux.

Ils ont introduit 10^{14} à 10^{15} cm^{-3} atomes de cuivre

- par diffusion à 450°C - pendant 15 mn
- par incorporation de cuivre au cours de tirage cz de polycristaux.

Ils ont réalisé ensuite des photopiles N^+P .

Ils ont constaté que par diffusion

- si les grains sont petits ($< 0,2\text{mm}$) les performances des photopiles sont améliorées,
- si les grains sont gros ($> 0,6\text{mm}$) il y a dégradation.

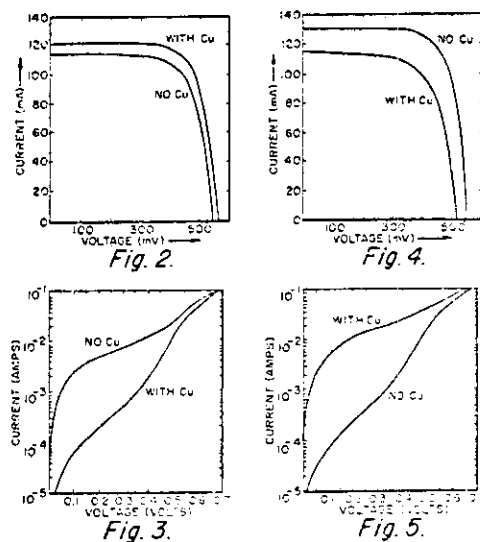
Mais l'incorporation de cuivre au cours de la croissance C.Z. améliore les photopiles quelle que soit la taille des grains.

Ils ont conclu en affirmant que le cuivre passive les joints, sans perturber les grains, tant que sa concentration dans les grains n'est pas trop élevée ($< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Ils ont totalement passé sous silence le rôle des défauts intragrain.

Impureté	$D_0 \text{ cm}^2/\text{s}$	H, eV	T	
1	2	3	4	
H	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0,48	967	1207
Li	$4,4 \cdot 10^{-3}$	0,78	450	1000
	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,65	360	860
	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,70	420	800
	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,66	25	125
			80	1350
Cu	$2,65 \cdot 10^{-3}$	0,62	400	500
	$4 \cdot 10^{-2}$	1,0	800	1100
	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,43	400	700
Al	8	3,45		
	4,8	3,34	1100	1400
	2800	3,77		
Ga	3,6	3,49		
	270	4,15		
	2,1	3,5		
In	16,5	3,89		
	19,4	3,86		

Paramètres de diffusion de quelques impuretés dans différents intervalles de température (d'après BOLTACS).



Influence d'une diffusion de cuivre sur les caractéristiques I-V de photopiles faites avec du silicium polycristallin à petits grains (fig.2 et 3) et à gros grains (fig.4 et 5).

(d'après DAUD et KOLIWAD).

Les études effectuées à Marseille dans ce domaine (ZEHAFF) montrent que le cuivre agit aux niveaux des joints, mais, surtout améliore la réponse des grains et c'est en fait cette dernière amélioration qui provoque une augmentation de la longueur de diffusion effective des porteurs minoritaires. En particulier les dislocations sont bien passivées et semblent présenter un chemin privilégié pour la pénétration du cuivre dans les grains.

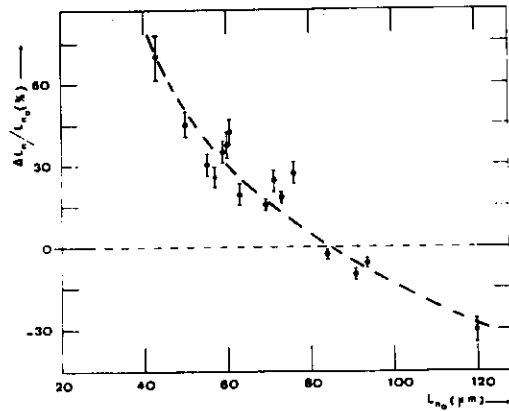
Il a été constaté que la diffusion du cuivre à 400°C pendant 1 heure homogénéise les longueurs de diffusion effectives autour de 80 μm , si les longueurs de diffusion initiales dans le matériau excèdent 20 μm .

Les longueurs de diffusion effectives supérieures à 100 μm , sont un peu réduites, et ramenées entre 80 et 90 μm (des valeurs initiales aussi élevées sont exceptionnelles dans le SILSO Wacker).

Ces variations de L_n se comprennent assez bien par la considération des défauts intragrain. Quand les grains sont affectés de nombreux défauts structuraux étendus, le cuivre en précipitant préférentiellement sur ces défauts atténue ou annule leur activité recombinate. Si les grains sont au contraire de très bonne qualité, le cuivre peut (sous forme interstitielle ou substitutionnelle) dépasser la concentration limite de $6 \cdot 10^{16}$ au delà de laquelle son activité recombinate se manifeste.

Sur un même échantillon tous les joints ne se comportent pas de la même façon et il n'y a pas de corrélation nette entre le comportement du joint et son degré ou son absence de passivation.

Apparemment le cuivre doit faire autre chose que saturer les liaisons pendantes. Peut être réagit-il avec des impuretés ségréguées comme l'oxygène...



Variation relative de L_{eff} en fonction de la valeur initiale L_0 après diffusion de cuivre à 400°C - 1h.

(d'après M. ZEHAF, G. MATHIAN et S. MARTINUZZI)

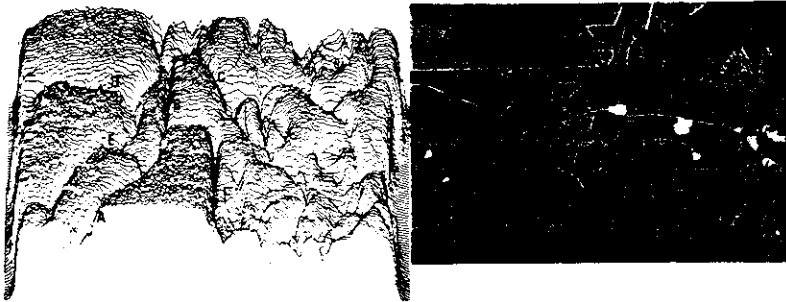


Image photoélectrique d'une jonction Cr-Si diffusée cuivre et image optique correspondante. L'image photoélectrique était initialement de faible amplitude et très bruitée. La réponse des grains a été fortement augmentée.

(d'après M. ZEHAF, G. MATHIAN et S. MARTINUZZI).

La passivation par le cuivre est remarquablement stable : on peut réaliser des photopiles par les méthodes conventionnelles après la diffusion.

Toutefois, il est nécessaire de :

- contrôler la diffusion du cuivre dans les grains via les défauts,
- d'évaluer la concentration de cuivre dans les défauts et dans les grains,
- de comprendre les mécanismes de son interaction.

Le cuivre est-il capable de saturer les liaisons pendantes des joints, des sous joints, des dislocations...?

Réagit-il avec des impuretés ségréguées par ces défauts en particulier l'oxygène ?

Plus simplement, en précipitant aux défauts, se contenterait-il de les enrober par un écran d'interstices et d'écranter leur activité ?

Remarque : Le cuivre peut aussi neutraliser l'activité recombinante d'autres impuretés comme le titane (SALAMA) et relaxer les contraintes dues au front de diffusion du phosphore.

3.2. Le lithium.

Une étude assez complète a été faite par Young après divers travaux dont ceux de MILLER et ORR.

Le lithium a un comportement voisin de celui du cuivre dans le silicium :

- c'est un donneur interstitiel peu profond,
- il diffuse très vite dans Si.

$$D = 2,3 \cdot 10^{-3} \exp(-0,65/kT) \text{ de } 360 \text{ à } 860^\circ\text{C}.$$

MILLER et ORR ont déposé du lithium par voie électrolytique sur du silicium de type p mono et polycristallin, à 400°C, 30 mn. A cette température, le lithium diffuse dans Si Dans le monocristal F.Z. la résistivité passe de 25 à 30 Ωcm , tandis que les durées de vie augmentent : elles sont par endroit multipliées par 25 ! Dans le polycristal, l'augmentation serait tout aussi importante puisque τ , qui n'était pas mesurable avant la diffusion dépasse la μs après un traitement de 1 mn. Parallèlement, μ_p augmente.

Pour MILLER et ORR, le lithium passive les joints (vérifié par EBIC) et réduit la densité de centres recombinaux dans les grains.

R.T. YOUNG a fait une étude plus systématique en diffusant du lithium déposé sur une face d'un polycristal à 400°C pendant 1 heure. Le polycristal est du F.Z. de type N dont les grains ont une taille moyenne de l'ordre du μm . Le polycristal est colonnaire ce qui permet d'utiliser deux plaquettes adjacentes dans le lingot, l'une servant de témoin, l'autre subissant la diffusion.

Ils ont constaté que le lithium efface la barrière de potentiel de la plupart des joints (par mesure de résistivité en fonction de la température) et diminue la densité de centres recombinaux.

Par balayage photoélectrique avec un laser HeNe, ils ne constatent pas de réduction de l'atténuation aux joints de grains. L_{eff} est augmentée de 50 à 70 %, mais cette augmentation n'est pas homogène.

Toutefois, YOUNG n'a pas observé d'amélioration sensible des performances des photopiles P^+N réalisées avec du matériau diffusé Li.

Cette étude doit apparemment être complétée par des études locales, au niveau des joints et des grains.

Le principal problème de la passivation par le lithium est (curieusement) la stabilité : on constate des variations au cours du temps des profils de longueur de diffusion ou de durée de vie que les auteurs attribuent au déplacement du lithium.

3.3. L'Aluminium

C'est un dopant du silicium de type p qui est bien toléré par le silicium, mais qui diffuse très lentement ($D \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 1400°C).

Toutefois, cet obstacle peut être contourné grâce à la diffusion assistée par laser semi continu. LERAY, BOURREE et RODOT, ont mis en évidence une diffusion intergranulaire dans le silicium polycristallin avec une énergie d'activation inférieure à 1 eV.

Des résultats très partiels ont été obtenus à Marseille, par simple recuit thermique après dépôt d'une couche sur les deux faces d'une plaquette et diffusion à 400°C pendant 2 heures. On constate une amélioration de l'ordre de 30 % des longueurs de diffusion. Apparemment, l'aluminium diffuse dans le Si polycristallin plus facilement que prévu, probablement via les joints de grains et les dislocations.

3.4. Le phosphore

L'effet getter du phosphore est bien connu. OUALID et LAUER ont montré que les spectres de DLTS du silicium polycristallin étaient très atténués après que des jonctions N^+P aient été réalisées.

Plus récemment AMMOR a effectué des mesures de longueur de diffusion sur deux plaquettes adjacentes découpées dans un même lingot de silicium polyx (CGE) ; l'une brute l'autre transformée en photopiles. Grâce à des diodes mésar N^+P et à des diodes Cr-Si respectivement relevées et réalisées aux mêmes endroits, il a pu constater une sensible amélioration des longueurs de diffusion.

4° - CONCLUSION

Les techniques et les résultats qui viennent d'être décrits montrent qu'il est possible d'atténuer les phénomènes de recombinaison dans le silicium polycristallin par hydrogénation, par introduction d'impuretés métalliques choisies, en quantité limitée.

Les procédés nécessitent une optimisation qui ne sera pas forcément la même pour tous les matériaux. Il semble déjà acquis que ces procédés présentent des limites : on ne peut pas améliorer des régions où les longueurs de diffusion effectives initiales L_{no} dépassent $100\mu m$; Les améliorations sont peu significatives quand L_{no} est inférieur à $20\mu m$.

Sur le plan théorique, il reste à comprendre les mécanismes de la passivation par l'hydrogène atomique ou (et) moléculaire ainsi que par l'introduction de cuivre, de lithium, d'aluminium... Sur le plan expérimental, la stabilisation des améliorations apportées par l'hydrogène doit faire l'objet d'études approfondies.

BIBLIOGRAPHIE

A - Passivation par l'hydrogène.

C.H. SEAGER and D.S. GINLEY
Appl.Phys.Lett.34(5) p.337, 1979.

C.H. SEAGER, D.S. GINLEY and J.D. ZOOK
Appl.Phys.Lett.36(10) p.831, 1980.

E.M. LAWSON and S.J. PEARTON
Phys.Stat.Sol.(a) 72, K.155, 1982.

R.H. ROBINSON and R.V. D'AILLO
Appl.Phys.Lett. 39(1) p.63, 1981.

C.H. SEAGER and D.S. GINLEY
J.Appl.Phys.52(2) p.1059, 1981.

C.H. SEAGER, D.J. SHARP and J.K.G. PANITZ and R.V. D'AILLO
J.Vac.Sci.Technol.20(3), p.430, 1982.

D.S. GINLEY and S.M. HAALAND
Appl.Phys.Lett.39(3), p.271, 1981.

C.H. SEAGER and D.S. GINLEY
Bull.Am.Phys.Soc.HLS, p.24, 1979.

J.L. BENTON, C.H. DOHERTY, S.D. FERRIS, D.L. FLAMM, L.C. KIMERLING and H.J. LEAMY
Appl.Phys.Lett.36(8), p.670, 1980.

T. MAKINO and H. NAKAMURA
Appl.Phys.Lett.35(7) p.551, 1979.

J.I. PANKOVE
Bull.Am.Phys.Soc. P.435, 1979.

D.R. CAMPBELL, M.H. BRODSKY, J.C.M. HWAG, R.E. ROBINSON
Bull.Am.Phys.Soc. p.435, 1979.

I. SARDI, S. PIDATELLA and G. FIGARI
J.Physique Cl n° 10 tome 43, 1982.

G. RAJESWARAN, M. THAYER, V.J. RAO and W.A. ANDERSON
Grain boundaries in semiconductors, North Holland,1982, p.235.

V.J. RAO, W.A. ANDERSON and F. KAI
Grain boundaries in semiconductors, North Holland, 1982, p.229.

T.D. SULLIVAN and D.G. AST
Defect in semiconductors, North Holland, 1981, p.297.

M. AUCOUTURRIER and al.
J. de Physique, Suppl.n°10, tome 43, Octobre 1982.

H. AMZIL, M. SEBBAR, L. AMMOR and S. MARTINUZZI
Communication à 5ème Europ.Photovoltaic Solar Energy Conf. Athènes 1983.

D. GWINNER
J.de Phys.C4, 9, p.141, 1983.

Yu. A. OSSYPIAN
J.de Phys.C4, 9, p.255, 1983.

P.OHORYLES
J.de Phys. C4, 9, p.359, 1983.

S.J. PEARTON and A.J. TAVENDALE
Appl.Phys.Lett., 41, 176 (1982).
J.Appl.Phys. 54, 3, 1375 (1983).

B - Passivation par diffusion d'impuretés métalliques.

F.A. TRUMBORE
Solid solubilities of elements in Ge and Si
Bell Syst. Tech. J., 39, 205, 1968.

A.G. MILNES
Deep impurities in semiconductors, Wiley Interscience N.Y. 1973.

BOLTAKS
Diffusion et défauts ponctuels dans les semi-conducteurs, Ed. MIR, Moscou, 1977.

T. DAUD et K.M. KOLIWAD
Conf.Record 13th IEEE, 1978, p.503.

J.R. DAVIS, A. ROHATGI, P. RAI CHOUDHURY, P. BLAIS, R.H. HOPKINS
Conf.Record 13th IEEE, 1978, p.503.

A.M. SALAMA,
Conf.Record 13th IEEE, 1978, p.496.- J.Electrochem.Soc.126,1,114,1979.

J.C.M. HWANG, P.S. HO, J.E. LEWIS and D.R. CAMPBELL
J.Appl.Phys. 51, 3, 1576, 1980.

A. ROHATGI, J.R. DAVIS, R.H. HOPKINS, P. RAI CHOUDHURY and P.G. Mc. MULLIN
Solid State Elect.23, 415, 1980.

G.L. MILLER and W.A. ORR
Appl.Phys.Lett.37 (12), 1100, 1980.

R.T. YOUNG, G.E. JELLISON, Y.K. CHANG, M.C. LU and G.A. VAN DER LEEDEN
Conf.Report of 15th IEEE,1981, p.1316.

N. TOYAMA
Solid State Electronics, 26, 1, 37, 1983.

R. JANSSENS, R. MERTENS, R. VAN OVERSTRAETEN
3rd. European Photovoltaic Solar Energy Conf., Cannes 1980, p.620.

A. ROHATGI, J.R. DAVIS, R.H. HOPKINS and P.G. Mc. MULLIN
Solid State Electronics 26, 11, 1039, 1983.

S.P. MURARKA and T.F. RETAJCZYK
J.Appl.Phys., 54 (4) 2069, 1983.

M. ZEHAF, G. MATHIAN, C.M. SINGAL and S. MARTINUZZI
J.de Phys.Appl. 18, 557, 1983.

M. ZEHAF, G. MATHIAN and S. MARTINUZZI
Communication au 5ème Europ.Solar Energy Conf., Athènes 1983.

C. LERAY, J.E. BOUREE et M. RODOT
J.de Phys. C5, 10t.44, 1983, p.235.

J. DIETL, D. HELMREICH, and E. SIRTIL
Crystals 5, Spring Verlag (1981) p.85

INTRODUCTION

1. PREPARATION DU SILICIUM "QUALITE ELECTRONIQUE" (Procédé Siemens)

C'est le procédé SIEMENS qui est toujours utilisé pour préparer du silicium polycristallin. Ce procédé utilise le silicium métallurgique obtenu par réduction de la silice au four à arc avec électrodes en carbone. Le silicium métallurgique est transformé en trichlorosilane SiHCl_3 par réaction avec HCl en présence d'un catalyseur (cuivre). Le trichlorosilane est ensuite purifié par distillation fractionnée, puis par résines échangeuses d'ions. Ces deux opérations éliminent la plupart des impuretés métalliques, et un mélange de trichlorure SiHCl_3 et d'un peu de tétrachlorure SiCl_4 est envoyé dans une chambre de réaction, où il est réduit par de l'hydrogène dans un four à arc en présence d'un germe de silicium. Le silicium ainsi obtenu approvisionne les machines de tirage de monocristaux de type Czochralski (C.Z) ou du type fusion de zone (F.Z). Il est utilisé jusqu'à maintenant pour l'obtention de lingots de silicium polycristallin et pour les tirages de rubans.

Le procédé SIEMENS a l'avantage d'être devenu un procédé industriel bien dominé, et parfaitement adapté à la production de grosses quantités de silicium pour les composants électroniques.

2. LES TECHNIQUES DE MISE EN FORME DU SILICIUM POUR LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE TERRESTRE

2.1. Tirage Czochralski

C'est la méthode encore la plus employée pour la réalisation de photopiles à usage terrestre. Elle conduit actuellement, à la vitesse de tirage de 10cm/h, à des lingots cylindriques de 15cm de diamètre, de 1,50 m de long et de 40 kg.

C'est assurément une technique chère, qui nécessite par la suite une opération de sciage (avec perte de matière) suivie

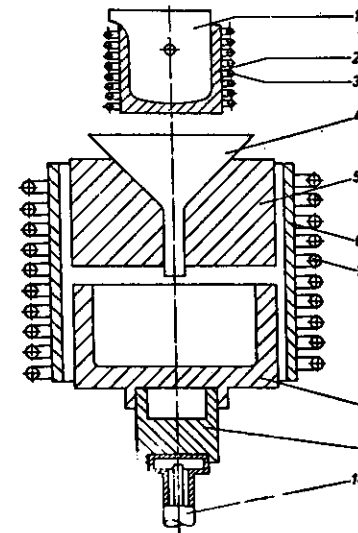


Fig.1a. Procédé Wacker : Cristallisation entre deux plaques de graphite entre lesquelles existe un gradient thermique.

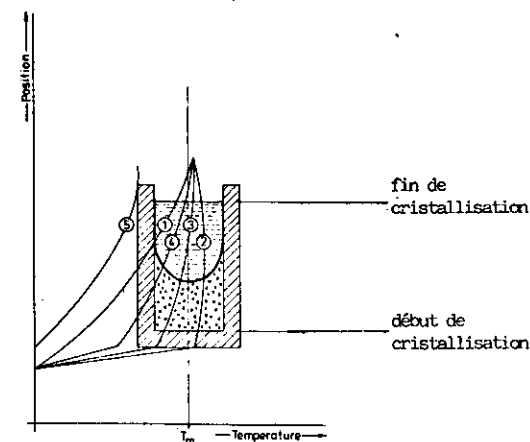


Fig.1b. Procédé Wacker : Profil de température pour les différents stades de fabrication.

d'une élimination des surfaces écrouées. Mais c'est aussi une technique bien au point, très automatisée et qui présente un avantage remarquable : le tirage purifie considérablement le matériau, ce qui devrait permettre de préparer du silicium polycristallin à partir de charges moins pures que le silicium de qualité électronique.

2.2. Silicium polycristallin moulé

C'est un matériau à gros grains, dont la croissance est orientée dans une direction privilégiée soit par la technique même de moulage (procédé SOLAREX), soit par un gradient thermique existant entre deux plaques de graphite enfermant le silicium (fig.1) (Silso Wacker), soit encore par une variante du procédé Bridgman (croissance sans germe dans un gradient thermique) méthode C.G.E. ou avec un germe (H.E.M.) (fig.2), (fig.3) /1 à 4/.

2.3. Les rubans de silicium

Les rubans de silicium sont très attractifs puisqu'ils se présentent directement sous forme de produits plats dont l'épaisseur peut être adaptée à la préparation de photopiles.

Plusieurs méthodes sont susceptibles de produire des rubans :

a) Rubans de silicium autosupportés :

La première méthode a été proposée par Mobil Tyco/5/.

Deux plaques de graphite plongées dans un bain de silicium, et séparées de quelques centaines de microns, permettent au silicium de grimper jusqu'à leur extrémité supérieure par capillarité (fig.4). Le silicium est alors mis en contact avec un germe monocristallin animé d'un déplacement vertical.

Le procédé est continu, simple et économique. Les problèmes viennent du contour en graphite qui pollue le ruban et aussi du choc thermique subi par le ruban à la sortie du contour.

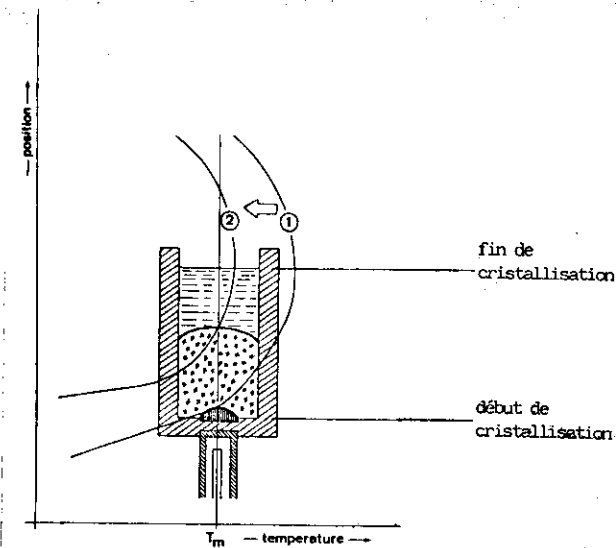


Fig.2. Méthode H.E.M. : Croissance avec germe dans un gradient thermique.

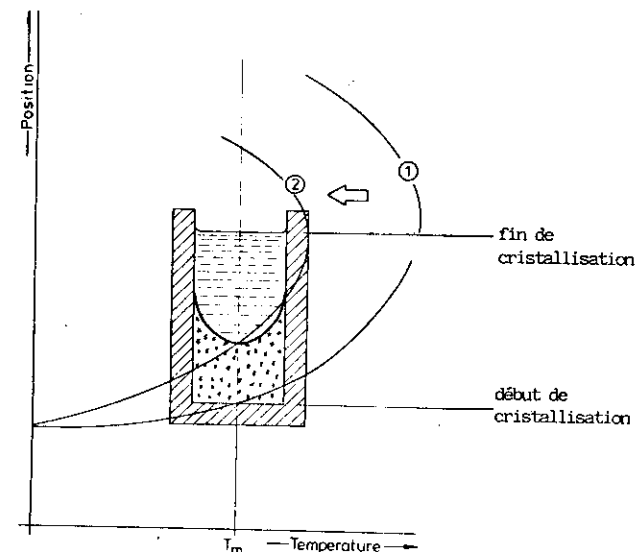


Fig.3. Méthode Bridgman : Croissance sans germe par solidification directionnelle.

Le procédé Westinghouse dit "WEB" a été proposé en 1959. Il consiste à se passer du contour, moyennant deux dendrites disposées verticalement et parallèlement, touchant le bain de silicium fondu (fig.5). Des rendements supérieurs à 10 % ont été obtenus et le matériau n'est pas pollué par le carbone /6/.

b) Rubans sur support

Aux Laboratoires de Marcoussis, on poursuit la mise au point du tirage de ruban polycristallin de silicium sur ruban de carbone (fig.6). On obtient avec cette méthode une couche polycristalline de silicium de $100\mu\text{m}$ d'épaisseur /7/. Des rendements de 10 à 12 % ont été obtenus après brûlage de la couche de graphite.

c) Couches évaporées ou déposées par C.V.D.

L'évaporation thermique, ainsi que la réaction chimique en phase vapeur ont été utilisées pour obtenir des dépôts sur des substrats métalliques. Pour l'instant, les résultats sont peu satisfaisants, les rendements étant toujours inférieurs à 6 %.

De meilleurs résultats sont obtenus par dépôt de silicium sur ruban de molybdène (RTR) par C.V.D. et recristallisation du dépôt par fusion au laser. Cela donne un monocristal grossier et des photopiles dont les rendements dépassent 6 %. Une nouvelle voie est actuellement étudiée, consistant à déposer par C.V.D. une couche de silicium épitaxiée sur du silicium métallurgique raffiné /8/.

Pour éviter une contamination de la couche par les impuretés du substrat, on l'isole partiellement par une couche de silice (oxydation superficielle du substrat) à travers laquelle on réalise de petites ouvertures (pores d'épitaxie), afin d'enclencher localement, puis latéralement, la cristallisation de la couche déposée.

Si on parvient à accélérer la méthode de dépôt C.V.D. tout en utilisant des gaz porteurs de moyenne pureté (au lieu des gaz ultra purs utilisés actuellement pour la réalisation des composants sur couche épitaxiée) le procédé peut s'avérer économique.

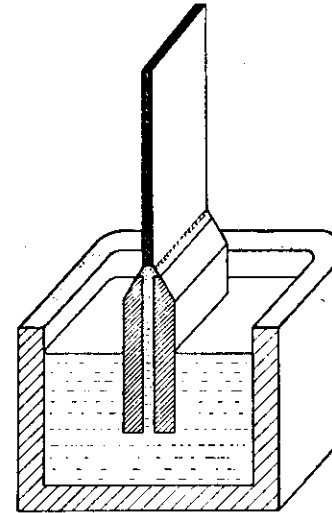


Fig.4. Procédé de tirage de ruban (E.F.G.) Mobil Tyco.

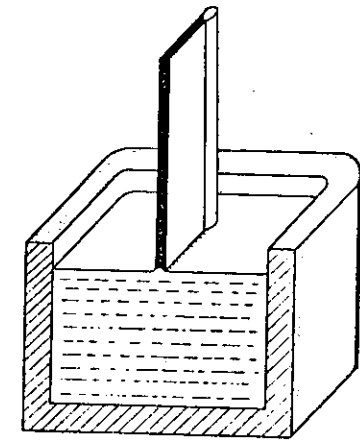


Fig.5. Croissance dendritique de ruban de silicium (WEB - Westinghouse).

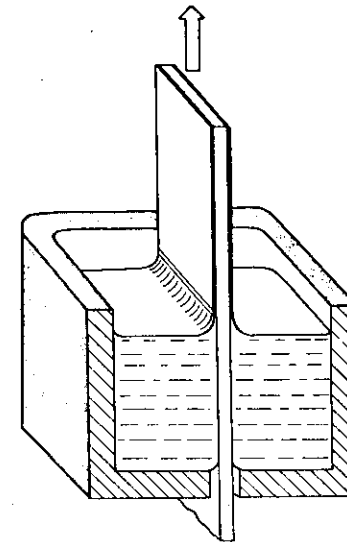


Fig.6. Tirage de ruban de silicium sur ruban de carbone.

3. PRINCIPAUX DÉFAUTS DANS LE SILICIUM POLYCRISTALLIN

Ces matériaux polycristallins sont caractérisés par la présence de joints de grains et de nombreux défauts intragrain, défauts linéaires tels que dislocations, défauts plans comme les joints de macles, les sous joints, les dislocations, des microdéfauts (striations) ainsi que des défauts ponctuels (lacunes, atomes interstitiels, impuretés...).

L'existence de tous ces défauts (joints de grains et défauts intragrain) dans les matériaux à gros grains que nous étudions, nous amène à utiliser par la suite des grandeurs effectives comme les longueurs de diffusion effectives qui seront définies par la règle de Mathiesen :

$$\frac{1}{L_{neff}^2} = \frac{1}{L_{njg}^2} + \frac{1}{L_{ng}^2} \quad (3.1)$$

où L_{njg} est la longueur de diffusion au voisinage d'un joint et L_{ng} la longueur de diffusion dans un grain loin des joints.

Bien entendu, L_{ng} qui peut être obtenu par des mesures locales peut aussi s'écrire :

$$\frac{1}{L_{ng}^2} = \frac{1}{L_{ndis}^2} + \frac{1}{L_{nimp}^2} + \dots \quad (3.2)$$

où L_{ndis} et L_{nimp} font intervenir les recombinaisons par les dislocations et par les impuretés recombinantes.

3.1. Joints de grains, Structure cristalline et propriétés électroniques

3.1.1. Structure cristalline

Les joints de grains se comportent comme des plans de recombinaison dont l'activité dépend des caractéristiques physiques

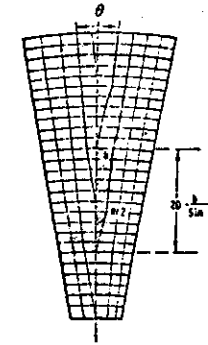


Fig.7. Joint de grains symétrique montrant qu'il est formé d'une succession de dislocations.

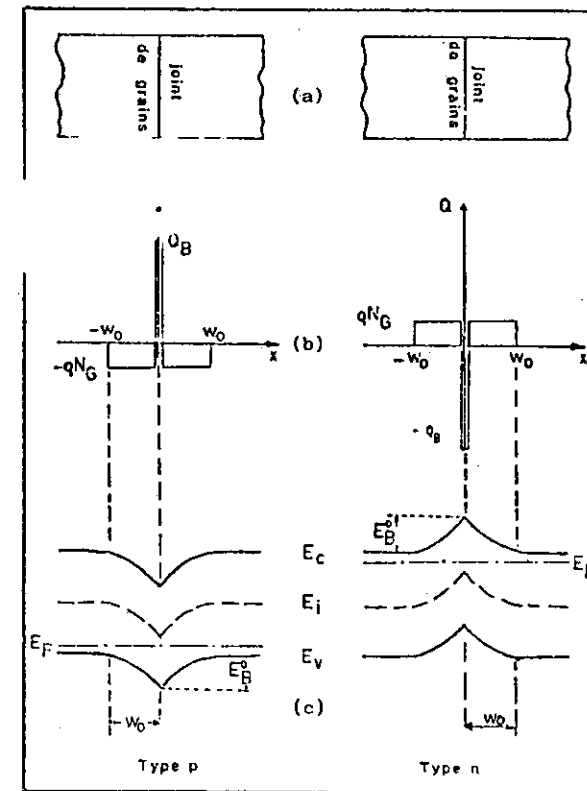


Fig.8. (a) Schémas représentatifs d'un joint de grains. (b) La charge Q_B localisée au joint (c) Diagramme de bandes au voisinage d'un joint.

des joints de grains tels que l'angle de désorientation et la densité des états d'interface.

Du point de vue cristallographique, un joint de grains est défini qualitativement comme une surface interne séparant deux cristaux d'orientation différente. Les joints de grains ont été décrits par W. Read /9/ et MATARE /10/ comme une suite de dislocations coin situées dans divers plans de glissement qui viennent s'aligner sous l'action d'une contrainte extérieure (fig.7).

L'orientation du joint est déterminé à partir de la relation qui définit la distance séparant deux dislocations consécutives

$$2D = b/\sin \theta/2$$

$\theta/2$ est l'angle que fait la dislocation avec le plan de symétrie et est l'angle de désorientation du joint de grains.

Plus l'angle de désorientation est important et plus la densité des défauts interfaciaux au joint de grains est grande. Il est admis que la densité des états d'interface est comprise entre 10^{10} et $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ pour des joints de grains de faible désorientation et 10^{12} à $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ pour des joints de grains de forte désorientation. Pour des grains dont les dimensions sont de l'ordre de $G \approx 1 \text{ mm}$, seuls les joints de grains de moyenne ou forte désorientation entraîneront des phénomènes de recombinaison importants et par conséquent une dégradation des durées de vie.

3.1.2. Propriétés électroniques : hauteur de barrière et états d'interface.

Les propriétés électroniques des joints de grains sont généralement interprétées par le modèle des états interfaciaux, qui sont localisés à l'interface des deux grains, de type accepteurs ou donneurs et qui créent une suite continue ou discontinue d'états localisés dans la bande interdite. Ces états peuvent être attribués aux liaisons pendantes. Ils se chargent en piégeant généralement

les porteurs majoritaires ce qui conduit à une courbure des bandes d'énergie et par conséquent à l'apparition d'une hauteur de barrière E_B caractéristique du joint de grains.

Dans ce modèle, la largeur du joint de grains est supposée petite devant la région de charge d'espace ; ainsi le joint peut être traité comme une surface. D'autre part, nous admettrons également qu'il existe une densité d'états par unité de surface et d'énergie $N_{is}(E)$ localisés dans le plan du joint et dans la bande interdite.

Ces états localisés se chargent en piégeant les porteurs majoritaires des grains adjacents ce qui fait apparaître une charge superficielle Q_B au joint de grains compensée par les charges volumiques présentes de part et d'autre du joint dans la région désertée, de largeur W_0 à l'équilibre. Si les grains adjacents sont identiques et de dopage N_G , la condition de neutralité s'écrit :

$$Q_B - 2q N_G W_0 = 0 \text{ (type p)} \quad (3.3)$$

A cause de ce phénomène de piégeage et de la courbure des bandes qui en résulte (fig.8), une barrière de potentiel s'établit, dont la hauteur est donnée par l'expression classique :

$$W_0 = \left(\frac{2\epsilon E_B^0}{q^2 N_G} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

où W_0 est exprimé en cm, E_B^0 en eV, N_G en cm^{-3} et où ϵ est la permittivité du silicium. Nous admettrons, d'une part l'hypothèse de la zone complètement désertée et, d'autre part, nous supposerons que les grains sont suffisamment gros pour que la largeur W_0 de la charge d'espace soit toujours inférieure aux dimensions des grains (hypothèse toujours bien vérifiée dans les échantillons CGE "POLYX" étudiés).

La charge Q_B au joint de grains dépend de la position du niveau de Fermi au joint. Elle est donnée de façon générale

par :

$$Q_B = q \int_0^{E_G} N_{is}^D(E) [1 - f(E, E_f)] dE - q \int_0^{E_G} N_{is}^A(E) f(E, E_f) dE \quad (3.5)$$

où N_{is}^A et N_{is}^D sont respectivement les états d'interface accepteurs et donneurs ; $f(E, E_f)$ est la probabilité d'occupation d'un niveau d'interface d'énergie E , donnée par la fonction de distribution de FERMI-DIRAC en régime d'équilibre, (c'est-à-dire à l'obscurité et sans polarisation extérieure). Dans l'approximation de la distribution de FERMI-DIRAC à 0°K, l'expression de Q_B s'écrit simplement

$$Q_B = \int_0^{E_G} N_{is}^D(E) dE - q \int_0^{E_G} N_{is}^A(E) dE \quad (3.6)$$

Si les états d'interface sont du type accepteur au dessus du niveau de FERMI intrinsèque E_{iB} au joint de grains et donneur en dessous, le domaine d'intégration se réduit et Q_B vaut alors :

$$Q_B = q \int_{E_F}^{E_{iB}} N_{is}^D(E) dE = -q \int_{E_{iB}}^{E_F} N_{is}^A(E) dE$$

suivant que E_{iB} est supérieur à E_F ou pas.

Nous pouvons définir, comme pour les états de surface, un niveau E_0 qui sépare les niveaux accepteurs E^A ($E_0 < E^A < E_c$) des niveaux donneurs E^D ($E_v < E^D < E_0$). Lorsque les états d'interface sont très nombreux, cela conduit au blocage du niveau de FERMI au voisinage de E_0 . Comme la plupart des surfaces des semi-conducteurs, nous admettons que E_0 est situé au tiers de la bande interdite. Lorsque E_0 et E_F sont alignés, la charge de surface est nulle et E_0 est appelé niveau neutre. Dans cette hypothèse, il suffit de remplacer E_{iB} par E_0 .

Pour déterminer la hauteur de barrière au joint de grains, il est nécessaire de connaître la distribution des états d'interface. Nous envisagerons les deux hypothèses les plus souvent employées illustrées par la figure 9, la distribution uniforme et la distribu-

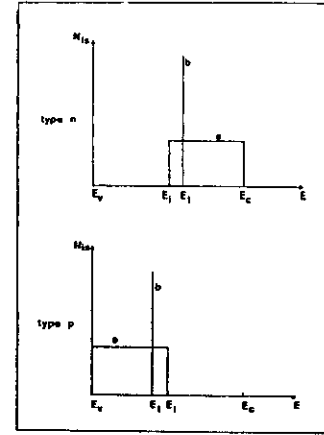


Fig.9. Distribution des états d'interface : a) distribution uniforme, b) distribution monoénergétique.

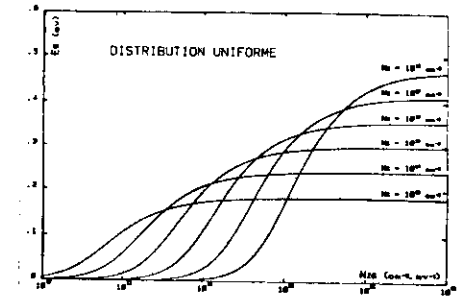


Fig.10. Variation de la hauteur de barrière à l'équilibre E_B^0 d'un joint de grains dans le cas d'une distribution uniforme des états d'interface de densité N_{is} pour différents dopages des grains N_G .

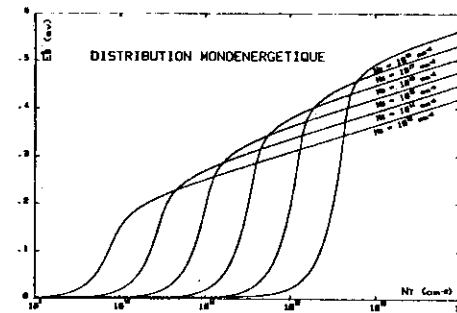


Fig.11. Variation de la hauteur de barrière E_B^0 d'un joint de grains dans le cas d'une distribution monoénergétique des états d'interface de densité N_t et d'énergie $E_t = E_i$ pour différents dopages N_G des grains.

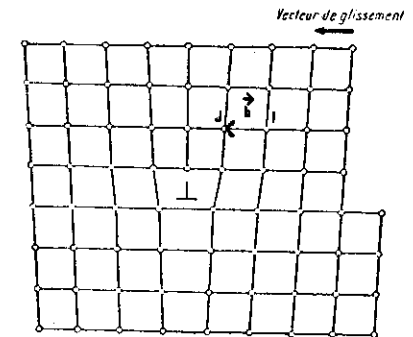


Fig.12. Circuit de Burgers entourant d'une dislocation coin montrant que le défaut de fermeture IJ représente le vecteur de Burgers b .

tion monoénergétique, comme l'ont déjà fait au Laboratoire de Photo-électricité I. AMZIL /11/, J.P. CREST /12/ et M. ZEHAF /13/.

Distribution uniforme des états d'interface

Dans ce cas $E_o = E_i$ loin du joint de grains, la condition de neutralité devient :

$$2N_G W_o = \pm (E_f - E_i) N_{is} \begin{cases} + : \text{type n} \\ - : \text{type p} \end{cases} \quad (3.8)$$

Si \bar{E}_f repère la position de l'énergie de FERMI par rapport à l'énergie intrinsèque E_i , cette condition peut s'écrire en fonction de la hauteur de barrière E_B^o :

$$2N_G W_o = \pm (\bar{E}_f - E_B^o) \quad (3.9)$$

Des relations (3.4) et (3.9), nous pouvons tirer la largeur de la zone de charge d'espace et la hauteur de barrière :

$$W_o = \frac{\alpha}{2} \frac{N_{is}}{N_G} \left[\left(1 + \frac{2\bar{E}_f}{\alpha} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (3.10)$$

$$E_B^o = \bar{E}_f - \alpha \left[\left(1 + \frac{2\bar{E}_f}{\alpha} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

où le terme $\alpha = \frac{4eN_G}{2N_{is}}$ a la dimension d'une énergie et où \bar{E}_f est

donnée en fonction de la densité effective d'états dans la bande de conduction ou de valence suivant que le semi-conducteur est de type n ou p :

$$\bar{E}_f = -kT \ln \left(\frac{N_{is}}{N_G} \right) + \frac{E_G}{2} \quad (3.11)$$

Les variations de E_B^o ont été tracées avec un calculateur et une table digitale en fonction de la densité d'états d'interface et pour différents dopages (fig.10).

. Si $\alpha \gg 1$, c'est-à-dire si le dopage est grand ou si la densité d'états d'interface est faible, la variation de la hauteur de barrière est parabolique :

$$E_B^o = \frac{q^2 \bar{E}_f}{8e N_G} N_{is}^2 \quad (3.12)$$

. Si la densité d'états d'interface est grande ou si le dopage est faible, on observe une saturation pour $E_B^o : E_B^o \rightarrow \bar{E}_f$ (si $\alpha \ll 1$). La hauteur de barrière est alors limitée à \bar{E}_f et varie linéairement avec la température.

Distribution monoénergétique des états d'interface

Si tous les états interfaciaux sont localisés sur un niveau d'énergie E_t repéré par rapport à E_{iB} la densité d'accepteurs ionisés est donnée par :

$$N_t^- = N_t \left[1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{E_t - E_f + E_B^o}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (3.13)$$

De même, la densité des donneurs ionisés vaut :

$$N_t^+ = N_t \left[1 - \left[1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{E_t - E_f + E_B^o}{kT} \right) \right]^{-1} \right] \quad (3.14)$$

La hauteur de barrière se déduit facilement à partir des relations (3.4) et (3.14) :

$$E_B^o = \bar{E}_f - E_t + kT \ln \left\{ \frac{qN_t}{(8eN_G E_B^o)^{1/2}} - 1 \right\} \quad (3.15)$$

qui peut se résoudre numériquement par itération. Deux cas peuvent se produire suivant que le niveau de FERMI coupe ou non le niveau piège.

* Dans le premier cas, le niveau piège n'est pas très profond et si $\bar{E}_t + E_B^0 - \bar{E}_f \gg kT$, l'expression de FERMI-DIRAC tend vers l'expression de BOLTZMANN :

$$N_t^- \approx \frac{1}{2} N_t \exp \left(- \frac{E_t + E_B^0 - \bar{E}_f}{kT} \right) \quad (3.16)$$

D'où la hauteur de barrière :

$$E_B^0 = \frac{E_G}{2} - E_t + kT \ln \left(q N_G^{1/2} N_t / N_c (2e E_B^0)^{1/2} \right) \quad (3.17)$$

** Dans le deuxième cas, le niveau piège est situé près du niveau de FERMI intrinsèque et si $\bar{E}_f - \bar{E}_t - E_B^0 \gg kT$, l'expression (3.13) se simplifie car tous les accepteurs sont ionisés $\bar{N}_t = N_t$.

La hauteur de barrière vaut simplement :

$$E_B^0 \approx \frac{q^2 N_t^2}{8\epsilon N_G} \quad (3.17)$$

Ces deux cas correspondent à des comportements complètement différents pour la hauteur de barrière. Nous avons tracé (fig. 11), la variation de la hauteur de barrière en fonction de N_t pour différents dopages N_G .

Pour une densité d'états d'interface donné, c'est la distribution monoénergétique qui conduit à la plus grande hauteur de barrière.

Dans les deux cas, la hauteur de barrière diminue quand le dopage des grains augmente.

3.2. Dislocations : Structure cristalline et propriétés électroniques

3.2.1. Structure cristalline

Les dislocations sont créées par les distorsions du réseau

cristallin produites par le glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres. Deux cas géométriques extrêmes de ces glissements caractérisent les dislocations coins et dislocations vis /9/. Ces deux types de dislocations sont caractérisés par le vecteur de Burgers \vec{b} qui est donné par le défaut de fermeture du circuit de Burgers.

Dans un cristal parfait, le circuit de Burgers se ferme, tandis que dans un cristal imparfait possédant une dislocation le circuit ne se ferme pas, suivant la convention de Read.

Une dislocation coin peut être représentée par la ligne bordant un demi-plan supplémentaire dans la partie du haut en compression d'un cristal (fig.12). Une dislocation vis peut être considérée comme le résultat du déplacement d'une partie du cristal par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe de dislocation. Le vecteur b dans le cas d'une dislocation coin est perpendiculaire à la ligne de dislocation (notée \perp) et correspond à la distance interatomique introduite par le demi plan excédentaire (fig.12).

Dans une dislocation vis, le vecteur \vec{b} est parallèle à la ligne de dislocation et correspond au pas d'hélice égal à la distance interatomique.

3.2.2. Structure électronique des dislocations

Les dislocations perturbent le potentiel électrostatique du réseau cristallin sur plusieurs distances interatomiques autour de leur coeur et surtout sont caractérisées par l'existence possible de liaisons pendantes situées le long de la dislocation comme le schématise la figure 13. Le long de la dislocation décrite par cette figure, il y a une rangée d'atomes auxquels il manque un partenaire pour compléter leur tétravalence. On peut dire aussi que les orbitales sp^3 de ces atomes ne sont pas saturées, il leur manque un électron, ou encore qu'à chacun de ces atomes correspond une liaison pendante.

Shockley a été le premier /14/ à proposer que les liaisons pendantes du coeur d'une dislocation coin se traduisent par l'existence d'une bande unidimensionnelle de niveau permis à demi pleins, située dans le bas de la bande interdite. Cette bande peut capturer des électrons au détriment de la bande de valence ou des atomes donneurs ; les niveaux vides de cette bande seraient alors accepteurs. Ces captures d'électrons modifient l'état électrique de la dislocation : primitivement neutre, elle se charge négativement.

Labush et Schröter /15/ ont complété ce modèle estimant qu'il n'y a pas de raisons pour que les électrons non appariés des liaisons pendantes ne puissent quitter la dislocation. Les niveaux pleins de la bande associée à la dislocation se comporteraient comme des niveaux donneurs, comportement qui a été observé dans le germanium et le silicium de type p.

Signalons que Read a réussi à expliquer bon nombre de résultats expérimentaux sans recourir à l'hypothèse d'une bande à demi pleine, et en ne retenant que le caractère accepteur des dislocations, mais le modèle qu'il a proposé, semble aujourd'hui dépassé par celui de Labush et Schröter qui s'adapte mieux aux résultats observés sur type p.

a) Modèle de Read :

Le modèle I est celui de Read /16/. Read a supposé que les états liés à la dislocation peuvent être représentés par un seul niveau ou par une bande unidimensionnelle de niveaux vides dans l'état neutre (fig.14). La fraction des états qui sont occupés est donnée par :

$$f = - \frac{Q \delta}{q}$$

où δ est la distance moyenne entre deux liaisons pendantes successives, Q est la charge par unité de longueur de dislocation et q la charge élémentaire. Dans ce modèle la charge Q est uniquement négative et de densité $\rho = q(N_D - N_A)$.

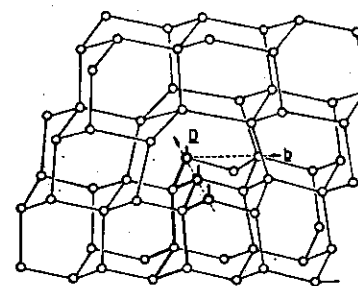


Fig.13. Modèle des liaisons pendantes d'une dislocation 60° dans un réseau de diamant.

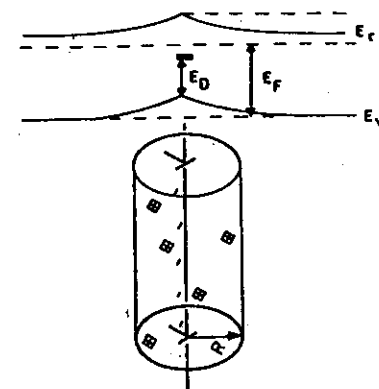


Fig.14. Diagramme de bande illustrant la bande unidimensionnelle liée aux dislocations.

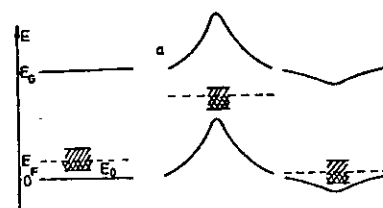


Fig.15. Diagramme de bande d'énergie autour d'une dislocation lorsque la dislocation est électriquement neutre, chargée positivement ou négativement.

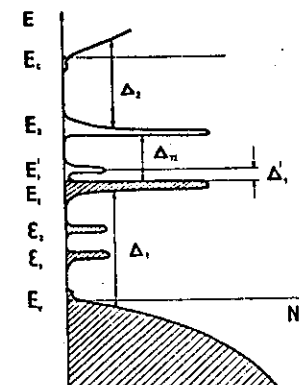


Fig.16. Spectre d'énergie d'une dislocation dans le silicium.
 $\epsilon_1 = 0,42$ eV ; $\epsilon_2 = 0,52$ eV ;
 $\epsilon_{12} = 0,2$ eV ; ϵ_1 et ϵ_2 seraient des niveaux donneurs ou accepteurs introduits par des impuretés ionisées.

Les charges accumulées le long de la dislocation entraînent la création d'une charge d'espace cylindrique autour de la dislocation (fig.14) dont le rayon est donné par :

$$R = \left(\frac{Q}{q(N_D - N_A)} \right)^{1/2}$$

où N_D et N_A sont respectivement les densités des donneurs et des accepteurs. Le potentiel électrostatique de cet arrangement est de la forme :

$$v(r) = \frac{Q}{2\epsilon} \left(\ln \left(\frac{R}{r} \right) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{r^2}{R^2} \right) - 1 \right] \right)$$

à l'intérieur du cylindre et nul à l'extérieur.

Par un calcul exact et en supposant que les électrons qui contribuent à la charge q ne sont pas distribués au hasard mais à des distances égales dans le coeur de la dislocation, Read obtient l'expression de l'énergie électrostatique suivante :

$$E_{el} = \frac{q^2 f^2}{4\epsilon s} \left(\frac{3}{2} \ln \left(\frac{f}{f_c} \right) - 0,866 \right)$$

où ϵ est la constante diélectrique et $f_c = S \left[(N_D - N_A) \right]^{1/3}$.

Le modèle (I) a été utilisé pour l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus avec du Germanium de type N.

b) Modèle de Labush et Schröter :

Ce modèle qui reprend l'hypothèse de la bande à demi pleine, peut se schématiser par la figure 15 qui représente le diagramme de bande d'énergie autour d'une dislocation lorsque la dislocation est électriquement neutre, chargée positivement ou négativement. Les niveaux d'énergie du coeur de la dislocation se regroupent dans une bande à demi pleine.

Comme dans le modèle de Read, une barrière de potentiel et une région de charge d'espace cylindrique se développent autour de la dislocation chargée, bien au delà du coeur de la dislocation si le semi-conducteur est modérément dopé ($N < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Les niveaux d'énergie de la bande à demi pleine se déplacent avec

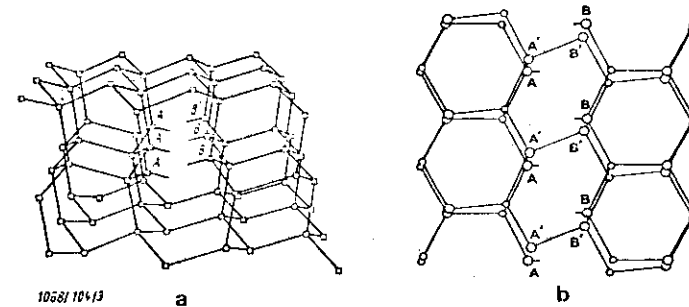


Fig.17. (a) Vue perspective d'une partielle 90° non reconstruite. (b) d'une partielle 90°, vue normale au plan de glissement pour chacune des configurations reconstruite et non reconstruite.

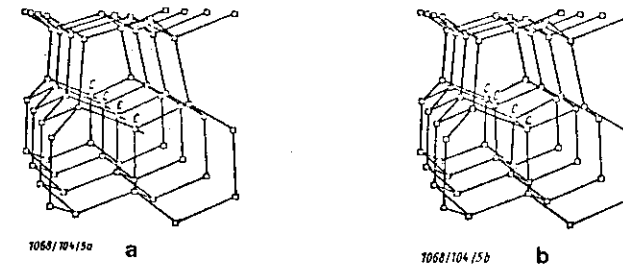


Fig.18. Vues perspectives (a) d'une partielle 30° non reconstruite (b) d'une partielle 30° reconstruite.

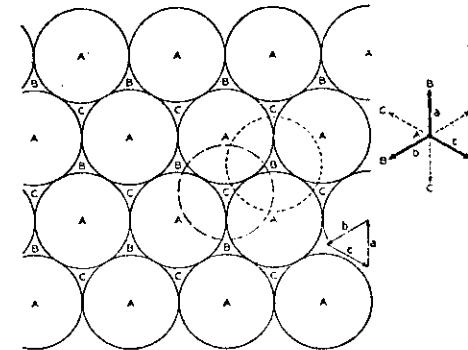


Fig.19. Sphères en empilement compact, les vecteurs a,b,c lient une position A aux trois positions B voisines.

les bords de bande d'énergie permise, et leur profondeur ne varie pas quand la dislocation se charge.

Cette "rigidité" du diagramme de bandes facilite :

- la caractérisation des états d'énergie d'une dislocation neutre,
- le calcul du potentiel électrostatique $V(r)$ d'une dislocation chargée.
- l'analyse statistique du taux d'occupation des niveaux d'énergie de la dislocation.

Les conclusions auxquelles conduit ce modèle sont très voisines de celles obtenues par le modèle de Read dans le cas des semi-conducteurs de type N. Pour les semi-conducteurs de type P, ce modèle est nettement mieux adapté : en prévoyant la capture de trous, il explique les résultats de mesures d'effet Hall effectuées sur des monocristaux de silicium et de germanium.

c) Le Modèle d'Ossypian :

Ossypian a récemment établi un modèle du spectre d'énergie des dislocations, à partir de résultats expérimentaux concernant la conductibilité des dislocations et la résonnance paramagnétique électronique modulée par la lumière (photo E.S.R.) de monocristaux de silicium et de germanium déformés /17/.

Le spectre d'énergie qu'il propose est donné par la figure 16 : Ce spectre est très complet puisqu'il prévoit toutes les interactions possibles entre les états associés à la dislocation et les bandes de valence et de conduction. Ossypian propose deux bandes de niveaux d'énergie permise unidimensionnelles dans la bande interdite, regroupant les états donneurs (bande E_1) et les états accepteurs (bande E_2). Les deux bandes seraient séparées de $\epsilon_{1,2} = 0,20$ eV dans le silicium.

En plus, il prévoit des états donneurs et accepteurs ϵ_1 et ϵ_2 , qui seraient dus à des défauts ségrégués par les dislocations. Ces défauts seraient constitués par des atomes d'impuretés comme l'oxygène.

Conclusion :

Les dislocations par les états d'énergie profonds du coeur et par les états associés aux impuretés ségréguées peuvent donc participer aux recombinaisons des porteurs minoritaires.

Mais il convient de signaler l'existence d'un phénomène de "reconstruction de dislocations" qui permet la reconstitution de liaisons de valence complètes à partir de deux liaisons pendantes voisines (fig.17 et 18 d'après Marklund). Cette reconstruction du coeur de la dislocation qui élimine la plupart des liaisons pendantes donc les bandes de niveaux qui leurs sont associées, s'effectue au détriment de l'énergie de déformation du cristal. D'après Marklund, les niveaux associés aux dislocations partielles rectilignes 90° et 30° , disparaîtraient totalement, tandis que pour les partielles 60° , subsisteraient des niveaux vides, proches de la bande de conduction. En revanche, les impuretés ségréguées pourraient rester dans la région déformée du cristal et conserver leur activité.

3.3. Fautes d'empilement

3.3.1. Structure cristallographique

Les fautes d'empilement sont des défauts plans qui apparaissent plus particulièrement dans les structures cristallines compactes. Ces fautes peuvent se définir comme des écarts à la périodicité dans la succession des différentes couches monoatomiques dont l'empilement constitue le cristal.

Il est possible d'en donner une représentation imagée à partir de la structure dessinée dans la figure 19. Les sphères représentant les atomes, sont réparties régulièrement dans un plan (plan A) et sont toutes en contact. Cette disposition dégage des zones creuses marquées B ou C, où peuvent venir se placer les sphères du plan adjacent. Pour que la structure soit la plus compacte, tous les sites, marqués B par exemple, doivent être occupés en même temps par les sphères de la couche immédiatement voisines (plan B) et ensuite les sphères de la 3e couche doivent venir occuper les sites C (plan C). Dans ces conditions, les sphères de la 4e couche occupent un site A, pour que l'empilement

compact soit parfait. Toute suite de couches monoatomiques du type A, B, C... est appelée ordre d'empilement.

* Faute d'empilement dans la structure C.F.C. :

Frank /9/ a proposé une notation commode pour décrire tout ordre d'empilement. Il utilise les symboles Δ et ∇ pour représenter le passage d'un plan à un autre, Δ représente un passage dans le sens A,B,C ; ∇ un passage dans le sens opposé C,B,A.

Une faute d'empilement est un écart à l'ordre d'empilement. Dans la structure C.F.C. où $\Delta \Delta \Delta$ représente l'ordre d'empilement, une faute consiste à remplacer le symbole Δ par ∇ . Les trois opérations simples qui produisent des fautes d'empilement dans cette structure sont :

- Glissement :

Le glissement sur un plan compact sera caractérisé par un vecteur de glissement dans la direction $\{112\}$ si les plans A,B et C sont des plans $\{111\}$ et si le glissement a lieu dans la direction $\{112\}$ entre une couche A et une couche B. Le glissement décale le plan B (de l'ensemble de creux B à l'ensemble de creux C), de sorte qu'il devient un plan C. Ainsi l'ordre d'empilement devient BCA BCA \downarrow CAB CAB où \downarrow indique le plan de glissement.

- Retrait d'un plan :

Il se traduit par un retrait d'un plan compact et rapprochement des deux plans adjacents, par exemple en retirant un plan B et en rapprochant les plans A et C : ABC ABC AC ABC ABC.

- Insertion d'un plan :

Cette opération consiste à ajouter un plan supplémentaire, par exemple un plan A entre deux plans B et C, ce qui donne : ABCABACAABCA.

On peut obtenir la même faute en faisant l'opération de glissement dans deux plans consécutifs.

3.3.2. Structure électronique

Les fautes d'empilement ne présentent pas une structure électronique particulière comme les joints de grains ou les dislocations.

En effet, ces défauts ne présentent pas de liaisons pendantes, puisque les atomes situés dans le plan de la faute conservent la possibilité de saturer leur quatre liaisons de valence avec les atomes des plans adjacents. Toutefois, comme nous le verrons au chapitre A, les fautes d'empilement bordées par des dislocations et décorées par des impuretés (oxygène,...) peuvent générer des niveaux d'énergie profonds, et donc présenter une activité recombinante non négligeable.

3.4. Les impuretés

Les atomes d'impuretés qui se trouvent dispersés dans le réseau cristallin doivent également être considérés comme des défauts dans la structure d'un cristal.

Les atomes étrangers peuvent se situer soit dans les noeuds du réseau, constituant ainsi des solutions solides de substitution, soit dans des positions interstitielles, pour former des solutions solides d'insertion. Les atomes étrangers en s'associant à des atomes de même espèce ou à d'autres défauts ponctuels, peuvent former différents complexes /18/.

Les impuretés introduisent des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite. Elles modifient considérablement les propriétés électroniques du semi-conducteur et trois cas sont particulièrement intéressants :

- impuretés dopantes :

les niveaux supplémentaires sont situés au voisinage immédiat des bords de bande. Ce sont des niveaux peu profonds. Les impuretés dopantes sont en général très solubles.

- impuretés recombinantes :

les impuretés comme Fe, Ni, Zr, Ta, Mo... donnent des niveaux localisés profonds, proches du milieu de la bande interdite, qui peuvent se comporter comme des niveaux recombinants.

impuretés neutres :

Le carbone et l'oxygène peuvent être typiquement considérés comme des impuretés électroniquement neutres dans le silicium, qui peuvent toutefois agir indirectement en précipitant lorsque leur densité dépasse la limite de solubilité. Elles peuvent alors créer ainsi des dislocations (vrai surtout pour le carbone), des fautes d'empilement (vrai pour l'oxygène) ou encore dans certains intervalles de température générer des donneurs comme peut le faire l'oxygène.

4. ACTIVITE RECOMBINANTE DES PRINCIPAUX DEFATS DANS LE SILICIUM POLYCRISTALLIN

4.1. Recombinaisons au joint de grains. Vitesse de recombinaison interfaciale

La vitesse de recombinaison interfaciale se caractérise l'activité électronique d'un joint de grains. Une expression simple a été donnée par H.C. CARD et E.S. YANG [19], reliant s à la hauteur de barrière E_B du joint, donc au champ électrique existant dans les régions désertées, qui attire les porteurs minoritaires vers le joint où ils se recombinent sur les états d'interface chargés (par la capture des majoritaires).

Card et Yang ont supposé que le taux de recombinaison $U_{(o)}$ au joint de grains peut se calculer à partir de l'expression des taux de recombinaisons $U(W_B)$ aux deux limites des régions désertées. Si les recombinaisons dans les régions de charge d'espace sont négligeables :

$$U_{(o)} = 2U(W_B) \quad (4.1)$$

Ils ont défini une vitesse de recombinaison effective aux limites de la région de charge d'espace par

$$U(W_B) = s(W_B) (n(W_B) - n_o) \quad (4.2)$$

La vitesse de recombinaison propre au joint $s(o)$ est définie par

$$U_{(o)} = s(o) (n_{(o)} - n_o) \quad (4.3)$$

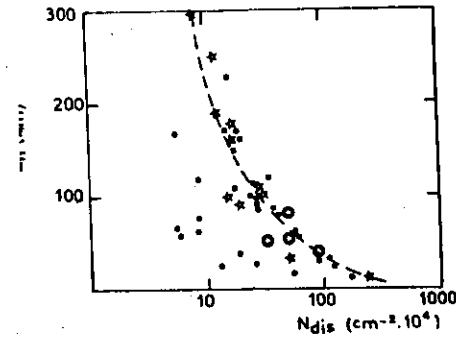


Fig.20. Variation de la longueur de diffusion en fonction de N_{dis} .

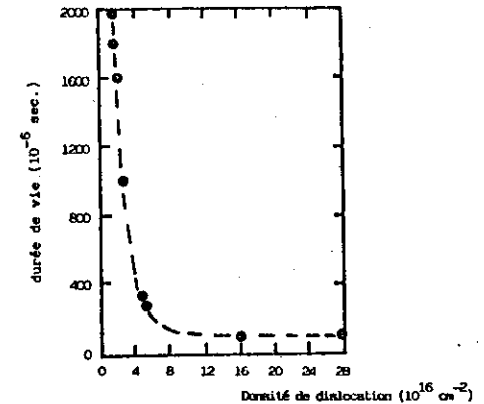


Fig.21. Variation de la durée de vie en fonction de la densité de dislocation : \circ pour le germanium.

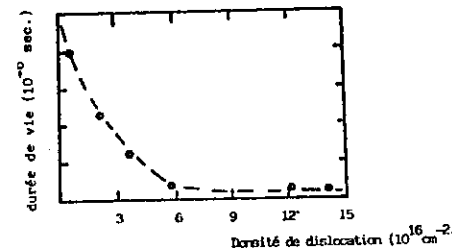


Fig.22. Variation de la durée de vie en fonction de la densité de dislocation pour le silicium.

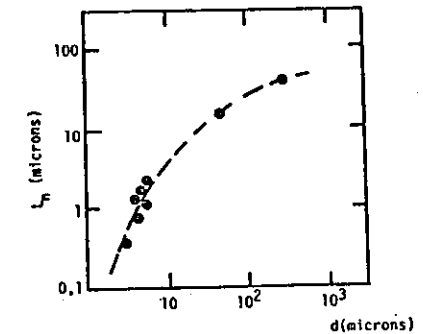


Fig.23. Variation de la longueur de diffusion en fonction de la distance entre deux dislocations électriquement actives.

Les équations (4.2) et (4.3) conduisent (en négligeant n_o) à :

$$s(o) n(o) = 2s(w_B) n(w_B) \quad (4.4)$$

Comme :

$$n(o) = n(w_B) \exp \frac{E_B}{kT}, \text{ il vient :}$$

$$s(w_B) = \frac{1}{2} s(o) \exp \left(\frac{E_B}{kT} \right) \quad (4.5)$$

Ce qui montre que la vitesse de recombinaison interfaciale effective est une grandeur qui dépend exponentiellement de la hauteur de barrière.

La vitesse de recombinaison propre au joint $s(o)$ peut aussi se calculer à partir de l'équation :

$$U_S = s(o) \frac{p(o) n(o) - n_i^2}{n(o) + p(o) + 2n_i} \quad \text{où } s(o) = \sigma v N_t \quad (4.6)$$

L'équation 4.6 a été obtenue grâce aux simplifications classiques :

$$v = v_n = v_p ; \sigma = \sigma_n = \sigma_p ; E_t = E_i$$

4.2. Recombinaisons par les dislocations - Influence des dislocations sur la conductibilité

Pour expliquer l'influence des dislocations sur les grandeurs électriques d'un semi-conducteur et en particulier la durée de vie des porteurs minoritaires, R. LABUSCH /20/ a introduit dans son modèle trois bandes H, E et F (fig.15). La bande H correspond aux états d'énergie liés aux liaisons pendantes à la dislocation. Les bandes E et F sont respectivement vides et pleines à l'équilibre. Hors d'équilibre les porteurs minoritaires peuvent transiter dans les bandes E ou F par effet tunnel malgré le potentiel répulsif de la barrière de potentiel et ils se recombinaient via la bande H.

D'après R. Labusch, la durée de vie des porteurs minoritaires, s'exprime de façon différente selon que l'on considère uniquement les porteurs minoritaires qui ont été piégés dans la bande E ou tous les minoritaires en excès. Dans un semi-conducteur de type P, τ s'exprime dans chacun des cas par :

$$\tau = \frac{1}{C_{EH} P_o^H} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{N_c N_v}{C_{EH} P_o^H N_E} \times \frac{1}{P_o} \exp \frac{(\epsilon_E^o - \epsilon_H^o) - \epsilon_G}{kT}$$

ϵ_E^o et ϵ_H^o repèrent respectivement le bas de la bande E et le milieu de la bande H à l'équilibre, ϵ_G est la largeur de la bande interdite, P_o est la densité des porteurs majoritaires à l'équilibre, N_c et N_v les densités effectives d'état dans la bande de conduction et la bande de valence, P_o^H est la densité des états non occupés dans la bande H, proportionnelle à la densité des états de dislocation et par conséquent à la densité N_{dis} des dislocations. N_E est la densité effective d'états dans la bande H proportionnelle à N_{dis} .

Labusch en déduit que la durée de vie des porteurs minoritaires varie comme N_{dis}^{-1} ou N_{dis}^{-2} suivant l'une ou l'autre hypothèse. La décroissance de τ en fonction de N_{dis} a été établie par LIANG et WAKER /21/, tandis que SOPORI /22/ a pu établir un graphe expérimental de la décroissance de la longueur de diffusion quand N_{dis} augmente (fig.20). Ces résultats indiquent que L_n varie approximativement comme $(N_{dis})^{-1}$. On peut en déduire que τ varierait comme N_{dis}^{-2} , ce qui accrédirait l'hypothèse du piégeage de tous les minoritaires en excès.

En revanche A.D. KUNTZ /23/ a obtenu (fig.21 et 22) dans du silicium et du germanium monocristallin la loi de variation de τ en fonction de N_{dis} suivante :

$$\tau = (\sigma_r N_{dis})^{-1}$$

avec σ_r est le taux de recombinaison par unité de longueur de dislocation. Ce résultat conforterait plutôt l'hypothèse du piégeage des porteurs minoritaires par la bande E.

INOUE et al /24/ ont observé une variation similaire pour L_n dans du silicium polycristallin WACKER, en ne retenant que les dislocations électriquement actives (fig.23).

- Action des dislocations sur la conductivité (mobilité)

Les dislocations ont aussi une grande influence sur la conductivité surtout dans la direction perpendiculaire aux axes des cylindres de charge d'espace. Dans ces cylindres la

densité des porteurs majoritaires est considérablement diminuée, ce qui conduit à une décroissance de la conductivité et la mobilité qui est très inférieure à celle dans la direction parallèle.

La conductivité dans la direction perpendiculaire au cylindre de charge d'espace est donnée d'après READ /16/ par :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1 - \delta}{1 + \delta}$$

où σ_0 est la conductivité dans un cristal ne contenant pas de dislocation.

δ la fraction du volume du cristal occupé par la charge d'espace cylindrique, est donnée par :

$$\delta = \frac{f N_{dis}}{a} (N_D - N_A)$$

N_{dis} est la densité de dislocation

a est la distance moyenne entre deux liaisons pendantes.

4.3. Recombinaison par les impuretés

Les bandes interdites qui constituent des centres de recombinaison SCHOCKLEY-READ /25/ ont montré que le taux de recombinaison est donné dans le cas d'un seul type de centres de recombinaison d'énergie E_t de densité N_t par :

$$U = C N_t \frac{(pn - n_i^2)}{n + p + 2n_i} \frac{(E_t - E_i)}{kT}$$

où C est le taux de capture (choisi identique pour les électrons et les trous pour simplifier le calcul) et E_i le niveau de Fermi intrinsèque.

A faible injection et pour des centres localisés au milieu de la bande interdite ($E_t = E_i$), l'expression du taux net de recombinaison se simplifie pour s'écrire sous la forme :

$$U = C_n N_t n \quad (\text{type P})$$

$$U = C_p N_t p \quad (\text{type N})$$

La durée de vie des porteurs minoritaires est alors donnée par :

$$\tau_n = \frac{1}{C_n N_t} \quad \text{ou} \quad \tau_p = \frac{1}{C_p N_t}$$

Ces expressions montrent que la durée de vie est d'autant plus petite que la densité des niveaux pièges profonds dus aux impuretés est grande.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE INTRODUCTION

- /1/ J. LINDMAYER
Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Baton Rouge 1976, p.82.
- /2/ H. FISHER
Proc. Photovoltaic Solar Energy Conf. Luxembourg, 1977, p.52.
- /3/ THIRD E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference 27-31 Octobre 1981.
- /4/ F. SCHMID, M. BASARAN and C.P. KHATTAK
THIRD E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference 17-31 Octobre 1980, p.252, Cannes (France).
- /5/ A. STAYLOR et al (Mobly Tyco)
Proc. of 15th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conference, Orlando, 1981.
- /6/ R.G. SEINDENSTICKER
J.Cryst.Growth 39, 45, 1977;
- /7/ C. BELOUET, E. FABRE
THIRD E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. 27-31 Octobre 1980, Cannes (France) p.244.
- /8/ M. RODOT
THIRD E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. 27-31 Octobre 1980, Cannes (France) p.186.
- /9/ WIT Read
Les dislocations dans les semi-conducteurs, Ed.Dunod Paris 1957.
- /10/ H.F. MATAHE
Defect electronics in semiconductors, Wiley Interscience, New-York 1971.
- /11/ H. ANZIL
Thèse de 3ème Cycle, Juin 1981 - Marseille
- /12/ J.P. CREST
Thèse de 3ème Cycle, Juillet 1982 - Marseille
- /13/ M. ZEHAF
Thèse de 3ème Cycle, Juillet 1982 - Marseille
- /14/ W. SCHROBER
Electronic structure of crystal defect and of distorted systems, Aussois, Septembre 1980.
- /15/ R. LABUSCH and W. SCHROBER
Dislocations in solids, North Holland, p.129, 1981
- /16/ K.V. RAVI
Imperfections and in semiconductor silicon, p.214, 1981.
- /17/ GESSYPIAN
Journal de Physique, Colloque C4, Suppl. au n° 9, tome 44, p.103, 1983.
- /18/ B. BOLTAKS
Diffusion et défauts ponctuels dans les semi-conducteurs, Ed.Moscou (1977).
- /19/ H.C. CARD and E.S. YANG
I.E.E.E. Trans.Electron.Dev. ED 24, (397) (1977).

- /20/ R. LABUSCH
Journal de Physique C6, tome 40, p.51, Juin 1979.
- /21/ A.Y. LIANG and C.J. WACKER
Lifetime factor in silicon ASTM 712, p.73-85 (1980)
- /22/ B.L. SOPORI
Rapport Motorola, INC préparé pour le Département de Technologie Solaire U.S. Nov.1980.
- /23/ A.D. KURTZ, S.A. KULIN and B.L. AVERBACH
Physical Review, vol.101, 4, 1956.
- /24/ N. INQUE, C.W. WILSEN and K.A. JONES
Solar Cells, 3, 35, 1981.
- /25/ SCHOKLEY and W.T. READ
Phys.Rev.87, 835, 1952.

