

Introduction :

Dans la chapitre I, nous avons discuté comment obtenir de l'effet photovoltaïque en absorbant des photons d'un matériau (semi-conducteur) possédant au moins une transition possible entre deux niveaux d'énergie. C'est le cas des photons incidents ayant une énergie $h\nu$ supérieure à la largeur de la bande interdite E_g .

Dans ce chapitre, ce travail s'inscrit dans un souci de compréhension et de quantification de l'influence de l'interaction impureté-défaut sur les performances des cellules photovoltaïques au silicium cristallin. On évoquera l'origine de la présence des impuretés métalliques et les diverses techniques de purification et de croissance des lingots. Nous présenterons alors les propriétés générales des impuretés métalliques dans le silicium cristallin, en insistant sur les diverses interactions qui interviennent entre ces impuretés et les défauts du réseau atomique. Nous expliquerons également comment certains traitements permettent d'extraire ou de passiver les impuretés métalliques.

II.1 Etude des défauts dans les semi-conducteurs.

II.1.1-La source de défaut

- Les dislocations : créée elle-même par un glissement de certaines parties du cristal par rapport à d'autres. Ou de la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport à l'autre dans la structure cristalline [4]
- Ils causées par des déformations plastiques lors d'un traitement thermique ou qui sont dues à la présence de certaines impuretés [19]
- Elles peuvent avoir plusieurs origines comme les contraintes que subi le réseau cristallin lors de sa croissance (gradient de température, concentrations d'impuretés hétérogènes) [4].
- En effet des auto-interstitiels sont injectés dans le volume et permettent la dissolution des précipités et le passage des impuretés substitutionnelles à une position interstitielle.
- Il y a plusieurs sources différentes de formation d'auto-interstitiels lors de la diffusion.
- En général, la concentration de phosphore à la surface de la plaquette excède sa limite de solubilité.

- Il y a donc formation de précipités, plus particulièrement sous la forme SiP. Or leur volume molaire est supérieur à celui du silicium. Il y a donc un déplacement des atomes du réseau, ce qui se traduit par l'injection d'auto-interstitiel.

- Au cours du traitement, la surface est oxydée. Des auto-interstitiels sont donc sans doute générés en excès, comme le fait une oxydation thermique normale.

Une forte densité de dislocations entraîne l'apparition de sous joints. [4]

II.1.2-Définition d'un défaut :

IL est communément défini par soit manque, soit insuffisance de quelque chose, soit absence, ou bien imperfection, ou difformité [20]

En peut le considérer comme un niveau d'énergie.

II.1.3-Définition du défaut dans les matériaux

On appelle défauts les déviations par rapport à une structure idéalisée. Le défaut cristallin est défini aussi par la perturbation dans l'agencement périodique et régulier des atomes dans un silicium cristallin [20]

II.2-Les différents types de défauts

II.2.1-Défauts ponctuels

Le défaut ponctuel est un défaut limité à un nœud du réseau. Il est de dimension 0, le rayon atomique est très petit devant les dimensions du cristal [21]. C'est un écart localisé à la périodicité du réseau cristallin. Un défaut est dit localisé revient à dire qu'il s'étend sur un volume de l'ordre de grandeur de la maille du réseau.

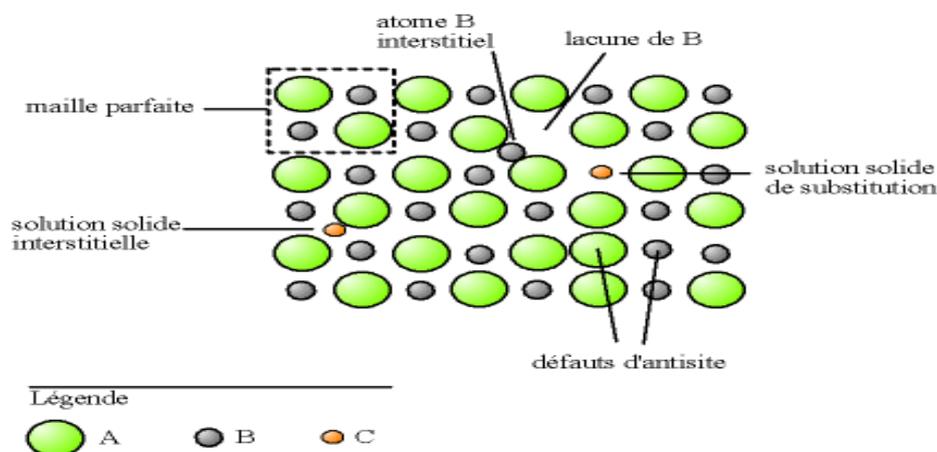


Fig.2.1: Représentation de défauts ponctuels dans les cristaux [22]

C-Défauts chimiques (dopage)

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés, en petites quantités, à une substance pure dans le but de modifier ses propriétés de conductivité. Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent (électrons/trous). Doper un semi-conducteur consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre semi-conducteur (impuretés). Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire d'avantage d'électrons ou de trous. La tétravalence du silicium, offre un caractère accepteur (niveau d'énergie proche de la bande de valence) et un caractère donneur (niveau d'énergie proche de la bande de conduction) [11], [25], Selon le type d'impuretés dopantes introduites, on distingue deux types de défauts :

-Défauts donneur [13] : ils créent un niveau d'énergie proche de la bande de conduction Ce type de dopage est obtenu à l'aide des atomes de la colonne V du tableau périodique des matériaux, généralement le phosphore et l'arsenic. Par rapport au silicium, ces atomes possèdent un électron de valence de plus (voir figure 2.3). Ils peuvent donc fournir un électron libre qui participe à la conduction. Il en résulte que les donneurs ayant libéré leur électron sont chargés positivement (cations).

-Défauts accepteur [13] : ils créent niveau d'énergie proche de la bande de valence. Type de dopage est obtenu à l'aide des atomes de la colonne III, appelés accepteur, comme le bore, le gallium ou encore l'indium. Les atomes accepteurs possèdent un électron de valence de moins que les atomes de silicium. Lorsqu'ils sont introduits en position substitutionnelle, ils acceptent un électron de la bande de valence, et y laissent donc un trou. Ce dernier participera à la conduction électrique. Les accepteurs ayant cédé un trou sont ainsi chargés négativement (anions).

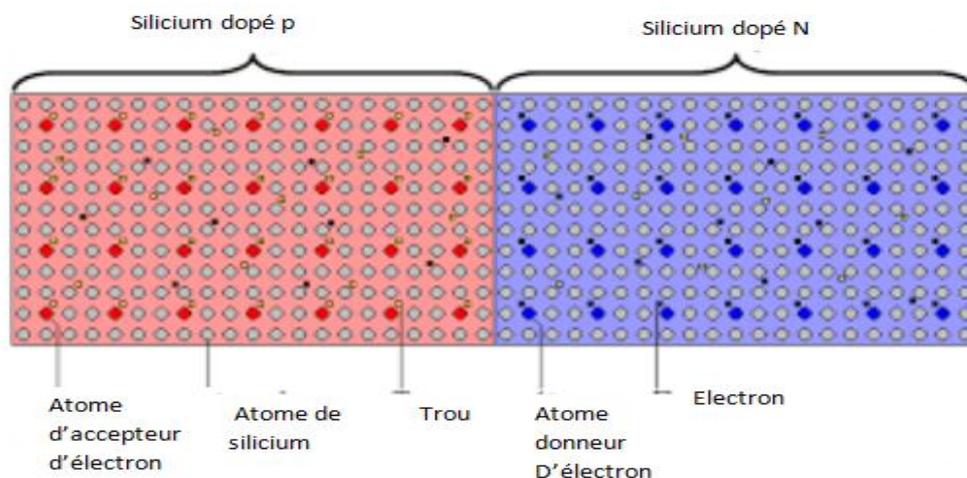


Fig2.3 : Défauts de dopage (donneur et accepteur) [26]

II.2.2-Les défauts étendus ou profond

II.2.2.1-défauts linéaires

Les défauts linéaires appelés **dislocations**, sont des défauts à une dimension, c.-à-d. que la largeur des défauts est très petite devant les dimensions du cristal. Ces dislocations créent une distorsion de la maille cristalline. On distingue trois types de dislocations : **coin**, **vis** et **mixte**. Elles proviennent généralement de la relaxation plastique d'un matériau sous contrainte [23]

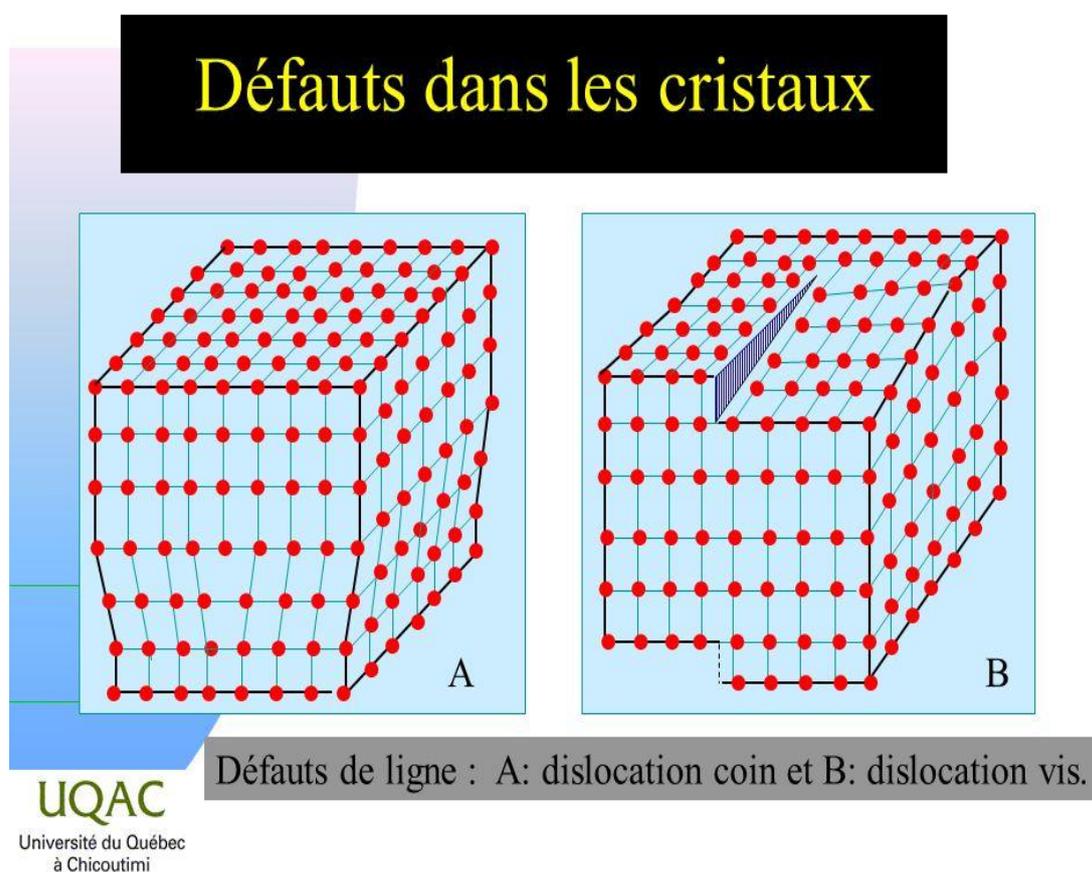


Fig 2.4 : Dislocation vis et dislocation coin [27]

II.2.2.2-Défauts planaires

II.2.2.2.1-défaut surfacique

Les défauts surfaciques sont des défauts à deux dimensions comprenant les joints de grains, les joints de macles, les sous-joints et les parois d'antiphase. Nous nous limitons aux joints de grains et aux macles. [23], ils sont caractérisés par la perturbation du voisinage des atomes de surface, qui ont perdu certains de leurs voisins [8]

A-Les joints de grain

Un joint de grains est., par definition, la surface qui sépare deux cristaux orientations différentes dans un agrégat poly cristallin.[4]

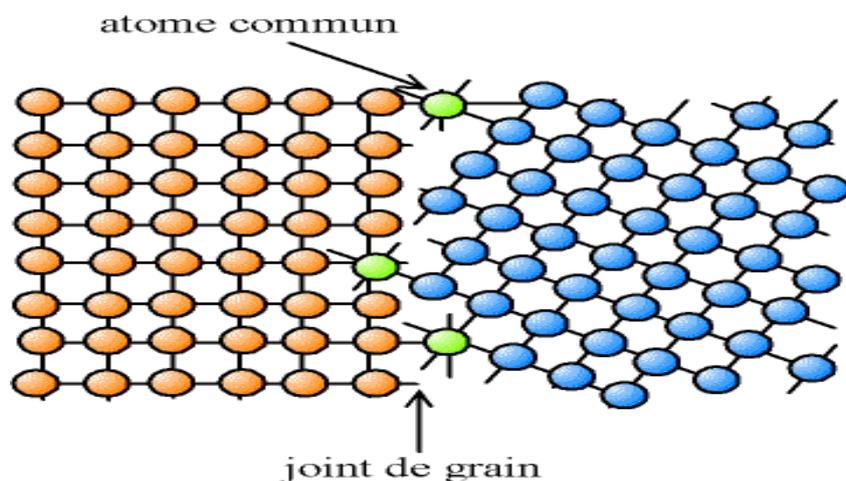


Fig2.5: les joints de grain [28]

B-Joint de macle

Ceci suppose que les niveaux d'énergie des atomes en position initiale et en position symétrique soient identiques. Les joints de macle sont aisément reconnaissables à leur tracé rectiligne. [20]

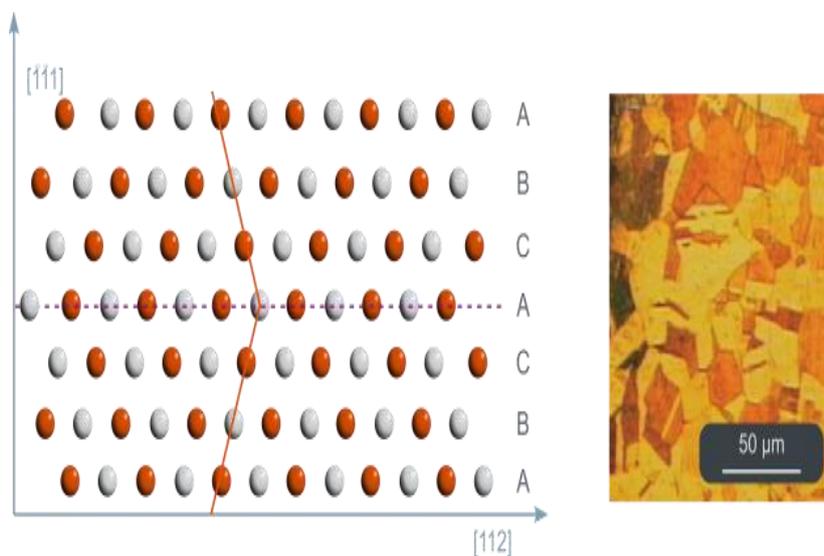


Fig2.6 : joint de macle. [29]

II.2.2.2.2-Défauts volumique

Un défaut volumique est un défaut à trois dimensions. Quand une partie du cristal est remplacée par un volume d'un composé différent [10], la différence est de nature chimique et peut (ou non) être accompagnée de différences cristallographiques on a trois types de défauts volumiques : [20]

A-Pores [21]

Un pore est une cavité fermée à l'intérieur d'un cristal ou d'un poly-cristal.

B-Inclusion [21]

Les inclusions sont des « impuretés » dans le métal, qui proviennent de son élaboration à l'état liquide. Elles sont le plus souvent des oxydes, des sulfures ou des silicates.

C-Précipité [22]

Particule solide de petite taille entièrement enrobée à l'intérieur d'un grain qui constitue sa matrice. En général les précipités apparaissent dans un cristal à l'issue de réactions à l'état solide. Selon les caractéristiques des deux réseaux cristallins, les joints de phases entre précipité et matrice peuvent avoir différentes structures. [8]

II.2.2.2.3-Fautes d'empilement

Elles sont des défauts bidimensionnels, résultants de l'insertion ou du retrait d'un plan dans le réseau cristallin. Dans ce cas, la séquence d'empilement des atomes n'est plus respectée. L'origine de ces fautes est un excès ou une accumulation suivie d'une condensation de défauts ponctuels intrinsèques [4]. Elles peuvent être considérées comme des défauts volumiques ou surfaciques.

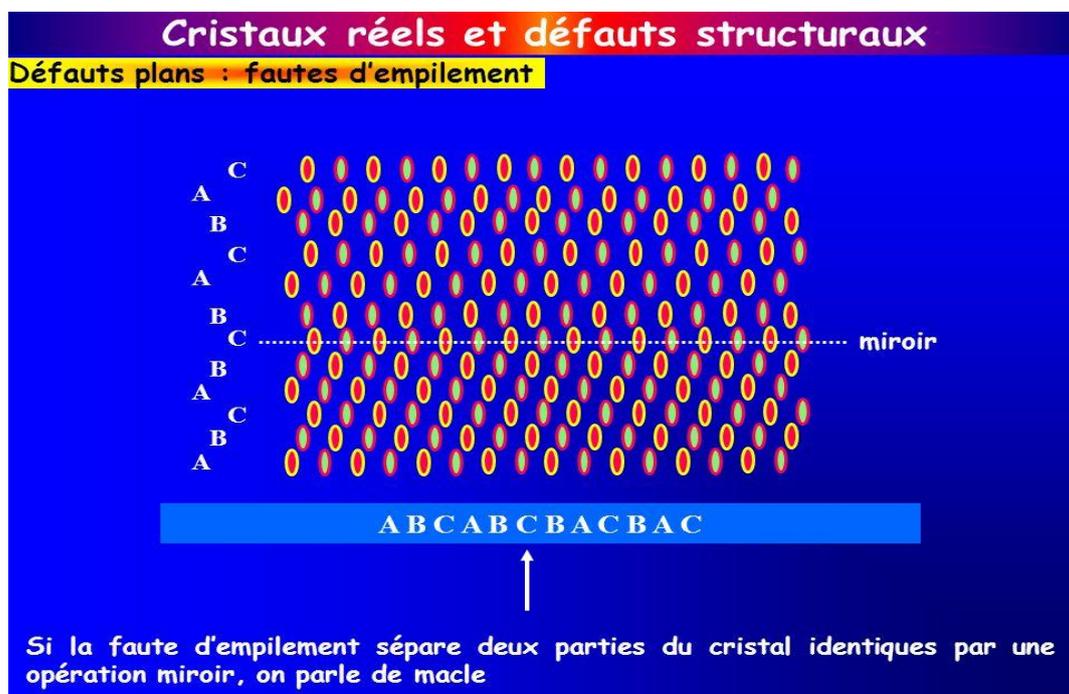


Fig 2.7 : les fautes d'empilement. [30]

II.2.3-Association de défauts [11]

Les défauts ponctuels ne sont pas toujours isolés, ils peuvent parfois s'associer à d'autres défauts. Dans les cristaux ordonnés, on peut avoir:

- Une association de lacunes de deux ou plusieurs éléments différents est appelée défaut de **Schottky**.
- l'association d'un atome auto-interstitiel et d'une lacune du même élément donne naissance à un défaut de **Frenkel** [22].

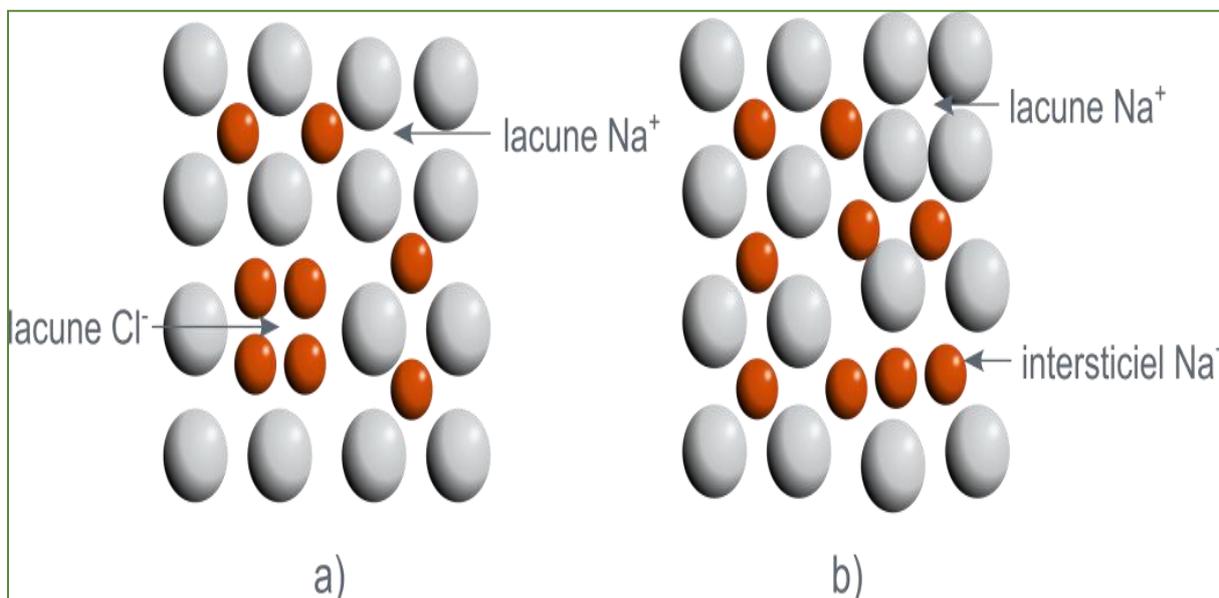


Fig2.8 : Défauts ponctuels dans les cristaux ioniques (NaCl)

a) Présence de deux lacunes de charges opposées (défaut de Schottky),

b) Formation d'une paire lacune-interstitiel (défaut de Frenkel)[31]

II.2.3.1-Défauts natifs

L'origine de ces défauts a été un thème important des recherches dans le passé. Ils sont formés via les interactions des lacunes et les auto- interstitielles avec l'oxygène. Leur formation est déterminée par les conditions d'élaboration du matériau [19]. Les concentrations faibles des défauts natifs ont été un obstacle pour comprendre les propriétés de ces défauts et empêche leur mesure directe [20].

II.2.4-Recombinaison de porteurs en excès

Les porteurs minoritaires (électrons dans un matériau type P et trous dans un matériau type N) n'existeront en moyenne que pour un temps égal à la durée de vie qui correspond au temps moyen entre la création d'un pair électron trou et sa recombinaison. [7]

La recombinaison est définie comme le mécanisme inverse de la génération. Elle engage une perte d'énergie, les porteurs en excès disparaissent en rétablissant leur équilibre thermodynamique. Un semi-conducteur ayant subi une perturbation reconstitue son équilibre thermodynamique à travers plusieurs mécanismes possibles [32].

- En premier lieu, nous allons citer les différents mécanismes de recombinaison :

II.2.4.1-Recombinaison Auger [12]

Nous avons une recombinaison de type Auger, lorsque l'énergie de l'électron qui se recombine dans la bande de valence est transférée sous forme d'énergie cinétique à un autre électron libre. L'énergie transférée est libérée ensuite sous forme de phonons. Ce mécanisme est prédominant pour les régions fortement dopées [33]. Le taux de recombinaison est donné par la relation :

$$R = (c_n n + C_p p)(Pn - n_i^2) \quad (2.1)$$

Avec C_p et C_n sont des coefficients d'Auger.

II.2.4.2-Recombinaison radiative

La recombinaison radiative est le mécanisme inverse de l'absorption optique. Un électron de la bande de conduction se recombine directement avec un trou de la bande de valence. L'énergie associée est libérée principalement sous la forme d'un photon. Ce photon peut à son tour être absorbé dans le matériau la durée de vie τ_{rad} associée à ce mode de recombinaison est définie par :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{(1+n_0+\Delta n)B} \quad (2.2)$$

p_0 et n_0 sont les concentrations respectives de trous et d'électrons à l'équilibre.

B est le coefficient de recombinaison radiative et Δn le niveau d'injection. [4]

II.2.4.3-Recombinaison SRH [20]

L'apparition des états électroniques dans le gap (défauts) par la présence d'impuretés et d'imperfections cristallines dans les semi-conducteurs, conduit au piégeage des électrons ou des trous pour les transférer ensuite vers la bande de conduction ou de valence, ce qui influe sur la conductivité du . Ces défauts peuvent être des centres de recombinaisons des paires électrons-trous par la capture d'un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence provoquant ensuite leur recombinaison. Le taux de recombinaison Shockley-Read-Hall en surface est donné par l'expression suivante :

$$u_s = \frac{n_s - n_i^2}{\frac{(n_s + n_1)}{s_p} + \frac{(p_s + p_1)}{s_n}} \quad (2.3)$$

Où S_p et S_n (cm/s) sont respectivement les vitesses de recombinaison en surface pour les électrons et les trous, n_s et p_s sont les concentrations des porteurs à la surface.

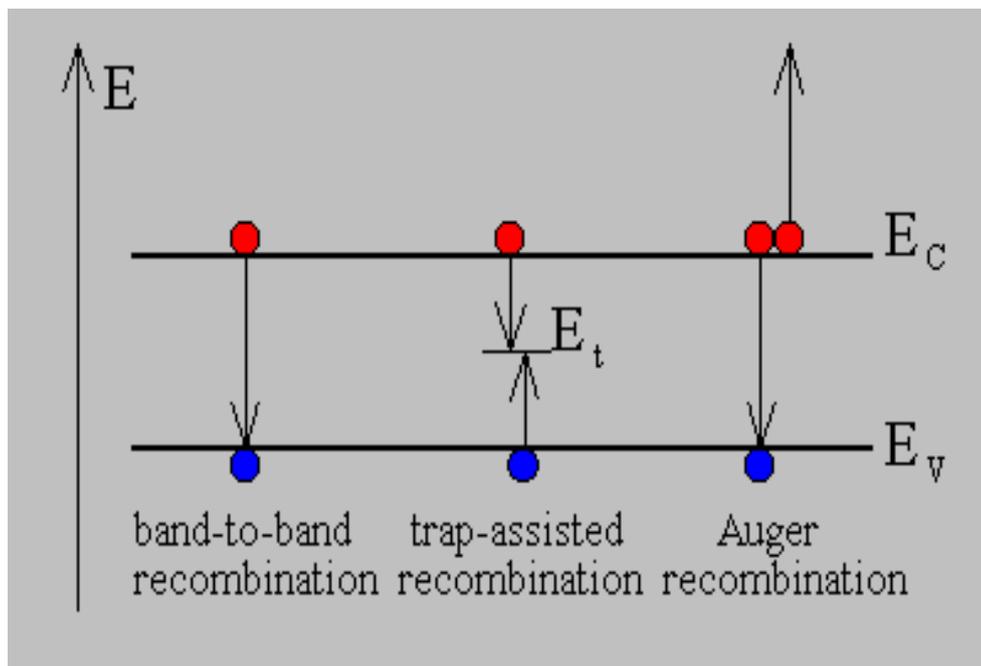


Fig.2.9 : Recombinaison (Auger, SRH, Radiative) [34]

II.3-L'effet des défauts :

-Les défauts peuvent introduire des niveaux d'énergie, plus ou moins profonds dans la bande interdite du semi-conducteur.

-Ces niveaux d'énergie profonds sont caractérisés par leur densité, leur position dans la bande interdite, et leurs sections efficaces de capture pour les électrons σ_n et les trous σ_p . [35]

-Ils peuvent alors fortement diminuer la durée de vie du matériau en favorisant les recombinaisons de type **Shockley-Read-Hall (SRH)**.

-En général les impuretés métalliques dissoutes introduisent des niveaux d'énergie profonds situés près du milieu de la bande interdite. De par leur répartition homogène dans le volume du silicium, ce sont bien souvent elles qui font chuter la durée de vie. [4]

-Les dislocations, qui ne sont pas décorées par des précipités métalliques sont en général électriquement peu actifs. [11]

- C'est le cas par exemple des dislocations qui lorsqu'elles ne sont pas décorées par des

précipités, introduisent des niveaux d'énergies proches des bandes de valence ou de conduction qui ont un pouvoir recombinant limité, [4]

- l'activité recombinante de ces défauts peut augmenter considérablement et fait chuter la durée de vie. Dans ce cas, la longueur de diffusion ne dépend pas de la nature des précipités formés, mais plutôt de leur distribution. [11]

-La présence de précipités métalliques dans la zone de charge d'espace de la jonction p-n peut également nuire aux performances photovoltaïques.

- En effet ceux-ci augmentent les courants de fuite de la jonction et diminuent donc la tension en circuit ouvert de la cellule. [4]

-Les joints de grain Il s'ensuit une zone de charge d'espace qui agit comme un puits de potentiel à l'égard des porteurs minoritaires. [11]

-Ils constituent donc des centres de recombinaison. Cela entraîne une atténuation de la densité des porteurs minoritaires, conduisant à une dégradation des propriétés électriques du semi-conducteur poly cristallin dans sa globalité.

-Ils sont aussi le siège d'une ségrégation des éléments dopants qui deviennent inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand par rapport rayon atomique du silicium ou lorsque la densité en éléments dopants augmente. [35]

II.4- technique de caractérisation des défauts.

On a Plusieurs techniques de caractérisation une de ces méthodes, (DLTS, QDLTS, CTS, QTS, ITS, PITS), la méthode de Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) afin de détecter les niveaux des défauts existant sur la cellule PV.

Elle est utilisée pour détecter les différents défauts qui existent dans les semi-conducteurs. Cette technique permet de déterminer la nature du défaut, la position du défaut dans le gap d'énergie, les sections efficaces de capture des porteurs libres et la densité des défauts [22]

-Cette méthode nécessite la création d'une diode à jonction p-n, d'une diode MIS ou encore d'une diode Schottky. Le principe de cette méthode consiste à placer le semi-conducteur hors équilibre par une excitation électrique, c'est à dire à modifier l'occupation des niveaux d'énergie profonds en agissant sur la tension de polarisation appliquée à la diode.[4]