

Partie 4

Etude de l'activité électrique des joints de grains dans le silicium poly-cristallin

1- Définition

Le silicium monocristallin est un matériau de très haute pureté, il présente d'excellentes qualités électroniques, mais il est très coûteux. Sa part de marché devient de moins en moins importante. C'est la raison pour laquelle, il a tendance à être remplacé par le silicium polycristallin. Ce choix est dicté par le souci d'une réduction du prix de revient des dispositifs fabriqués à base de ce matériau. En effet, les techniques d'élaboration du silicium polycristallin (Si-Poly) sont beaucoup plus simples et moins coûteuses en énergie et en temps. Malheureusement, les lingots obtenus sont caractérisés par une qualité moins bonne à cause de la présence des joints de grains et autres défauts comme les dislocations et les impuretés (**figure 4.1**). Ces défauts qui sont très actifs, endommagent fortement ses propriétés de transport et limitent ses performances photoélectriques.

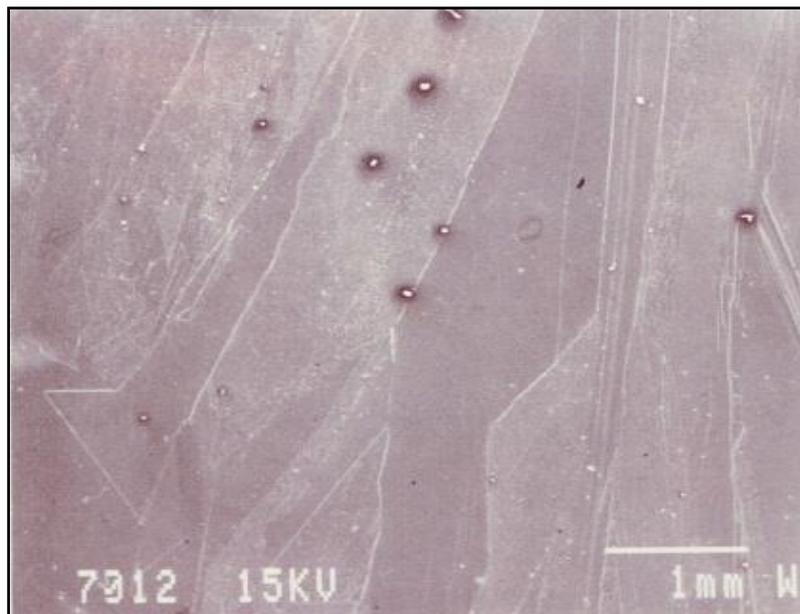


Figure 4.1: Image montrant les grains et les joints de grains, révélés par une solution de NaOH.

On rappelle, que les joints de grains actifs sont composés d'atomes désordonnés, et contiennent un grand nombre de défauts dus à des liaisons incomplètes, ils sont à l'origine des états de piégeage et des sites de ségrégation. Aux niveaux de ces joints de grains se forment des barrières qui s'opposent au passage des porteurs libres, en réduisant leur durée de vie, leur mobilité et leur longueur de diffusion. Par ailleurs, les joints de grains passifs, sont des défauts inactifs, ils n'ont aucun effet sur les propriétés de transport.

Le but de ce cours est l'étude de l'activité électrique des joints de grains. Il consiste à identifier les joints actifs par une technique de caractérisation appelée « Méthode du courant induit EBIC (Electron Beam Induced Current) » pour les rendre passifs par l'introduction d'atome d'hydrogène dans le matériau. L'hydrogène aura pour mission de réparer les liaisons pendantes se trouvant aux niveaux des joints de grains. Cette technique s'appelle « Passivation des joints de grains par l'hydrogène ».

Avant d'entamer cette étude, nous donnons un rappel sur la présence et le rôle des défauts dans le silicium poly-cristallin.

2 - Défauts générés pendant la croissance du matériau

Après l'élaboration du matériau, plusieurs défauts sont générés et se trouvent présents sous différentes formes.

2.1 – Les défauts ponctuels

Ce sont les lacunes et les interstitiels qui se forment sous l'effet de l'agitation thermique. Certains atomes formant la couche superficielle du cristal se trouvent déplacés de leurs sites normaux, en créant des niveaux donneurs et accepteurs à l'intérieur de la bande interdite.

2.2 – Les défauts linéaires

Ce sont les dislocations créées pendant la croissance du matériau, elles apparaissent sous défauts de structure linéaire. Elles sont dues à la distorsion du réseau cristallin produit par le glissement de certaines parties de cristal par rapport à d'autres. Elles se traduisent par des liaisons pendantes et des déformations locales dans la structure de bande.

2.3 – Les défauts plans

Ces sont les joints de grains et les macles. Les joints de grains constituent une région de transition entre deux cristaux adjacents d'orientations différentes, tandis que macles sont l'association de deux cristaux symétriques par rapport au plan de macles. Notons que les

joints de grains ont un effet majeur sur le transport électronique. Ils sont considérés comme des surfaces chargés en créant des variations locales de potentiel. De ce fait, ils se comportent donc comme une barrière de potentiel vis-à-vis des porteurs majoritaires et comme centre de recombinaison des porteurs minoritaires.

2.4 – Les impuretés

Certaines impuretés dissoutes dans le réseau cristallin doivent être considérées comme des défauts dans la structure cristalline. Les atomes étrangers peuvent se situer en position de substitution, en position d'insertion ou en s'associant avec des atomes de la même espèce ou d'autres atomes pour former des complexes. Ils induisent ainsi des niveaux supplémentaires dans la bande interdite.

Remarque

Les différents défauts cités ci-dessus se manifestent par la présence d'état électronique dans la bande interdite, et par la précipitation ou la diffusion préférentielle. Ils influencent ainsi, sur certains paramètres comme la durée de vie des porteurs minoritaires, la conductivité électrique et la longueur de diffusion.

3 – Caractérisations EBIC

3.1 – Définition

Comme on l'a vu précédemment, le but de cette analyse est d'identifier les défauts actifs, par la méthode du courant induit. Cette technique utilise un faisceau d'électrons créé dans le MEB (Microscope Electronique à Balayage) pour bombarder l'échantillon qui aura pour conséquence de créer un courant appelé courant induit. Ce courant sera employé pour produire des images caractérisant l'activité électrique des défauts. En effet, sous l'impact du faisceau électronique, des paires électrons-trous sont créées dans le matériau par excitation d'électrons de la bande de valence pour passer dans la bande de conduction. Ces paires électrons-trous séparées par le champ électrique existant au niveau de la jonction, sont collectées, pour fournir le courant induit, et par conséquent, fournir une image EBIC qui nous renseigne sur les défauts actifs.

De même, on peut utiliser ce mode EBIC pour avoir une image indiquant le profil de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. A partir de ce profil on peut évaluer expérimentalement la mesure de ce paramètre.

On peut conclure en disant, que par le dispositif EBIC, on peut avoir les deux informations suivantes:

- a) L'obtention d'une cartographie EBIC caractérisant l'activité électrique des défauts ;
- b) l'évaluation et la mesure de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

3.2 – Préparation de l'échantillon pour une étude EBIC

La préparation de l'échantillon pour analyse EBIC, comprend les étapes suivantes :

1) Découpage des plaquettes : Ce découpage s'effectue à l'aide d'une scie diamantée. Cependant, pour les lingots de diamètre important, des techniques de découpes par scie à fil sont actuellement en cours d'utilisation. Ceci permet de diminuer la perte de matière.

2) Polissage : Le polissage mécanique et chimique en surfaces des plaquettes est obtenu, ceci permet d'avoir des plaquettes de même diamètre et de surface lisse.

3) Nettoyage : Nettoyage à l'eau dé-ionisée pour éliminer les contaminants.

4) Attaque chimique : Les plaquettes subissent un nettoyage chimique par les solutions HNO_3 et CH_3COOH , afin d'éliminer les oxydes natifs, contenant des impuretés qui se sont créés lors des différentes étapes cités ci-dessus

5) Nettoyage final : Les plaquettes subissent un nettoyage final par une solution d'acide fluorhydrique (HF).

6) Réalisation de la jonction PN : Afin de réaliser une jonction PN, les plaquettes sont dopées par deux types de dopants (P et N), par la méthode d'implantation ionique ou la méthode de diffusion (la technologie du dopage fera l'objet du prochain cours).

7) Etablissement des contacts : L'établissement des contacts avant et arrière, afin de collecter le courant induit (cette opération est très difficile à réaliser).

8) Porte échantillon : Le porte échantillon doit être conçu spécialement pour cette étude. Ce porte échantillon doit avoir plusieurs degrés de liberté (translation horizontale et verticale, rotation...), ce qui permet à l'échantillon de se déplacer librement.

9) Vide : Un vide de 10^{-6} torr dans le MEB est réalisé afin d'éliminer les impuretés sources de contaminations.

3.3 – Cartographie EBIC

La cartographie EBIC permet d'étudier l'activité électrique des joints de grains.

3.3.1 – Introduction

Les mesures relatives au comportement électrique des joints de grains sont effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) selon deux modes :

- a) Electrons rétrodiffusés qui permettent de donner une image caractérisant les grains et leurs joints.
- b) Courant induit (EBIC) qui permet de donner une image caractérisant l'activité électrique des défauts dans le matériau.

Les deux images sont superposées pour comparer et déterminer les zones actives.

Expérimentalement, Pour obtenir une cartographie EBIC, le faisceau d'électrons bombarde perpendiculairement la jonction (**figure 4.2**).

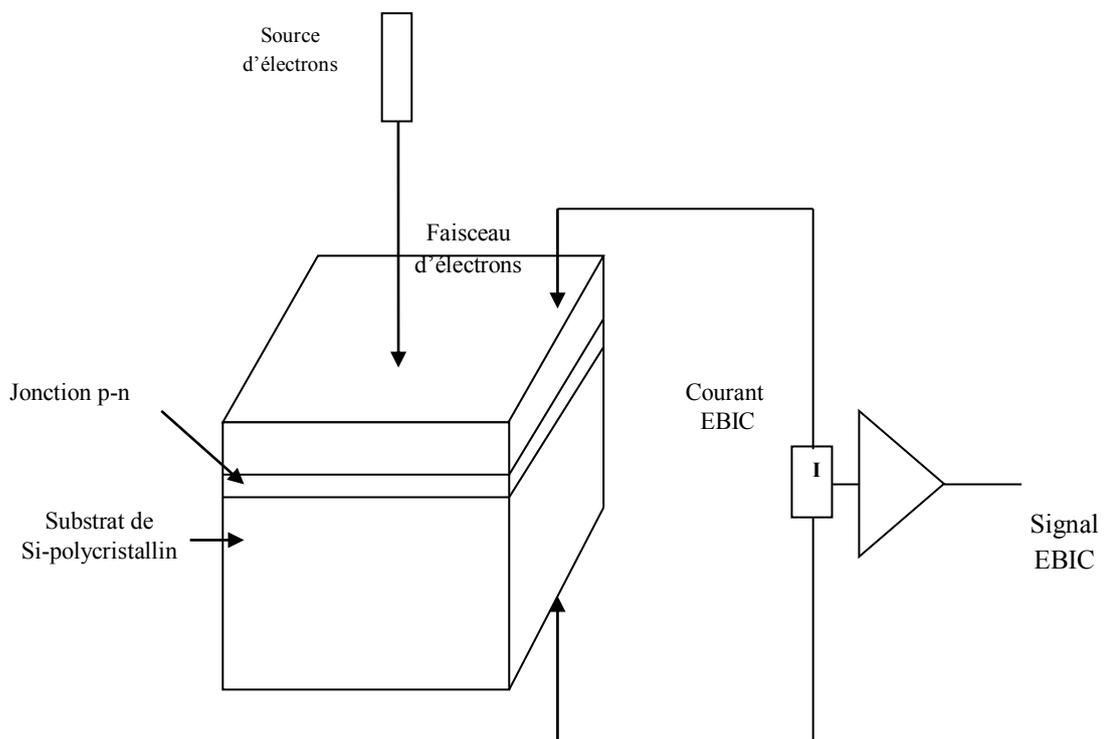


Figure 4.2 : Représentation schématique de l'obtention d'une cartographie EBIC pour l'étude de l'activité électrique des défauts.

Pour cela, on suit les étapes suivantes :

- 1) On choisit une zone de l'échantillon comprenant des grains et des joints de grains.
- 2) On prend une photographie (image) de cette zone en mode rétrodiffusée du MEB.
- 3) On passe immédiatement en mode EBIC pour obtenir une image caractérisant l'activité électrique des défauts dans la zone choisit auparavant.
- 4) On superpose les deux images pour identifier l'activité électrique de ces défauts contenus dans cette zone (**figure 4.3**).
- 5) En comparant ces deux images, on obtient les résultats suivants :
 - a) Des couleurs sombres qui indiquent les joints actifs. Ceci est du à la modification du courant induit à la traversée de ces joints.
 - b) Des couleurs neutres qui caractérisent la passivité des joints de grains.
 - c) Des taches isolées de recombinaison dans les grains, qui sont dues à des irrégularités de réseau de macles ou des précipités.
 - d) Certains joints peuvent apparaître avec une discontinuité de recombinaison qui se caractérise par des points noirs suivis par des points blancs.
- 6) Une cartographie globale peut être obtenue pour déterminer l'activité électrique dans l'ensemble de l'échantillon. Ceci est réalisable, en visualisant plusieurs zones par le déplacement de l'échantillon d'une façon horizontale et verticale.

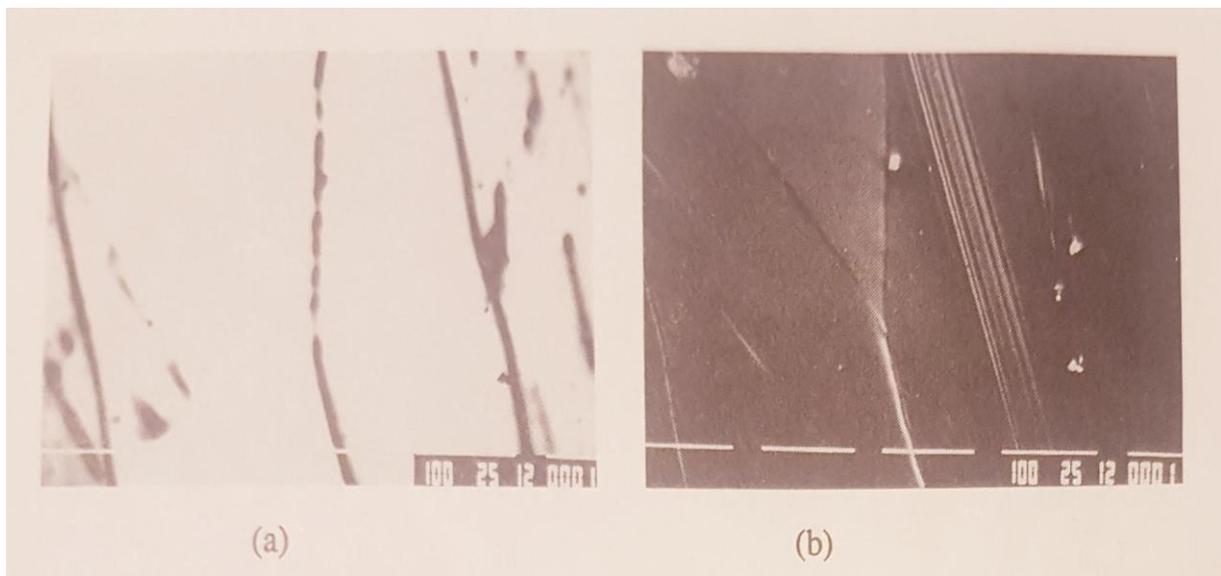


Figure 4.3 : Photographie d'une zone de matériau par MEB :

- a) en mode SEI ;
- b) en mode EBIC.

Remarque : D'après ce que nous venons de voir, on déduit que l'activité électrique dans le silicium poly-cristallin est beaucoup plus prononcée dans les joints que dans les grains. De ce fait, la réduction des effets nocifs des joints de grains sur les propriétés optoélectroniques est plus que nécessaire. Elle peut se faire, soit par des méthodes physiques comme les traitements thermiques ou par passivation des joints de grains par l'hydrogène. Cependant, pour obtenir une réduction maximale des effets nocifs, la succession des deux opérations est très recommandée (traitement thermique suivi de la passivation par l'hydrogène).

3.4 - Mesure de la longueur de diffusion

3.4.1- Définition

Pour mesurer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires par la technique EBIC, le faisceau d'électrons bombarde parallèlement la jonction (**figure 4.5**). Pour cela, on fait tourner l'échantillon d'un angle de 90° et on obtient une courbe caractérisant la variation de la longueur de diffusion.

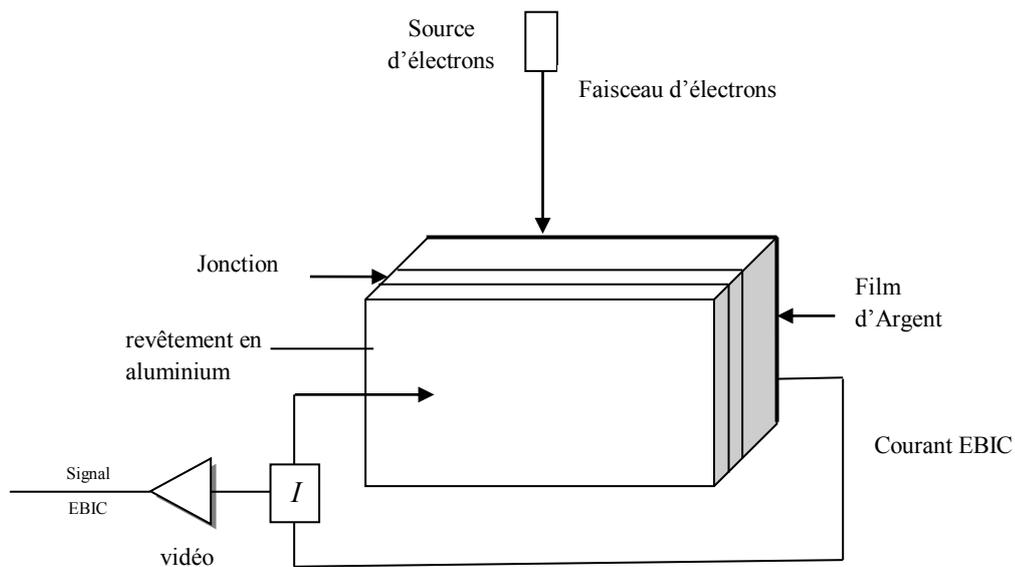


Figure 4.5: Représentation schématique du principe de mesure de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

3.4.2 - Détermination de la longueur de diffusion expérimentale

Le mode EBIC permet d'évaluer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. En effet, la variation du courant I le long d'une ligne de balayage de la zone de déplétion s'exprime par la relation suivante : $I = I_0 \exp(-x/L_{eff})$

Où, I_0 est le courant au bord de la zone de charge d'espace; x : la distance de cette zone et L_{eff} : la longueur de diffusion effective.

La **figure 4.6** montre le type de profil de la longueur de diffusion. Expérimentalement, la largeur du mi hauteur de ce profil détermine la valeur de la longueur de diffusion.

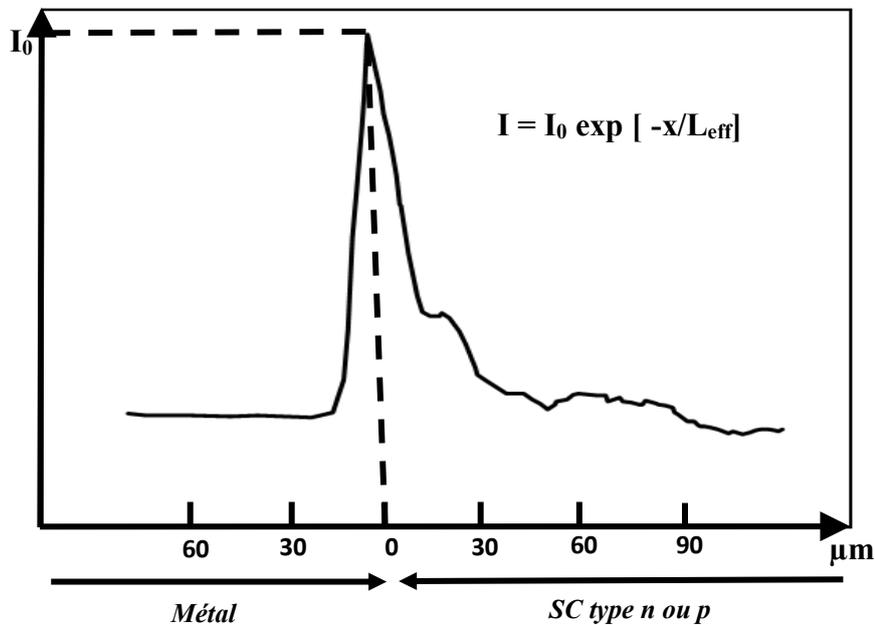


Figure 4.6 : Profil du courant EBIC.

4 – Traitement thermique

Un traitement thermique, des échantillons élaborés, à des températures de 800 à 1000 °C, pour des durées allant d'une heure à deux heures, suivi d'un refroidissement progressif est plus que nécessaire. Ceci conduit à une diminution des contraintes internes, responsables de la présence des défauts dans le matériau élaboré d'une part, et le grossissement des grains d'autre part. Ce qui engendre la diminution du volume globale des joints de grains, et par conséquent leur activité électrique. Cette opération doit être suivie par des mesures de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires avant et après traitement. Ce qui va permettre de déterminer l'effet des traitements thermiques sur l'activité électrique des défauts.

5 – Passivation des joints de grains par l'hydrogène

L'incorporation des atomes d'hydrogène dans le matériau de silicium poly-cristallin permet de rétablir les liaisons pendantes entre les atomes de silicium situés dans les joints de grains. Ceci va réduire les défauts et par suite les barrières de potentiel situées entre les grains. Ce qui

permet à la mobilité des porteurs de charges d'être améliorée et leur longueur de diffusion augmentée. Par suite, l'activité électrique des joints de grains va diminuer.

Expérimentalement, un travail de thèse réalisé au niveau de notre laboratoire a étudié l'effet de l'hydrogène sur l'activité électrique des joints de grains. Dans ce cadre, des échantillons de silicium poly-cristallin élaborés par la méthode LPCVD et dopés phosphore, ont subis un recuit à 450 °C pendant 30 min sous hydrogène. Ces échantillons ont été caractérisés par mesures d'Effet Hall et de résistivité. Les courbes en pointillées (**figure 4.7 à 4.9**) montrent les résultats des échantillons ayant subis un recuit sous hydrogène. On constate que l'hydrogène a permis la réduction de la résistivité, l'amélioration de la mobilité et l'augmentation de la concentration des porteurs libres. Il a été déduit que l'effet de l'hydrogène sur les caractéristiques électriques est plus prononcé pour les faibles concentrations de dopage où une amélioration de 20% de la concentration en porteurs libres a été obtenue. Ces améliorations des caractéristiques électriques trouvent leur explication dans le rétablissement des liaisons pendantes par les atomes d'hydrogène, ce qui rend les joints de gains passifs. Ceci va permettre aux porteurs de charges de pouvoir passer de plus en plus facilement à travers les joints de grains. De ce faite, les propriétés photoélectriques des dispositifs fabriqués à base de ce matériau se trouvent largement améliorées.

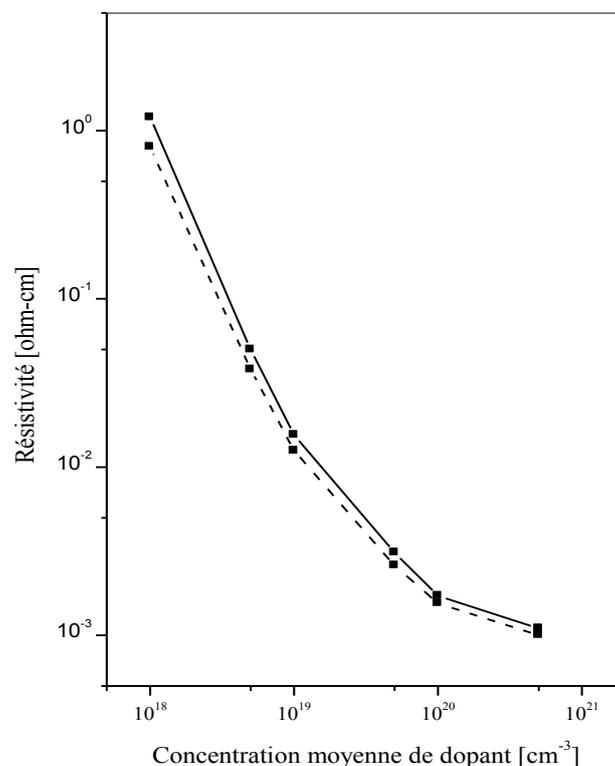


Figure 4.7 : Variation de la résistivité en fonction du dopage :
(—) avant recuit sous hydrogène ;
(---) après recuit sous hydrogène.

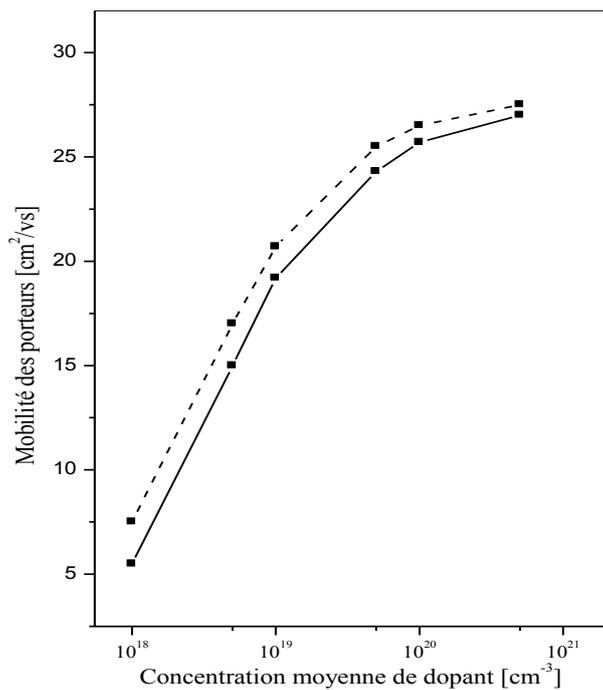


Figure 4.7 : Variation de la mobilité des porteurs en fonction du dopage :
 (—) avant recuit sous hydrogène ;
 (---) après recuit sous hydrogène.

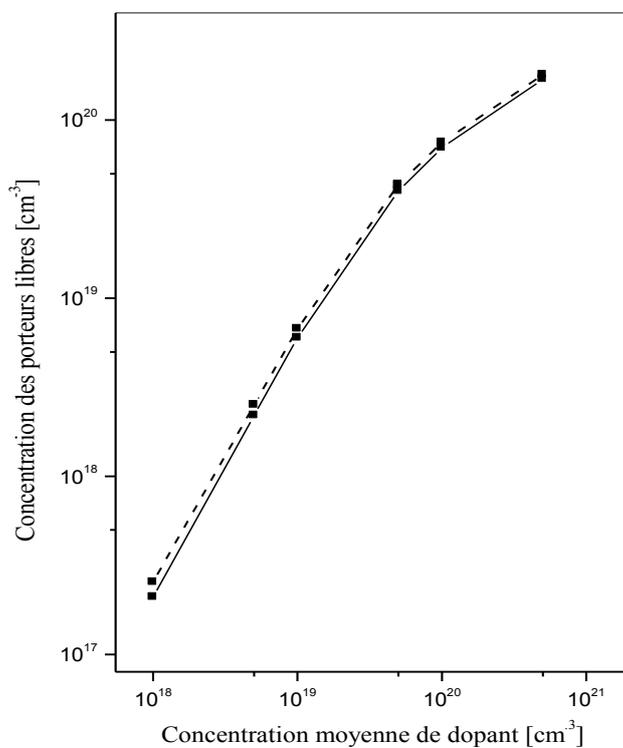


Figure 4.7 : Variation de la concentration des porteurs libres en fonction du dopage :
 (—) avant recuit sous hydrogène ;
 (---) après recuit sous hydrogène.