Méthode de mesure de la longueur de diffusion dans des rubans de silicium polycristallin destinés à la conversion photovoltaïque

H. Nodet, D. Casenave, R. Gauthier, P. Pinard

► To cite this version:

H. Nodet, D. Casenave, R. Gauthier, P. Pinard. Méthode de mesure de la longueur de diffusion dans des rubans de silicium polycristallin destinés à la conversion photovoltaïque. *Revue de Physique Appliquée*, 1981, 16 (10), pp.591-595. 10.1051/rphysap:019810016010059100 . jpa-00244951

HAL Id: jpa-00244951

<https://hal.science/jpa-00244951>

Submitted on 1 Jan 1981

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
68.55 — 73.60

Méthode de mesure de la longueur de diffusion dans des rubans de silicium polycristallin destinés à la conversion photovoltaïque

H. Nodet, D. Casenave, R. Gauthier et P. Pinard

Laboratoire de Physique de la Matière (*), Bât. 502,
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,
20, Avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

(Reçu le 31 mars 1981, révisé le 6 juillet 1981, accepté le 15 juillet 1981)

Résumé. — Une méthode simple a été mise au point qui permet de mesurer, avec une bonne précision, la longueur de diffusion des électrons dans des rubans de silicium polycristallin de type p dont les caractéristiques sont celles requises pour fabriquer des photopiles. Elle est basée sur l'étude d'une diode Schottky réalisée au moyen d'un contact mercure-silicium.

Abstract. — A method easy to implement has been set up which enables the measurement of diffusion length with good precision in polysilicon ribbons of p type whose characteristics are those necessary for solar cells. This method is based on the study of Schottky diode obtained through a mercury-silicon contact.

1. Introduction. — Nous avons mis au point une méthode d'élaboration, à partir de poudre de silicium, d'échantillons polycristallins en rubans au moyen d'un bombardement électronique [1]. Elle s'ajoute aux procédés déjà utilisés aujourd'hui tels que EFG [2], RTR [3] ou dépôt sur substrat [4].

Cette technique comporte deux phases distinctes : la première étant l'élaboration d'un ruban à petits grains à partir de la poudre de silicium, la deuxième consistant à recristalliser le film ainsi obtenu, le tout étant réalisé à partir de la même installation ; cette méthode apparaît particulièrement intéressante en ce qui concerne l'énergie dépensée par suite du rendement excellent des canons à électrons et du faible volume de matériau maintenu en fusion. Nous avons montré par ailleurs [5] que les processus de purification par fusion de zone et distillation des impuretés sous vide attachés à la méthode permettaient d'envisager l'emploi d'un matériau de départ de pureté chimique moyenne donc d'un prix de revient assez bas.

Les rubans que nous avons fabriqués ont des grains de grande dimension (plusieurs millimètres de long sur 0,5 mm de large) avec une structure colonnaire, sur 300 à 400 μm d'épaisseur. A ce stade, il convient donc d'effectuer la caractérisation du produit obtenu et d'en appréhender les paramètres physiques fondamentaux tels que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires qui conditionne la qualité électrique des

échantillons et leur aptitude à être utilisés pour faire des photopiles. Pour cela, nous avons mis au point une méthode particulièrement bien adaptée aux matériaux polycristallins de qualité solaire.

2. Principe de la méthode. — La longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium semi-cristallin obtenu peut se déduire de la mesure du courant de court-circuit d'une cellule Schottky réalisée à partir de ce matériau mise sous éclairement.

2.1 RÉALISATION DE LA CELLULE SUR DES ÉCHANTILLONS DE TYPE p. — La barrière de Schottky est obtenue en mettant en contact l'une des faces de l'échantillon de type p ($\Phi_{\text{SiP}} = 5 \text{ eV}$) avec du mercure ($\Phi_{\text{Hg}} = 4,5 \text{ eV}$). L'opacité du mercure à la lumière contraint à éclairer la cellule côté silicium (Fig. 1) ; les contacts ohmiques

Fig. 1. — Principe de la cellule expérimentale.

[Principle of experimental cell.]

(*) Equipe de recherche associée au C.N.R.S.

de liaison, sans problème côté mercure, nécessitent côté silicium une préparation selon un procédé que nous avons d'abord testé sur des échantillons monocristallins.

Après nettoyage au trichloréthylène, attaque chimique (acide fluorhydrique 40 %) puis rinçage à l'eau désionisée et à l'alcool isopropylique, les échantillons sont recouverts d'un film mince d'aluminium. Ces couches supérieures à 500 Å sont opaques aux photons du spectre visible et proche infrarouge : il est donc nécessaire de pratiquer une fenêtre dans la couche déposée. Lors de la vaporisation, l'échantillon est maintenu, grâce à un microfour réglé, à une température légèrement supérieure à celle de l'eutectique Al-Si soit 577 °C ; au cours du refroidissement de l'ensemble, il y a alors recristallisation d'un film mince de silicium saturé en aluminium, de type p⁺, qui assure la bonne ohmicité de ce contact.

Les connexions avec le circuit extérieur de mesure sont réalisées sur la face avant par contact avec le mercure d'une électrode métallique, et sur la face arrière par contact d'une autre électrode avec la couche d'aluminium déposée sur le silicium [1].

2.2 MODÈLE THÉORIQUE. — L'exploitation des mesures effectuées nécessite la connaissance de la relation existant entre le courant de court-circuit de la diode et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Nous devons donc établir cette expression en tenant compte du fait que la conception même de la cellule implique un éclairage par la face arrière (côté contact ohmique) et non par la face avant (côté contact Schottky).

Rappelons que le taux de génération $g_L(x)$ de paires électrons-trous par absorption photonique pour une lumière monochromatique s'écrit (Fig. 1) :

$$g_L(x) = \varphi_0(\lambda) [1 - r(\lambda)] \alpha(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda) \cdot (l - x)] \quad (1)$$

avec

$\varphi_0(\lambda)$: densité des photons incidents ;

$r(\lambda)$: coefficient de réflexion de la surface ;

$\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption du silicium

et l désignant, ici, l'épaisseur de l'échantillon.

En l'absence de polarisation, le courant de diffusion collecté aux bornes de la photopile s'écrit :

$$J_n = q \cdot D_n \cdot \left(\frac{dn}{dx} \right)_{x=x_j} \quad (2)$$

L'expression de (dn/dx) s'obtient en combinant (2) avec l'équation de continuité des porteurs minoritaires :

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{dJ_n}{dx} + g_L(x) - \frac{D_n(n - n_0)}{L_n^2} = 0 \quad (3)$$

Dans ces différentes relations, les paramètres désignent respectivement,

q : charge des porteurs ;

D_n : coefficient de diffusion des électrons (porteurs minoritaires) ;

n : densité des porteurs ;

x : lieu de création des porteurs ;

L_n : longueur de diffusion des électrons.

On aboutit à l'expression suivante :

$$D_n \frac{d^2(n - n_0)}{dx^2} + g_L(0) \cdot \exp[\alpha(\lambda) \cdot x] - \frac{D_n(n - n_0)}{L_n^2} = 0 \quad (4)$$

Par suite de l'action du champ électrique au bord de la zone de charge d'espace, la densité des porteurs minoritaires est nulle ; la première condition aux limites est donc :

$$n = n_0 \quad \text{pour} \quad x = x_j$$

La deuxième condition aux limites, obtenue pour le contact arrière, est :

$$V_s \cdot (n - n_0) = - D_n \frac{d(n - n_0)}{dx} \quad \text{pour} \quad x = l$$

qui tient compte de la vitesse de recombinaison superficielle V_s au contact ohmique. La solution de l'équation (4) est alors :

$$(n - n_0) = \frac{\varphi_0(1 - r) \alpha \cdot L_n^2 \cdot e^{-\alpha l}}{D_n(\alpha^2 L_n^2 - 1)} \times \left[e^{\alpha x_j} \left[V_s \cdot \sinh\left(\frac{l - x}{L_n}\right) + \frac{D_n}{L_n} \cdot \cosh\left(\frac{l - x}{L_n}\right) \right] - e^{\alpha l} (D_n \alpha + V_s) \sinh\left(\frac{x_j - x}{L_n}\right) \right] \times \left[e^{\alpha x} - \frac{V_s \cdot \sinh\left(\frac{l - x_j}{L_n}\right) + \frac{D_n}{L_n} \cdot \cosh\left(\frac{l - x_j}{L_n}\right)}{V_s \cdot \sinh\left(\frac{l - x}{L_n}\right) + \frac{D_n}{L_n} \cdot \cosh\left(\frac{l - x}{L_n}\right)} \right]$$

En considérant le contact arrière comme parfaitement ohmique (ce qui revient à écrire que V_s tend vers l'infini) et x_j étant négligeable devant l , l'expression du courant de diffusion J_n devient :

$$J_n = \frac{q(1-r)\alpha\phi_0 L_n^2 e^{-\alpha l}}{(\alpha^2 L_n^2 - 1)} \cdot \left[\alpha + \frac{\cosh\left(\frac{l}{L_n}\right) - e^{\alpha l}}{L_n \sinh\left(\frac{l}{L_n}\right)} \right] \quad (5)$$

Il faut enfin, pour achever le calcul, tenir compte de la contribution de la zone de désertion $|0, x_j|$ au courant de court-circuit : si l'on admet que dans cette région le champ électrique est suffisamment élevé pour que les porteurs soient accélérés hors de la zone avant recombinaison, le courant J_{rd} , dans la région de désertion, est alors directement proportionnel au nombre de photons absorbés, soit :

$$J_{rd} = q\phi_0(1-r) \cdot \exp(-\alpha l) [\exp(\alpha x_j) - 1].$$

Compte tenu des valeurs des paramètres utilisés : $30 < \alpha < 300 \text{ cm}^{-1}$, $330 < l < 650 \text{ }\mu\text{m}$, $x_j \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$, on constate que cette contribution reste négligeable devant J_n si la longueur de diffusion des électrons dépasse $5 \text{ }\mu\text{m}$; nous n'en tiendrons donc pas compte. Dans ces conditions, le courant de court-circuit, J_{cc} , mesuré aux bornes de la cellule, se trouve donc bien défini par la relation (5) que l'on peut mettre sous la forme :

$$J_{cc} = \frac{q\phi_0(1-r)\alpha \cdot L_n \cdot e^{-\alpha l}}{(\alpha^2 \cdot L_n^2 - 1)} \left[\alpha L_n + \frac{\cosh\left(\frac{l}{L_n}\right) - e^{\alpha l}}{\sinh\left(\frac{l}{L_n}\right)} \right]$$

expression à partir de laquelle on déterminera la longueur de diffusion L_n .

2.3 DISPOSITIF DE MESURE. — L'appareillage (Fig. 2) comprend une source de lumière constituée par une lampe halogène à filament de tungstène dont l'émission à $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ est maximale dans le proche infrarouge ($1 \text{ }\mu\text{m}$) ; le faisceau de photons, après traversée d'un filtre interférentiel, se trouve focalisé sur la fenêtre de la face arrière de la cellule décrite précédemment.

Un photomètre permet de mesurer le flux lumineux atteignant effectivement la cellule pour une gamme de longueurs d'onde comprises entre $0,2$ et $1,6 \text{ }\mu\text{m}$.

Après modulation du signal infrarouge à la fréquence de 15 Hz , le courant de court-circuit J_{cc} généré par les photons dans la cellule Schottky, est obtenu par mesure de la tension aux bornes d'une résistance de $1 \text{ }\Omega$, à l'aide d'une chaîne de mesure à détection synchrone. L'étalonnage du banc se fait grâce à des photopiles étalons de longueurs de diffusion connues.

Fig. 2. — Montage expérimental de la mesure de la longueur de diffusion L_n .

[Experimental set up for the measurement of diffusion length L_n .]

3. Résultats expérimentaux. — Les tests de qualité des diodes Schottky que nous avons réalisées se font par tracé des caractéristiques $I(V)$: les résultats sont toujours excellents avec du silicium monocristallin ; en ce qui concerne les rubans polycristallins 5N ou 2N5, nous procédons de la manière suivante : des diodes de l'ordre du millimètre carré sont produites à partir d'échantillons découpés soit dans la partie périphérique (grains de dimensions de 10 à $100 \text{ }\mu\text{m}$) soit dans la partie centrale du ruban (grains de l'ordre du millimètre). Nous constatons alors des contacts redresseurs toujours de bonne qualité avec les rubans issus de la poudre 5N ; pour les rubans 2N5, les contacts restent redresseurs pour les éléments issus de la zone centrale mais deviennent ohmiques pour ceux provenant de la périphérie.

A partir de ces diodes Schottky, nous avons effectué les mesures de longueur de diffusion selon la technique décrite précédemment qui consiste à tracer les abaques donnant $J_{cc}/q\phi_0(1-r)$ en fonction de la longueur de diffusion L_n pour différentes épaisseurs et longueurs d'onde, c'est-à-dire pour diverses valeurs du coefficient d'absorption α (Fig. 3).

Fig. 3. — Longueur de diffusion en fonction de α (cm^{-1}) et de l (μm).

[Diffusion length versus α (cm^{-1}) and l (μm).]

Les calculs ont été programmés sur HP85 en incrémentant L_n de 5 μm en 5 μm pour 3 longueurs d'onde 1,06 μm , 0,95 μm et 0,92 μm correspondant à des coefficients d'absorption α inférieurs à 300 cm^{-1} compatibles avec l'épaisseur relativement élevée (5 à 600 μm) de l'échantillon. L'éclairement de la lampe source est de type AM_1 .

Après avoir testé l'appareillage sur du silicium monocristallin de type p de caractéristiques connues (dopage, résistivité), deux types d'échantillons ont été étudiés :

- du silicium monocristallin identique au précédent mais ayant été recuit par bombardement électronique dans les mêmes conditions que les rubans polycristallins ;
- du silicium polycristallin de type p obtenu avec notre technique d'élaboration par bombardement électronique à partir de poudre de silicium [1].

Les échantillons tests monocristallins sont caractérisés par les méthodes de mesures de résistivité à 4 points et de mesures capacitatives qui indiquent une résistivité de 0,5 $\Omega\cdot\text{cm}$ pour un dopage bore de 5×10^{16} atomes/ cm^3 ; la longueur de diffusion L_n prévisible est alors de 250 μm : la mesure expérimentale correspondante nous conduit sur le palier de la courbe (Fig. 3), ce qui permet d'affirmer que L_n est en effet supérieur à 150 μm .

En ce qui concerne le recuit du silicium monocristallin, il apparaît que cette opération conserve le caractère monocristallin de l'échantillon, mais altère les propriétés électriques puisque la longueur de diffusion mesurée reste alors limitée à une soixantaine de microns. Cette dégradation peut être attribuée en partie à la pollution des échantillons en cours d'élaboration par l'atmosphère résiduelle à la pression de 10^{-6} torr (pompe à diffusion d'huile) ; cet inconvénient pourrait être éliminé par l'emploi d'un pompage cryogénique.

Enfin, les rubans de type p produits par notre technique à partir de poudre de silicium 5N ont une longueur de diffusion moyenne L_n supérieure à 10 μm , c'est-à-dire compatible avec un rendement de conversion photovoltaïque de l'ordre de 8 %.

De tels résultats sont encourageants car, outre la pollution, l'appareillage, sous sa forme actuelle, tend à créer dans les rubans un taux de défauts recombinaisons très importants dus à des contraintes thermiques

que nous éliminerons en linéarisant les gradients de température [7]. En effet, à l'aide du même faisceau d'électrons, on peut, grâce à des balayages appropriés, assurer un chauffage de la partie qui vient d'être recristallisée et obtenir, de cette façon, un gradient thermique linéaire dans la zone de plasticité du silicium (1 400 °C-600 °C environ).

4. Conclusion. — Cette méthode de mesure des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires, facile à mettre en œuvre, est bien adaptée au silicium de qualité solaire, en particulier sous forme de rubans polycristallins.

La cellule réalisée élimine les problèmes posés par l'utilisation d'électrolyte à base d'acide fluorhydrique, source d'effets électrochimiques divers [8].

L'ensemble des mesures effectuées sur un même échantillon indique une incertitude comprise entre 10 et 15 % sur la valeur de L_n , due essentiellement aux erreurs d'évaluation du flux lumineux.

Le même type de caractérisation est actuellement mené en parallèle à l'aide d'un microscope électronique à balayage fonctionnant en mode EBIC [9, 10]. Le profil du courant d'échantillon suivant une ligne nous conduit à la détermination locale de la longueur de diffusion pour les éléments monocristallins. Malgré ses possibilités d'analyse très ponctuelles, si l'application de cette technique à des rubans polycristallins permet difficilement une mesure absolue de la longueur de diffusion, elle peut en montrer, par contre, les évolutions. Par ailleurs, la comparaison d'images obtenues en mode EBIC ou en émission secondaire conduit à différencier les défauts électriquement actifs — joints de grains, impuretés, dislocations, mâcles — intervenant dans le rendement de conversion photovoltaïque réellement actif (coefficient de réflexion, surfaces éclairées) et à la mesure de J_{cc} à travers une résistance de charge de quelques dizaines d'ohms. Il convient enfin de remarquer que cette précision est obtenue pour les faibles valeurs de L_n correspondant à la partie ascendante des courbes de la figure 3 et qu'elle est alors du même ordre de grandeur que celle de la méthode SPV (surface photovoltage) [11, 12].

Remerciements. — Nous remercions le C.N.R.S. (PIRDES) et l'ANVAR (Rhône-Alpes) pour le soutien financier apporté à cette étude.

Bibliographie

- [1] CASENAVE, D., *Etude d'une méthode d'élaboration, par bombardement électronique, de rubans polycristallins de silicium destinés à la conversion photovoltaïque*, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lyon (Novembre 1980).
- CASENAVE, D., GAUTHIER, R., PINARD, P., *Procédé de fabrication d'un matériau polycristallin de silicium par bombardement électronique et produits obtenus*, Brevet n° 80-16.295.
- [2] RAVI, K. V., The growth of EFG silicon ribbons, *J. Crystal Growth* **39** 1 (1977) 1.
- [3] GURTNER, W., BAGHDADI, A., ELLIS, R. J., LESK, J. A., Silicon ribbon growth via the ribbon to ribbon (RTR) technique, *J. Electron. Mater.* **7** 3 (1978) 441.
- [4] BELOUET, C., BRISSOT, J. J., MARTRES, R., Croissance de couches de silicium polycristallines sur substrat en carbone pour application aux cellules solaires. *Electricité Solaire, Coll. Int. Toulouse*, CNES, éd. 191, 1976.
- [5] CASENAVE, D., GAUTHIER, R., PINARD, P., A study of purification process during the elaboration by electron bombardment of polysilicon ribbons designed for photovoltaic conversion (à paraître dans *Solar Energy Materials*).
- [6] FELDMAN, C., BLUM, N. A., SATTKIEWICZ, F. Cr., Vacuum deposited polycrystalline silicon solar cells for terrestrial use, *14th I.E.E.E. Photovoltaic Conference*, San Diego, Californie, Jan. 7-10, 1980.
- [7] CASENAVE, D., GAUTHIER, R., PINARD, P., VANDEKERKOVE, L., Thermal gradients and stresses induced during silicon ribbons growth under electron bombardment (à paraître dans *Solar Cells*).
- [8] FABRE, E., MAUTREF, M., Caractérisation physique des cellules solaires au silicium par l'étude des réponses spectrales, *Acta Electronica* **18**, n° 4 (1975) 331.
- [9] IKAWA, Y., HOJO, A., NAKAGAWA, M., Minority carrier diffusion length in Si ribbon solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1978) 315.
- [10] INOUE, N., GOODNICK, S. M., WILMSEN, C. W., Electron beam induced current and scanning light spot techniques for investigating the response of polycrystalline solar cells, *Solar Cells* **1** (1979-1980) 233.
- [11] WANG, E. Y., BARAONA, C. R., BRANDMORST, H. W., Surface photovoltage method extended silicon solar cell junction, *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 973.
- [12] CHU, T. L., STOKES, E. D., A comparison of carrier lifetimes measurements by photoconductive decay and surface photovoltage methods, *J. Appl. Phys.* **49** (5) (1978) 2996.
-