

Etude de l'effet passivant d'une couche de SiO₂ sur la surface de silicium CZ type P

M.Maoudj¹, D.Bouhafs¹, N.Bourouba², A.El Amrani¹, A.H.Ferhat²

¹CRTSE, Division Développement des Dispositifs de Conversion à Semiconducteurs (DDCS)

02 Bd Frantz Fanon. BP 140 Alger 7 Merveilles, Alger –Algérie.

²Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif1, Sétif –Algérie.

maomo72@yahoo.fr

Résumé— La surface des plaquettes de silicium est une source de recombinaison importante à cause des nombreux défauts cristallins présents liés à la discontinuité du cristal ainsi qu'à la présence des impuretés. Ces défauts constituent ce qu'on appelle une densité d'états d'interfaces D_{it} , qui dans la statistique de Shokley-Read-Hall (SRH), sont caractérisés par leur niveau d'énergie dans le gap et leur section efficace de capture ($\sigma_{n,p}$). Ces pièges d'interface réduisent sensiblement la collection du courant photo-généré et par conséquent, le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque. La neutralisation de l'effet néfaste de ces centres de recombinaison, passe inévitablement par des dépôts de couche passivantes.

L'objectif de ce travail est l'étude de la passivation des cellules photovoltaïques au silicium monocristallin par des couches d'oxyde de silicium (SiO₂) qui permettent la passivation de la face avant de l'émetteur pour réduire les pertes par recombinaison surfacique.

Notre étude a été réalisée sur des plaquettes de silicium monocristallin CZ de type P <100> avec une résistivité de 1 à 3 $\Omega \cdot \text{cm}$. L'étude de la passivation par des couches de SiO₂ a été mis en évidence par des mesures de la durée de vie des porteurs minoritaires par la technique quasi-steady state photoconductance (QSSPC) en comparant les durées de vie effective τ_{eff} d'échantillons non oxydés et des échantillons oxydés avec des couches d'oxydes d'une épaisseur supérieures à 120Å.

Mots clés— Piranha Etch, Silicium monocristallin, QSSPC, durée de vie, oxyde de silicium.

I. INTRODUCTION

La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables résultant de leur activité de recombinaison. Leur passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs et donc permet d'obtenir une faible vitesse de recombinaison.

Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO₂) et le nitrure de silicium hydrogéné (SiNx:H) [1].

Dans notre étude nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de passivation par oxydation thermique de la surface d'un substrat de silicium Czochralski (CZ) de type P, du fait des atouts remarquables que possède le SiO₂ à savoir [2] :

- sa formation naturelle avec le Si
- une faible densité de défauts dans le volume ($< 10^{16} \text{cm}^{-3}$) et à l'interface Si/SiO₂ ($< 10^{11} \text{cm}^{-2}$)
- une haute résistivité électrique ($\cong 10^{15} \Omega \text{cm}$)
- une large bande interdite (9 eV)
- un excellent champ de claquage diélectrique ($> 10^7 \text{V/cm}$).

II. PARTIE EXPERIMENTALE

Notre étude a été réalisée sur des plaquettes de silicium monocristallin CZ de type P <100> possédant une résistivité de 1 à 3 $\Omega \cdot \text{cm}$, et une épaisseur de 350 μm .

A. Nettoyage chimique des substrats

Les substrats utilisés ont subi un traitement de surface chimique qui consiste en un dégraissage (trichlo-acétone) suivi d'un amincissement au NaOH :H₂O puis une neutralisation au HCl :H₂O. Ces étapes ont été suivies d'une décontamination avec la solution Piranha Etch qui permet d'éliminer les composés organiques et métalliques du fait de son caractère très acide [3].

Le nettoyage Piranha Etch se fait en trois étapes:

- A - Elimination de l'oxyde natif par attaque HF-dip pendant 10 secondes
- B - Oxydation de la surface avec la solution Piranha Etch H₂SO₄-H₂O₂ (sulphuric acid- peroxide mixture) pendant 15 mn.
- C - Elimination de l'oxyde formé par attaque HF pendant 30 secondes
- D- Rinçage avec de l'eau désionisée (résistivité >17 M Ω) et séchage des plaquettes à l'azote.

Après ce traitement chimique, nous avons procédé à une caractérisation avec un microscope à balayage MEB afin d'évaluer la morphologie de la surface des échantillons étudiés, les images obtenues sont représenté en Fig.1.

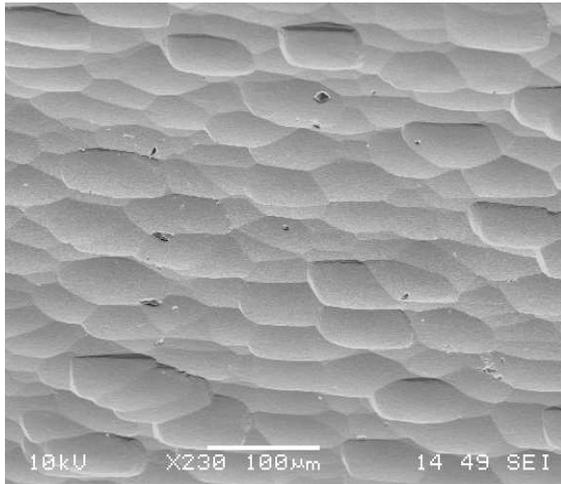
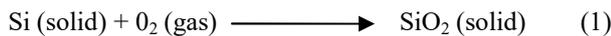


Fig.1 Photo MEB de la surface du silicium après traitement chimique de la surface (dégraissage, amincissement et neutralisation)

B. Oxydation thermique

Après le traitement chimique, les plaquettes ont subi un processus d'oxydation, dans un four d'oxydation à tube de quartz. Le processus que nous avons adopté est une oxydation sèche à haute température sous un flux constant d'oxygène, la couche de silice SiO_2 formée à la surface de la plaquette de silicium est régie par la réaction [4]:



Les paramètres avec lesquels nous avons travaillé en vue d'obtenir une épaisseur de 150\AA sont les suivants : pression atmosphérique, $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 35$ minutes, un flux d'oxygène de 500 sccm et un flux d'azote de 2 slm.

Juste après, l'étude a été réalisée sur trois lots de plaquettes : le lot A comporte des plaquettes non oxydées, le lot B est formé des plaquettes oxydées tandis que le lot C contient des plaquettes sans SiO_2 traitées avec de l'Iodine-Ethanol. Des mesures de la durée de vie des porteurs minoritaires τ_{eff} ont été effectuées par la technique QSSPC (Quasi-Steady State photoconductance), dans le but d'étudier l'effet de la passivation de la surface du silicium par des couches de SiO_2 .

II. RESULTATS ET DISCUSSION

La Fig. 2 montre les résultats expérimentaux obtenus par QSSPC représentant l'évolution de la durée de vie effective τ_{eff} (μsec) en fonction du taux d'injection des porteurs Δn pour ces trois types d'échantillons.

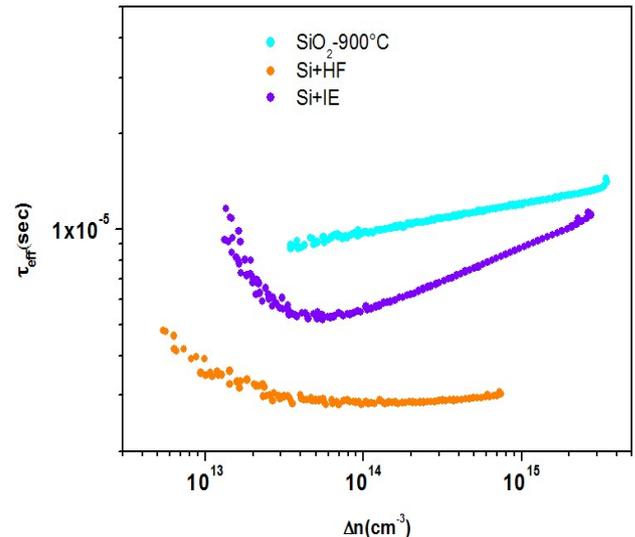


Fig. 2 Durée de vie effective τ_{eff} en fonction du taux d'injection Δn de plaquettes de silicium CZ mesurée par QSSPC.

Les courbes de la durée de vie effective illustrées dans la Fig.2 correspondent aux :

- Echantillon SiO_2 - 900°C : échantillon ayant subi une oxydation à 900°C .
- Echantillon Si+HF : échantillons n'ayant pas subi d'oxydation mais par contre que nous avons trempé dans de l'acide fluorhydrique (HF-dip) en vue d'éliminer l'oxyde natif.
- Echantillon Si+IE (Iodine Ethanol) : des plaquettes références sans oxydation, traitées dans du HF-dip suivi d'une passivation dans une solution Iodine-Ethanol avant la mesure par QSSPC afin de réduire la vitesse de recombinaison en surface [5].

Nous pouvons constater à partir de la Fig. 2 que les échantillons qui n'ont subi aucun traitement présentent la plus faible durée de vie. Ceci est dû à une densité d'état d'interface (D_{it}) très importante, le plus souvent constitués par des liaisons pendantes $\text{Si}=\text{Si}_3$ appelé centre P_b [6]. Les états d'interface au sein du silicium sont caractérisés par leur niveau d'énergie dans le gap du semi-conducteur ainsi que leur section efficace de capture, qui a pour conséquence l'augmentation de la vitesse de recombinaison en surface ainsi que l'augmentation du taux de recombinaison en volume (recombinaison de type SRH) [6].

Toutefois, nous constatons une passivation de la surface des échantillons traités avec la solution Iodine-Ethanol (IE), qui a permis la réduction de la vitesse de recombinaison et par conséquent une amélioration de la durée de vie effective [5].

Il est approuvé que la durée de vie effective est exprimée sous l'hypothèse de $\Delta n = \Delta n_s$, (avec Δn_s : le taux d'injection en surface) par l'équation suivante [1] :

$$1/\tau_{\text{eff}} = 1/\tau_{\text{bulk}} + 2S/W \quad (2)$$

Les échantillons passivés par des couches de SiO₂, quant à eux, possèdent la meilleure durée de vie des porteurs minoritaires, et cela s'explique par le fait que la couche de SiO₂ diminue fortement les densités d'état d'interface [7]. Aussi, le SiO₂ possède une grande quantité de charges fixes positives et crée ainsi à la surface du silicium une couche d'inversion, nous aurons alors une structure n⁺/p [1], qui permet une passivation par effet de champ [8].

Les résultats relatifs à la durée de vie des porteurs minoritaires obtenus par QSSPC des échantillons oxydés et non oxydés sont récapitulés dans le tableau 1, où nous pouvons constater l'effet de la passivation par des couches de SiO₂.

TABLE I
Paramètres physiques extraits à partir du Fit des données expérimentales

Echant. ID	Trap density N _t (cm ⁻³)	N _r (cm ⁻³)	SRV cm.s ⁻¹	τ _{eff} (μsec)
Sans SiO ₂	9x10 ¹²	5x10 ¹²	12000	2.94
15 nm SiO ₂	3x10 ¹¹	6x10 ¹¹	600	12.02

Les résultats expérimentaux de la durée de vie τ_{eff} (μsec) ont été corrélés par simulation afin d'extraire la concentration des traps N_t (cm⁻³) et la concentration des centres de recombinaison N_r (cm⁻³) ainsi que la vitesse de recombinaison en surface SRV (cm/s) selon le modèle de Hornbeck–Haynes [9]. Les résultats du fit sont illustrés dans la figure 3.

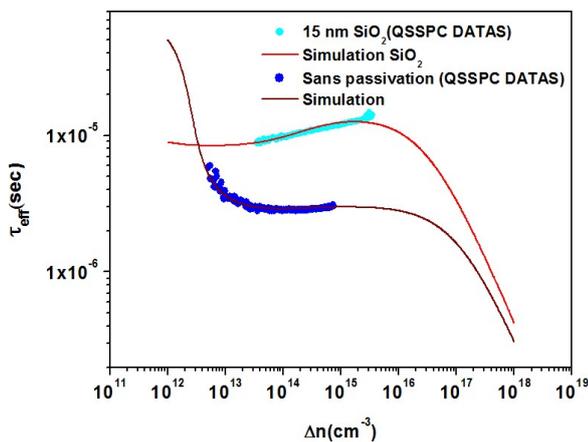


Fig. 3 Fit Hornbeck–Haynes de la durée de vie effective expérimentale avec et sans couche d'oxyde SiO₂.

Il est clair d'après l'analyse des résultats représentés sur le tableau 1, que les échantillons ayant subi une oxydation thermique avec une couche de SiO₂ de 15nm d'épaisseur,

possèdent les meilleures valeurs de la durée de vie des porteurs de charges minoritaires.

Ces valeurs expérimentales mesurées par QSSPC (12 μs pour un Δn = 1 x 10¹⁵ cm⁻³) sont en parfaite corrélation avec le modèle théorique du fit des courbes obtenus par QSSPC.

Nous observons en l'occurrence que l'augmentation de la durée de vie τ_{eff} est accompagnée par une nette diminution de la concentration des traps N_t= 3x10¹¹ cm⁻³, de la concentration des centres de recombinaison N_r= 6x10¹¹ (cm⁻³) et des vitesses de recombinaison en surface SRV=600 (cm/s), qui sont significatif d'une bonne passivation.

III. CONCLUSION

Dans ce travail nous avons étudié l'effet de la passivation par une couche d'oxyde SiO₂ de 15 nm d'épaisseur sur une plaquette de silicium monocristallin CZ de type P. La passivation par SiO₂ a permis une augmentation de 400% de la durée de vie des porteurs minoritaires. Cette augmentation du τ_{eff} a été accompagnée d'une diminution de 50% de la vitesse de recombinaison en surface ainsi qu'une diminution de 3,3% de la concentration des traps et 12% de la concentration des centres de recombinaisons. Ces résultats prouvent l'effet passivant de la couche de SiO₂.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de la Division DDCCS/CRTSE et financé par la Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique (DGRSDT).

REFERENCES

- [1] P. Papet, "Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin," thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, Dec. 2007.
- [2] Y. Chang, "Etude de caractérisation de matériaux diélectriques de grille à forte permittivité pour les technologies cmos ultimes," thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, juil. 2003.
- [3] A. Baudrant, F. Tardif, and C. Wyon, *Caractérisation et nettoyage du silicium*, Lavoisier ed, Paris, France : 2003.
- [4] S.M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and Technology*, 2nd ed, Copyright 1985, 2002 by John Wiley & Sons, Inc, USA.
- [5] B. Sopori, P. Rupnowski, J. Appel, V. Mehta, C. Li, and S. Johnston, "Wafer preparation and iodine-ethanol passivation procedure for reproducible minority-carrier lifetime measurement," 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference San Diego, California May 11–16, 2008.
- [6] T. Di Gilio, "Etude de la fiabilité porteurs chauds et des performances des technologies CMOS 0.13 μm - 2nm," thèse, Institut Supérieur de l'Electronique et du Numérique (ISEN), Toulon, France, 2006.
- [7] J. Joseph, A. Mahdjoub et Y. Robach, "Propriétés électriques des structures MIS sur InP passivé par un oxyde," Revue Phys. Appl. 24 (1989) 189-194, p. 189.
- [8] J. Dupuis, "Elaboration et caractérisation de couches de SiOxNy :H et SiNx :H réalisées par méthode PECVD :application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium," thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, Nov 2009.
- [9] N. Khelifati, D. Bouhaf, S-E-H. Abaidia, M. Boumaour and B. Palahouane, "Modeling of experimental QSSPC curves to study the impact of extended gettering time on recombination-trapping activity in HEM multicrystalline silicon," 27th EU PVSEC, 24-28 September 2012, Frankfurt, Allemagne.