

Introduction

Le silicium joue un rôle prépondérant en microélectronique. Les cristaux massifs de silicium sont les matériaux de base pour la fabrication des structures et des dispositifs à semiconducteurs, comme les circuits intégrés. D'une façon générale, au-delà de ses propriétés électroniques, le silicium est important, car il est non toxique et abondant ; il est extrait de la silice SiO_2 , qui constitue plus de 50 % de la croûte terrestre.

Dans ce chapitre nous allons passer en revue les différents types de silicium avant d'étudier les propriétés structurales, électriques et optiques du silicium poly-cristallin. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur à faible pression sera éclairci. La dernière partie est dédiée aux différents modèles de conductions, pour expliquer la variation des propriétés électriques des couches de silicium poly-cristallin en fonction de la concentration de dopant, de la température, de l'espèce dopante, de la taille des grains et des traitements thermiques avant et après dopage.

II.1. Idée générale sur la diode à silicium polycristallin

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Le procédé de fabrication d'une diode au silicium polycristallin est simple. Le procédé comprend la mise en place d'une région épit axiale de type N^- (P^-) sur un substrat de type N^+ (P^+), et par conséquent la formation d'une zone dans la région épit axiale de type N^- (P^-). Le procédé comprend en outre la formation d'une zone isolante qu'on peut l'obtenir par recuit. Ensuite l'addition du silicium polycristallin qui forme la surface supérieure. Le procédé comprend en outre la formation d'une région de silicium polycristallin dans la partie supérieure et par conséquent la formation d'une diode. Cette diode peut être latérale ou verticale selon la disposition des électrodes. Selon le cas envisagé figure(II.1), Une portion de la diode se trouvant à un niveau inférieur à la surface supérieure de la zone de charge d'espace.

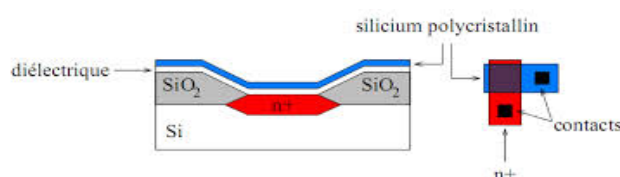


Figure 6

Figure (II.1) diode à base polycristallin

II.2. Structure cristalline

Le silicium fait partie de la famille des cristaux covalents, comme tous les éléments de la colonne IV de la classification périodique des éléments (C, Ge, Sn...). Ces éléments ont quatre électrons périphériques (électrons de valence) qu'ils mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes. Ces électrons de valence sont liés, leur énergie de liaison est forte dans le cas du carbone diamant (isolant), nulle pour le métal (conducteur) et intermédiaire dans le cas du silicium ou du germanium (semi-conducteurs).

Le réseau du silicium est celui du diamant, il est constitué de deux réseaux cubiques faces centrées décalés l'un de l'autre du quart ($1/4, 1/4, 1/4$) de la diagonale principale **figure (II.2.)**. Dans ce type de structure chaque atome a quatre plus proches voisins disposés au sommet d'un tétraèdre et douze seconds plus proches voisins. La maille élémentaire contient huit atomes. Sur cette figure sont indiqués aussi le paramètre cristallin $a=5.43 \text{ \AA}$ et la distance entre deux proches voisins $r=2.35 \text{ \AA}$

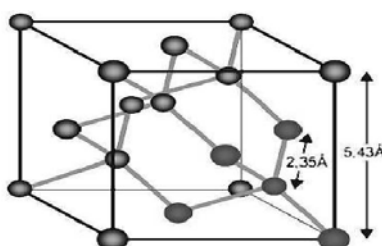
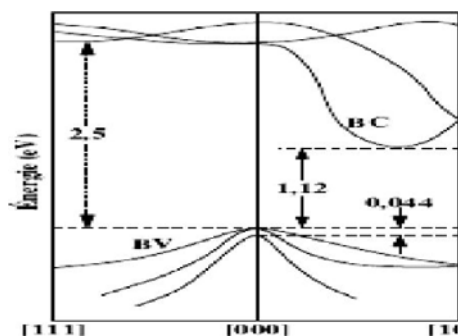


Figure (II.2) structure cristalline du diamant [1]

Si le maximum de la bande de valence n'étant pas aligné avec le minimum de la bande de conduction (**figure II.3**), le silicium est un semi-conducteur à gap indirect. La bande interdite (**gap**), séparant la bande de valence de la bande de conduction est égale à 1.12 eV . L'importance du gap (E) détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques du semi-conducteur.



Figure(II.3): Bandes d'énergie dans le *silicium* [2]

II.3. Différents types de silicium

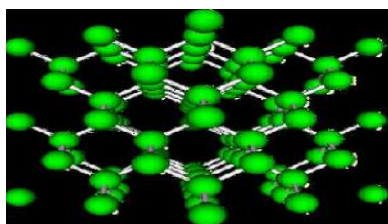
On distingue deux types de silicium : l'amorphe et le cristallin

II.3.1.Silicium amorphe

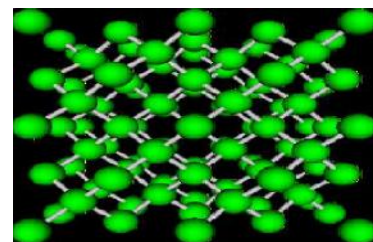
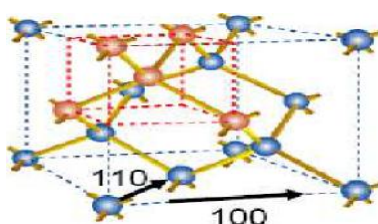
Les cristaux de silicium sont gris à noirs, en forme d'aiguille ou d'hexaèdres (forme cubique). La phase amorphe est une poudre marron foncée, qui a une forme désordonnée avec une structure interne au hasard. Le silicium amorphe est notablement différent du silicium cristallin avec par exemple sa largeur de bande interdite de 1.6 eV. L'utilisation du silicium amorphe s'est imposée dans la fabrication des cellules solaires. La grande densité de défauts du silicium amorphe (liaisons pendantes, états d'interface, structure multi-cristalline) limite son rendement de conversion, rendement inférieur à 10 % pour les cellules solaires industrialisées. Tout comme le silicium cristallin, le silicium amorphe est organisé en réseau tétraédrique dont, les atomes sont toujours liés par des liaisons covalentes. A la différence du réseau cristallin les atomes occupent des positions bien définies et périodiques, le silicium amorphe présente des variations des longueurs des liaisons et de leurs angles. Ces défauts de structure constituent la cause principale de la présence des liaisons pendantes. Ces liaisons pendantes agissent comme des pièges à électrons très efficaces et se manifestent par l'apparition d'états localisés au voisinage du centre du gap. L'incorporation d'atomes d'hydrogène dans le réseau de silicium amorphe permet de passiver les liaisons pendantes et donne d'améliorer efficacement les propriétés optoélectroniques du matériau.

II.3.2. Silicium cristallin

La structure cristalline du silicium est montrée par la figure (II.4).



a) Vue selon la direction 110
100



b) Vue selon la direction 100

Fig.II.4 Structure du cristal de silicium pour différentes orientations a ,b

II.3.2.1. Silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est formé d'un seul grain sans défaut de structure et avec des distributions d'impuretés contrôlées, homogènes et susceptibles d'être abaissées pour atteindre des puretés remarquables, de l'ordre de 99.999999999 %. La technologie monocristalline, plus chère, utilise des barres pures de silicium, également employées dans la fabrication des puces électroniques, qui ont une très faible résistance au flux d'électrons [3].

Le silicium monocristallin permet d'obtenir des cellules de très bon rendement de conversion (16 à 17 % en production) mais reste relativement cher. Par exemple, en partant de 1 Kg de silice, on n'obtient pas plus de 100 g de silicium monocristallin pour une dépense énergétique considérable, de l'ordre du MWh. De plus la moitié de ce cristal est perdue au cours de la découpe en tranches de 300 p.m d'épaisseur pour l'élaboration de diode latérale

II.3.2.2. Silicium multi-cristallin

Le silicium multi-cristallin (figure II.5), moins onéreux que le silicium monocristallin, a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 70. Il se présente sous forme de lingots de silicium, ce dernier étant constitué de grains d'une taille variant entre le millimètre et quelques centimètres [4].

L'utilisation du silicium multi-cristallin ne permet cependant pas de s'affranchir de l'étape de sciage des lingots. Du fait de la méthode d'élaboration, la concentration en impuretés est supérieure à celle du silicium monocristallin, et la structure granulaire induit des recombinaisons. En conséquence, le rendement de conversion photovoltaïque est limité

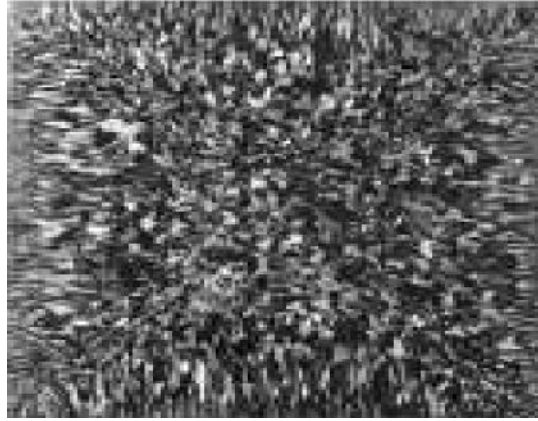


Fig.II.5 : Photographie d'une plaque de silicium polycristallin.

L'apparition du silicium poly-cristallin remonte au début des années 70, afin de remplacer le métal dans la réalisation des grilles de transistors MOS. Il désigne un amas de cristaux, dont les dimensions et les orientations sont très variables, séparés par des zones perturbées, appelées joints de grains (figure 11.6).



Fig II.6: Image de microscopie optique d'un film polycristallin.

Parmi les cristaux orientés au hasard, sont, ceux exposés au flux solaire participent la collecte des porteurs, les autres sont isolés par la barrière de potentiel apparaissant aux joints de grains. Le rendement des cellules solaires à base de silicium polycristallin est plus faible que celui des cellules solaires fabriquées à partir du silicium

monocristallin, en raison du piégeage des porteurs et la création des barrières de potentielles au niveau des joints de grains. Ces effets, qui ont pour conséquence de limiter la circulation des porteurs minoritaires, varient selon la structure cristalline du matériau et de son dopage. Cependant, le silicium poly-cristallin possède l'avantage de coûter moins cher à la fabrication.

II.4. Propriétés structurales du silicium poly-cristallin

II.4.1. Structure d'un film de silicium poly-cristallin

Le silicium poly-cristallin est composé de grains et de joints de grains. Les grains sont considérés comme des cristallites de silicium. Les joint de grain est l'interface entre deux grains d'orientation cristalline différente. Les joints de grains sont des plans de défauts (liaisons pendantes ou contraintes, lacunes, interstitiels...). Le film de silicium poly-cristallin colonnaire possède des grains traversant verticalement son épaisseur.

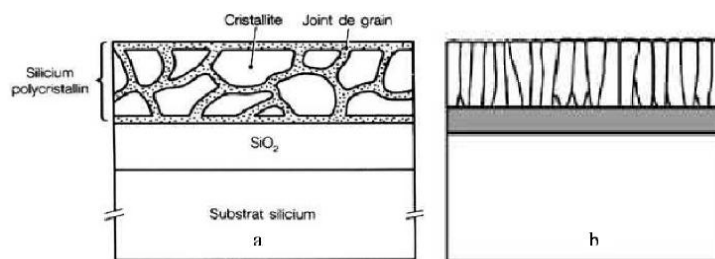


Fig II.7 : Structure granulaire (a) et colonnaire (b) du poly-silicium.

Pour un film de silicium poly-cristallin colonnaire, la structure peut être décrite par une approximation d'homogénéisation locale. La densité de joints de grains est égale à la surface totale des joints de grains par unité de volume de silicium poly-cristallin. Elle est homogène à l'inverse d'une unité de longueur.

Pendant un traitement thermique, les phénomènes de croissance des grains sont susceptibles de diminuer la densité de joints de grains [5]. La présence d'impuretés peut augmenter cette croissance. Il a été ainsi démontré, qu'en fonction de leur concentration, les dopants de types N (comme l'arsenic et surtout le phosphore) accélèrent la migration des joints de grains [6]. En revanche, en présence de dopants de type P (comme le bore), aucune accélération n'est observée en comparaison d'un film de silicium poly-cristallin non dope.

La ségrégation des dopants aux joints de grains les rend électriquement inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand vis-à-vis du rayon atomique du silicium. Le phénomène est donc plus important pour l'arsenic que pour le bore.

Le piégeage de certains porteurs aux joints de grains y localise une charge électrique qui va confiner les autres porteurs, demeures libres, dans la région centrale du cristallite en créant une zone déserte isolante de part et d'autre du joint de grain et une barrière de potentiel qui limite le passage du courant (figure II.8).

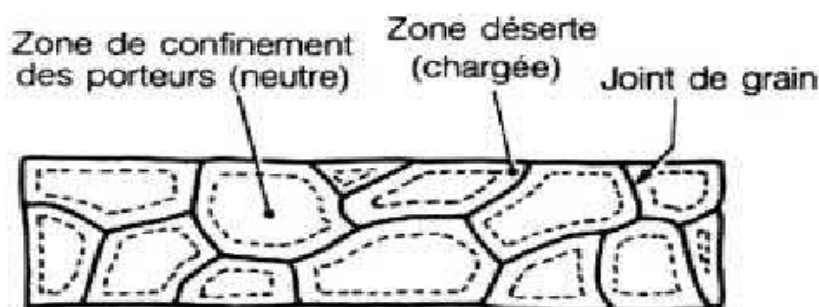


Fig II.8 : Joint de grain, zone déserte et zone de confinement des porteurs dans un matériau polycristallin

II.5. Propriétés électriques du silicium polycristallin

Plusieurs études ont été réalisées [8,9] dans le but de mieux comprendre les propriétés électriques et diode latérale du silicium polycristallin.

Ce matériau contient de nombreux grains de formes géométriques différentes orientés de manière désordonnée. Ces grains sont entourés de zones à forte activité électrique appelées : joints de grains, qui constituent les principaux défauts dans les semi-conducteurs poly-cristallins. Les propriétés des joints de grains, qui sont des surfaces internes comprises entre deux grains adjacents, régissent la plupart des propriétés électriques et optiques des matériaux polycristallins. Leurs interactions avec les porteurs de charge libres, les défauts ponctuels intrinsèques (tels que les lacunes et les interstices) et les impuretés, sont les processus physiques les plus importants à considérer.

II.5.1. Dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression LPCVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur à faible pression LPCVD [16,17] met en présence un ou plusieurs substrats avec des gaz réactifs spécifiques (figure II.9). Pour des conditions de température et de pression données, le mélange gazeux subit un ensemble de transformations chimiques qui aboutit à la formation d'une couche solide à la surface des substrats.

Les films obtenus par LPCVD, ont été déposés sur des substrats de silicium monocristallin, d'orientation (100), oxydés (SiO_2) ou non, selon les cas. Les plaquettes sont positionnées verticalement sur une nacelle en quartz, leur face polie tourne vers l'avant pour recevoir le flux des gaz. L'écartement entre plaquettes est choisi constant afin d'avoir une bonne homogénéité de dépôt le long de la charge. Six plaquette-écrans, trois à l'avant et trois l'arrière de la nacelle, permettent de s'affranchir de l'influence des zones d'entrée et de sortie du tube de dépôt. La nacelle chargée de plaquettes est positionnée au centre du four, i.e. au centre de la zone isotherme, puis et laisser le temps que le four retrouve son équilibre thermique et sa température de consigne. Ce laps de temps est utilisé pour purger l'atmosphère du four par l'intermédiaire d'une série de cycles de pompage et de remplissage en azote N_2 . [20]

Après un dernier pompage, les gaz réactifs sont introduits dans le tube et le dépôt commence alors effectivement. Il faut quelques secondes pour que la pression et les débits de gaz se stabilisent aux valeurs de consigne. Ce régime transitoire est généralement court devant le temps de dépôt et ses effets seront négligés.

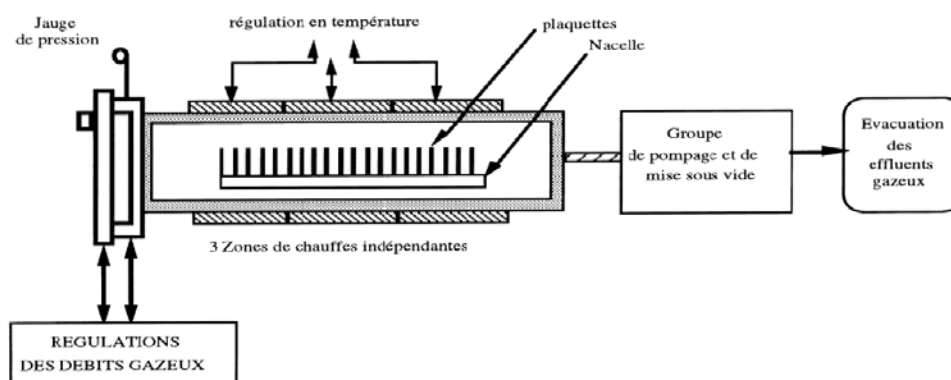


Figure (II.9) Représentation schématique du four LPCVD

II.5.2. Effet du dopage sur les caractéristiques électriques

En silicium polycristallin, la mobilité et la durée de vie des porteurs ne dépendent pas seulement de la concentration de dopage et de la température [10-11], mais aussi sur la microstructure des grains. IL est largement considérés que les paramètres de transport a l'intérieur des grains sont les mêmes que ceux de mono-silicium, mais que le comportement des mobilités et la durée de vie des porteurs aux joints de grains sont assez différentes de celles de mono-silicium. Les paramètres de transport des porteurs majoritaires dans le silicium poly-cristallin révèlent des différences significatives par rapport à celles du silicium monocristallin. Ces différences dépendent de la concentration de dopage et la taille des grains du matériau polycristallin.

Les caractéristiques électriques de si-poly de type P montrent que ses propriétés sont différentes de ceux de type P. Le comportement particulier de la résistivité est montré par la figure (II.10).

La résistivité" d'un matériau poly-cristallin, de type N ou de type P est élevée pour les faibles dopages, décroît rapidement aux dopages intermédiaires, pour que finalement se compare avec les valeurs du silicium monocristallin a des concentrations élevées de dopage figure (II.10). Toutefois, pour des concentrations de dopant entre 10^{17} et 10^{20} cm^{-3} , le silicium polycristallin de type N et P présentent une différence significative.

D'arts cette gamme de dopant, le si-poly de type N a une résistivité inférieure comparée à celle de type P.

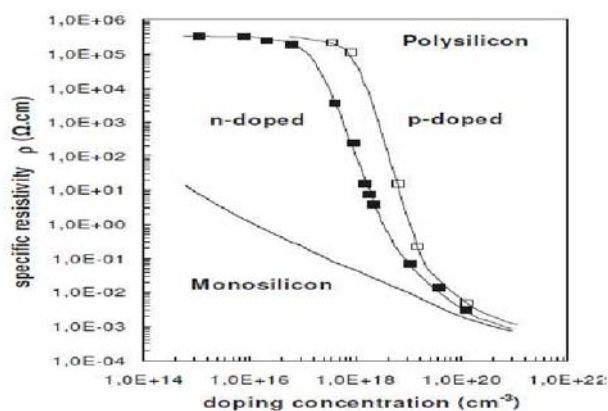


Fig.II.10 : Résistivité du silicium poly et monocristallin en fonction du niveau de dopage [7]

II.5.3 Effet Tunnel

La théorie de l'effet tunnel introduite d'abord par Frenkel [12] et développée ensuite par Straton et Simons [13] permet de modéliser la conduction électronique à travers un film mince intercalé entre deux électrodes métalliques. Elle s'applique aux barrières de potentiel de formes quelconques et dans une large gamme de polarisation. En effet, la quantité de porteurs traversant la barrière de potentiel par unité de temps, ne dépend que de la forme de celle-ci et du nombre de places disponibles dans la bande de conduction du matériau.

A fort champ, la forme de la barrière de potentiel vue par les porteurs devient triangulaire et très étroite (figure II.11)

Dans ce cas, l'injection par effet tunnel est régie par l'équation de Fowler-Nordheim

[14] dans laquelle la densité de courant, J , en fonction du champ électrique, E s'exprime ainsi :

$$J = \frac{q^3}{8\pi\hbar\Phi_T} F^2 \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2}}{3\hbar q} \frac{\Phi_T^{3/2}}{E}\right) \dots\dots\dots (II.1)$$

Avec

$\hbar$: constante de Planck, $\hbar = h/2$

m^* : masse effective de la charge

q : charge de l'électron

Φ_T : barrière de potentiel (eV)

Le mécanisme d'injection de type Fowler-Nordheim peut être mis en évidence par la courbe $\log(J/E^2)$ en fonction de $1/E$ qui doit être linéaire si ce mécanisme est prédominant. La pente du tracé permet alors de déduire la valeur de Φ_T .

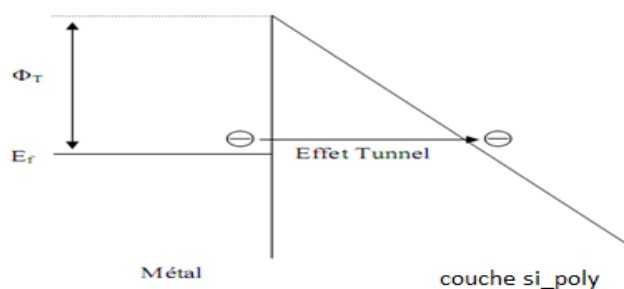


Figure. (II.11) : Représentation schématic de l'injection d'une charge par effet tunnel de l'électrode métallique vers la couche si- poly.

II.5.4. Effet Poole-Frenkel

Ce modèle est lié à l'existence de pièges dans la couche organique. Lorsque l'on polarise le matériau, l'augmentation du champ électrique entraîne la libération des électrons piégés qui sont émis soit dans la bande de conduction, soit dans un piège voisin (effet Poole). Comme dans le cas de l'émission thermoïonique, les électrons doivent franchir une barrière de potentiel dont la forme dépend du champ électrique appliqué. L'expression du courant est donnée par la relation :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{KT}\right) \dots \dots \dots (II. 2)$$

Avec $\beta_{PF} = 2\beta_{SC}$

J_0 : densité de courant aux faibles champs.

On peut remarquer que cette loi de Poole-Frenkel est de la même forme que celle trouvée lors de l'émission Schottky. La différence de valeur de la constante β est due au fait que dans le cas de la loi de Poole-Frenkel c'est la force Coulombienne qui intervient alors que c'est la force image dans le cas dans l'émission Schottky. Par ailleurs, les deux mécanismes donnent lieu à une caractéristique linéaire pour le tracé de $\ln(J)$ en fonction de $E^{1/2}$. Il est cependant aisé de distinguer les deux phénomènes. En effet, l'émission thermoïonique est un phénomène de conduction limité par l'injection, donc dépendant de la hauteur de barrière d'énergie à l'interface métal/semi-conducteur.

En modifiant le métal d'électrode, c'est à dire en modifiant la hauteur de barrière, les caractéristiques $J(V)$ changent. Dans le cas d'un effet Poole-Frenkel, c'est la variation de

l'épaisseur des couches organiques qui provoque un changement de la caractéristique de la diode.

II.5.5. Influence de la température de dépôt sur la résistivité du silicium polycristallin

Dans les joints de grains, la jonction de deux orientations cristallines qui se rencontrent provoque la création de liaisons pendantes. Lors du dopage du silicium polycristallin, les atomes dopants s'insèrent majoritairement dans les joints de grain et se fixent ces liaisons pendantes, rendant les joints de grain électriquement neutres. Ils se comportent alors comme des barrières électriques similaires à des barrières latérales [15] ou tunnel.

La résistivité du matériau dépend, elle aussi, des conditions de dépôt. Si le silicium poly-cristallin est déposé à une température supérieure à T , il en résulte un nombre de pièges plus important et donne une barrière de potentiel et une épaisseur des joints de grains plus importante. Ainsi, la résistivité des joints de grains étant supérieure à celle des grains, il en résulte une plus grande résistivité du silicium poly-cristallin figure(II.12).

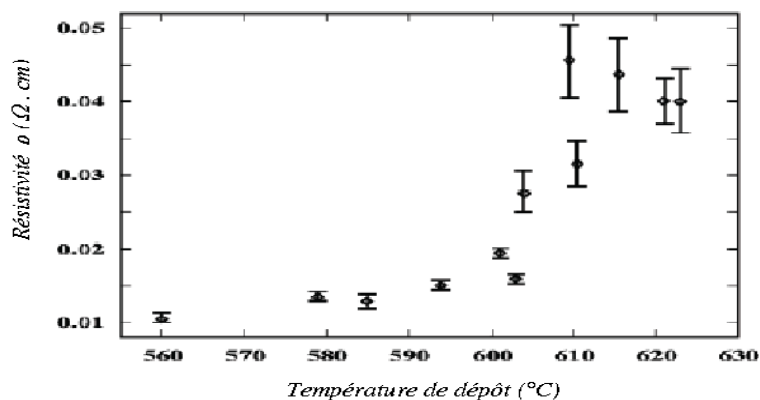


Figure (II.12) : Résistivité du silicium poly-cristallin en fonction de la température de dépôt [16]

De même, les conditions de dépôt du silicium poly-cristallin influent énormément sur ses contraintes mécaniques intrinsèques, qui sont généralement négatives (dépôt en compression).

II.6. Modélisation de la conduction électrique dans des couches de silicium polycristallin

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la variation des propriétés électriques des couches de silicium poly-cristallin en fonction de la concentration de dopant, de la température, de l'espèce dopante, de la taille des grains et des traitements thermiques avant et après dopage.

II.6.1. Modèle de ségrégation des dopants

Ce modèle a été proposé par Cocher et Sidgwick [17], pour expliquer la variation de la résistivité en fonction de la concentration de dopant : l'hypothèse de départ est que les joints de grains constituent des sites préférentiels pour la ségrégation des atomes de dopant. Pour les faibles concentrations de dopant, presque tous les atomes sont localisés aux joints de grains, ou ils sont supposés neutres et électriquement inactifs. En conséquence, la quantité de dopant à l'intérieur des grains est réduite, et la concentration de porteurs beaucoup plus faible que celle correspondant à la concentration totale de dopant supposée uniformément distribuée. Lorsqu'on augmente le dopage, les joints de grains deviennent saturés en dopant, et les atomes se retrouvent uniformément distribués à l'intérieur des grains. Par conséquent, la concentration en porteurs libres rejoint celle en dopant, et la résistivité du film de silicium polycristallin qui a d'abord diminué très rapidement, croît linéairement avec la concentration de dopant aux forts dopages.

Ce modèle, basé sur le mécanisme de la ségrégation des dopants, n'est pas en mesure d'expliquer la variation de la résistivité avec la température, et le minimum de la mobilité de Hall des porteurs, observé aux concentrations intermédiaires de dopant.

II.6.2. Modèle de piégeage des porteurs

Ce modèle a été proposé pour la première fois par Kamins [18], pour expliquer les propriétés électriques des couches de silicium polycristallin. Cependant, Seto [19] a été le premier à développer ce modèle en faisant une étude quantitative, et à démontrer sa validité.

Ce modèle suppose que les joints de grains contiennent un grand nombre d'états pièges initialement neutres, et que les atomes de dopant sont uniformément distribués à

l'intérieur des films de silicium poly-cristallin. En capturant des porteurs, les états pièges deviennent chargés électriquement, et créent ainsi des régions désertées de porteurs et des barrières de potentiel de part et d'autre de chaque joint, ce qui limite le passage des porteurs libres d'un grain à un autre. Si la concentration de dopant est plus faible que celle des états pièges, presque tous les porteurs sont piégés ; en conséquence, la concentration des porteurs libres est très faible et la résistivité très élevée. Cependant, quand on augmente la concentration de dopant, les états pièges se saturent en porteurs, les barrières de potentiel atteignent leur maximum et la mobilité son minimum, ce qui entraîne une augmentation rapide de la concentration des porteurs libres et une chute brusque de la résistivité. Sous l'effet d'une nouvelle augmentation du dopage, la largeur des régions désertées diminue, la hauteur des barrières de potentiel décroît et la mobilité des porteurs augmente. Finalement, aux fortes concentrations de dopant, la largeur des régions désertées devient très étroite avec des barrières de potentiel de très faible hauteur, la concentration des porteurs libres approche la valeur de la concentration de dopant et la résistivité approche celle du silicium monocristallin.

Seto [19] a développé en détail le modèle de piégeage des porteurs, qui a permis d'expliquer d'une façon satisfaisante l'allure des caractéristiques électriques du silicium polycristallin.

Le modèle de Seto illustré par la figure (II.13) est basé sur un certain nombre d'hypothèses :

- Grains identiques de taille L .
- Les joints de grains ont une épaisseur négligeable par rapport à la taille des grains, et contiennent une densité d'états pièges Q_t , situés à un niveau d'énergie E_t par rapport au niveau intrinsèque dans la région neutre.
Les pièges sont initialement neutres et se chargent en piégeant des porteurs.
- Présence d'un seul type d'atomes de dopant uniformément distribués et totalement ionisés avec une concentration N dans la couche de silicium poly-cristallin.

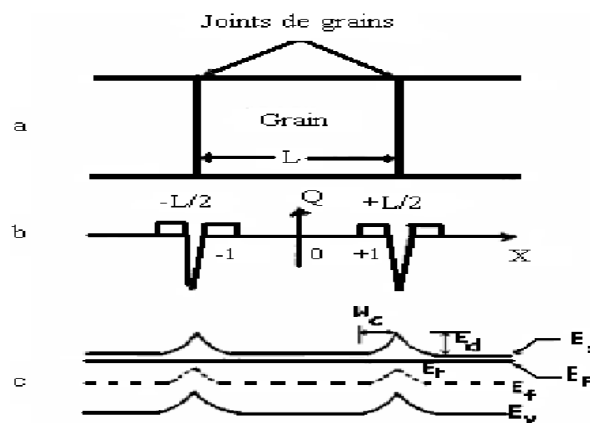


Figure (II.113) : illustration du modèle de Seto pour le silicium poly-cristallin de type N.

- a Structure d'un film de silicium poly-cristallin ;
- b distribution de charges aux joints et à l'intérieur des grains ;
- c diagramme de bandes d'énergie.

Le modèle de piégeage des porteurs permet une meilleure explication des propriétés de conduction électriques dans des couches de silicium poly-cristallin. Cependant, il ne peut pas expliquer leurs variations en fonction des traitements thermiques et des différentes espèces dopantes. Finalement, pour permettre une bonne explication des propriétés de conduction électriques dans des couches de silicium poly-cristallin, les deux modèles doivent être combinés, c'est-à-dire qu'on doit se baser sur le modèle de piégeage en tenant compte de la ségrégation des dopants .

II.. conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés structurales, électriques du silicium polycristallin. Cette étude nous a permis de déduire que la taille moyenne des grains du si poly dépend du dopage et de la température de dépôt à des traitements thermiques. Nous avons montré, qu'aux concentrations moyennes de dopants, la résistivité décroît brusquement .La modélisation de la conduction électrique des couches de silicium polycristallin a aussi été abordée ;il a été montré que l'utilisation du modèle de piégeage en tenant compte de la ségrégation des dopants, permet de mieux expliquer les propriétés de conduction électriques dans le poly-silicium. Avant d'entamer la simulation, il est nécessaire de donner une idée sur l'outil de simulation suggéré. Ce dernier fera l'objet du chapitre suivant.