

Calcul simplifié du rendement de collecte du courant induit par un faisceau d'électrons (EBIC). Application à la caractérisation de diodes AI-Si p et Si n+ p

Jean-Luc Maurice

► To cite this version:

Jean-Luc Maurice. Calcul simplifié du rendement de collecte du courant induit par un faisceau d'électrons (EBIC). Application à la caractérisation de diodes AI-Si p et Si n+ p. Journal de Physique III, 1993, 3 (3), pp.603-618. 10.1051/jp3:1993152. jpa-00248945

HAL Id: jpa-00248945 https://hal.science/jpa-00248945

Submitted on 4 Feb 2008 $\,$

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 07.80 — 72.20J — 73.40L

Calcul simplifié du rendement de collecte du courant induit par un faisceau d'électrons (EBIC). Application à la caractérisation de diodes Al-Si p et Si n⁺ p

J.-L. Maurice

Laboratoire de Physique des Matériaux, CNRS-Bellevue, 1 Place A. Briand, 92195 Meudon Cedex, France

(Reçu le 12 mai 1992, révisé le 24 novembre 1992, accepté le 11 décembre 1992)

Résumé. — Les porteurs libres générés par le faisceau d'un microscope électronique à balayage dans des échantillons de silicium sont collectés grâce à une jonction superficielle perpendiculaire au faisceau. Le rendement de collecte de cette jonction, en fonction de l'énergie cinétique des électrons incidents, est modélisé d'une manière simple pour rendre compte de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires en volume, de leur vitesse de recombinaison à la jonction et, dans le cas de la diode n-p, du temps de vie dans la couche superficielle. Le modèle est utilisé pour mesurer ces paramètres dans des diodes Schottky Al-Si p et des cellules solaires Si n⁺ p. **Abstract.** — A simple analysis is made of the electron beam induced current (EBIC) collection efficiency at a silicon rectifying contact perpendicular to the beam of a scanning electron microscope. The model takes into account the minority carrier bulk diffusion length, the junction recombination velocity and — in the case of n-p diode — the lifetime in the near surface layer. It is then used to analyse Al-Si p Schottky contacts and n⁺ p silicon solar cells.

1. Introduction.

De nombreux traitements auxquels sont soumis les matériaux semiconducteurs — abrasion, oxydation, diffusion d'un dopant — ont pour effet de modifier les propriétés électroniques des couches superficielles. Parmi les méthodes permettant l'étude de ces effets, le courant induit par un faisceau d'électrons (Electron Beam induced Current, EBIC) est une technique bien adaptée à la mesure locale (1 μ m² dans les cas favorables) du temps de vie τ ou de la longueur de diffusion L des porteurs minoritaires. Cette technique peut être employée sous diverses formes [1], celle préservant le mieux l'aspect local consiste à faire varier l'énergie d'un faisceau incident fixe, perpendiculaire à la surface à étudier [2]. Dans le cas d'une diffusion de dopant, la jonction n-p à la surface sert alors de contact collecteur pour les porteurs minoritaires créés par le faisceau (Fig. 1); dans les autres cas, la surface aura été préparée auparavant en diode Schottky (e.g. par évaporation d'un métal adéquat). La grandeur enregistrée est le rendement de collecte (η) qui est le rapport du nombre de porteurs collectés par la diode au nombre de paires électron-trou créées par le faisceau pendant une seconde. Les courbes du rendement en fonction de l'énergie dépendent principalement du temps de vie des

porteurs minoritaires dans les diverses couches de l'échantillon. Ces courbes, une fois analysées, permettent par exemple d'étalonner les niveaux de gris sur une carte EBIC obtenue par balayage du faisceau [3]. Wu et Wittry ont les premiers développé et utilisé la méthode pour mesurer la longueur de diffusion des porteurs minoritaires en volume [1]. Mais leur modèle ne considère pas la possibilité de recombinaisons dans la zone sous-superficielle et est donc mal adapté à l'étude d'échantillons traités thermiquement, où justement cette zone est susceptible d'avoir une activité électrique particulière.

De nombreux auteurs se sont ensuite intéressés à ce problème [4-8], soit en considérant des systèmes multi-couches [4, 5] avec des longueurs de diffusion différentes dans chaque couche, soit en traitant la diffusion dans la zone chargée et introduisant une vitesse de recombinaison superficielle [6], soit encore en pratiquant une transposition mathématique des données permettant de connaître la probabilité de collecte d'un porteur en excès à une profondeur donnée [7]. Ces modèles rendent compte d'hétérogénéités en profondeur, cependant leur formulation mathématique est complexe. Très récemment, Mekki et Tarento ont développé un formalisme à la fois simplifié et prenant en compte les recombinaisons dans la zone chargée de la diode [8]. Cependant leur modèle introduit un nouveau paramètre, correspondant à une vitesse de collecte, qui a l'inconvénient de n'être pas explicitement relié au temps de vie près de la surface ; ce modèle est de plus destiné aux seules diodes Schottky.

Les présents calculs ont pour objectif de rendre compte des différents temps de vie dans (i) le volume, (ii) la région de charge d'espace de la diode et (iii) (dans le cas de la diode n^+ p) dans la couche n^+ , et ce de manière encore simplifiée par rapport à la référence [8], dans le but d'une utilisation facile dans des cas appliqués. La simplification est obtenue d'une part en restreignant le champ d'application à l'étude du silicium de dopage moyen ($\approx 10^{16}$ cm⁻³), doté d'un contact Schottky ou d'une jonction n^+ p de surface telle que celle des cellules solaires.

Le modèle est présenté en 2^e partie ; des exemples d'application sur contacts Al-Si p et jonction n⁺ p de type « cellules solaires » sont données dans la 3^e partie. Les calculs sont présentés pour une matrice de type p ; les formules pour le type n peuvent cependant s'en déduire directement.

2. Théorie.

2.1 PRÉSENTATION. — Le modèle est basé sur une description en couches de l'échantillon (Fig. 1). En partant de la surface, ces zones apparaissent comme suit :

1) Une couche morte (M) d'épaisseur z_M recouvre la surface. Cette épaisseur est celle du métal dans le cas de la diode Schottky et elle comprend à la fois la couche morte de la région n⁺ et une éventuelle épaisseur d'oxyde dans le cas de la diode n⁺ p.

2) (jonction n⁺ p seulement). Une première zone de dérive vient ensuite, correspondant à la partie active de la couche n⁺, où il existe un champ électrique élevé $(E > 10^4 \text{ V}.\text{ cm}^{-1})$ [9] du fait du fort gradient de concentration du dopant n. Son épaisseur est $w_n = z_J - z_M$, où z_J est la profondeur de jonction.

3) Une deuxième zone de dérive suit : la région de charge d'espace de la diode (couche C). l'étendue de cette zone peut être négligée du côté n⁺ compte tenu de la très forte concentration de dopant ; du côté du volume p, son épaisseur $w_p = z_C - z_J$ vaut, dans l'approximation de la zone déserte :

$$w_{\rm p} = \left(2 \ \varepsilon \varepsilon_0 \ \Phi/q N_{\rm a}\right)^{1/2} \tag{1}$$



Fig. 1. — Schéma des différentes zones prises en compte dans le modèle : (a) description des couches, (b) courbure des bandes correspondant ; E_F , E_V , E_C , sont respectivement les énergies, de Fermi, du haut de la bande de valence, et du bas de la bande de conduction.

[Scheme of the different regions taken into account in the model : (a) description of the different layers and (b) corresponding band bending, E_F , E_V , E_C , are respectively the Fermi energy, and the energies of the valence band edge, and of the conduction band edge.]

où $\varepsilon \varepsilon_0$ est la constante diélectrique du silicium, Φ la hauteur de la barrière de potentiel électrostatique de la diode, q la charge élémentaire et N_a la concentration d'accepteurs.

4) La zone diffusive de la région p, supposée semi-infinie, commence à $z = z_{\rm C}$.

Les recombinaisons interfaciales entre ces différentes couches sont négligées. Il apparaît plus loin que la prise en compte des recombinaisons dans la couche C équivaut à définir une vitesse de recombinaison à la jonction (c'est-à-dire à la surface dans le cas de la diode Schottky). Pour ce qui est des recombinaisons à la surface de la couche n⁺ de la diode n⁺ p, l'expérience montre que, du fait de la faible épaisseur des couches dans les cas qui nous concernent (cellules solaires), il est difficile de dissocier les effets de surface — représentés par une vitesse de recombinaison v_{sp} — des effets de volume — représentés par τ_p . La présente modélisation ne retient que ce dernier paramètre, qui est donc une grandeur effective, représentant à la fois les deux phénomènes. Il est cependant possible d'introduire assez simplement v_{sp} , on pourra utiliser à cet effet, par exemple, la formule (1.1) de l'article de Kittler et Schröder [4].

Le problème est quasi unidimensionnel si le diamètre de l'aire bombardée est grand devant celui de la sphère de génération, condition que l'on obtient, à toute tension, en défocalisant le faisceau. Alors, la génération des paires électron-trou en profondeur (Fig. 1) est décrite par le polynôme d'Everhart et Hoff [11] :

$$\lambda(u) = \alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \alpha_3 u^3$$
 (2a)

avec

$$\alpha_0 = 0,6;$$
 $\alpha_1 = 6, 21;$ $\alpha_2 = -12,4;$ $\alpha_3 = 5,69$ (2b)

où u est la profondeur normalisée,

$$u = \frac{z\rho_s}{R\rho}$$
 pour $z < z_s$ et $u = \frac{z_s \rho_s}{R\rho} + \frac{z - z_s}{R}$ pour $z > z_s$

où ρ est la densité du silicium, $z_s = z_M$ et $\rho_s = \rho_{m\text{ etal}}$ dans le cas diode Schottky, et $z_s = z_{\text{oxyde}}$ et $\rho_s = \rho_{\text{oxyde}}$ dans le cas de la présence d'un oxyde sur la diode n⁺ p. *R* est la profondeur de pénétration de Everhart et Hoff [11]:

$$R (cm) = 1,71 \times 10^{-6} \times E_{\rm b} (\rm keV)^{1,75}$$
(3)

 $E_{\rm b}$ est l'énergie des électrons incidents.

La fonction λ est sans dimension, valable de u = 0 à u = 1,1 (la génération est nulle en dehors de ces bornes) et normalisée :

$$\int_{0}^{1, 1} \lambda(u) \, \mathrm{d}u = 1 \, . \tag{4}$$

La relation entre λ (u) et la génération réelle g(z) est donnée dans l'appendice 1 (Eq. (A1-3)). Le rendement de collecte s'obtient en pondérant la génération λ (u) par une probabilité de collecte P(u) caractéristique de la profondeur $z = R(u - u_s) + z_s$. P(u) est nulle dans la zone morte par définition, elle est égale à $P_p(u)$ dans la zone sous-superficielle n⁺, à $P_{n'}(u)$ dans la zone chargée C et à $P_n(u)$ dans la zone neutre p (les indices se réfèrent au type des porteurs minoritaires dans chaque zone). Le rendement global s'écrit finalement :

$$\eta = \eta_{p} + \eta_{n'} + \eta_{n} \tag{5}$$

où

$$\eta_{\rm p} = \int_{u_{\rm M}}^{u_{\rm J}} P_{\rm p}(u) \lambda(u) \,\mathrm{d}u \tag{6a}$$

$$\eta_{n'} = \int_{u_{J}}^{u_{c}} P_{n'}(u) \lambda(u) du$$
 (6b)

$$\eta_{p} = \int_{u_{c}}^{1, 1} P_{n}(u) \lambda(u) du$$
 (6c)

où les indices de u correspondent à ceux définis plus haut pour z. Résoudre le problème consiste à expliciter les $P_i(u)$ [i: p, n', n] qui contiennent la physique des recombinaisons dans les différentes zones.

2.2 PROBABILITÉ DE COLLECTE DANS LA RÉGION n^+ — La région n^+ étant soumise à un champ électrique élevé, il est possible de négliger les phénomènes purement diffusifs et de

considérer les porteurs minoritaires (les trous) comme animés d'une vitesse orientée vers la jonction, constante et égale à la vitesse thermique v_p ($v_p = 3.6 \times 10^6$ cm s⁻¹ à 300 K).

Pour raison de simplicité, nous supposons le temps de vie des trous constant dans la couche n⁺ égal à τ_p . Ce temps leur donne la probabilité $P_e = \exp(-t/\tau_p)$ d'exister au temps t après leur création. Comme leur parcours est linéaire et leur vitesse v_p , la probabilité de collecte en z_J d'un trou créé à la profondeur z est donc la probabilité P_e pour $t = (z_J - z)/v_p$. En introduisant la longueur moyenne parcourable par les trous $\ell_p = v_p \tau_p$ et la longueur réduite $X_p = \ell_p/R$, il vient alors

$$P_{p}(u) = e^{\frac{u - u_{j}}{X_{p}}}$$
(7)

2.3 PROBABILITÉ DE COLLECTE ET VITESSE DE RECOMBINAISON DANS LA ZONE CHARGÉE DE LA RÉGION p.

2.3.1 Probabilité de collecte. — Dans cette zone, le champ moyen est plus élevé encore que dans la région n⁺ [9]. Les approximations faites au-dessus sont donc applicables. Les porteurs minoritaires (les électrons cette fois) ont donc une vitesse constante égale à la vitesse thermique v_n ($v_n = 5.2 \times 10^6$ cm s⁻¹ à 300 K). Mais, compte tenu d'une géométrie différente, il est possible de pousser plus loin la simplicité mathématique tout en décrivant un peu mieux le système, cela en prenant un temps de vie augmentant linéairement avec la profondeur :

$$\tau_{n'}(z) = \tau_{n'o}(z - z_J) / w_p.$$
(8)

Le temps $\tau_{n'}$ est ainsi nul à la jonction et égal à $\tau_{n'o}$ à la limite avec la zone neutre. Malgré cet affinage cependant, le temps de vie ainsi défini, pratique pour les calculs, *n'a pas de* signification physique directe (notamment, la continuité avec la matrice n'est pas respectée), mais ce sera un paramètre phénoménologique très utile pour des mesures comparatives. La probabilité de collecte, obtenue comme précédemment, apparaît alors indépendante de u:

$$P_{n'} = \exp - w_{p'} \ell_{n'}, \qquad (9)$$

 $\text{où} \quad \boldsymbol{\ell}_{\mathbf{n}'} = \boldsymbol{\tau}_{\mathbf{n}'\,\mathbf{o}}\,\boldsymbol{v}_{\mathbf{n}}.$

2.3.2 Vitesse de recombinaison à la jonction. — Si un électron, arrivant dans la zone chargée C, a la probabilité $P_{n'}$ d'être collecté, il a pour probabilité d'être recombiné dans cette zone

$$P_{\rm R} = 1 - P_{\rm n'} \,. \tag{10}$$

Soit Δn , la concentration d'électrons en excès à la limite de la zone chargée ; le flux de recombinaison en cet endroit est alors

$$F_{\rm R} = P_{\rm R} \,\Delta n \, v_{\rm n} \tag{11}$$

car les porteurs sont animés de la vitesse v_n . La vitesse de recombinaison « à la jonction » s'écrit donc :

$$v_{\rm sn} = F_{\rm R} / \Delta n = v_{\rm n} [1 - \exp(-w_{\rm p} / \ell_{\rm n'})] . \qquad (12)$$

Le terme exponentiel intervenant dans l'expression de la probabilité de collecte s'exprime finalement en fonction de v_{sn} .

$$\exp(-w_{p}/\ell_{n'}) = 1 - \frac{v_{sn}}{v_{n}}$$
(13)

2.4 PROBABILITÉ DE COLLECTE DANS LA ZONE DIFFUSIVE. — La région p est caractérisée par l'absence de champ électrique. Le mouvement des porteurs minoritaires est purement diffusif et s'effectue avec la longueur de diffusion $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ où D_n est la diffusivité des porteurs minoritaires et τ_n leur temps de vie dans la zone neutre. Dans une géométrie unidimensionnelle, la probabilité de présence d'un porteur à la distance x du lieu de sa création, est par définition de L_n .

$$P_{n} = e^{-\frac{x}{L_{n}}}$$
(14)

La probabilité de présence en z_c , limite de la zone chargée, des porteurs générés en z est donc exp $-(z - z_c)/L_n$. En posant $X_n = L_n/R$ et en utilisant les notations normalisées, cette probabilité s'écrit aussi exp $-(u - u_c)/X_n$. Par ailleurs, les porteurs arrivant en z_c ont la probabilité $P_{n'}$ (Eq. (9)) d'être collectés. Finalement, la probabilité de collecte totale des porteurs créés dans la zone neutre s'écrit :

$$P_{n}(u) = e^{-\frac{W_{p}}{\ell_{n'}} - \frac{u - u_{c}}{X_{n}}}$$
(15a)

ou encore

$$P_{n}(u) = \left(1 - \frac{v_{sn}}{v_{n}}\right) e^{-\frac{u - u_{c}}{X_{n}}}$$
(15b)

2.5 SOLUTION. — Le rendement total est la somme des contributions des trois zones (Eqs. (5), (6), (7), (13), (15)) et s'écrit :

$$\eta = e^{-\frac{u_r}{X_p}} I_p + \left(1 - \frac{v_{sn}}{v_n}\right) \left[I_{n'} + e^{\frac{u_c}{X_n}} I_n\right]$$
(16)

avec

$$I_{\rm p} = \int_{u_{\rm M}}^{u_{\rm J}} {\rm e}^{\frac{u}{X_{\rm p}}} \lambda \left(u\right) {\rm d}u \qquad (17)$$

$$I_{n'} = \int_{u_1}^{u_c} \lambda(u) \,\mathrm{d}u \tag{18}$$

$$I_{n} = \int_{u_{c}}^{1, 1} e^{-\frac{u}{X_{n}}} \lambda(u) du.$$
 (19)

L'expression entre crochets de la formule (16) est égale au rendement de collecte de Wu et Wittry [2] où la fonction de génération seule est changée.



Fig. 2. — Effet de la variation de différents paramètres sur les courbes du rendement EBIC en fonction de l'énergie cinétique des électrons incidents. Le dopage du volume est fixé à $N_A = 10^{16}$ cm⁻³, la profondeur de jonction à $w_n = 220$ nm. (a) z_M à τ_p , v_{sn} et L_n fixés, (b) τ_p à $z_M v_{sn}$ et L_n fixés, (c) v_{sn} à z_M , τ_p et L_n fixés, (d) L_n à $z_M \tau_p$ et v_{sn} fixés. Les valeurs fixées sont $z_M = 10$ nm, $\tau_p = 1$ ns, $v_{sn} = 0$ et $L_n = 50 \ \mu$ m.

- [Effect of the variation of different parameters on the efficiency vs. beam energy curves. The bulk doping is $N_A = 10^{16}$ cm⁻³ and junction depth is $w_n = 220$ nm. (a) z_M at fixed τ_p , v_s and L_n , (b) τ_p at fixed $z_M v_{sn}$ and L_n , (c) v_{sn} at fixed z_M , τ_p and L_n , (d) L_n at fixed $z_M \tau_p$ and v_{sn} . The fixed values are $z_M = 10$ nm, $\tau_p = 1$ ns, $v_{sn} = 0$ and $L_n = 50 \mu$ m.]

Compte tenu de la forme polynomiale de λ (*u*) dans Si (Eq. (2)) les intégrales (17) à (19) se résolvent analytiquement (voir Appendice 2) et autorisent une programmation rapide sur microordinateur.

Les formules ainsi obtenues peuvent être confrontées aux solutions de l'équation de continuité des flux dans les différentes zones. Il apparaît alors que ces formules correspondent aux solutions de l'équation de continuité pour des conditions aux limites ne prenant pas en compte les influences mutuelles des différentes zones. Cette approximation apparaît toutefois justifiée. L'appendice 1 montre la solution des équations de continuité concernant le flux d'électrons venant du côté p.

La figure 2 montre les effets des quatre paramètres — épaisseur de couche morte $z_{\rm M}$ (Fig. 2a), temps de vie dans la couche n⁺ $\tau_{\rm p}$ (Fig. 2b), vitesse de recombinaison à la jonction $v_{\rm sn}$ (Fig. 2c) et longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le volume $L_{\rm n}$ (Fig. 2d). Le dopage p est fixé à $10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$ On peut voir que les influences de ces paramètres sont bien différenciées, sauf en ce qui concerne $z_{\rm M}$ et $\tau_{\rm p}$. Il sera donc aisé d'évaluer simultanément $L_{\rm n}$, $v_{\rm sn}$ et un couple ($z_{\rm M}$, $\tau_{\rm p}$) à partir de l'ajustement de courbes expérimentales. Par contre, mesurer la valeur individuelle de $z_{\rm M}$ et $\tau_{\rm p}$ nécessitera l'analyse de la structure par d'autres méthodes.

Les valeurs de τ_p qui entraînent une diminution significative du rendement de collecte apparaissent extrêmement faibles (Fig. 2b). Elles sont de l'ordre du temps de libre parcours moyen des électrons (10⁻¹¹ s). Cela signifie en particulier que la vitesse réelle des trous dans la couche n⁺ est en fait inférieure à v_p [12]. Le modèle ne peut donc prétendre mesurer la valeur exacte du temps de vie des trous ; τ_p , comme τ_n , est donc un paramètre phénoménologique, adapté à des mesures comparatives.

Pour un diode Schottky, on posera $w_n = 0$, $z_J = z_M$. L'épaisseur de couche morte sera alors celle de la métallisation et elle pourra être mesurée sans ambiguïté, laissant ainsi deux paramètres ajustables.

3. Application.

3.1 DESCRIPTION DE L'EXPÉRIENCE. — Le rendement de collecte expérimental se déduit du courant EBIC mesuré suivant la formule

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{\text{EBIC}}{(1-f)I_{\text{b}}} \frac{E_{\text{e}-\text{h}}}{E_{\text{b}}}$$
(20)

où EBIC est le courant collecté, I_b le courant du faisceau, E_b son énergie, E_{e-h} l'énergie de création des paires electron-trou et f le facteur de rétrodiffusion. Dans le silicium, $E_{e-h} = 3,65$ eV et f = 0,08.

L'expérience est réalisée dans un microscope électronique à balayage de type JEOL SM 840. Les valeurs de l'énergie des électrons E_b sont celles données par l'appareil, I_b est mesuré en plaçant une cage de Faraday sur le trajet du faisceau. Le courant du faisceau et le courant EBIC sont amplifiés au moyen d'un appareil de type Keithley 427.

Les matériaux objet des illustrations qui suivent sont soit des monocristaux de silicium « électronique », soit des polycristaux de silicium « solaire » (grains allongés de plusieurs mm de diamètre), dont le dopage est toujours $[B] = 10^{16}$ cm⁻³ mais dont les qualités photovoltaïques sont très variables. Nous avons été amenés à mesurer leurs temps de vie superficiels et leurs longueurs de diffusion en volume dans le cadre d'une étude de la passivation électrique des surfaces de cellules solaires par oxydation thermique.

Dans un premier temps, l'étude a été centrée sur du silicium p brut de croissance [13, 14]. Les mesures EBIC sont alors réalisées sur diodes Al-Si p obtenues par évaporation sous vide d'aluminium (après ablation de la couche d'oxyde pour les échantillons oxydés). Le dépôt de la couche d'aluminium et le contact ohmique arrière (alliage Al-Ga) sont fabriqués à la température ambiante. L'étude de l'oxydation de la couche n⁺ des diodes n⁺ p, réalisées sur le



Fig. 3. — Valeurs expérimentales du rendement EBIC à différentes énergies incidentes, enregistrées au voisinage des mesures « bord de diode », et ajustées selon le modèle avec les valeurs de L_n obtenues grâce à ces mesures ; courbe continue, $L_n = 50,6 \ \mu\text{m}$; courbe pointillée $L_n = 20,5 \ \mu\text{m}$. Dans les deux cas on a pris $z_M = 150 \ \text{nm}$ et $v_{sn} = 0$.

[Experimental EBIC efficiency, as a function of beam energy, recorded at a Schottky contact (points) in two different regions of the same sample. The fitting curves are obtained, using the present model, by taking the values of L_n found with the Ioannou and Dimitriadis method [15] in the same regions of the sample : $L_n = 50,6 \,\mu\text{m}$ (full curve) and $L_n = 20,5 \,\mu\text{m}$ (dotted curve). Both fitting curves use $z_M = 150 \,\text{nm}$ and $v_{sn} = 0$. The quality of the fits shows the consistency of both methods in measuring L_n .]

Tableau I. — Epaisseur métallique z_M , vitesse de recombinaison à la jonction v_{sn} et longueur de diffusion en volume L_n tirées de l'ajustement par le modèle des courbes de la figure 4. [Metal layer thickness z_M , junction recombination velocity v_{sn} and bulk diffusion length L_n , measured in the Schottky diode-samples (see fitting curves in Fig. 4).]

Traitement	brut	oxydé	recuit sous vide
échantillon		1 000 °C, 1 h	1 000 °C, 1 h
$z_{\rm M} (nm)$ $v_{\rm sn} (10^5 {\rm cm s^{-1}})$ $L_{\rm n} (\mu {\rm m})$	250	220	400
	5,15	9,4	18,4
	26	17	15



Fig. 4. — Valeurs du rendement de collecte $\eta(E)$, à différentes énergies des électrons incidents, obtenues sur des diodes Schottky réalisées sur du silicium polycristallin dopé (B) à 10^{16} cm⁻³, (a) brut de croissance, (b) oxydé à 1 000 °C (1 h), et (c) recuit sous vide à 1 000 °C (1 h). Les courbes d'ajustement ont été obtenues avec les valeurs données tableau I.

[Experimental values and fitting curves of the collection efficiency vs. energy $(\eta(E))$ for Schottky contacts realized on polycrystalline silicon samples B-doped to 10^{16} cm⁻³, (a) as grown (b) oxidized, 1 000 °C 1 h and (c) vacuum annealed, 1 000 °C, 1 h. The fitting parameters are given in table I.]

même type de polycristaux, est en cours. Dans ce cas, les contacts ohmiques avant et arrière sont réalisés selon une technique industrielle (Photowatt S.A.).

3.2 DIODES Al-Si p. — Le premier travail sur les diodes Al-Si p a été de comparer les valeurs de longueur de diffusion données par la présente méthode à celles données par une autre technique, dite du « bord de diode » [15]. La figure 3 présente les courbes $\eta(E)$ enregistrées dans deux zones d'un même échantillon; les ajustements des courbes $\eta(E)$ ont été réalisés avec des valeurs de L_n obtenues avec la méthode du bord de diode dans les mêmes zones : l'accord est excellent. Il faut cependant annoncer que la méthode présente sera d'autant plus précise que L_n est faible alors que l'autre méthode est mieux adaptée aux grandes valeurs de L_n . Les deux méthodes sont en réalité complémentaires.

La figure 4 montre l'ajustement des courbes de rendement de collecte, avant et après oxygénation sous O_2 sec (1 atm, 1 000 °C, 1 h) ou recuit sous vide (1 000 °C, 1 h) (Si polycristallin, mesures réalisées loin des joints de grains). Les données tirées de ces courbes sont résumées dans le tableau I. La charge d'Al lors de l'évaporation est calculée pour fournir une épaisseur de l'ordre de 0,2 μ m. Les valeurs obtenues avec le modèle sont cohérentes avec ces chiffres sauf dans le cas recuit sous vide. On peut alors supposer que la partie supérieure du silicium est une zone morte qui s'ajoute à l'épaisseur du métal. Des analyses SIMS et XPS ont

montré la présence de précipités d'oxydes dans tous ces échantillons et celle de cuivre dans les deux échantillons recuits [13, 14]. Le cuivre expliquerait l'augmentation de la vitesse de recombinaison observée lors des recuits. L'amélioration relative entre recuit sous vide et recuit sous O_2 serait due à « l'enterrement » des plus gros défauts dans l'oxyde. La déjà forte vitesse de recombinaison superficielle dans l'échantillon brut serait due au polissage.

La présence de ces précipités et celle du cuivre [14] soulève la possibilité de courts-circuits de la zone chargée, ou, en d'autres termes, celle d'une résistance parallèle faible. Or un terme de résistance parallèle diminuerait le rendement d'une manière constante ; en fonction de l'énergie, donnant dans une diode Schottky un effet très similaire à celui des recombinaisons superficielles. La baisse de rendement observée figure 4 pourrait donc être due en partie à des courts-circuits.

3.3 DIODES $n^+ p$. — La figure 5 montre les effets de deux traitements de diffusion n^+ sur un polycristal solaire (Fig. 5a) et sur un monocristal dont la surface présente des défauts (Fig. 5b). Il s'agit d'une diffusion de phosphore sous POCl₃ effectuée soit à 850° pendant



Fig. 5. — Valeurs de rendement EBIC obtenues sur diodes n⁺ p réalisées sur silicium ; (a) polycristal et (b) monocristal. Les courbes (1) correspondent à une diffusion sous POCl₃ à 850 °C (12 min) et les courbes (2) au même traitement mais à 900 °C (7 min). Les paramètres d'ajustement des courbes sont donnés tableau II.

[Experimental values and fitting curves of the EBIC efficiency for $n^+ p$ diodes realized on (a) polycrystalline Si and (b) single crystal Si. Curves (1) are for POCl₃ diffusion at 850 °C for 12 min and curves (2) correspond to the same treatment, but a 900 °C, 7 min. The fitting parameters are given in table II. (The lower EBIC efficiency of the single crystal Si is characteristic of surface pollution).]

JOURNAL DE PHYSIQUE III --- T 3, N' 3, MARCH 1993



Fig. 5 (suite).

12 min (courbes continues), soit à 900 °C pendant 7 min (courbes pointillées). Le tableau II montre les valeurs permettant d'ajuster les points expérimentaux. Ces valeurs sont dans une gamme très élevée pour la vitesse de recombinaison et très faible pour le temps de vie des trous dans la couche n^+ . Ce qui traduit la présence d'une grande concentration de centres recombinants dans les couches sous-superficielles. Par ailleurs, l'épaisseur de couche morte

Tableau II. — Résultat des mesures de $z_M \tau_p$, v_{sn} et L_n dans les diodes n⁺ p (courbes Fig. 5). [Results of measurements of the dead layer thickness z_M , the hole life time in the n⁺ layer τ_p , the junction recombination velocity v_{sn} and the bulk diffusion length L_n in the n⁺ p diodes (see Fig. 5).]

	Polycristal		Monocristal	
Traitement POCl ₃	850 °C, 12 min	900 °C, 7 min	850 °C, 12 min	900 °C, 7 min
$z_{\rm M} (\rm nm)$ $\tau_{\rm p} (\rm ps)$ $v_{\rm sn} (10^5 \rm cm s^{-1})$ $L_{\rm n} (\mu \rm m)$	10 6 8,9 200	10 4 8 110	95 15 12,8 300	95 2 17,8 200

apparaît particulièrement importante dans le monocristal, ce qui indique l'existence d'une pollution spécifique.

Concernant l'influence de la température du traitement sous POCl₃, il faut ajouter que la profondeur de jonction $(d = 0, 22 \ \mu m$ pour la diffusion à 850 °C) a dû être modifiée pour ajuster les résultats obtenus après la diffusion à 900 °C $(d = 0, 2 \ \mu m)$. Or ces traitements (température et durée) ont été choisis pour donner les mêmes profondeurs de jonction compte tenu des coefficients de diffusion effectifs du phosphore à ces températures et dans ces conditions. Il apparaît donc, grâce à la mesure EBIC, que les profils de diffusion du phosphore ne sont pas en réalité équivalents. Aussi les coefficients effectifs utilisés — coefficients tirés d'expériences précédentes — ne s'appliquent vraisemblablement plus ici. Comme, par ailleurs, les coefficients de la littérature (mesurés dans des conditions de dilution infinie) sont beaucoup trop faibles pour expliquer de telles profondeurs de jonction. Cette expérience tend à confirmer une certaine complexité dans la diffusion du phosphore en forte concentration et elle indiquerait un changement de comportement entre 850 et 900 °C. Il faut ajouter qu'une expérience de diffusion effectuée à 800 °C pendant 1 h, selon les mêmes règles, a donné exactement les mêmes résultats EBIC que la diffusion à 850 °C pendant 12 min ; ce qui tendrait à confirmer la position d'un changement qualitatif entre 850 et 900 °C.

4. Conclusion.

Une méthode simple d'exploitation des données expérimentales du rendement en fonction de l'énergie des électrons incidents en EBIC a été présentée. Grâce à une expression analytique ne comprenant que des fonctions polynomiales et exponentielles, il est possible de simuler le rendement EBIC à une énergie incidente donnée en fonction des paramètres du semiconducteur qui sont :

(i) l'épaisseur de couche morte en surface (ou épaisseur de métal dans le cas de la diode Schottky),

(ii) le temps de vie τ_p des trous dans la couche n⁺ (dans le cas de la jonction n⁺ p),

(iii) le temps de vie τ_n , des électrons au niveau de la charge d'espace de la jonction, ou — de manière équivalente — la vitesse de recombinaison à la jonction v_{sn} ,

(iv) la longueur de diffusion L_n des porteurs minoritaires dans le volume.

Réciproquement, le modèle rend possible la mesure de ces paramètres — à l'échelle du μ m — par ajustement des courbes théoriques à ces courbes expérimentales.

Cette exploitation a été réalisée sur du silicium de qualité « solaire », tant sur des diodes Schottky que sur des diodes n⁺ p.

Le modèle montre une excellente précision dans la mesure de la longueur de diffusion en volume quand celle-ci est inférieure à 50 μ m. La mesure des valeurs plus élevées de L_n est possible, mais l'imprécision grandit alors très fortement avec L_n . La précision concernant les temps de vie superficiels est, elle aussi, d'autant plus grande que ceux-ci sont faibles. Par ailleurs, il est délicat de conférer un sens physique à ces derniers paramètres, car ce sont au mieux des moyennes prises dans des zones à très forts gradients d'impuretés d'une part, et d'autre part, en ce qui concerne τ_p dans la couche n⁺, parce que ce temps de vie est tributaire de l'ajustement simultané de l'épaisseur de couche morte. Les mesures interprétées au moyen de ce modèle gagnent donc tout particulièrement à être mises en parallèle avec une caractérisation microstructurale précise. Finalement, cette méthode a l'intérêt de fournir la mesure locale de paramètres (v_{sn} , L_n) importants dans l'élaboration des cellules solaires. Elle permet de corréler les conditions de fabrication avec les performances des cellules à une

échelle fine, et elue se place ainsi en complément de mesures de contrôle plus globales, telles que la réponse spectrale.

Remerciements.

Je remercie Yves Marfaing (LPSB, CNRS-Bellevue), pour ses nombreux et fructueux conseils, Dominique Sarti (Photowatt S.A.) pour la fourniture d'idées et d'échantillons, Djamel Mekki (Université d'Annaba) pour nos discussions et la caractérisation des diodes n^+ p, et Annick Rivière (LPM, CNRS-Bellevue), pour son aide en microscopie à balayage.

Ce travail a bénéficié du soutien de l'ARC « Silicium multicristallin » du CNRS-PIRSEM et a été effectué pour partie dans le cadre du contrat CEE JOUR 0036 C « Multichess ».

Appendice 1.

On suppose que seule une partie $z_R - z_J$ ($z_R < z_C$) de la zone chargée est recombinante, et que le temps de vie τ_n , des électrons minoritaires y est constant. L'équation de continuité des flux s'écrit dans cette zone R :

$$-v_n \frac{\mathrm{d}\,\Delta n}{\mathrm{d}z} - \frac{\Delta n}{\tau_{\mathrm{n}'}} + g(z) = 0 , \qquad (A1.1)$$

où Δn exprime la concentration d'électrons en excès, et dans la zone neutre p :

$$+ D_{n} \frac{d^{2} \Delta n}{dz^{2}} - \frac{\Delta n}{\tau_{n}} + g(z) = 0.$$
 (A1.2)

La fonction de génération réelle g(z) (cm⁻³ s⁻¹) est reliée à $\lambda(u)$ de la façon suivante :

$$g(z) = \frac{I_{b}}{q} \frac{E_{b}}{E_{e-h}} (1-f) \frac{1}{DR} \lambda(u)$$
(A1.3)

où $E_{e-h} = 3,65 \text{ eV}$ est l'énergie de création des paires dans Si, D est l'aire bombardée et $u = \frac{z_s \rho_s}{R\rho} + \frac{z - z_s}{R}$

Les équations (A1.1) et (A1.2) supposent le régime « d'injection faible », $n_0(z) \leq \Delta n(z) \leq p_0(z)$, où $n_0(z)$ et $p_0(z)$ sont les concentrations de porteurs à l'équilibre à la profondeur z. L'équation (A2.1) n'est donc valable au sens strict que si la zone de recombinaison superficielle n'est pas dans une partie de la zone chargée où l'inégalité cidessus ne s'appliquerait plus.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$J(z = z_{\rm R}) = v_{\rm n} \Delta n(z = z_{\rm R}) = J_0$$
 (A1.4)

$$J(z = z_{\rm c}) = -D_{\rm n} \frac{\mathrm{d}\,\Delta n}{\mathrm{d}z} \bigg|_{z = z_{\rm c}} = J_{\rm n} \tag{A1.5}$$

$$J_0 = J_n + q \int_{z_R}^{z_c} g(z) \, dz \,. \tag{A1.6}$$

L'équation (A1.1) peut être résolue par la méthode de la variation de la constante ; on obtient :

$$J(z = z_{J}) = e^{-\frac{z_{R} - z_{J}}{\ell_{n'}}} J_{0} + q \int_{z_{J}}^{z_{R}} e^{-\frac{z - z_{J}}{\ell_{n'}}} g(z) dz.$$
(A1.7)

En prenant $z_{\rm R} = z_{\rm C}$ et en donnant à $\ell_{\rm n'}$ sa variation linéaire avec z, cette expression est l'équivalent exact en notation réelle de la formulation de $\eta_{\rm n'} + \eta_{\rm n}$ dans le texte.

L'équation (A1.2) a été résolue par divers auteurs [2, 4] pour les conditions aux limites $\Delta n(z = z_c) = 0$, c'est-à-dire vitesse de collecte infinie. La solution s'écrit :

$$J_{n} = q \int_{z_{c}}^{1.1R} e^{-\frac{z-z_{c}}{L_{n}}} g(z) dz.$$
 (A1.8)

Cette expression est, ici encore, totalement équivalente au terme $\exp\left(\frac{u_c}{X_n}\right) I_n$ du texte

(Eqs. (16) et (19)). L'introduction de la condition aux limites réelle en $z = z_c$ (Eq. (A2.2)) a été traitée pour une vitesse de collecte quelconque par Mekki et Tarento [8]. Cette opération apporte un terme de correction :

$$J_{\rm n} \, {\rm r\acute{e}el} = \frac{S}{S+1} \, J_{\rm n} \tag{A1.9}$$

avec $S = vL_n/D_n$ où v est la vitesse de collecte en z_c . Ici $v = v_n$; pour $L_n = 10 \mu m$, l'erreur commise en omettant ce terme surestime J_n de 0,3 % et cette erreur diminue linéairement quand L_n augmente.

En conclusion de cette annexe, il apparaît que le traitement schématique proposé dans le texte est exactement équivalent à la solution obtenue en résolvant l'équation de continuité dans les différentes couches supposées indépendantes. L'erreur faite sur le rendement avec cette hypothèse d'indépendance est faible et facilement corrigeable en insérant un facteur S/(S + 1) devant le terme I_n de l'équation (12).

Appendice 2.

Le polynôme $\lambda(u)$ s'intègre directement (intégrale (18)), sa primitive est :

$$\Lambda(u) = \alpha_0 u + \alpha_1 \frac{u^2}{2} + \alpha_2 \frac{u^3}{3} + \alpha_3 \frac{u^4}{4}.$$
 (A2.1)

Les formules (17) et (19) contiennent des fonctions du type $f_i(u) = \sum_{k=0}^3 \alpha_k u^k \exp u/X_k$, où les

 α_k sont les coefficients du polynôme d'Everhart et Hoff (Eq. (2b)) et où i représente n ou p, qui s'intègrent par parties et dont on traite les facteurs des différentes puissances de u par récurrence.

Dans le cas présent la solution pour η s'écrit (pour $u_c \leq 1, 1$):

$$\eta = X_{p} \left[U(u_{J}, X_{p}) - \exp\left(\frac{u_{M} - u_{J}}{X_{p}}\right) U(u_{M}, X_{p}) \right] + \left(1 - \frac{v_{sn}}{v_{n}}\right) \left\{ \Lambda(u_{c}) - \Lambda(u_{J}) - X_{n} \left(\frac{S}{S+1}\right) \times \left[\exp\left(\frac{u_{c} - 1, 1}{X_{n}}\right) U(1, 1; -X_{n}) - U(u_{c}, -X_{n}) \right] \right\}$$
(A2.2)

où

$$U(u, X) = \sum_{k=0}^{3} \alpha_{k} H_{k}$$
 (A2.3)

avec, α_k les coefficients d'Everhart et Hoff, et

$$H_k = u^k - kX_i H_{k-1} \,. \tag{A2.4}$$

Le facteur $\frac{S}{S+1}$ est ajouté pour tenir compte de la collecte à vitesse finie (cf. Appendice 1). Pour $u_J > 1,1$ (génération entièrement dans la couche n⁺), remplacer le terme $U(u_J, X_p)$ par $\exp\left(\frac{1,1-u_J}{X_p}\right) U(1,1;X_p)$ et annuler les termes des contributions des couches C et p. Pour $u_J \le 1, 1 \le u_c$, remplacer $\Lambda(u_J)$ par $\Lambda(1,1)$ et annuler le terme de la couche p.

Bibliographie

- [1] KITTLER M. and SEIFFERT W., Rev. Phys. Appl. Suppl. 24 (1989) C6-31.
- [2] WU C. J. and WITTRY D. B., J. Appl. Phys. 49 (1978) 2827.
- [3] SNYMAN L. W., SNYMAN H. C. and ENGELBRECHT J. A. A., J. Appl. Phys. 59 (1986) 1216.
- [4] KITTLER M. and SCHRÖDER K. W., Phys. Status Solidis A 77 (1983) 139.
- [5] PERANSIN J. M., DA SILVA B. E. F. and BRESSE J.-F., Phys. Status Solidis. 94 (1986) 713.
- [6] TABET N. and TARENTO R.-J., Philos. Mag. B 59 (1989) 243.
- [7] DONOLATO C., J. Appl. Phys. 69 (1991) 7187.
- [8] MEKKI D. and TARENTO R.-J., Colloque BIADS 91 Meudon-Bellevue, Juill. 1991, J. Phys. IV France 1 (1991) C6-15.
- [9] REDFIELD D., Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 182.
- [10] TABET N., Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud (1988).
- [11] EVERHART T. E. and HOFF P. H., J. Appl. Phys. 42 (1971) 5897.
- [12] SHOCKLEY W., Phys. Rev. 125 (1962) 1570.
- [13] DELIDAIS I., BALLUTAUD D., BOUTRY-FORVEILLE A., MAURICE J.-L., AUCOUTURIER M. and LEROY B., Mater. Sci. Eng. B4 (1989) 277.
- [14] DELIDAIS I., BALLUTAUD D., BOUTRY-FORVEILLE A., MAURICE J.-L., ZOZIME A. and AUCOUTU-RIER M., Polycristalline Semiconductors II, J. H. Werner and H. P. Strunk Eds. Springer Proc. Phys. 54 (1991) 102.
- [15] IOANNOU D. E. and DIMITRIADIS C. A., IEEE Trans. Electron Devices ED 29 (1982) 445.