



HAL
open science

Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H / c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène.

J. Damon-Lacoste

► **To cite this version:**

J. Damon-Lacoste. Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H / c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène.. Matière Condensée [cond-mat]. Ecole Polytechnique X, 2007. Français. NNT: . tel-00259575

HAL Id: tel-00259575

<https://pastel.hal.science/tel-00259575>

Submitted on 28 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.



ÉCOLE POLYTECHNIQUE

LPICM – Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces

Thèse

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'École polytechnique

Spécialité : Science des Matériaux

par

Jérôme Damon-Lacoste

Courriel : jerome.damon-lacoste@polytechnique.edu

Vers une ingénierie de bandes des
cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si.
Rôle prépondérant de l'hydrogène.

Soutenue le 05/07/2007 devant le jury constitué de :

| | |
|----------------------|-------------------------------------|
| C. BALLIF | <i>Rapporteur</i> |
| S. MARTINUZZI | <i>Rapporteur</i> |
| A. CLAVERIE | <i>Examineur</i> |
| D. SARTI | <i>Examineur</i> |
| J.-B. SAULNIER | <i>Examineur, Président du jury</i> |
| P. ROCA i CABARROCAS | <i>Directeur de thèse</i> |





Spaciba

Spaciba

Spaciba

Spaciba

**Mersi
rsi
aristo**

Choukran

Dhanyabad

Xie Xie

Cám Ôn

Cám Ôn

Cám Ôn

Terima kasih

Le lien qui unit un doctorant à son directeur de thèse est très particulier. Ce n'est plus une relation maître-disciple comme dans le passé (qui perdure dans d'autres pays). Il ne s'agit pas d'un rapport professeur-élève et pas encore supérieur-subordonné. Il consiste à transmettre, aider et motiver sans non plus étouffer. C'est délicat et complexe. Pere Roca i Cabarrocas a superbement joué ce rôle. J'ai tendance à croire que les vrais éloges sont silencieux...

Sempre ha estat present. Gràcies a ell i, com per mimetisme, he aconseguit de portar un bon ritme de treball i aconseguia donar-me embranzida tan bon punt la motivació se m'afeblia. Frequentment s'ha arramengat la camisa, sobretot al principi : era present per arreglar aparells, canviar fusibles, utilitzar un peu de rei (oi tant !) pero també per interpretar els resultats o aprofundir en un model. Si el seu entusiasme i optimisme poden fer-li oblidar de vegades un poc la rigor teòrica, es guia per una intuïció infallible i remarcable. M'ha empès a publicar, a escriure patents quan he tingut alguna idea, a anar a conferències, a visitar laboratoris arreu d'Europa per dur a terme experiments. I tot això, fent malaberrismes amb una dotzena de projectes, doctorants o postdocs ; i aconseguint atendre d'una manera real i suggerint sistemàticament noves idees i milleres. M'he preguntat durant molt de temps d'on li ve aquesta energia i aquest dinamisme perpetu, ja sigui a les nou del vespre com al diumenge, i he acabat per enendre-ho. He gosat revelar la veritat, el fruit de les meves pesquises, atenció, revelació : En Pere es droga... al gingebre.

Le nerf de la guerre étant ce qu'il est, je remercie l'ADEME d'avoir financé cette thèse. André Claverie a suivi mon dossier de près et m'a aussi fait le plaisir d'être membre du jury.

Bernard Drévilion, en tant que directeur du laboratoire LPICM, m'a accueilli avec sa bonhomie légendaire. L'équipe du CEA-Genec à Grenoble a fait preuve d'un dynamisme remarquable et les relations de travail (métallisations, texturations) furent d'une efficacité redoutable avec Pierre-Jean Ribeyron, Emmanuel Rolland, Aurélie Vandeneynde, Isabelle Chevalier et Florent Souche. Les chercheurs du LGEP à Supélec ont apporté leur savoir-faire en caractérisations électriques et j'ai eu des discussions physiques passionnantes avec Jean-Paul Kleider et Alexander (Sacha) Gudovskikh. L'équipe de l'IneSS à Strasbourg m'a permis de réaliser différentes mesures HR-TEM grâce, notamment, à Yannick Veschetti. Isidro Martín de l'Universitat Politècnica de Catalunya a effectué certaines mesures de passivation (et j'ai découvert de bons restos barcelonais grâce à lui). L'entreprise Solems (à Palaiseau) m'a apporté une aide protéiforme. J'ai pu utiliser leur bâti ITO pour mon application ainsi que de nombreuses facilités (découpe automatique de verre etc.). Solems, une petite PME énergique avec Jacques Méot et Jonathan. Parsathi Chatterjee a adapté son logiciel dédié aux p-i-n pour les cellules à hétérojonctions, un sacré travail de code.

Je remercie Santo Martinuzzi, Christophe Ballif, Dominique Sarti et Jean-Bernard Saulnier d'avoir accepté d'être membres du jury. Je tiens aussi à remercier Jean-Pierre Joly le chef du département des Technologies Solaires au CEA.

Garry Kitchner Rose m'a souvent aidé à réparer l'ARCAM avec une célérité toute à son honneur. Il est la véritable mémoire vivante de nombreuses manipulations du laboratoire. Samir Kasout m'a initié avec talent à la PECVD. Sa grande culture, son humour pince-sans-rire et sa finesse rendaient les longues journées de travail particulièrement agréables. Je dois une fière chandelle à Yassine Djeridane sans lequel cette thèse aurait difficilement été écrite puisqu'il a récupéré la quasi intégralité de mes données après le crash de mon disque dur. Il m'a aussi aidé de multiples façons au jour le jour. Je remercie aussi Fatiha Kail avec laquelle nous avons mené

d'intéressantes mesures d'ellipsométrie *in situ*. Chantal Geneste et Laurence Corbel sont les piliers administratifs du laboratoire qui s'écroulerait sans elles.

C'est Romain Brenot qui m'a orienté vers ce laboratoire lorsque je désirais réaliser une thèse dans le photovoltaïque : c'était un bon « tuyau » et je l'en remercie. Alexei (Aliocha) Abramov m'a donné quelques coups de main, sa titanesque capacité de travail alliée pourtant à un fatalisme certain compose une paradoxale fusion entre Stakhanov et Oblomov. David Éon a repris le flambeau des dépôts. Je remercie aussi Jérôme Charliac. Van Diep Bui m'a livré quelques astuces utiles en \LaTeX lors de ma rédaction.

Petite devinette : qu'est-ce qu'un *fuseau de soie* ou un *coton sucré* ou encore un *nuage de sucre* ? Vous séchez ? Allez un petit effort... c'est une barbe à papa bien sûr, reste à deviner dans quelle langue... De même, c'est avec un émerveillement non dissimulé que j'ai découvert l'extrême disparité des onomatopées pour les bruits d'animaux (je vous invite à chercher celle désignant le bruit des canards en roumain loin du couin couin français). Le cosmopolitisme au laboratoire n'est pas un vain mot (les français étaient seulement la 3^e nationalité des doctorants) et les conversations du café sont forcément plus passionnantes lorsqu'elles sont l'occasion de voyager (sans produire de CO₂). Mais surtout, et ce n'est pas un lieu commun, les diverses manières d'aborder les problèmes permettent bien souvent de les résoudre plus efficacement.

Vous l'aurez compris l'ambiance au LPICM était excellente et notamment grâce à Régis Bisson, sa cinéphilie et son sens de la camaraderie, grâce à Makrina Anastasiadou qui prouve que joie de vivre et rigueur morale ne sont pas incompatibles, grâce à Anna Fontcuberta i Morral (que je remercie aussi pour *la* traduction), grâce à Razvan Negru, Bicher Haj Ibrahim, Fatiha Kail, Yassine Djeridane et Samir Kasouit (encore eux !).

Je n'oublie pas bien sûr Antonello De Martino mon maître en faconde (peut-on battre un franco-italien ?) ainsi que le n° 2, ce cher et loquace Veinardi Suendo.

Et encore : la bonne humeur, les conversations, l'humour et/ou l'immense savoir de Tatiana Novikova, de Pavel Bulkin (aux talents culinaires diaboliques), de Dmitri (Dima) Daineka (oui, quasiment tous les frères Karamazov sont au laboratoire), de Sami Ben Hatit, de Blandine Laude, d'Yvan Bonassieux, de Tran Thuat Nguyen, de Thien-Hai Dao, de Jed Kraiem, d'Erik Johnson, de Ning Ning, de Razvigor Ossikovski (dont l'amabilité va jusqu'à réparer des problèmes dont il n'était pourtant pas la cause), de Svetoslav Tchakarov, d'Oumkelthoum Mint Moustapha, de Holger Vach et de Jean-Luc Moncel participent de cette atmosphère particulièrement plaisante.

Enfin, il m'a toujours semblé essentiel de séparer vie professionnelle et vie personnelle dans la mesure du possible. Toutefois, une bien curieuse façon de remercier après 3 ans d'aide quotidienne m'a quelque peu ébranlé et ce juste au début de ma rédaction. Il a fallu vite se remettre en selle pour ne pas perdre une énergie et un temps précieux. C'est dans ces instants là que les amitiés prennent tout leur sens. Que soient donc remerciés pour leur empathie et leurs mots exceptionnels Sophie Deltin, Sébastien Humbert, Elsa Bernardo, Mathilde Chevrier, Marc Labussière et Michel Bourgin.

Et bien sûr la « famiglia » radieuse : Nathalie, Yvan et Élixa (la plus belle qui en douterait ?), papa, maman et Laure.

Les remerciements (souvent la seule partie lue à la fois en intégralité et par tous les lecteurs...) sont clos. Place à la thèse.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| Table des matières | 1 |
| Introduction | 5 |
| 1 Énergie photovoltaïque | 7 |
| 1.1 Problématique de l'énergie | 7 |
| 1.2 Le photovoltaïque | 8 |
| 1.2.1 Pourquoi le photovoltaïque ? | 8 |
| 1.2.2 Principes | 14 |
| 1.2.3 Les cellules photovoltaïques à hétérojonctions | 16 |
| Bibliographie | 21 |
| 2 Réalisation et caractérisation des cellules solaires | 23 |
| 2.1 Dépôt par plasma de matériaux | 23 |
| 2.1.1 Un survol des plasmas | 23 |
| 2.1.2 Comparaison plasma-semiconducteur | 26 |
| 2.1.3 Décharges capacitives RF et PECVD | 30 |
| 2.2 La grande famille des matériaux a-Si:H | 37 |
| 2.3 ITO | 44 |
| 2.4 Autres étapes technologiques | 47 |
| 2.4.1 Nettoyage | 47 |
| 2.4.2 Face arrière | 47 |
| 2.4.3 Métallisations | 50 |
| 2.4.4 Texturation | 51 |
| 2.4.5 Évaporation | 53 |
| 2.5 Caractérisation des couches minces | 54 |
| 2.5.1 Ellipsométrie | 54 |
| 2.5.2 Mesures de conductivité | 58 |
| 2.5.3 Mesures de passivation | 60 |
| 2.5.4 Caractérisation de l'ITO | 60 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.6 | Caractérisation des cellules solaires | 65 |
| | Résumé | 71 |
| | Bibliographie | 73 |
| 3 | Optimisation des cellules solaires | 77 |
| 3.1 | Cellules de petite taille | 77 |
| 3.1.1 | Effets latéraux | 78 |
| 3.1.2 | Voie sèche pour retirer l'oxyde natif | 85 |
| 3.1.3 | Voie humide pour retirer l'oxyde natif | 91 |
| 3.2 | Maîtrise de la variabilité sur wafers de 100 mm | 93 |
| 3.3 | Optimisation de l'ITO | 99 |
| 3.4 | Optimisation de l'émetteur des SHJ | 110 |
| 3.4.1 | Couche dopée n | 110 |
| 3.4.2 | Couche intrinsèque | 119 |
| 3.4.3 | SHJ avec BSF localisé | 122 |
| 3.4.4 | Pré-plasma | 123 |
| 3.4.5 | Résistivité du c-Si | 125 |
| 3.4.6 | Post-plasma | 127 |
| 3.5 | Métallisations | 127 |
| 3.6 | Cellules texturées | 129 |
| 3.7 | Hétérojonction en face arrière | 134 |
| 3.7.1 | Séquence de fabrication | 138 |
| 3.7.2 | Dopage de la couche p | 138 |
| 3.7.3 | Plan d'expériences | 140 |
| 3.7.4 | Face arrière avec aluminium évaporé | 141 |
| 3.7.5 | Couche intrinsèque en face arrière | 142 |
| 3.7.6 | Sensibilité de l'interface arrière | 143 |
| 3.7.7 | Face arrière avec ITO | 148 |
| | Vade-mecum | 150 |
| | Bibliographie | 155 |
| 4 | Interfaces | 159 |
| 4.1 | Exploration de l'interface a-Si:H/c-Si | 159 |
| 4.1.1 | Bombardement ionique | 159 |
| 4.1.2 | Croissance épitaxiale sur c-Si | 160 |
| 4.1.3 | Plus près de la surface du c-Si | 170 |
| 4.2 | Passivation | 173 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2.1 | Un peu de théorie | 173 |
| 4.2.2 | Passivation de l'émetteur et effet de l'hydrogène | 179 |
| 4.2.3 | Passivation d'une couche a-Si:H intrinsèque seule | 185 |
| 4.2.4 | Passivation de la face arrière | 186 |
| | Conclusions | 187 |
| | Bibliographie | 189 |
| 5 | Discussion sur les paramètres prépondérants | 191 |
| 5.1 | Quantification des paramètres | 191 |
| 5.1.1 | Diffusion de l'hydrogène | 191 |
| 5.1.2 | Simulations et logiciels | 194 |
| 5.2 | Discontinuités de bande | 198 |
| 5.2.1 | Fondamentaux | 198 |
| 5.2.2 | Hétérojonction a-Si:H/c-Si | 201 |
| 5.2.3 | Rôle de l'hydrogène dans les discontinuités de bande | 206 |
| | Synthèse | 213 |
| | Bibliographie | 215 |
| | Conclusions et perspectives | 217 |
| | Bibliographie | 223 |
| | Liste des communications scientifiques | 224 |

INTRODUCTION

L'ADEME a financé notre travail dont l'objectif principal était l'augmentation du rendement des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Nous avons initié cette thématique en France, en partenariat avec les laboratoires du LGEP, de l'InESS et du CEA-Genec. La thèse s'inscrivait donc, en premier lieu, dans une course aux rendements à réussir et une logique de recherche appliquée. Dans un second temps, des études plus physiques et fondamentales ont permis de révéler des paradoxes concernant les cellules à hétérojonctions et de proposer des solutions, un nouveau paradigme et cadre théorique pour les résoudre.

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres ainsi qu'une partie « conclusions et perspectives » qui synthétise l'ensemble des résultats et donne quelques pistes de recherches à court et à long terme. Ces cinq chapitres s'intitulent :

1. Énergie photovoltaïque ;
2. Réalisation et caractérisation des cellules solaires ;
3. Optimisation des cellules solaires ;
4. Interfaces ;
5. Discussion sur les paramètres prépondérants.

On trouvera à chaque fin de chapitre un résumé. D'une certaine manière, ces cinq chapitres vont du macroscopique au microscopique en passant par le mésoscopique.

En effet, le 1^{er} chapitre pose le décor en rappelant l'importance de l'approvisionnement énergétique au niveau mondial et les rôles variés que peut y jouer le photovoltaïque. Les principes du photovoltaïque sont esquissés. Le chapitre donne aussi un aperçu de la technologie cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si.

Puis, le 2^e chapitre explique les étapes de fabrication des cellules. On y décrit les méthodes et fondamentaux des plasmas (en particulier la PECVD), des semiconducteurs a-Si:H, de la pulvérisation d'ITO, des métallisations sérigraphiées, de la texturation et des nombreux outils de caractérisation utilisés. La thèse ayant une tonalité industrielle, nous insistons sur le fait que nos cellules sont orientées grande surface et bas coût avec des surfaces de 25 cm² et des métallisations sérigraphiées.

Le 3^e chapitre décrit les étapes de l'optimisation des cellules photovoltaïques à hétérojonctions donc de l'augmentation du rendement. C'est en quelque sorte le cahier d'expériences de notre thèse et il pourra sembler un peu long. Nous n'avons pourtant pas recherché l'exhaustivité et avons retiré un nombre certain d'expériences pour ne conserver que celles utiles au laboratoire¹ et surtout à la mise en valeur des résultats originaux et nouveaux découverts lors de notre thèse. Dans ce chapitre, nous portons aussi une attention particulière à la reproductibilité des plaques et à l'amélioration de l'ITO.

¹ en tant que « cahier de manips » justement.

Nous empoignons une loupe pour le 4^e chapitre explorant plus précisément l'interface a-Si:H/c-Si à l'aide, notamment, de mesures ellipsométriques *in situ*, de mesures HR-TEM et de mesures de photoconductivité. La croissance épitaxiale sur c-Si en PECVD est étudiée en détails.

Enfin, le 5^e chapitre se focalise sur les paramètres cruciaux et particulièrement sur les discontinuités de bande des hétérojonctions a-Si:H/c-Si, facteurs négligés et sous-estimés par la littérature. Nous employons alors des simulations, des profils SIMS et des recherches bibliographiques pour mettre en lumière des contradictions dans la compréhension et les explications actuelles de la physique des cellules solaires à hétérojonctions.

Émerge peu à peu le rôle fondamental de l'hydrogène qui, comme la valeur des discontinuités de bande, peut servir de fil conducteur et accompagner le lecteur lors de la lecture de cette thèse. Nous verrons en particulier, et c'est un résultat nouveau, que la valeur des discontinuités de bande du système a-Si:H/c-Si ne devrait pas être considérée comme fixe.

ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE

1.1 Problématique de l'énergie

La guerre en Irak, le débat sur l'énergie nucléaire, le réchauffement climatique mettent tous sur le devant de la scène médiatique une thématique autrefois réservée à un cercle d'experts : l'énergie. Les notions de diversification énergétique, de sécurisation des approvisionnements et d'impact écologique sont devenues communes et nous nous en réjouissons. Aucune activité humaine ne serait possible sans énergie et encore moins la civilisation industrielle et technologique. La consommation d'énergie est nécessaire au développement social et économique. Ces truismes rappellent l'extrême importance de la maîtrise énergétique : savoir créer de l'énergie, savoir l'économiser aussi.

La consommation énergétique comprend la consommation électrique et toutes les autres formes d'énergie (essentiellement fossiles pour le transport, le chauffage). Les deux concepts sont fortement liés parce que souvent substituables. En effet, de nombreuses activités consommant de l'énergie ont des alternatives électriques (chauffage électrique, trains, voitures électriques). La consommation électrique mondiale ne représente qu'une fraction (non négligeable !) de la consommation énergétique. Selon le mode de calcul, la part de l'électricité dans la consommation énergétique totale varie de 13 % à 20 %. En 2004, la production mondiale d'électricité était de 17 450 TWh, celle de la France de 567 TWh [1].

La diversification énergétique n'est pas une lubie mais répond à des impératifs stratégiques, géopolitiques et écologiques forts.

L'IPCCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, GIEC en français) réunit l'immense majorité des experts en climatologie. Ses rapports sont longuement débattus et constituent actuellement la synthèse la plus complète sur ce thème. Le dernier en date (2007) conclut d'une part que le réchauffement climatique est sans ambiguïté, d'autre part, que la plus grande partie (>50 %) de l'augmentation de température observée au XX^e siècle est très probablement (indice de confiance >90 %) due à l'augmentation anthropogénique des gaz à effet de serre. Ce manuscrit n'entre pas dans le champ scientifique de la climatologie. Cependant, on peut noter qu'il y a encore quelques années, les « sceptiques » ne reconnaissaient pas le réchauffement climatique. L'argumentaire a changé : les « sceptiques » admettent maintenant le réchauffement mais expliquent qu'il n'est pas d'origine humaine en s'appuyant sur les incertitudes scientifiques. Ajoutons un dernier point, certes moins rigoureux, mais troublant. La Terre a connu de nombreuses variations climatiques naturelles (réchauffements, glaciations). L'ordre de grandeur de ces variations est le millénaire et souvent bien plus (la dernière glaciation en Europe s'est produite il y a 20 000 ans). Si le réchauffement climatique actuel n'était pas (en grande partie) d'origine humaine, il y aurait une étonnante coïncidence temporelle. Un des réchauffements na-

turels de la Terre dont la fréquence est au mieux de plusieurs millénaires se produirait justement pendant le siècle de l'industrialisation et du rejet massif de CO₂ et de CH₄.

Au-delà des coûts écologiques, l'indépendance énergétique est vitale pour une nation. Les exemples de la Chine et du Japon et de leur activisme en la matière (notamment dans le photovoltaïque) viennent immédiatement à l'esprit. Enfin, la diversité des sources énergétiques autorise une certaine flexibilité pour répondre à un arrêt d'approvisionnement d'un type d'énergie, à un pic de demande etc. Pour relever tous ces défis, plusieurs opportunités peuvent et doivent être cumulées :

1. entrer dans une logique forte d'économies d'énergie ;
2. augmenter nettement la part des énergies renouvelables.

Les économies d'énergie (on parle parfois de « négaWatt ») constituent un gisement immense encore peu exploité. Une grande part de ces économies relève de changements structurels nécessitant des politiques publiques vigoureuses comme la limitation de la rurbanisation rampante (augmente les trajets), l'obligation de l'isolation thermique, le développement du ferroutage¹ ou la modification de l'aménagement urbain. Cependant, de nombreux gestes simples et quotidiens (ampoules basse consommation, privilégier la marche à pied etc.) sont quantitativement non négligeables. Ces deux aspects sont détaillés dans les recommandations de l'ADEME [2].

La palette des énergies renouvelables est variée. Leur prix a nettement diminué cette dernière décennie. On peut citer l'énergie éolienne, géothermique, hydraulique, la biomasse et l'énergie solaire. Souvent les énergies renouvelables peuvent se compléter (exemple typique : éolien en hiver et la nuit, solaire en journée et l'été). L'énergie solaire recouvre le solaire thermique (dont les rendements sont très élevés car la conversion en chaleur est plus simple, le chauffage de l'eau est une application très utile) et le photovoltaïque. Notre travail se rattache à ce dernier domaine.

1.2 Le photovoltaïque

Nous conseillons la lecture d'une synthèse récente de l'histoire, des principes de base et des filières du photovoltaïque écrite par Lawrence Kazmerski [3]. Nous abordons le sujet un peu différemment et traitons plus particulièrement du cas français.

La conversion photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continue. Cette énergie électromagnétique est le plus souvent le rayonnement solaire. En ce sens, l'énergie photovoltaïque utilise... la fusion nucléaire.

1.2.1 Pourquoi le photovoltaïque ?

Il ne s'agit pas de rêver d'une électricité produite à 100 % par le photovoltaïque ou d'entrer dans une logique de concurrence vis-à-vis des autres formes d'énergies (renouvelables ou non). Disposer de nombreuses alternatives que ce soit l'énergie éolienne, hydraulique, nucléaire ou... photovoltaïque est au contraire un avantage. Le photovoltaïque peut en revanche apporter une

¹ en France, le terme de naissance pour le ferroutage serait sans doute plus approprié.

part substantielle de la production électrique en remplacement notamment d'une production fortement émettrice de gaz à effet de serre (centrale électrique au gaz par exemple). Il peut aussi alléger la dépendance énergétique du pays. Enfin, il crée une véritable dynamique d'emplois et de croissance *dans le pays* beaucoup plus que d'autres formes d'énergies. Le cas de la « sun valley » en Allemagne est emblématique. Un objectif envisageable mais ambitieux serait, en France, de produire 5 % d'électricité photovoltaïque.

Le photovoltaïque souffre d'un grand nombre d'idées reçues. Certaines confinent même aux mythes voire à l'acharnement. Citons les principales.

« Les panneaux solaires dépensent plus d'énergie qu'ils n'en fournissent »

Cette affirmation a pu avoir du sens au début du photovoltaïque, et seulement pour certains types de cellules cf. [4]. Cela fait plusieurs décennies que c'est absolument faux. Les panneaux solaires produisent *beaucoup plus* d'énergie dans leur vie que l'énergie nécessaire à leur production. La notion de remboursement énergétique est le EPT (*energy payback time*). Selon les technologies et les lieux de production (ensoleillement variable), l'EPT s'étend de 20 à 40 mois pour des durées de vie de 15 à 25 ans. Depuis quelques années, le concept de EYR (*energy yield ratio*) prend de l'ampleur parce que selon certains auteurs l'EPT a des limites [5]. Le ratio de rendement énergétique va de 3 à 14 [5]. En un mot, le photovoltaïque est (très) largement auto-suffisant !

Le plus rageant est que la question est rarement posée pour d'autres sources d'énergie. Par exemple, certains calculs pour l'extraction de pétrole des sables bitumineux du Canada montrent que l'énergie utilisée pour obtenir le pétrole vaut, au total, quasiment la moitié de l'énergie qu'il pourra produire. Ce point est pourtant différent, en plus, de l'énorme impact environnemental et des émissions de gaz à effet de serre de l'extraction des sables bitumineux.

« Il n'y a pas assez de soleil en Europe »

Variante : « les surfaces à utiliser sont trop importantes » ou « il faudrait dix fois la surface de la France ». Il s'agit sans doute de l'antienne la plus entendue. Rappelons d'abord qu'une politique énergétique intelligente n'a pas besoin de viser une hégémonie du photovoltaïque et qu'un objectif raisonnable serait une part non négligeable de l'électricité produite. La carte 1.1 donne un aperçu de l'énergie moyenne disponible en France par an. Considérons, par exemple, la surface nécessaire à la substitution de la moitié de l'électricité nucléaire produite par la France soit 224 TWh puisque la production d'électricité nucléaire est de 448 TWh [1]. L'ensoleillement moyen en France est d'environ 1400 kWh/m²/an. Les modules vendus par Sanyo² ont un rendement de 16 % (il s'agit bien des modules et pas des cellules qui ont un rendement supérieur) soit 224 kWh/m²/an produit. Il faut donc environ 1 000 km² de panneaux solaires pour produire la moitié de l'électricité nucléaire française. Cela représente 0,18 % de la surface du territoire métropolitain ! Même si le calcul est simplifié (et la surface totale de 1000 km² est certes très importante) il donne un intéressant ordre de grandeur bien éloigné des « plusieurs fois la surface du pays ».

² avec la technologie utilisée dans cette thèse : les cellules à hétérojonctions.

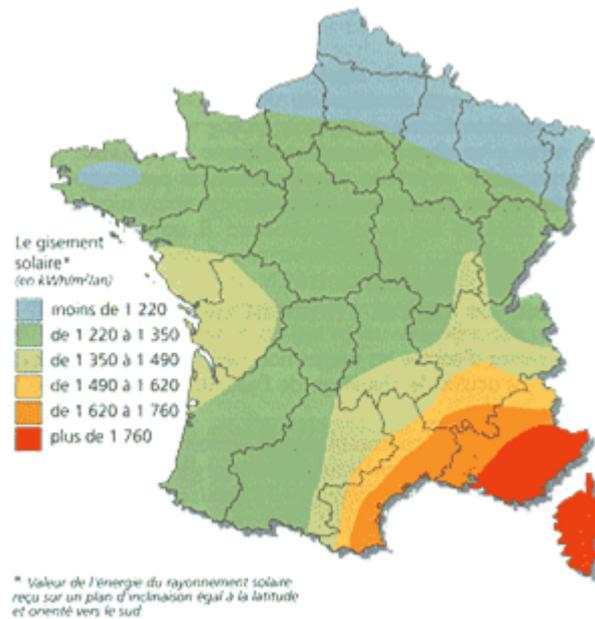


Figure 1.1 – Exposition énergétique solaire moyenne en France métropolitaine (en kWh/m²/an)

« L'énergie solaire n'est pas fiable »

Le taux de panne des panneaux solaires est extrêmement faible et les progrès des fabricants considérables. Dans certaines régions, après le passage de cyclones, les seules maisons à disposer d'électricité étaient celles possédant des installations photovoltaïques [6]. Après le tsunami en Indonésie, les organisations humanitaires ont essentiellement utilisé des panneaux solaires, non par souci écologique, mais parce que c'était le moyen le plus pratique et le plus fiable pour produire de l'électricité (approvisionnement en pétrole difficile étant donné l'état du réseau routier).

« Les panneaux solaires sont toxiques »

Une petite famille (parmi toutes les technologies photovoltaïques) utilise du cadmium : les cellules CdTe. Leur part de marché est très faible et de gros efforts ont été réalisés. Mais toutes les technologies majoritaires utilisent essentiellement du silicium (soit du sable). Le recyclage est assez simple. Certains gaz toxiques sont utilisés mais en proportion très faible et avec purificateurs. L'industrie photovoltaïque a même été l'une des premières à appliquer la directive européenne sur le plomb (qui était dans les métallisations). Par délicatesse, nous n'évoquons ni la toxicité des marées noires, ni celles des déchets radioactifs. Notons d'ailleurs que même les États-Unis s'inquiètent de la possible prolifération de matériaux nucléaires due aux applications civiles [7]. Il est en effet ardu de séparer parfaitement les applications civiles des applications militaires. Ne pas se poser la question de l'étanchéité de cette ligne de démarcation si des centaines de pays utilisaient massivement l'énergie nucléaire (donc une multiplication exponentielle des déchets) relèverait d'un certain manque de rigueur.

« Il n’y a pas de soleil tout le temps donc ça ne sert à rien »

Autrement dit, le photovoltaïque est une énergie intermittente. On peut déjà répondre qu’il existe des batteries pour stocker l’électricité. Mais nous ne pensons pas que les systèmes avec batteries soient l’avenir du photovoltaïque³. Les systèmes directement connectés au réseau sont moins chers et plus écologiques. En fait, raisonner ainsi c’est penser que la communauté photovoltaïque revendiquerait 100 % de la production d’électricité. Ce n’est pas le cas et l’intermittence est donc un faux problème. La durée de production d’électricité photovoltaïque sur une année reste importante. L’objectif déjà ambitieux de 5 % de l’électricité produite par le photovoltaïque permettrait de diminuer nettement les émissions de gaz à effet de serre et offrirait une intéressante flexibilité. Cet objectif est réalisable avec uniquement des systèmes solaires connectés au réseau donc une production d’électricité pendant les heures d’ensoleillement. On peut noter que durant la canicule, EDF a dû demander des dérogations pour rejeter de l’eau chaude dans les rivières, que la vitesse des vents était quasi nulle et qu’il n’y avait aucun nuage. Répétons donc que les types d’énergies ne s’opposent pas, elles sont plutôt complémentaires et le photovoltaïque peut y jouer un rôle essentiel même « s’il n’y a pas du soleil tout le temps ».

Alors pourquoi n’y a-t-il pas des panneaux solaires partout ?

Nous avons énoncé et répondu à un grand nombre d’idées reçues relatives à l’électricité photovoltaïque. De nombreux problèmes sont en fait inexistantes, pourtant l’électricité photovoltaïque est encore peu présente.

Précisons d’abord qu’il y a deux types d’endroits où le photovoltaïque est déjà rentable économiquement même sans prendre en compte ses avantages écologiques : l’espace et les zones éloignées du réseau. Les panneaux solaires pour les satellites ont été le premier moteur pour développer cette énergie. Dans les zones isolées (à partir d’une certaine distance du réseau) ou dans certains pays en voie de développement, le photovoltaïque est l’énergie la plus compétitive.

Ensuite, et même s’il est contre-productif d’opposer les énergies les unes aux autres, on ne peut que rappeler que certaines énergies ne coûtent qu’une fraction de leur valeur d’usage et ne paient pas les coûts externes (à commencer par la pollution et le réchauffement climatique). Ces « coûts cachés » sont colossaux, le plus important étant en effet les coûts écologiques. L’IFRI a étudié le surcoût des énergies fossiles dû à la sécurisation militaire des approvisionnements. Citons aussi les dépenses du démantèlement des centrales nucléaires, certes provisionnées, mais fortement sous-estimées de plusieurs milliards d’euros [8]. Quant aux différences de financements R&D elles sont gigantesques.

Toutefois, pour les applications classiques, l’électricité photovoltaïque est encore un peu plus chère que les énergies conventionnelles (si l’on ne prend pas en compte les coûts cachés et écologiques). Les installations photovoltaïques sont en plus handicapées par un coût d’achat important. En effet, quasiment tout l’investissement se fait au départ (à comparer par exemple à une centrale électrique au gaz). Le coût d’entretien ne représente qu’une faible fraction du coût total. La notion d’amortissement est donc obligatoire pour pouvoir comparer les prix par an. Financièrement, cela suppose évidemment l’utilisation de crédits.

³ même s’ils constituent un marché de niche intéressant et qui continuera à exister.

La baisse des prix du photovoltaïque est continue depuis des décennies. Le graphique 1.2 présente cette évolution encourageante : le prix des modules a baissé de quasiment deux décades en 30 ans. Un module photovoltaïque est prêt à l'emploi mais on doit ajouter le prix de la main d'œuvre pour la pose. On note que l'unité est le dollar par Watt, c'est donc le prix d'une

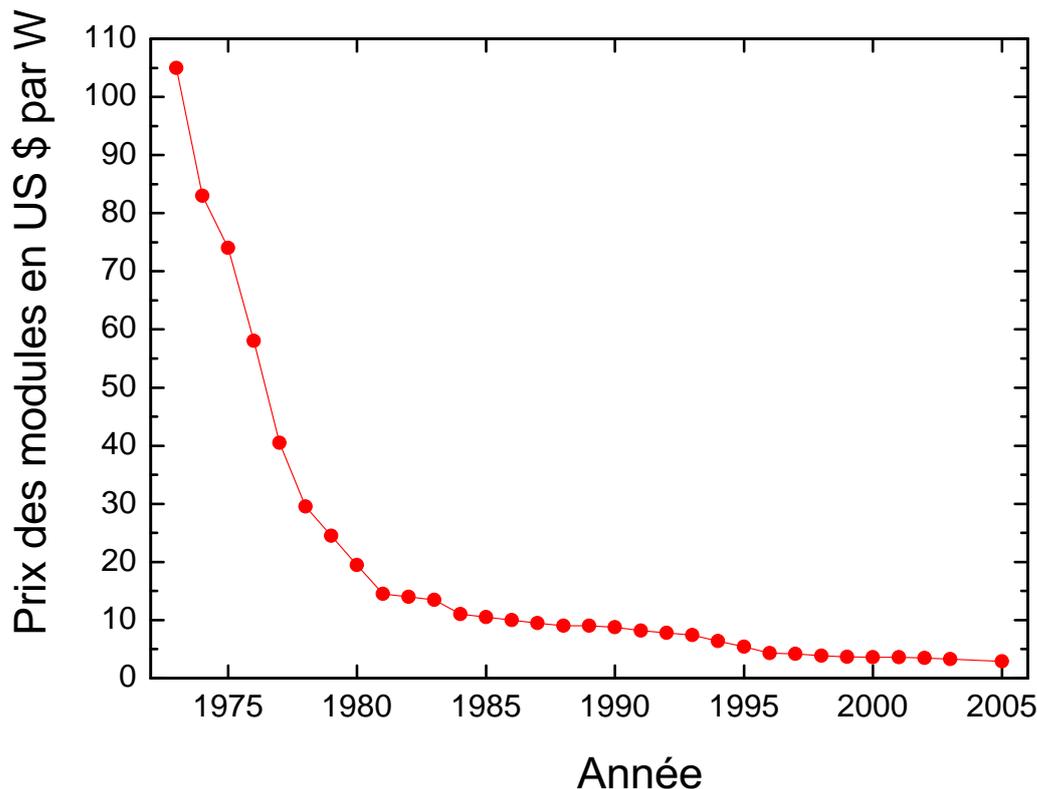


Figure 1.2 – Évolution du prix du module photovoltaïque.

puissance et non d'une énergie. Il s'agit en fait de la puissance assignée (anciennement nommée puissance-crête en « W_c »). C'est logique puisque l'énergie dépendra du lieu d'installation et que le marché du photovoltaïque doit avoir une norme.

À l'inverse, pour être comparé à d'autres énergies, il faut bien exprimer un coût par unité d'énergie. Ainsi, le prix de l'électricité photovoltaïque exprimée par kWh est très variable parce qu'il dépend à la fois de l'ensoleillement⁴ et de la taille de l'installation (économies d'échelle). De fait et selon tous ces paramètres, la fourchette du prix de l'électricité photovoltaïque actuellement s'étend du simple au triple : d'environ 0,20 €/kWh à 0,60 €/kWh. Dernièrement (arrêté du 10 juillet 2006), le prix d'achat de l'électricité photovoltaïque a fortement été augmenté en France (de 0,30 €/kWh à 0,55 €/kWh selon les cas) par rapport à la précédente loi du 10 février 2000. Le ratio prix d'achat de l'électricité photovoltaïque sur prix de vente est maintenant

⁴ par exemple le gisement solaire aux Antilles est 50 % supérieur à Lille.

en France à peu près égal à celui des autres pays européens (Allemagne, Espagne). C'est une incitation forte (quoique tardive) bien évidemment très positive. Rappelons que le prix de vente EDF pour particuliers (avec taxes) est d'environ 0,13 €/kWh et plutôt 0,18 €/kWh pour un foyer standard si l'on tient compte de l'abonnement. Le tarif entreprises (au-delà d'un seuil de consommation important) est de 0,06 €/kWh.

Le prix de l'électricité photovoltaïque est donc maintenant de l'ordre de grandeur des électricités conventionnelles même s'il reste un peu supérieur. En plus des avantages écologiques, de croissance (emplois), de diversification et d'indépendance énergétique, le photovoltaïque possède aussi le bénéfice d'initier et d'encourager une démarche d'économies d'énergie chez le consommateur. Installer des panneaux photovoltaïques à l'échelle d'un immeuble ainsi qu'un affichage de la consommation quotidienne a des vertus pédagogiques certaines.

Nous pensons que si dans les 5 ans la France n'a pas passé la vitesse supérieure concernant l'industrie photovoltaïque, nous aurons pris un retard irrémédiable. Pour baisser les coûts, les usines de fabrication de panneaux solaires sont de plus en plus grandes et le « ticket d'entrée » sera trop élevé. Rappelons que dans les années 1980 tout le savoir-faire et la technologie pour la fabrication d'écrans plats étaient en France mais qu'un démarrage trop tardif a enterré cette industrie.

Le graphique 1.3 extrait de [9] montre la progression de la puissance photovoltaïque installée dans le monde depuis 15 ans. La croissance a réellement décollé avec les systèmes raccordés

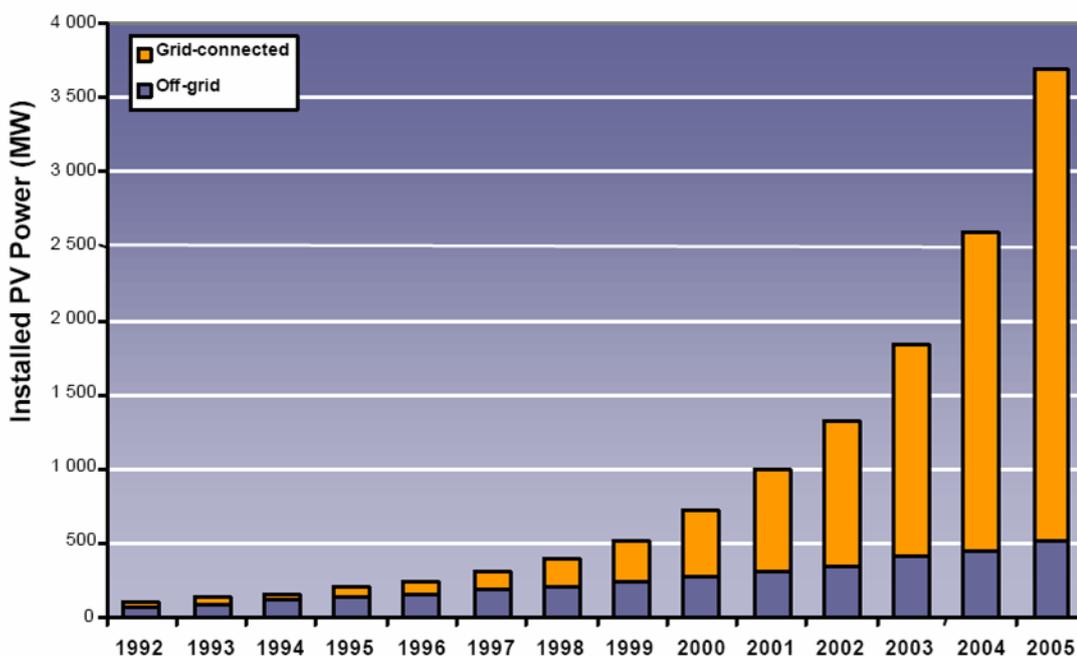


Figure 1.3 – Puissance photovoltaïque installée dans le monde par année. Remarquez le basculement du type d'installations : majoritairement hors-réseau puis connectées au réseau.

au réseau (sans batteries) qui simplifient et font baisser le coût total. Les puissances installées, même au début des années 2000, étaient faibles et une croissance exponentielle n'est évidemment pas infinie. Toutefois, depuis 5 ans la croissance est supérieure à 30 % et la croissance en

2006 a même été supérieure avec une puissance installée qui a augmenté d'environ 40 %. Les objectifs du livre blanc européen ont même été dépassés (sauf en France).

À plus long terme, le Japon a un programme ambitieux [10]. La feuille de route du photovoltaïque au Japon est très détaillée et est respectée depuis déjà quatre ans. Elle vise une part de 10 % du photovoltaïque dans l'électricité japonaise soit 50 % de l'électricité résidentielle ! La Chine a des objectifs similaires. Sans faire de procès d'intention, ces deux pays n'agissent pas uniquement par souci écologique (ce qui est appréciable de toute façon) mais aussi pour des raisons stratégiques d'indépendance prouvant l'importance du photovoltaïque.

Le marché du photovoltaïque pèse environ 5 milliards de dollars. En 2005, les plus grandes entreprises du photovoltaïque sont exclusivement japonaises ou allemandes (Sharp, Q-Cells, Kyocera). L'américaine BP Solar arrive en 7^e position. Depuis une décennie, les classements changent énormément puisque certaines entreprises n'arrivent pas à suivre la croissance à deux chiffres.

1.2.2 Principes

Commençons par un petit historique. L'effet photovoltaïque a été découvert par Édmond Becquerel⁵ en 1839 [11]. Il y a une certaine ironie à constater que la France est un pays accordant (pour l'instant) très peu de place au photovoltaïque alors que l'effet a été découvert par un français. En 1877, Adams et Day développent une jonction solide à base de sélénium : rendement de l'ordre de 0,5 %. Charles Fritts reprend leurs travaux et veut développer une industrie photovoltaïque, un visionnaire. Il affirme que cette énergie est sans limites. Mais, les scientifiques de l'époque considèrent que cela violerait le principe de conservation de l'énergie ! L'explication physique de l'effet photoélectrique est découverte par Einstein en 1904-1905. La mécanique quantique permet une compréhension plus fine du phénomène.

En 1953-1954, Carl Fuller au sein des laboratoires Bell cherche à améliorer les diodes au silicium en y introduisant certains dopants, il réalise alors les premières jonctions p-n en silicium cristallin pour application solaire [12]. Une année plus tard, des rendements de 6 % sont atteints par cette équipe. Même si quasiment toutes les étapes technologiques ont été modifiées, c'est en fait ce type de cellules solaires qui dominant encore 90 % du marché : les cellules photovoltaïques à base de c-Si ou de mc-Si.

Nous l'avons dit, le photovoltaïque consiste à convertir une énergie électromagnétique en énergie électrique. Il faut donc connaître le spectre solaire. Même sans couverture nuageuse, l'atmosphère terrestre absorbe certaines longueurs d'onde. Le spectre solaire n'est donc pas exactement celui d'un corps noir. On utilise la notion de AM pour *Air Mass* (masse atmosphérique). AM 0 correspond au spectre solaire dans l'espace (utile pour les applications spatiales). On parle aussi de spectres AM 1, AM 1.5 et AM 2. Des simulateurs solaires peuvent reproduire ces différents spectres.

Le rendement de conversion d'une cellule pour application terrestre est une convention. Il est défini à 25 °C et avec un spectre solaire AM 1.5. Le spectre solaire AM 1.5 représente l'irradiance totale reçue sur le sol terrestre à une altitude de 0 m en plein soleil et avec un angle zénithal de 48,2°. Cet angle est la valeur donnant 1,5 avec, environ, $1/\cos \Theta_z$. Pour simplifier,

⁵ le père du prix Nobel Henri Becquerel... quelle famille !

cette convention normalise la puissance totale à $1\,000\text{ W/m}^2$. La figure 1.4 représente le spectre solaire AM 1.5. Il s'agit d'une irradiance.

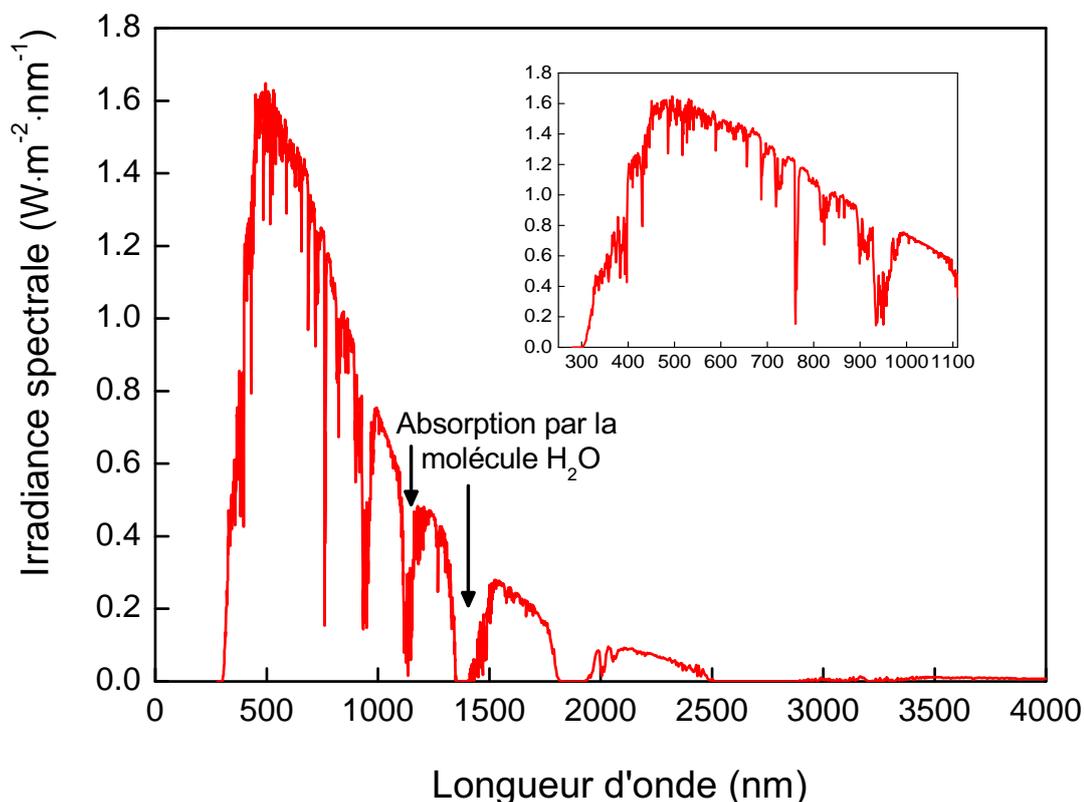


Figure 1.4 – Spectre solaire selon la convention AM 1.5. En insert, un gros plan sur la partie utile dans le cas d'un absorbeur c-Si ($\lambda_c = 1107\text{ nm}$)

Pour des applications photovoltaïques (et non pas solaire thermique) c'est le nombre de photons par unité de longueur d'onde qui est réellement utile puisque ce sont les photons qui créent des paires électron-trou. Par exemple, avec un rendement quantique de 1, chaque photon crée une paire électron-trou. Par conséquent, le nombre de photons en fonction de la longueur d'onde est l'information pratique à connaître dans les applications photovoltaïques. En utilisant la formule de Planck, on déduit de l'irradiance (une énergie par unité de surface et de longueur d'onde) ce nombre de photons. On obtient alors le graphique 1.5. La longueur d'onde correspondant au maximum de photons est de l'ordre de $650\text{ nm} - 670\text{ nm}$. Le nombre total de photons sur la plage « utile » $300\text{ nm} - 1107\text{ nm}$ est d'environ $2,72 \cdot 10^{21}$.

La plupart des cellules photovoltaïques utilisent des semiconducteurs (amorphes ou cristallins, alliages ou pas) pour transformer un photon en une paire électron-trou. Si l'on utilise un seul matériau semiconducteur (simple jonction), il y a un compromis entre le nombre de photons utiles (qui peuvent être absorbés) et l'énergie délivrée *par* photon. Un matériau avec un gap important absorbe moins de photons car il a une longueur d'onde de coupure plus petite.

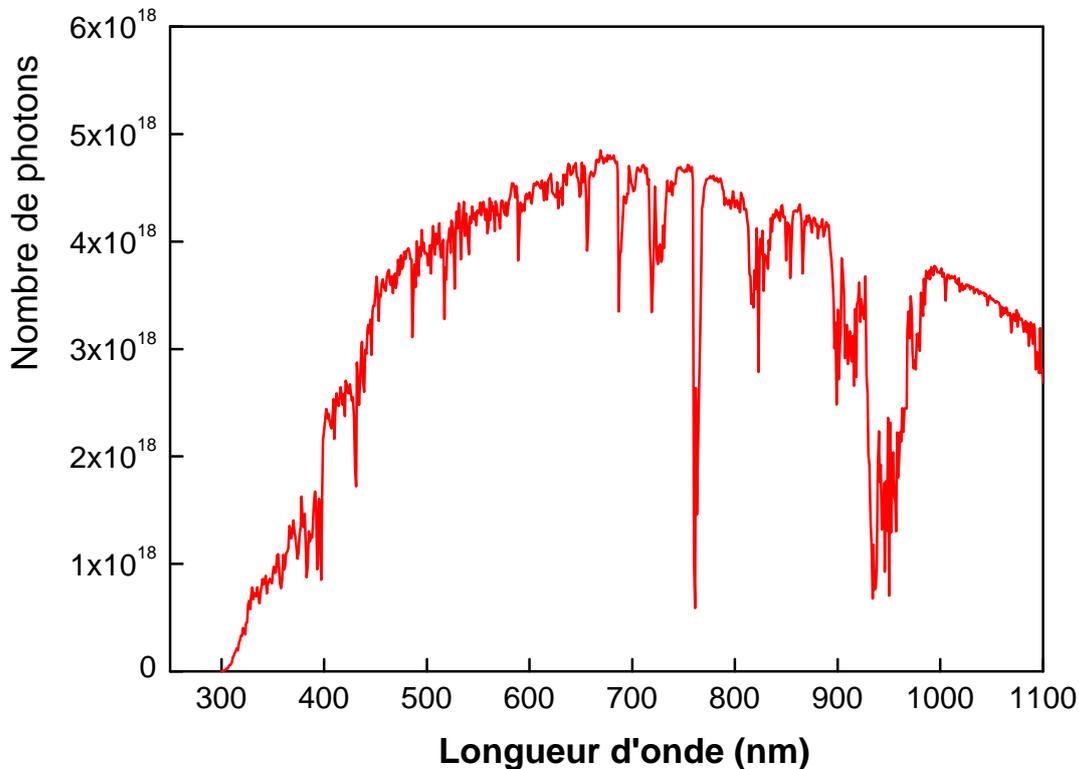


Figure 1.5 – Nombre de photons en fonction de la longueur d'onde pour le spectre solaire AM 1.5

Le courant est donc plus faible. Un matériau avec un faible gap absorbe plus de photons mais a une tension plus faible. En effet, les paires électron-trou créées thermalisent très vite à l'énergie égale à la bande interdite E_g du semiconducteur. Ce compromis a été quantifié par Shockley et Queisser [13]. Le graphique 1.6 est le résultat de leurs calculs. Avec un seul matériau et sans technologies « exotiques » le rendement de conversion maximal est de 31 % pour un gap d'environ 1,4 eV. Le gap du silicium cristallin n'est pas très loin de cet optimum, avec 1,12 eV le maximum théorique accessible pour une simple jonction en c-Si est d'environ 29 %.

1.2.3 Les cellules photovoltaïques à hétérojonctions

Il existe de très nombreuses filières dans le photovoltaïque [3]. C'est une chance même si cette diversité déroute parfois les industriels désireux de se lancer dans le domaine. Les technologies ne s'opposent pas forcément. Un même coût de modules en \$/W (par exemple technologie haut rendement mais chère *versus* une technologie bas coût mais moins efficace) peut concerner des marchés différents (par exemple sur des toits la surface est limitée et un rendement important préféré). De plus, à rendement identique, le comportement des cellules est différent selon l'environnement et la température.

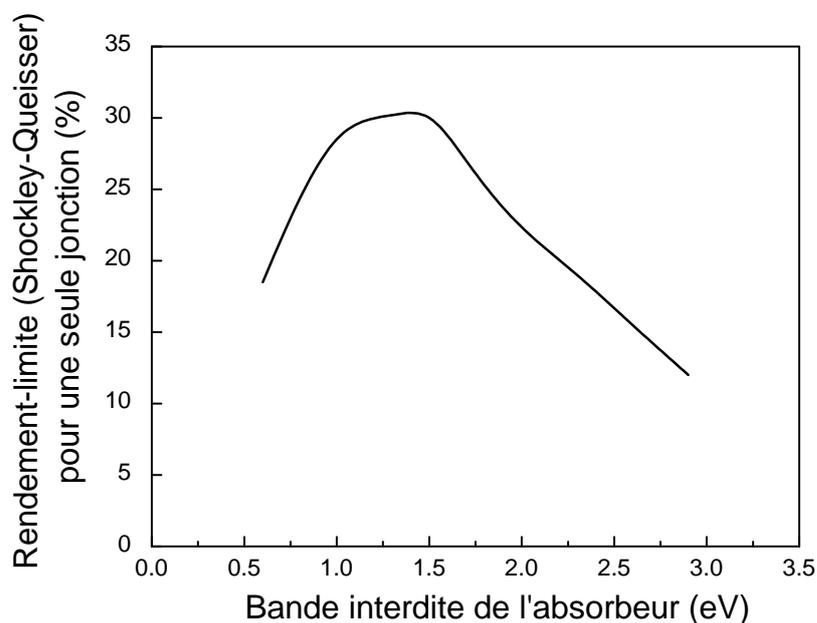


Figure 1.6 – Rendement de conversion photovoltaïque théorique maximale pour une seule jonction (souvent appelé rendement Shockley-Queisser)

Nous ne détaillons pas toutes les technologies mais listons les principales ci-dessous. Nous ne mentionnons ni les cellules en CdTe (même si un regain d'intérêt est observé) ni les « technologies du futur » passionnantes -et controversées- qui se situent au-delà de cet aperçu (électrons chauds, ionisation par impact, bande intermédiaire).

- les **cellules à base de c-Si ou mc-Si**. Il y a une multiplicité de détails et subdivisions mais la base reste un substrat en silicium (multi)cristallin et une jonction (ou hétérojonction) p-n. Ces cellules dominent encore largement le marché avec plus de 90 % des ventes. Le meilleur rendement en laboratoire sur une *petite* cellule (4 cm²) est de 24,7 %. Les rendements des modules vont d'environ 12 % à 20 %. Le substrat est encore « épais » ($\approx 300 \mu\text{m}$) et représente une part importante du coût total.
- les **cellules en couches minces silicium amorphe**. Ces cellules ont une ou plusieurs jonctions (a-Si:H + alliages de a-Si:H et/ou $\mu\text{c-Si}$) et ont des structures p-i-n. Les meilleurs rendements sont obtenus avec des triples jonctions. La faible épaisseur (quelques μm) les rend moins chères mais les rendements sont aussi inférieurs. Les meilleurs rendements sont de l'ordre de 14 % pour des cellules. Le rendement des modules vendus oscillent entre 5 % et 10 %. C'est la seconde technologie en termes de vente avec environ 5 % du marché. Ils s'intègrent bien au bâti et ont de bons rendements en lumière diffuse ou dans des environnements « chauds ». Enfin, les cellules a-Si:H sur substrat flexible sont une application intéressante avec une forte valeur ajoutée.
- les **cellules en couches minces de la famille des chalcopyrites**. Il s'agit des cellules en Cu(In,Ga)Se₂ ou Cu(In,Ga)(Se,S)₂ (resp. CIGS et CIGSS). Les meilleures cellules CIGS

sans cadmium affichent des rendements de 15 % et des modules de 8 % à 14 %⁶. Cette technologie possède de nombreux avantages mais, pour l'instant, reste handicapée par l'utilisation importante d'indium pour devenir une industrie produisant des millions de MW.

- les **multi-jonctions en semiconducteurs III-V** (GaAs, AlGaAs, InGaAsP etc.). Ce sont, de loin, les cellules les plus chères (bâti sous ultra-vide, croissance très lente) mais aussi celles qui ont le meilleur rendement. Elles dominent le marché de niche du spatial. En utilisant des concentrateurs, certains pensent pouvoir baisser les prix (moins de surface de cellule utilisée) et prendre une place dans le marché conventionnel terrestre. Le meilleur rendement sans concentrateur pour une triple jonction GaInP/GaAs/Ge est de 32 % et de 41 % avec concentrateur (dans ce dernier cas la surface est de 0,27 cm²).
- Les **cellules solaires organiques** restent à l'état de recherche. Les meilleurs rendements pour des cellules sont de 5 % et il n'y a pas vraiment de modules. Elles sont potentiellement très économiques et ne sauraient être négligées à moyen terme même si l'encapsulation pour lutter contre l'oxydation sera essentielle. Les cellules à colorants (dites parfois Grätzel) sont aussi bas coûts. Les rendements sont meilleurs avec 11 % mais le vieillissement de ces cellules semble problématique.
- ajoutons que depuis quelques années les recherches sur des couches minces polycristallines ont beaucoup progressé [14].

On note la prédominance d'une filière malgré la diversité des technologies.

Les cellules solaires à base de silicium cristallin ou multicristallin représentent la technologie la plus ancienne et pourtant encore dominante. À moyen terme, l'approvisionnement en silicium ne pose aucun problème même pour une industrie en milliards de watts puisque cet élément est très présent dans la croûte terrestre. En revanche, à court terme l'industrie doit sécuriser son approvisionnement et créer sa filière de c-Si ou mc-Si dédiée aux applications photovoltaïques. On parle de *solar grade silicon*.

Parmi toutes les options technologiques de la filière c-Si, nous avons utilisé **les cellules à hétérojonctions a-Si:H/c-Si**. Succinctement, il s'agit de déposer sur la face avant *et* la face arrière du substrat⁷ des couches de a-Si:H qui vont créer des hétérojonctions. Une hétérojonction est une jonction entre deux semiconducteurs ayant des énergies de bande interdite différentes. Il y a donc un aspect jonction p-n comme dans la filière classique à homojonctions. Les notions des jonctions p-n sont indispensables à connaître (zones de charge d'espace, tension de diffusion, distribution des porteurs, polarisation de la jonction) et nous renvoyons le lecteur à la référence [15, chap. 2]. Mais l'aspect hétérojonction (due à la différence de gaps des deux semiconducteurs) confère des propriétés intéressantes à ces cellules. L'existence des discontinuités de bande, discontinuité de bande de conduction (ΔE_c) et discontinuité de bande de valence (ΔE_v) doit être prise en compte.

Walter Fuhs *et al.* ont eu les premiers l'idée de fabriquer des hétérojonctions a-Si:H sur c-Si en tant que composant. Les applications photovoltaïques n'étaient pas mentionnées mais l'idée de réaliser une (hétéro)diode a-Si:H/c-Si et sa réalisation effective sont bien dues à l'équipe de Walter Fuhs. Dans la référence [16] les auteurs ont montré qu'il était possible de déposer du silicium amorphe sur du c-Si et d'obtenir une diode (effet redresseur, courbe I(V) standard). Le

⁶ pour les valeurs les plus hautes il ne s'agit pas de modules commerciaux.

⁷ qui peut être du c-Si ou du mc-Si et de type p ou de type n.

silicium amorphe (intrinsèque) était évaporé (épaisseur de 1,5 μm !) sur un silicium cristallin légèrement dopé p.

L'entreprise Sanyo a été la première entité (laboratoire ou entreprise) à appliquer avec succès cette idée pour réaliser des cellules solaires. La première publication date de 1991 et les premiers travaux de la fin des années 1980 [17]. Sanyo a utilisé du c-Si de type n donc du a-Si:H dopé p en FAV (pour réaliser une jonction). On peut voir sur le schéma 1.7 la première réalisation de Sanyo. TCO signifie *Transparent Conductive Oxide* (cf. partie 2.3). Le schéma 1.7 présente une cellule à simple hétérojonction c.-à.d. que seule la face avant est réalisée en déposant du a-Si:H. Dans la même référence [17], les auteurs réalisent aussi des cellules à double hétérojonction.

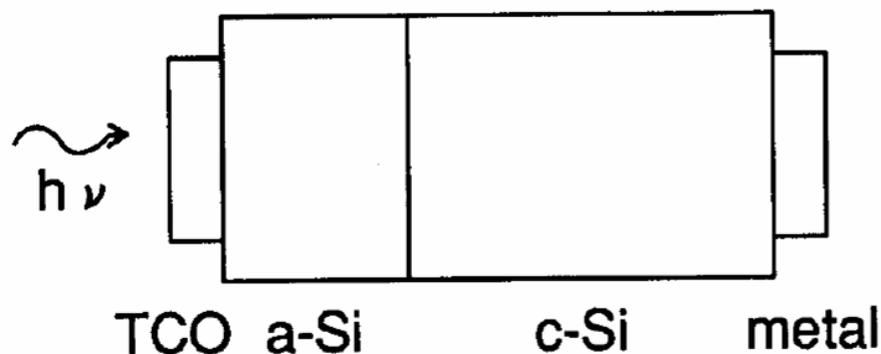


Figure 1.7 – Schéma de la première cellule solaire à simple hétérojonction de l'entreprise Sanyo

Surtout, ils expliquent l'augmentation importante de la tension de circuit-ouvert (V_{co}) en utilisant une couche de a-Si:H non intentionnellement dopé entre le c-Si(n) et le a-Si:H(p). Les auteurs revendiquent alors une hausse de 45 mV du V_{co} passant d'environ 570 mV à 614 mV (et déposent la marque HIT pour *Heterojunction with Intrinsic Thin film* mettant ainsi en avant la couche intrinsèque).

Sanyo a réussi avec cette nouvelle technologie à prendre 5 % (2002) puis même 8 % d'un marché pourtant très concurrentiel [9]. En effet, les cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si possèdent de nombreux avantages à la fois pour diminuer les coûts et augmenter les rendements.

L'avantage principal est que le dépôt de a-Si:H permet de réaliser *simultanément* la passivation (du c-Si) et la jonction p-n (en l'occurrence une hétérojonction p-n). L'excellence de la passivation s'explique à la fois par les qualités « intrinsèques » du a-Si:H et par les hétérojonctions (existence de discontinuités de bande). Ce dernier point est souvent sous-estimé dans la littérature et pose des questions encore non résolues qui sont l'un des fils conducteurs de notre thèse.

D'autre part, l'intégralité du procédé est à basse température (< 250 °C voire 200 °C). C'est un triple avantage : *i*) on prévient toute dégradation (notamment pour les substrats de moins bonne qualité mais moins chers), *ii*) on diminue le budget thermique (plus rentable écologiquement et économiquement) et *iii*) on peut utiliser plus facilement des substrats de faible

épaisseur. En effet, actuellement, un verrou technique⁸ est la courbure des cellules fines à cause des contraintes créées par la métallisation aluminium pleine plaque en face arrière et du cycle à haute température. Or, l'amincissement des substrats est *la* voie principale à moyen terme pour diminuer le coût des panneaux photovoltaïques en c-Si ou mc-Si. L'épaisseur moyenne actuelle est de 300 μm . Des épaisseurs de 200 μm voire moins sont envisagées.

Il est essentiel de noter qu'avec la réduction de l'épaisseur des substrats, la passivation des surfaces va devenir encore plus primordiale⁹. Or, les cellules à hétérojonctions ont des meilleures passivations (à même rendement) que les cellules à homojonctions classiques. Cet avantage s'affirmera donc d'autant plus que l'épaisseur des substrats sera réduite. Par exemple, pour des substrats multicristallins de qualité « moyenne » une réduction de l'épaisseur du substrat peut entraîner une *augmentation* du rendement si la passivation est excellente ($\lesssim 20$ cm/s).

Ajoutons aussi que, comparé aux autres technologies de la filière c-Si, le procédé cellules à hétérojonctions est simple et sa mise à l'échelle¹⁰ facile.

Un dernier avantage des cellules à hétérojonctions est revendiqué par Sanyo. Il s'agit du meilleur comportement thermique que des cellules solaires à homojonctions classiques. Cela implique plus d'énergie générée pour un même rendement de conversion nominal¹¹. Des mesures en extérieur ont montré que les cellules photovoltaïques à hétérojonctions avaient un coefficient de variation du rendement en fonction de la température d'environ $-0,33$ %/°C (à comparer au $-0,45$ %/°C pour les cellules conventionnelles, tous ces nombres sont en relatif bien sûr). Or, en conditions normales, la température à la surface de la cellule est souvent supérieure à 25 °C. Sanyo a mesuré un gain en énergie de 9 % pour des cellules à hétérojonctions affichant un rendement de conversion identique à des cellules classiques [18] (évidemment un tel gain dépend fortement des conditions de mesures et du type d'ensoleillement, il ne s'agit ici que d'un exemple). Le graphique 1.8 illustre cet avantage.

Enfin, et jusqu'à présent (c.-à.d. mai 2007 lors de l'écriture de ce chapitre), les rendements des cellules solaires à hétérojonctions sur c-Si de type n restent meilleurs que sur c-Si de type p. Par exemple, les V_{co} des cellules de Sanyo ont dépassé les 700 mV en 2002 (614 mV en 1991, soit dix ans auparavant comme vu ci-dessus). D'autres équipes ont également franchi cette barre [19]. Sanyo a annoncé récemment un V_{co} impressionnant de 730 mV [20]. Sur c-Si de type p les meilleurs V_{co} mondiaux mi-2007 sont plutôt dans la gamme 670 mV - 690 mV. [19, 21] (notons que cela reste des valeurs excellentes comparées aux cellules à homojonctions de technologie classique). Dès lors, le choix du c-Si de type p peut sembler étonnant mais ce substrat reste la norme dans l'industrie photovoltaïque, c'est pourquoi de nombreux laboratoires européens l'ont choisi pour leurs cellules à hétérojonctions. Nos cellules à hétérojonctions sont aussi sur c-Si de type p.

Sanyo a toutefois réussi à assurer une filière propre en c-Si de type n.

Le 2^e chapitre explique les étapes de fabrication de nos cellules à hétérojonctions. La thèse ayant une tonalité industrielle, nous insistons sur le fait que nos cellules sont orientées grande surface et bas coût. Ainsi, nos records sont obtenus sur des surfaces de 25 cm² et avec des métal-

⁸ ce qui ne signifie pas que la technologie classique des cellules à homojonctions n'arrivera pas à résoudre cette question.

⁹ plus rigoureusement la variable réduite à considérer est l'épaisseur sur la longueur de diffusion.

¹⁰ *scalability*

¹¹ le rendement est conventionnellement défini à 25 °C.

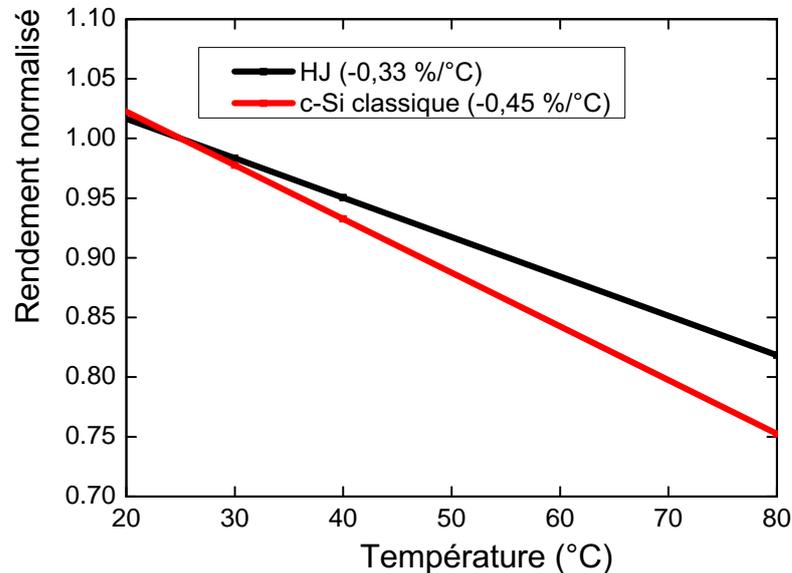


Figure 1.8 – Évolution du rendement normalisé en fonction de la température pour des cellules c-Si à hétérojonctions ou à homojonctions classiques.

lisations sérigraphiées facilement industrialisables. Dans le chapitre 2, des aperçus théoriques sur les technologies utilisées sont aussi donnés.

Bibliographie

- [1] Key world energy statistics. Technical report, International Energy Agency, 2006.
- [2] <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=12616>.
- [3] Lawrence L. Kazmerski. « Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview ». *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 150 :105–135, 2006.
- [4] Wolf M. « Cost goals for silicon solar arrays for large scale terrestrial applications ». *Proc. of the 9th IEEE PSC*, pages 342–350, 1972.
- [5] B.S. Richards and M.E. Watt. « Permanently dispelling a myth of photovoltaics via the adoption of a new net energy indicator ». *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 11 :162–172, 2007.
- [6] expérience personnelle à la Guadeloupe.
- [7] Journal des Saint-Cyriens. *Le Casoar*, avril 2007.
- [8] « Démantèlement du site de Marcoule ». *Les Échos*, 26 novembre 2004.
- [9] Trends in photovoltaic applications, 1992-2005. Technical report, IEA Photovoltaic Power Systems Programme, September 2006.

- [10] Photovoltaic roadmap toward 2030. Technical report, NEDO, 2004.
- [11] Édmond Becquerel. « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires ». *C.R. Acad. Sci.*, 9 :561–567, 1839.
- [12] D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G. L. Pearson. « A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power ». *J. Appl. Phys*, 25 :676, 1954.
- [13] W. Shockley and H.J. Queisser. « Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells ». *J. Appl. Phys*, 32 :510–519, 1961.
- [14] A.G. Aberle, P.I. Widenborg, D. Song, A. Straub, M.L. Terry, T. Walsh, A. Sproul, P. Campbell, D. Inns, B. Beilby, M. Griffin, J. Weber, Y. Huang, O. Kunz, R. Gebbs, F. Martin-Brune, V. Barroux, and S.H. Wenham. « Recent advances in polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass at UNSW ». *Proc. of the 31st IEEE PSC*, pages 877–882, 2005.
- [15] Henry Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, 4^e edition, 1998.
- [16] W. Fuhs, K. Niemann, and J. Stuke. « Heterojunctions of amorphous silicon and silicon single crystals ». *Bull. Am. Phys. Soc.*, 19 :345–349, 1974.
- [17] K. Wakisaka, M. Taguchi, T. Sawada, M. Tanaka, T. Matsuyama, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, and Y. Kuwano. « More than 16% solar cells with a new 'HIT' (doped a-Si/non doped a-Si/crystalline Si) structure ». *Proc. of the 22nd IEEE PSC*, 2 :897–892, 1991.
- [18] H. Sakata, T. Nakai, T. Baba, M. Taguchi, S. Tsuge, K. Uchihashi, and Seiichi Kiyama. « 20.7% Highest Efficiency Large Area (100.5 cm²) HITTM Cell ». *Proc. of the 28th IEEE PSC*, pages 7–12, 2000.
- [19] S. Olibet, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif. « Effect of Light Induced Degradation of Passivating Properties of a-Si:H Layers Deposited on Crystalline Silicon ». *Proc. of the 21st EU-PVSEC*, pages 1366–1370, 2006.
- [20] E. Maruyama, A. Terakawa, M. Taguchi, Y. Yoshimine, D. Ide, T. Baba, M. Shima, H. Sakata, and M. Tanaka. « Sanyo's Challenges to the Development of High-efficiency HIT Solar Cells and the Expansion of HIT Business ». *Proc. of the 4th IEEE WCPEC*, 2 :1455–1460, 2006.
- [21] J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, Y. Veschetti, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, and P.J. Ribeyron. « About the efficiency limits of heterojunction solar cells ». *J. Non-Cryst. Solids*, 352(9-20) :1928–1932, 2006.

RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DES CELLULES SOLAIRES

2.1 Dépôt par plasma de matériaux

2.1.1 Un survol des plasmas

On oublie souvent, même en sciences, que la majorité de la matière dans l'univers est à l'état de plasma. La matière qui nous entoure est certes sous forme solide, liquide ou gazeuse mais 99,9 % de l'univers est sous forme de « gaz ionisé », définition la plus concise d'un plasma. En effet, les étoiles sont principalement des sphères de plasma. Une partie de l'atmosphère (à partir de l'ionosphère) est aussi sous forme de plasma.

La physique des plasmas est l'une des plus riches et des plus dynamiques. Nous ne donnons ici que quelques ordres de grandeur et règles pratiques et ne prétendons nullement expliquer les concepts des plasmas. Dans cette perspective, on lira avec profit la bible des plasmas de MM. Lieberman et Lichtenberg [1] qui alterne théorie et exemples pratiques. Les chapitres 1 à 3 constituent une bonne introduction. Le chapitre 11 concerne particulièrement ce travail de thèse puisqu'il traite des décharges capacitives, la technique de dépôt que nous avons majoritairement utilisée. La référence [2] est plus physique et plus axée sur les plasmas pour la fusion nucléaire.

Sans entrer dans les méandres de la taxinomie des plasmas, notons que leurs applications sont extrêmement vastes et s'articulent en trois grandes familles qui recouvrent des communautés de chercheurs différentes :

1. plasmas industriels. Actuellement, la plus vaste : gravures pour la microélectronique, durcissement ou traitement de matériaux, dépollution de gaz, dépôts d'isolants, de conducteurs et matériaux amorphes etc. Il s'agit des plasmas de décharge, des plasmas d'arc.
2. plasmas thermonucléaires. L'application du futur est la génération d'électricité par fusion nucléaire.
3. plasmas spatiaux et astrophysiques avec notamment la propulsion spatiale. Les enjeux théoriques sont grands mais les retombées concrètes ne sont pas à négliger.

Dans notre travail de thèse, nous avons utilisé des plasmas dits froids (cf. plus bas) et précisions les plasmas de décharge pour :

1. déposer des matériaux du type a-Si:H ou pm-Si:H (majeure partie de notre travail) avec des réacteurs de décharge à couplage capacitif RF (partie 2.1.3).
2. pulvériser un oxyde transparent conducteur comme l'ITO à l'aide de réacteurs de pulvérisation cathodique magnétron RF ou DC (partie 2.3).

3. graver des couches de a-Si:H dans des réacteurs à couplage capacitif RF mais avec des gaz fluorés (partie 3.1.1).

Les ordres de grandeur de ce manuscrit feront principalement référence au réacteur du laboratoire nommé ARCAM (réacteur à couplage capacitif RF) dans sa configuration basique (diode, pas de polarisation sur le substrat) puisque c'est le réacteur le plus utilisé.

Le plasma est un milieu complexe, mélange de photons, d'atomes neutres, d'ions et d'électrons mais « macroscopiquement » électriquement neutre. Contrairement à un gaz, un plasma est donc un (plus ou moins bon) conducteur électrique. Nous reviendrons sur l'échelle de cette neutralité. Les plasmas ont souvent une couleur caractéristique due aux photons excités en son sein mais peuvent être sombres. L'un des paramètres les plus significatifs des plasmas est le taux d'ionisation défini par :

$$\alpha = \frac{n}{n_0 + n} \quad (2.1)$$

où n représente la densité des charges (positives ou négatives) et n_0 la densité des neutres. La densité des charges n correspond à la densité des ions positifs ou à la somme de la densité des électrons et des ions négatifs. À l'échelle du plasma, la densité des ions positifs est égale à la somme de la densité des ions négatifs et des électrons. Par exemple, dans le réacteur ARCAM à couplage capacitif, le taux d'ionisation α est de l'ordre de 0,1 % à 6 %.

Le taux d'ionisation est donc relié à la densité électronique n_e . L'autre paramètre fondamental pour classer et caractériser un plasma est la température électronique T_e . En toute rigueur, le concept de température électronique n'a de sens que dans un système en équilibre thermodynamique. Ce n'est pas le cas des plasmas « froids » puisque la population d'électrons n'est pas à l'équilibre avec celle des ions (énergie des ions bien inférieure). C'est d'ailleurs pour cette raison qu'ils sont appelés plasmas froids puisque la plus grande partie du plasma (dont les ions) est à une énergie (\approx température) inférieure aux électrons. Sans doute, devrait-on parler de quasi-températures¹ mais l'usage est d'employer les termes de température électronique (T_e) ou ionique (T_i). Pour les énergies les plus courantes dans les plasmas, le fait que les électrons soient plus énergétiques que les ions découle simplement de leur inertie beaucoup plus faible (masse inférieure aux ions). Un autre usage est d'exprimer cette énergie-température en électron-volt et non en kelvin (plus significatif notamment pour comparer avec d'autres phénomènes physiques). La correspondance la plus simple s'obtient en divisant la température en kelvin par e/k_B (environ 11 604). On peut aussi considérer la distribution du gaz d'électrons et le facteur sera alors différent.

Les ordres de grandeurs des diverses familles de plasmas sont résumés sur la figure 2.1 en utilisant les deux paramètres T_e et n_e . Pour cette figure, une hypothèse de distribution maxwellienne du gaz d'électrons a été retenue. Il faut donc multiplier les électrons-volts par 7 740 pour obtenir des kelvins. Le plasma du cœur solaire (qui permet la vie sur terre) est en dehors de cette figure avec des densités sont de l'ordre de 10^{25} cm^{-3} et des températures sensiblement inférieures aux réacteurs de fusion inertielle. Les valeurs typiques de nos plasmas de dépôt à couplage capacitif sont de 0,5 eV à 4 eV pour la température électronique et de 10^9 cm^{-3} à 10^{11} cm^{-3} pour la densité électronique.

¹ à l'image du concept de quasi niveaux de Fermi en physique du solide.

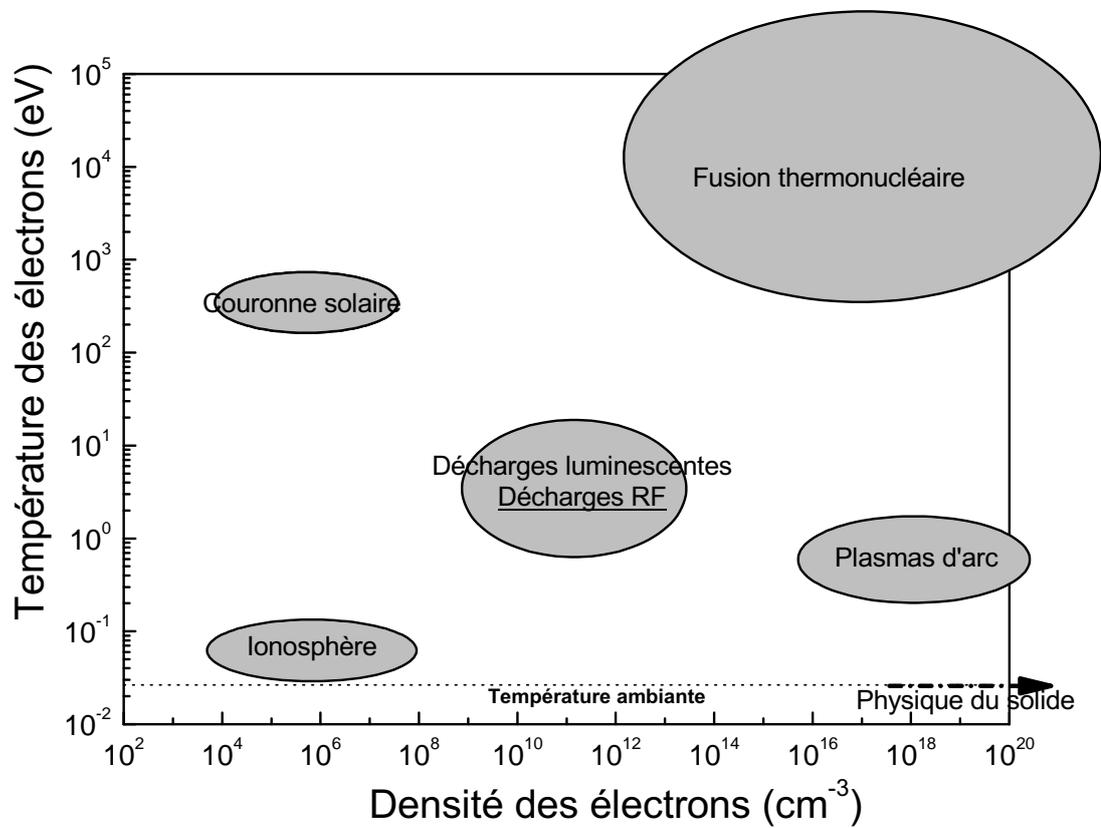


Figure 2.1 – Typologie des plasmas selon l'énergie et la densité des électrons

Pour ioniser un gaz, il faut un apport d'énergie qui peut être purement thermique, un faisceau laser, des particules ou un champ électro-magnétique. Il y a donc un couplage d'énergie de nature très variée ainsi que les interactions qu'il implique. Une fois que le gaz est ionisé, donc à l'état de plasma, cet état doit être entretenu. Dans la grande famille des couplages électro-magnétiques, on trouve principalement comme type de couplage :

- capacitif, généralement deux plaques en parallèle polarisées² ;
- inductif, le transfert d'énergie est plus efficace ;
- radiatif, type antenne ou guide ouvert (par exemple les réacteurs ECR³).

Il est essentiel de connaître les ordres de grandeur de divers états afin de savoir lesquels peuvent être atteints. Nous ne donnons que quelques valeurs concernant l'atome d'hydrogène ou la molécule de dihydrogène qui jouent un rôle pivot dans notre travail (tableau 2.1).

| Énergies de... (en eV) | Atome H | Molécule H ₂ |
|------------------------|---------|-------------------------|
| ionisation | 13,7 | 15,4 |
| état de résonance | 10,2 | / |
| dissociation | / | 4,6 |
| vibration | / | 0,55 |
| rotation | / | 1,5·10 ⁻² |

Tableau 2.1 – Exemples d'énergies internes

Les bases conceptuelles des plasmas ne sauraient être comprises à la lecture de ce seul chapitre. Toutefois, en guise d'aperçu théorique, nous avons procédé à une comparaison entre le monde des plasmas et celui des semiconducteurs et dispositifs (2.1.2) puisque notre application (cellule solaire à hétérojonction) est un dispositif à base de semiconducteurs et obtenue grâce à plusieurs types de plasmas (PECVD, pulvérisation). Nous donnons ensuite, plus spécifiquement, quelques notions sur les réacteurs RF à couplage capacitif (2.1.3).

2.1.2 Comparaison plasma-semiconducteur

Il existe des similitudes souvent remarquables entre la physique des plasmas et celle des semiconducteurs⁴. Elles ne sont évidemment pas fortuites ni magiques mais liées (notamment) à l'utilisation conjointe : des équations de Maxwell, de la « trinité » non-linéaire et auto-cohérente charge-champ-potential et de modélisations similaires des effets collectifs comme la théorie du libre parcours moyen.

La différence principale entre les deux mondes est l'organisation périodique et l'ordre à longue distance (pour les semiconducteurs cristallins) ou à courte distance (pour les semiconducteurs amorphes). Elle implique une structure de bandes absente dans les plasmas et particulièrement les notions de bande interdite et de masses effectives. Les électrons et les trous dans un semiconducteur forment en quelque sorte des gaz de porteurs libres mais avec un potentiel

² peut être complexifié à l'infini : triode, contre-électrode etc.

³ Electron Cyclotron Resonance.

⁴ nous n'aborderons pas le magnétisme dans cette comparaison.

supplémentaire agissant sur eux (potentiel dû à l'organisation périodique du cristal). Les valeurs typiques données correspondront au :

1. réacteur de PECVD nommé ARCAM dans des conditions normales ;
2. silicium cristallin 1 Ω -cm.

La notion de quasi-neutralité est essentielle à la modélisation des plasmas ou des semiconducteurs. Spatialement et temporellement, les charges se réorganisent pour assurer la neutralité électrique suite à une perturbation. Dans le cas d'une perturbation dans l'espace, la séparation des charges⁵ engendre une force de rappel (le champ électrique des dipôles créés) qui tend à rétablir la neutralité électrique. On définit la longueur de Debye L_D comme la distance typique sur laquelle une zone de charge d'espace peut se créer et donc sur laquelle la neutralité électrique n'est *pas* respectée. Au-delà d'un certain multiple de L_D (selon la géométrie et le type de plasma/semiconducteur considéré), la neutralité électrique est de nouveau assurée. On dit que les charges ont écranté la perturbation. Dans le cas classique d'un plasma où les ions ne jouent *pas* de rôle dans l'écrantage, on montre que cette longueur vaut [1, chap. 2] :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{ne^2}} \quad (2.2)$$

où n est la densité électronique égale à la densité ionique. Dans un semiconducteur, la longueur de Debye est égal à [3, chap. 1] :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2ne^2}} \quad (2.3)$$

où n est soit la densité des porteurs intrinsèques (pour un semiconducteur intrinsèque) soit la densité des porteurs majoritaires (électrons ou trous pour un semiconducteur dopé resp. n ou p). On note la différence au dénominateur avec un facteur 2 supplémentaire par rapport à l'équation 2.2. Il est dû, à notre avis, à une convention différente. Même si la longueur de Debye est surtout utilisée pour des semiconducteurs dopés, elle a d'abord été définie pour les semiconducteurs intrinsèques. Dans un tel semiconducteur, la densité de porteurs positifs (trous) est égale à la densité de porteurs négatifs (électrons) et ces *deux* types de charges peuvent donc écranter pareillement un champ électrique. Dans un plasma avec : $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et $T_e = 2 \text{ eV}$ alors $L_D \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$. Dans le c-Si 1 Ω -cm à température ambiante (dans ce cas $n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), $L_D \approx 25 \text{ nm}$. La longueur de Debye diminue si le nombre de porteurs augmente puisqu'il y aura plus de porteurs pour écranter le champ perturbateur.

La longueur de Debye permet par conséquent de définir l'ordre de grandeur des zones ne respectant pas la neutralité électrique (zones de charge d'espace). Ces zones ont des dimensions inférieures ou de l'ordre de L_D même s'il faut distinguer les zones de charge d'espace d'un matériau (unique donc) de celles d'un composant (jonction p-n par exemple). Et, tant pour la simulation numérique que la compréhension analytique, cette hiérarchisation spatiale est essentielle dans les plasmas et les dispositifs à semiconducteurs. Elle permet en effet de distinguer deux types de zones :

1. les zones où l'hypothèse de quasi-neutralité est respectée : cœur du plasma ou majeure partie des dispositifs à semiconducteurs (notamment les parties dopées) ;

⁵ donc un écart à la neutralité.

2. les zones où ce n'est pas le cas : gaines dans les plasmas ou zones de charges d'espace pour une jonction p-n.

Cette situation correspond à une modélisation abrupte et toutes les situations intermédiaires peuvent être envisagées.

La longueur de Debye est toujours une longueur caractéristique de variation du potentiel électrostatique et *toutes* les charges (mobiles ou fixes) y contribuent *si* elles se trouvent dans la zone étudiée. Toutefois les formules pratiques sont parfois source de confusion. Pour des raisons d'ordre de grandeur (ou parce qu'il n'y a pas de charges fixes), seules les charges mobiles apparaissent dans certaines formules. Inversement, seules les charges fixes peuvent être prises en compte. Par exemple, dans le a-Si:H (même « bien » dopé) la concentration de porteurs libres est toujours très inférieure à la concentration des charges fixes. La longueur de Debye pratique est alors définie à partir de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$.

La neutralité électrique dans le temps est caractérisée par le temps de relaxation de Maxwell. Il s'agit de quantifier la dynamique de la relaxation des charges libres. En appliquant le théorème de Gauss, on trouve :

$$\tau_M = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad (2.4)$$

où σ est la conductivité, parfois notée η dans le cas des plasmas et s'écrivant $\eta = ne^2/mv$ avec v fréquence de collisions. On peut calculer un temps de relaxation de l'ordre de 5 ps à 20 ps pour nos plasmas et de 1 ps pour un semiconducteur c-Si 1 $\Omega \cdot \text{cm}$. Ces durées sont très faibles et correspondent au rétablissement de la neutralité électrique dû à un *excès* de charges (positives ou négatives). Il ne faut pas confondre cette échelle de temps avec celle caractérisant un déplacement collectif de charges (par exemple pour « répondre » à une excitation). Il s'agit alors de la fréquence plasma ou fréquence de Langmuir. Elle caractérise des phénomènes qui sont toujours moins rapides que le temps de Maxwell de plusieurs ordres de grandeur.

Considérons un déplacement microscopique (sur un seul axe) δx de tous les électrons, on peut montrer qu'une force de rappel coulombienne agit sur cette tranche d'électrons avec une pulsation dite plasma :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon m_e}} \quad (2.5)$$

Il s'agit donc de l'échelle de temps définissant la réaction des électrons à une perturbation spatiale (perturbation pouvant d'ailleurs dépendre du temps). Le retour à l'équilibre se fait par des oscillations. On utilise souvent dans le domaine des plasmas la fréquence de Langmuir (donc la pulsation divisée par 2π). Dans les solides, elle a surtout un sens pour les métaux plutôt que pour les semiconducteurs. Nous avons implicitement parlé de fréquence plasma électronique mais l'on peut définir aussi une fréquence plasma ionique qui est bien inférieure puisque la masse des ions est beaucoup plus grande. Dès lors, pour certaines fréquences, les électrons réagissent collectivement à une excitation de fréquence f alors que les ions ne peuvent « plus suivre ». Par exemple, dans un plasma où $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ on obtient une fréquence plasma électronique d'environ 900 MHz.

La théorie du libre parcours moyen est identique pour un plasma ou pour un semiconducteur puisqu'elle repose sur l'effet des collisions au sein d'un gaz d'électrons. Dans les deux cas, le

déplacement des porteurs peut être du type conductif ou diffusif, l'origine de la force étant toujours un gradient, respectivement, de potentiel électrostatique ou de concentration. Les deux phénomènes sont d'ailleurs décrits conjointement par le gradient du potentiel électrochimique (ou pseudo-niveau de Fermi).

La conduction est caractérisée par la mobilité des porteurs. Cette mobilité est le coefficient de proportionnalité entre la vitesse de dérive des porteurs et le champ électrique :

$$v = \pm\mu E \quad (2.6)$$

Par construction, elle est toujours positive. En « champ faible », c'est une constante. Autrement dit, la vitesse *macroscopique* des charges (vitesse de dérive) est proportionnelle au champ électrique. Le champ électrique accélère les porteurs mais cette accélération n'est pas constante à cause des collisions. Dans ce modèle simple, on peut exprimer la mobilité (tant pour les plasmas que les semiconducteurs) par :

$$\mu = \frac{2el}{m \langle v_{micro} \rangle} \quad (2.7)$$

où $l = v_{micro}\tau_c$ est le libre parcours moyen (τ_c est le temps entre deux collisions) et $\langle v_{micro} \rangle$ la moyenne des vitesses microscopiques (au sens instantané) des porteurs. Par exemple, dans l'ARCAM les libres parcours moyens s'étendent d'environ 10 μm (« haute » pression) à 500 μm (« basse » pression). Dans les semiconducteurs, la masse m doit être remplacée par m_c la masse effective de conductivité du conducteur considéré qui dépend de la structure de bandes. En physique des semiconducteurs, on exprime plus souvent la mobilité sous la forme (que l'on peut dériver de l'équation 2.7) :

$$\mu = \frac{e\tau}{m_c} \quad (2.8)$$

où τ est le temps de relaxation simplement défini par $\tau = \tau_c/2$. Dans le c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$, la mobilité des électrons est d'environ 1 120 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et de 415 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les trous. La vitesse de dérive sera d'autant plus importante que le champ électrique est fort et ce sera particulièrement le cas dans les gaines (pour les plasmas) et dans les zones de charge d'espace (pour les jonctions p-n). Dans ces zones, ce mode de transport est prépondérant pour les espèces chargées (les espèces neutres diffusant).

Mais ce modèle de mobilité constante suppose que la vitesse de dérive due au champ électrique est inférieure à la vitesse d'agitation thermique v_{th} . Il y a, tant pour les plasmas que les semiconducteurs, un domaine des champs faibles et un domaine des champs forts. En champ fort, la mobilité n'est *plus* une *constante* et dépend du champ électrique. La vitesse de dérive devient sous-linéaire par rapport au champ électrique⁶. On parle d'ailleurs de porteurs chauds dans les semiconducteurs.

Un gradient de concentration crée un courant de charges qui tend à uniformiser leur distribution. Ce processus est régi par des constantes de diffusion D pour chaque type de charges (négatives ou positives). Ces déplacements de charges impliquent des courants de diffusion de la forme (ex. pour les électrons) :

$$\vec{J}_{dn} = eD_n\vec{\nabla}n \quad (2.9)$$

⁶ selon les plasmas, les semiconducteurs ou le type de modélisations, cette dépendance est très variée.

Dans certaines limites (en physique des plasmas et des semiconducteurs), le coefficient de diffusion D et la mobilité μ sont reliés par la relation d'Einstein [3, chap. 1] :

$$\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{e} \quad (2.10)$$

En fait, cette *fraction* mesure l'intensité relative de chaque phénomène : la diffusion (numérateur) par rapport à la conduction (dénominateur). Le coefficient de diffusion est d'autant plus important (par rapport à la mobilité) que la température est forte (l'agitation thermique devient « dominante »).

De façon plus anecdotique, on peut aussi rapprocher le premier coefficient de Townsend (α en physique des plasmas) de l'effet d'avalanche (facteur de multiplication) dans les diodes à avalanche. Il y a ionisation par impact électronique dans les deux univers lorsque l'énergie cinétique accumulée par l'électron (sous l'effet du champ \vec{E}) est suffisante pour créer une paire électron-trou (semiconducteur) ou électron-ion (plasma). Le nouvel électron créé sert à son tour d'agent d'ionisation. On définit un coefficient d'ionisation α qui représente le taux d'ionisation associé aux électrons par unité de distance. Le premier coefficient de Townsend s'exprime (sous forme réduite) par⁷ :

$$\frac{\alpha}{P} = A \exp\left(-\frac{B}{E/P}\right) \quad (2.11)$$

En revanche, il n'y pas d'équivalent, à notre connaissance, du deuxième coefficient de Townsend γ en physique des semiconducteurs. Il décrit l'émission d'électrons secondaires lorsqu'un ion arrive sur la cathode.

2.1.3 Décharges capacitives RF et PECVD

On utilise souvent sans distinction les termes PECVD et décharges RF capacitives même si les notions sont différentes. La décharge RF capacitive est un moyen. La conséquence est le dépôt de matériaux en phase vapeur assisté par un plasma (la conséquence peut être aussi la gravure d'un matériau) : la PECVD pour *Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition* qui est donc un procédé. La fréquence RF la plus utilisée est 13,56 MHz, c'est celle de nos réacteurs. Ce choix de 13,56 MHz est une norme imposée par l'ITU (*International Telecommunication Union*). Tous les multiples sont possibles (27,12 MHz etc.) et l'on parle généralement de VHF (*Very High Frequency*) à partir de 40,68 MHz. On note que la fréquence de 13,56 MHz est bien inférieure à la fréquence plasma électronique qui est, selon la densité électronique, de l'ordre de la centaine de mégahertz : les électrons suivent donc aisément les oscillations du plasma.

Une décharge RF capacitive consiste à placer un gaz ou un mélange de gaz dans une enceinte puis à transférer de l'énergie électrique à ce mélange par un couplage capacitif (deux plaques parallèles par exemple). Le plasma ainsi créé permet de déposer des matériaux sur un substrat placé, selon les cas, à la masse, sur l'« anode », la « cathode » ou au « potentiel flottant ». Une boîte d'accord est évidemment nécessaire comme dans tout couplage de puissance.

⁷ forme quasiment identique pour les semiconducteurs.

L'amorçage de cette décharge dépend de la pression p et de la distance inter-électrodes d . Plus précisément, la loi de Paschen⁸ stipule que le potentiel de démarrage (ou de claquage) du plasma est une fonction non monotone dépendant uniquement du produit pd . Elle a été découverte pour des décharges à courant continu mais s'applique à des décharges RF. C'est une loi empirique qui peut être démontrée avec certains modèles et simplifications mais il s'agit d'un vaste domaine. Schématiquement, la courbe de Paschen (tension de démarrage en fonction du produit pd) est une courbe en U présentant un minimum. En effet, une décharge entretenue suppose une ionisation suffisante du plasma. Aux trop faibles produits pd le nombre de molécules est insuffisant pour assurer cette limite d'ionisation. À l'inverse, aux trop importants produits pd le libre parcours moyen des électrons et l'énergie accumulée avant une collision sont trop faibles. Une règle pratique de mise à l'échelle pour retrouver des conditions similaires est de considérer l'égalité $pd = \text{constante}$. Il ne s'agit que d'une approximation d'autant plus juste que les plasmas sont du même « type ».

La détermination des potentiels du plasma et des électrodes est essentielle puisqu'ils gouvernent de nombreuses propriétés du plasma. La situation la plus courante des décharges RF à couplage capacitif est appelée asymétrique et nous verrons pourquoi. Les schémas 2.2 montrent les potentiels cités dans un modèle simple.

La surface de la « cathode » (S_c) est inférieure à celle de l'« anode » (S_a). L'utilisation des termes anode et cathode pour l'une et l'autre des électrodes peut sembler saugrenue puisque la tension imposée aux bornes des deux électrodes est alternative et non continue. En fait, le couplage capacitif, le plasma et l'asymétrie du réacteur différencient les deux électrodes RF et, par abus de langage, la communauté utilise les termes anode et cathode. Concrètement, ce qui va devenir l'anode, est l'électrode reliée à la masse comme, d'ailleurs, l'ensemble des parois du réacteur et c'est pour cela que $S_a \gg S_c$. L'électrode qui va devenir la cathode est celle sur laquelle on applique la tension alternative. On rappelle que la chute de tension dans la gaine est inversement proportionnelle à la capacité de la gaine. Or, l'électrode reliée à la RF a une capacité inférieure (parce qu'une surface inférieure) donc la chute de tension dans cette gaine sera plus importante que la chute de tension dans la gaine de l'électrode reliée à la masse. On peut quantifier cette asymétrie à l'aide de la « loi des aires ». Dans un modèle simple unidimensionnel, le rapport entre les potentiels de deux électrodes a et b vaut [1, chap. 11] :

$$\frac{\overline{V}_a}{\overline{V}_b} = \left(\frac{A_b}{A_a} \right)^q \quad (2.12)$$

avec l'exposant $q \lesssim 2,5$ pour des gaines collisionnelles et 4 pour des gaines sans collisions (même si ces valeurs dépendent aussi fortement du modèle utilisé et sont données à titre indicatif). Dans nos réacteurs, les gaines sont en général collisionnelles. Notons que les réacteurs modernes dont la taille augmente continûment sont de moins en moins asymétriques et rendent *parfois* le transfert technologique difficile entre un « petit » réacteur de laboratoire et un réacteur industriel.

Lorsque le substrat est isolant (par exemple un verre Corning), il est au potentiel flottant V_f dû à l'auto-polarisation de tout objet plongé dans un plasma. Ce potentiel correspond à l'équilibre des courants ioniques et électroniques. Il est négatif car les électrons, beaucoup plus

⁸ physicien allemand de la fin du XIX^e siècle.

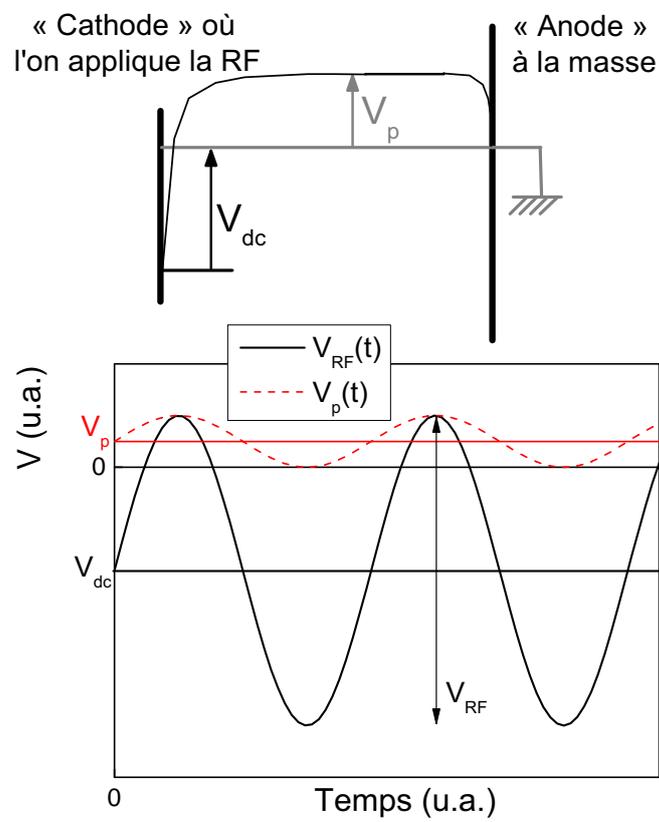


Figure 2.2 – Potentiels d'une décharge RF à couplage capacitif classique

rapides, sont les premiers à réagir à la perturbation créée par l'objet et une gaine ionique se forme autour de l'objet. On peut montrer qu'en première approximation :

$$V_f = -\frac{k_B T_e}{2e} \ln\left(\frac{m_i}{2,25m_e}\right) \quad (2.13)$$

D'autre part, les valeurs facilement accessibles et mesurables sont V_{dc} et V_{RF} . Un modèle unidimensionnel et des approximations (assez fortes) aboutissent à la formule très utile :

$$V_p = \frac{V_{RF} + V_{dc}}{2} \quad (2.14)$$

Nos substrats de silicium cristallin type p 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ ou 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ sont en revanche à la masse car ils sont suffisamment conducteurs. Il n'y a -au sens du plasma- aucune différence notable de potentiel entre le cas 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et celui 14 $\Omega\cdot\text{cm}$. D'éventuelles différences de dépôt entre ces deux résistivités de substrat seraient donc dues à d'autres paramètres comme les réactions de surface, la diffusion d'espèces etc. Ajoutons que le bombardement ionique est différent selon que le substrat soit relié à la masse, au potentiel flottant ou à un autre potentiel (si ajout d'une polarisation sur le substrat).

Le principal inconvénient des réacteurs PECVD conventionnels est qu'il est difficile de *découpler* le taux d'ionisation (donc n_e) de l'énergie des particules. Pour augmenter la densité n_e on augmente généralement la puissance RF mais on augmente par conséquent le potentiel dans les gaines (ce qui augmente le bombardement ionique) ainsi que les réactions secondaires (ce qui peut créer des poudres). Il pourrait donc sembler étonnant que ces réacteurs restent majoritaires dans l'industrie et les laboratoires par rapport à des réacteurs plus « avancés » (ECR par exemple) où l'on peut séparer plus nettement l'énergie des ions du taux d'ionisation.

Sans remettre en cause l'intérêt évident de réacteurs où ce découplage total est possible⁹, plusieurs raisons expliquent l'attention encore portée aux réacteurs RF (13,56 MHz) capacitifs. Un système triode remédie en partie le problème (dans le cas de l'énergie des ions mais pas pour l'augmentation des réactions secondaires) mais reste une solution peu industrielle. D'autre part, le bombardement ionique n'est pas en soi quelque chose de négatif¹⁰ et s'avère même parfois positif notamment pour augmenter la mobilité des espèces à la surface du a-Si:H [4]. Quant à l'augmentation des réactions secondaires, c'est un inconvénient si l'on veut augmenter la vitesse de dépôt du a-Si:H « toutes choses égales par ailleurs » et si l'on veut éviter les poudres mais c'est aussi une chance et une richesse qui permet de déposer des matériaux différents (pm-Si:H par exemple). Enfin, les réacteurs RF-PECVD conventionnels ont démontré une grande robustesse, adaptabilité, une mise à l'échelle simple et une grande polyvalence. Pour preuve, la 8^e génération (Gen-8) des systèmes de dépôt de AKT (entreprise du groupe Applied Materials) pour écrans plats TFT-LCD sont toujours des réacteurs RF-PECVD et atteignent la surface impressionnante de 2,16 m × 2,40 m !

Nous avons utilisé pour notre travail trois appareils RF-PECVD : le réacteur ARCAM, le réacteur Caméléon et Philix. Les deux derniers sont de « petits » réacteurs équipés d'ellipso-mètres *in situ* et ont permis de mener des expériences pour comprendre les interactions entre le plasma et le substrat de silicium cristallin. Le réacteur ARCAM est un réacteur semi-industriel

⁹ notamment pour certains types de gravures.

¹⁰ notre esprit est sans doute négativement biaisé par le sens étymologique relatif aux bombes...

permettant des dépôts de grande qualité. C'est le réacteur principal de notre thèse. On trouvera une description détaillée de l'ARCAM dans [5] mais décrivons-le succinctement.

C'est un réacteur multi-chambres ce qui a plusieurs avantages : éviter les contaminations croisées (notamment durant le dépôt de matériaux intrinsèques et dopés) et les transitoires du plasma. Les trois chambres que l'on peut voir sur la photographie 2.3 sont dédiées aux matériaux intrinsèques, dopés n ou dopés p (et carbonés). Les « boîtes à plasma » permettent de confiner

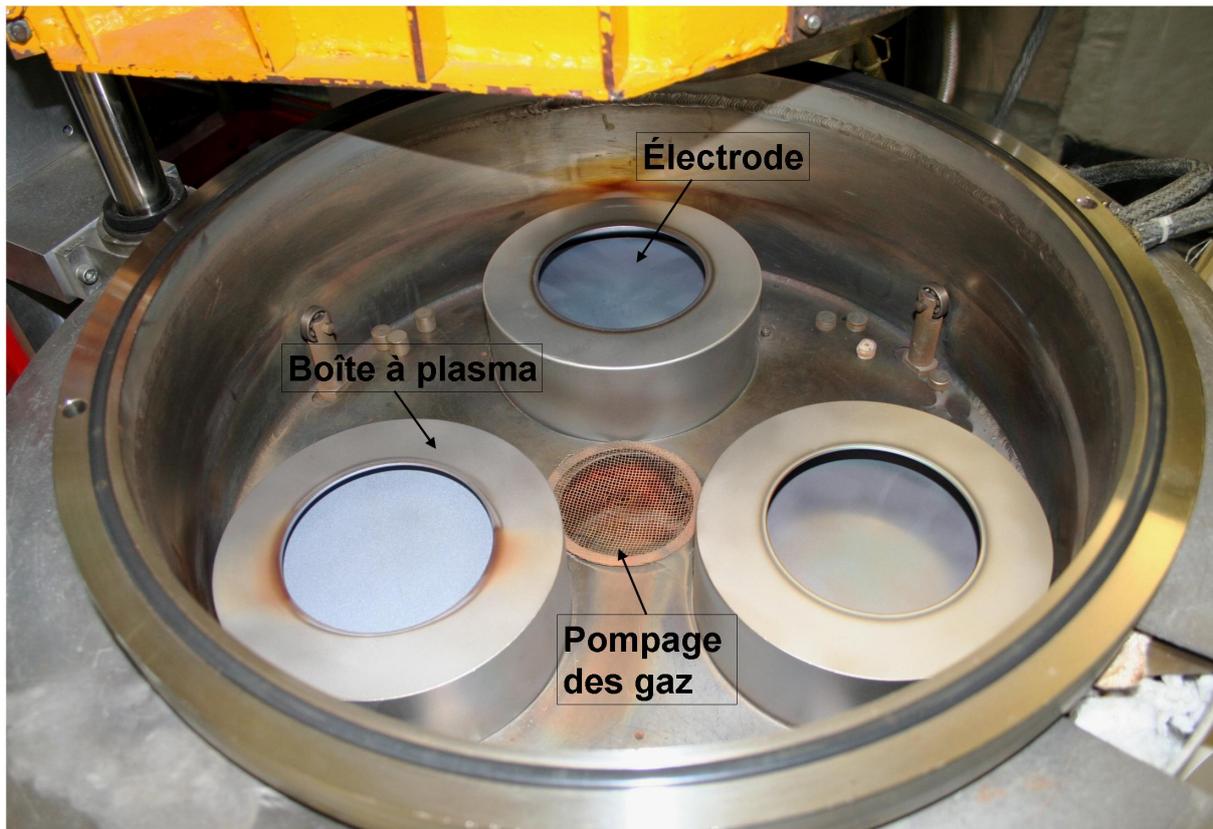


Figure 2.3 – Photographie de l'enceinte du réacteur Arcam

la décharge. L'ARCAM dispose d'un système de type four : le chauffage est assuré par trois câbles thermocoax indépendants qui sont dans l'enceinte même du réacteur. Ce système à trois contrôles permet d'obtenir une température homogène et évite le phénomène dommageable des parois froides qui implique un dégazage plus important (\Rightarrow augmentation de la densité de défauts).

D'autre part, les substrats sont placés sur un plateau tournant (ou carrousel) de six emplacements. Cela permet notamment de démarrer le plasma sur un substrat chargé à vide et de tourner ensuite le carrousel. On *s'affranchit* ainsi des transitoires du plasma qui sont de l'ordre de quelques secondes et dont on ne peut négliger l'effet sur des interfaces [4, chap. 7], [6]. De plus, on élimine un paramètre variable (transitoires différents d'un dépôt à l'autre même pour des conditions de plasma identiques) susceptible d'augmenter la volatilité des expériences. Sans avoir mené une étude bibliographique suffisante sur ce point, il nous semble que *certain*s problèmes de reproductibilité et/ou de passivation peuvent ainsi être expliqués dans le cas de

cellules à hétérojonctions fabriquées dans des réacteurs où l'on doit allumer le plasma sur les substrats. Nous n'avons pas étudié l'influence des transitoires du plasma pour les cellules à hétérojonctions mais ce rôle ne saurait être négligé.

Le schéma 2.4 (tiré de [4]) résume très bien l'ensemble des mécanismes et interactions aboutissant au dépôt de matériaux a-Si:H ou pm-Si:H dans une décharge de silane à couplage capacitif. On injecte dans une enceinte des gaz, qui, après un certain temps de résidence, seront pompés. Une énergie électrique permet de créer le plasma. Un ensemble de réactions primaires (électron-molécule) ou secondaires (ion-molécule ou radical-molécule) créent des radicaux qui diffusent à travers la gaine et des ions positifs qui dérivent. Les réactions secondaires sont d'autant plus importantes que la pression augmente. Les réactions de surface sont nombreuses et jouent un rôle plus ou moins important dépendant des conditions de la décharge. L'ensemble des interactions (surface-plasma, surface-substrat etc.) est donc fort et nettement non-linéaire. On le voit, la physico-chimie des plasmas est complexe mais c'est aussi un atout car elle permet des dépôts très variés. Il nous semble d'ailleurs hasardeux de considérer le plasma comme une boîte noire dans la réalisation de dispositifs.

Pour comprendre la croissance en PECVD, il est utile de décrire les deux cas limites de dépôt de matériaux en phase vapeur : la CVD et la PVD¹¹. Très schématiquement, on peut dire que :

1. Dans le cas du dépôt physique en phase vapeur (PVD) les espèces présentent un coefficient de collage des radicaux sur le substrat élevé. La croissance est de type colonnaire (effet d'ombre et faible réarrangement des molécules à la surface). Le dépôt est gouverné par le flux de molécules arrivant à la surface. C'est le modèle des « sphères dures » se collant sur le substrat.
2. Inversement, dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) les espèces ont un faible coefficient de collage, une mobilité de surface importante (donc le réarrangement est facilité) et la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques à la surface. La croissance est uniforme et permet des dépôts « conformes »¹².

La PECVD est à la croisée de ces deux cas limites.

Dans le réacteur ARCAM, nous avons utilisé trois types de régimes afin de déposer différents matériaux pour la réalisation des cellules solaires à hétérojonctions :

1. dépôt de a-Si:H et alliages (a-SiC:H, a-SiGe:H) : « grande » distance inter-électrodes (28 mm), basse pression (40 mTorr à 300 mTorr), absence ou faible dilution H₂, faible puissance (densité de 5 mW·cm⁻² à 20 mW·cm⁻²). Température de 150 °C à 280 °C. Le radical dominant le dépôt est SiH₃.
2. dépôt de pm-Si:H : distance inter-électrodes « intermédiaire » (22 mm), haute pression (1000 mTorr à 2500 mTorr), grande dilution H₂ (environ 5 % de SiH₄), puissance moyenne (densité de 20 mW·cm⁻² à 40 mW·cm⁻²). Température de 150 °C à 250 °C. Le radical SiH₃ joue un rôle, les nanocristaux créés dans le plasma contribuent aussi au dépôt.
3. dépôt de µc-Si : « faible » distance inter-électrodes (17 mm), haute pression (2000 mTorr à 3000 mTorr), très grande dilution H₂ (entre 1 % et 2 % de SiH₄), forte puissance (den-

¹¹ pour *Chemical Vapour Deposition* et *Physical*.

¹² Il s'agit du terme anglais *conformal* : dépôts qui reproduisent les reliefs ou la planéité du substrat ce qui est essentiel en microélectronique.

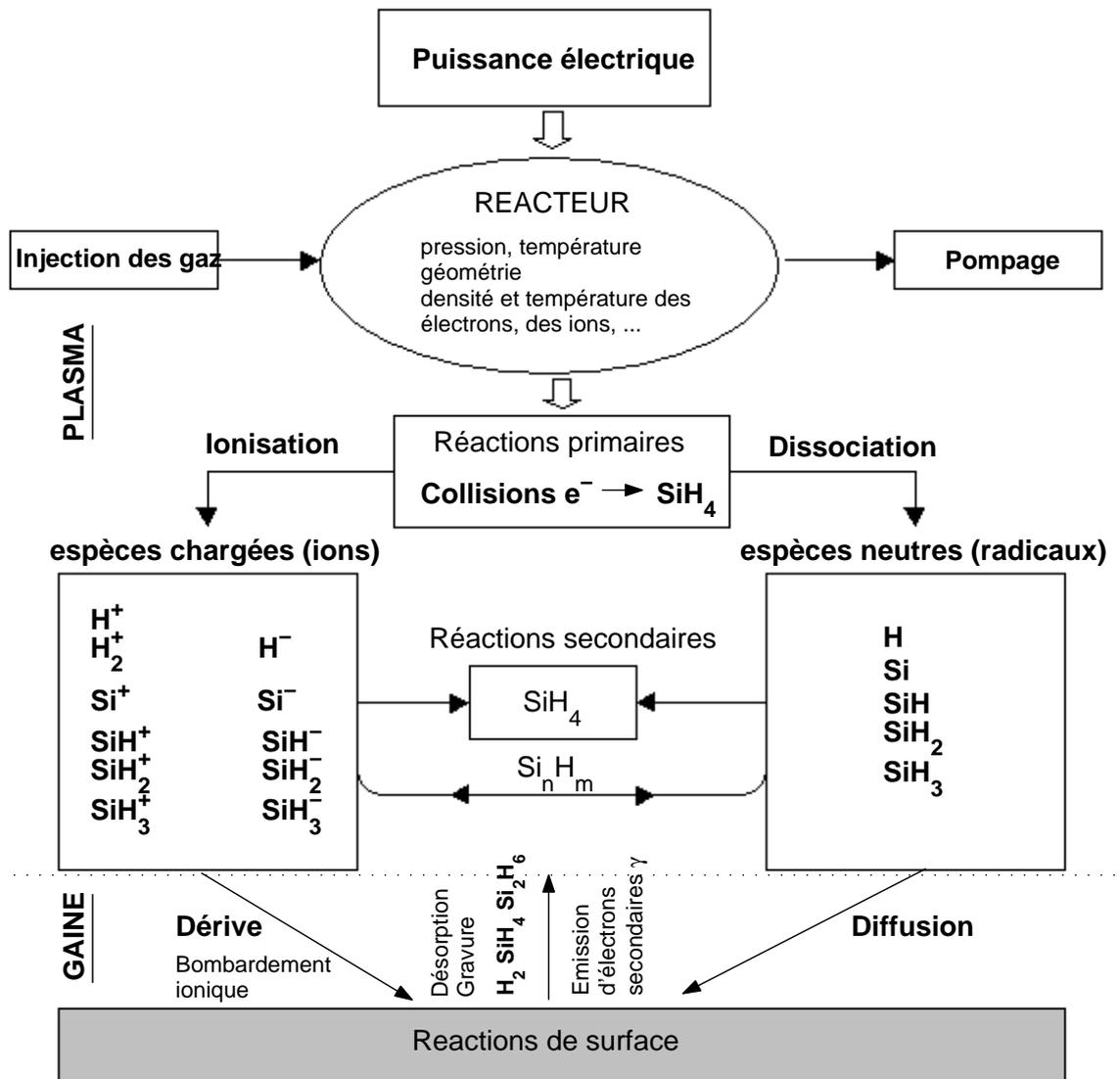


Figure 2.4 – Synopsis de la physico-chimie d'un plasma de silane pour le dépôt de a-Si:H

sité de $80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $120 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Température de $130 \text{ }^\circ\text{C}$ à $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Influence de l'hydrogène prépondérante dans la croissance.

Nous abordons dans la partie suivante les propriétés et concepts principaux de ces matériaux.

2.2 La grande famille des matériaux a-Si:H

Le livre de M. Street [7] est la référence du a-Si:H et traite à la fois de théorie et d'applications.

La notion même de semiconducteur amorphe est loin d'être triviale. Un temps certain et de multiples débats furent nécessaires dans les années 1960-1970 pour accorder la théorie aux expériences notamment sur l'existence d'une bande interdite dans certains matériaux amorphes. La structure de bandes des semiconducteurs repose sur le pilier fondamental qu'est la périodicité du cristal puisque tout le développement habituel en physique des solides prend comme point de départ le théorème de Bloch. Ce théorème stipule que les fonctions propres de l'équation d'onde d'un potentiel périodique peuvent *toujours* être écrites comme le produit d'une onde plane par une fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la *périodicité du réseau* soit :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Il est légitime de se demander ce qu'il advient de la structure de bandes, des bandes interdites, de la notion de porteurs libres (etc.) lorsque le cristal n'est plus périodique. Les ondes de Bloch sont une condition suffisante à l'existence d'une structure de bandes mais cette condition est-elle forcément nécessaire ? En fait, les conséquences de la destruction de cette périodicité sont bien plus faibles que prévues.

On peut distinguer deux situations : la périodicité « parfaite » du cristal est « légèrement » perturbée (impuretés dans un cristal périodique notamment pour le dopage ou les alliages $A_{1-x}B_x$ avec x petit) et les matériaux amorphes (pas d'ordre à longue distance). Le premier cas n'est que l'extension du cas général et l'on peut prouver qu'une faible concentration d'atomes d'impuretés a peu d'effet sur les composantes de Fourier du potentiel $U(\vec{r})$ créant les bandes interdites. Les nouvelles composantes introduites ne sont pas importantes et l'on aura surtout une modification modérée du gap et des masses effectives mais pas de l'ensemble de la structure de bandes, voir [8, chap. 19] par exemple.

Le second cas est plus complexe et plus étonnant. Les deux publications de référence sont [9] et [10]. Dans l'ordre chronologique, Anderson a montré dans « Absence of Diffusion in Certain Random Lattices »¹³ que l'on passe continûment d'une délocalisation de l'électron (ondes de Bloch classiques) à sa localisation complète à mesure que le désordre de la matrice augmente. Ce passage et ses conséquences (sur la mobilité et la structure de bandes) ont été quantifiés. Quant à Weaire et Thorpe, ils ont proposé un modèle sur l'importance de l'ordre à courte distance dans le silicium et le germanium amorphes. Certaines caractéristiques de la densité d'états sont conservées dans un matériau si l'ordre à courte distance est « identique » (par exemple c-Si et a-Si qui ont les mêmes liaisons covalentes). D'autres caractéristiques dépendent en revanche

¹³ Toutes les implications de cet article n'ont pas immédiatement été comprises. D'autre part, l'un des premiers scientifiques à le citer fut le prix Nobel Pierre-Gilles de Gennes.

de l'ordre à longue distance. Les auteurs entendent par *ordre à courte distance* la coordination tétraédrique des plus proches voisins de chaque atome de silicium. Par la suite, la notion a été raffinée et étendue à un nombre plus élevé de plus proches voisins (notamment les seconds plus proches voisins). En résumé, deux nouveaux concepts primordiaux sont introduits pour les matériaux amorphes :

1. la localisation d'états¹⁴, états pouvant être situés dans la bande interdite ou en bords de bande (de conduction ou de valence). Ajoutons que dans un premier temps, le désordre réduit la mobilité en augmentant la diffusion des porteurs.
2. l'ordre à courte distance peut suffire à créer une structure de bandes.

Dans le cas du silicium cristallin comparé au silicium amorphe, l'équivalence des liaisons covalentes entre un atome de silicium et ses plus proches voisins implique une structure électronique « similaire ». Mais le désordre modifie cette structure comme résumé dans le tableau 2.2. Ce désordre correspond soit à des déviations de la longueur ou des angles des liaisons par rapport au tétraèdre parfait, soit à des défauts de structure (liaisons brisées). À partir du 4^e ou

| | | |
|--|---|---|
| Distorsion des liaisons (longueur et angles) | ⇒ | Queues de bande, localisation des états, diffusion des porteurs |
| Défauts dans la matrice | ⇒ | États dans la bande interdite |
| Plusieurs configurations possibles | ⇒ | Métastabilité |

Tableau 2.2 – Conséquences de la structure amorphe sur les propriétés électroniques

5^e voisin, les positions relatives des atomes de a-Si:H dans la matrice sont totalement aléatoires comme dans un gaz.

Pour le a-Si¹⁵, l'ordre à courte distance et le désordre à longue distance impliquent un réseau du type aléatoire présenté sur la figure 2.5 (inspiré de [7]). On remarque sur ce schéma que les atomes ont des coordinations variées (1, 3 ou 4) et donc que ce réseau incorpore aisément un atome de coordination différente (un dopant par exemple. . .). Il s'agit d'une différence essentielle avec les réseaux parfaitement ordonnés (cristallins) dans lesquels une impureté est énergétiquement favorisée à adopter la coordination des atomes du cristal. Par conséquent, le dopage est quasiment impossible dans les matériaux amorphes ce qui limite drastiquement les applications.

D'autre part, ce type de réseau oblige à modifier la définition d'un défaut. Dans un réseau cristallin, des exemples de défauts sont une lacune, une dislocation ou un atome en position interstitiel. Ces notions n'ont pas de sens dans un réseau aléatoire avec seulement un ordre à courte distance. Dès lors, dans une matrice amorphe un défaut est un défaut de coordination c.-à-d. un atome qui a trop ou pas assez de liaisons.

En plus des concepts cruciaux du silicium amorphe que sont la localisation et l'ordre à courte distance, la décohérence de la phase sur quelques distances inter-atomiques (diffusion de l'électron due au désordre) joue aussi un rôle essentiel. En utilisant le principe d'incertitude, on déduit que la quantité de mouvement k n'est plus un nombre quantique pertinent pour décrire la physique des matériaux amorphes. On doit donc ajouter comme notions fondamentales :

¹⁴ qui a d'ailleurs valu un prix Nobel (partagé) à Anderson en 1977.

¹⁵ donc *sans* hydrogène.

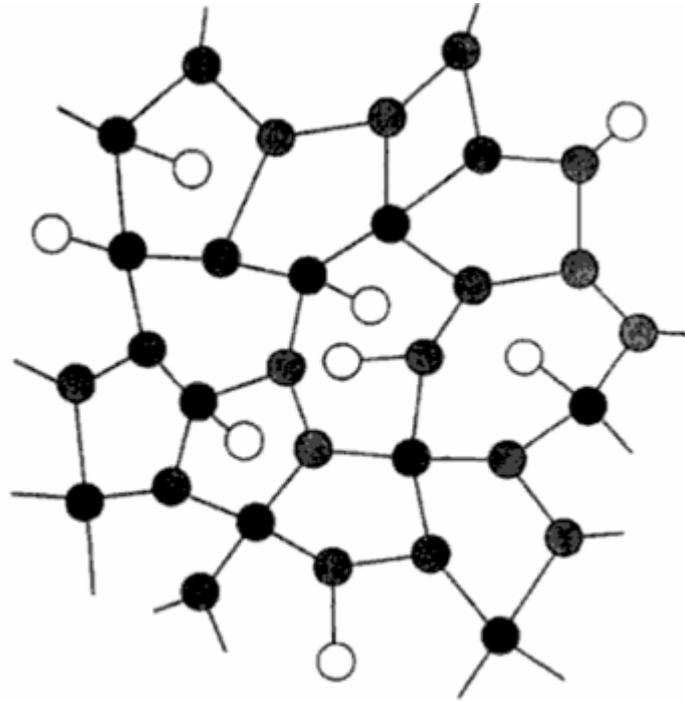


Figure 2.5 – Exemple de réseau sans ordre avec atomes ayant différents indices de coordination

1. le silicium amorphe a un gap direct.
2. la structure de bandes existe comme expliqué ci-dessus mais une représentation avec une loi de dispersion $E(\vec{k})$ est inopérante (puisque k n'est pas « utile »). On utilise donc une distribution de densité d'états $N(E)$ (qui peut aussi être tracée pour un c-Si).

La densité d'états typique d'un matériau amorphe est représentée sur la figure 2.6. Dans les

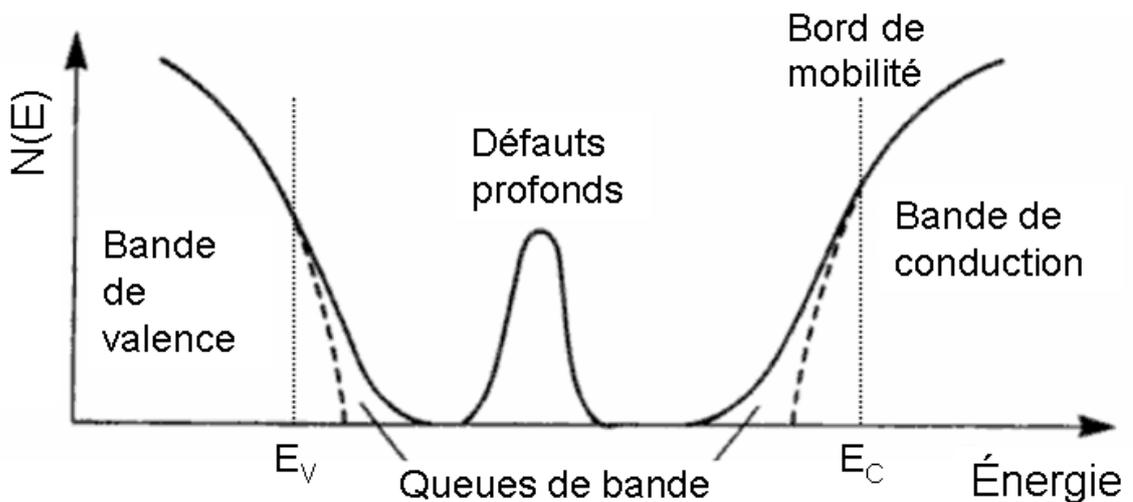


Figure 2.6 – Densité d'états d'un semiconducteur amorphe. Les tirets représentent le cas d'un cristallin (les bandes sont alors paraboliques)

bandes, les états sont étendus (porteurs libres) mais les bords de bande ne sont pas abrupts : une queue de bande se prolonge dans la bande interdite. Les états dans ces queues sont localisés ce qui affecte la mobilité et le dopage des matériaux amorphes. Le gap de mobilité est donc $E_\mu = E_C - E_V$.

Contrairement aux semiconducteurs cristallins, le gap de mobilité est différent du gap optique. Les états localisés des queues de bande participent à l'absorption : on comprend alors que le gap optique soit légèrement plus faible que le gap de mobilité. Il n'y a pas de définition universelle du gap optique. Tout dépend de la façon dont on extrapole la courbe d'absorption du matériau en fonction de l'énergie. On peut aussi fixer une valeur arbitraire comme pour le gap dit E_{04} qui correspond à l'énergie des photons pour laquelle le coefficient d'absorption α vaut 10^4 cm^{-1} . Nous avons choisi le gap de Tauc (majoritairement utilisé par les chercheurs) qui suppose :

$$\alpha(E) = \frac{(E - E_{g,Tauc})^2}{E} \quad (2.16)$$

Nous parlerons dans la suite simplement de gap optique sans préciser. Toutefois, ces différentes définitions ne divergent que de l'ordre de 0,1 eV au maximum. L'essentiel est de conserver la même définition lorsque l'on compare des matériaux. Le gap de mobilité est difficilement mesurable de façon directe. Selon les modèles et les cas, on a environ : $E_\mu \approx E_g + 0,15 \text{ eV}$.

Pour modéliser les queues de bandes, on choisit généralement une exponentielle décroissante avec une certaine « pente ». Les défauts profonds peuvent être modélisés par deux gaussiennes (l'une pour les défauts de type accepteur $D^{0/-}$, l'autre de type donneur $D^{+/0}$) mais d'autres modélisations sont possibles. En effet, les ajustements sur les valeurs quantitatives des pentes des queues de bande et les deux gaussiennes des défauts profonds sont parfois réalisés indépendamment alors que ces différents défauts peuvent être liés. Un modèle plus auto-cohérent, le modèle du réservoir de défauts (*defect-pool model* en anglais) a été peu à peu développé. Winer fut le précurseur [11] mais ce sont surtout MM. Powell et Deane qui l'affinèrent [12, 13]. Il est fondé sur l'équilibre chimique entre les liaisons faibles SiSi et les liaisons pendantes. L'hydrogène atomique (brisant les liaisons faibles notamment) n'est pas consubstantiel à cette théorie. Toutefois, il fournit la seule explication connue pour l'équilibre chimique entre les défauts. On peut voir une illustration possible de ce phénomène sur la figure 2.7. Le modèle étant très général, il n'impose pas un type de défauts à un niveau d'énergie donné : les défauts peuvent être chargés +,0,- sur toute une gamme d'énergie. Soulignons que l'étude des défauts est un domaine déjà complexe dans le c-Si et que le degré de complexité est encore bien supérieur dans le a-Si:H. De nombreuses questions ne sont pas résolues.

Nous avons déjà implicitement ou explicitement évoqué le rôle de l'hydrogène qui est *primordial et multiple*. En fait, *sans hydrogène atomique* il n'y aurait pas de silicium amorphe utile. Le a-Si a une densité de défauts profonds dus aux liaisons pendantes de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} et un gap optique d'environ 1,2 eV. Sa photoconductivité est mauvaise et surtout on n'arrive pas à le doper. Le niveau de Fermi reste « bloqué » et les atomes dopants incorporés ne sont jamais actifs. L'hydrogène atomique sature ou passive les liaisons pendantes c.-à-d. que l'atome de silicium correspondant a de nouveau une coordination de nombre 4 et non plus 3. L'état profond dans le gap n'existe plus et n'agit plus comme centre de recombinaison. La densité d'états profonds d'un bon a-Si:H est de quelques 10^{15} cm^{-3} : l'hydrogène atomique a donc passivé environ

99,99 % des liaisons pendantes. L'hydrogène atomique permet aussi de diminuer la pente des queues de bande (réduire le coefficient de l'exponentielle décroissante) en occupant les liaisons faibles SiSi. Mais ce processus a une limite et un équilibre se met en place : si l'on introduit plus d'hydrogène des défauts de distorsion dans la matrice créent de nouvelles liaisons faibles SiSi. La concentration de H dans le a-Si:H varie sur une grande plage d'environ 6 % à 35 %. Le niveau final d'hydrogène est compliqué à déterminer et dépend du substrat, du plasma, du dopage, de la température de dépôt et des éventuels recuits. On note que les pourcentages de H dans la matrice a-Si:H excèdent largement la densité nécessaire à la passivation des liaisons pendantes seules¹⁶. Nous verrons que l'hydrogène atomique introduit a d'autres effets que la passivation des liaisons pendantes ou que l'occupation de liaisons faibles SiSi. En résumé, le fameux :H ajouté au a-Si est tout sauf un détail typographique.

Contrairement au a-Si et à la plupart des matériaux amorphes, le a-Si:H peut être dopé. L'histoire du silicium amorphe a véritablement commencé en 1975 lorsque Spear et LeComber ont réussi à doper le a-Si:H avec du phosphore (type n) et du bore (type p). Une électronique du silicium amorphe pouvait dès lors voir le jour puisque les dispositifs classiques (jonctions p-n, transistors) étaient possibles. L'avantage du a-Si:H est d'avoir la capacité d'être déposé sur de grandes surfaces, de façon « conforme » et à faible coût. Le chiffre d'affaires de ces applications est immense et atteint plusieurs dizaines de milliards de dollars ce qui est d'autant plus étonnant que le laps de temps entre la découverte du dopage dans les laboratoires et les réalisations industrielles ne fut que de quelques décennies. Par exemple, le marché des écrans plats TFT-LCD utilisant des réacteurs RF-PECVD a été de 60 milliards de dollars en 2006. Parmi les multiples applications, on retiendra les cellules photovoltaïques (diodes p-i-n ou cellules à hétérojonctions), les matrices d'adressages pour écrans plats (TFT = *Thin Film Transistor*) dont la demande explose, les détecteurs optoélectroniques à bas coût (diodes p-i-n), détecteurs de rayonnements (le a-Si:H a une bonne résistance aux radiations, la structure est aussi de type diode p-i-n). Une application historique est l'électrophotographie¹⁷ : le a-Si:H est déposé sur le cylindre du photocopieur et seule la propriété de photoconductivité est utilisée (pas besoin de doper le a-Si:H).

Les mécanismes précis du dopage de a-Si:H sont explicités dans [7, chap. 5] et ne sont pas tous élucidés notamment quantitativement. Même si le dopage est possible dans le a-Si:H (contrairement au a-Si) grâce à la passivation des défauts, l'efficacité reste très faible. Il y a plusieurs définitions de l'efficacité de dopage mais si l'on utilise la plus pratique, le nombre d'électron libre par atome dopant dans le matériau, les valeurs classiques sont d'environ 0,01 %. À titre d'exemple, prenons le cas du phosphore introduit dans le plasma sous forme de phosphine PH₃. Le dopage effectif du a-Si:H doit surmonter trois obstacles successifs :

1. la coordination non-dopante de nombre 3 P_3^0 reste énergétiquement favorisée dans la matrice amorphe et environ 90 % des atomes phosphore se trouvent dans cette configuration.
2. la coordination dopante P_4^+ est heureusement assez proche en énergie de P_3^0 pour que des atomes P soient présents sous cette configuration. Mais une grande partie des ≈ 10 % de P_4^+ sont compensés par des défauts profonds D^- . Dans le a-Si, tous les atomes P_4^+ le sont et le dopage n'est pas possible.

¹⁶ Rappelons que la concentration des atomes Si est de $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

¹⁷ appelée aussi xérogaphie d'après le nom de l'entreprise Xerox. Les chercheurs de cette entreprise ont joué un immense rôle dans la compréhension fondamentale du a-Si:H.

3. enfin une grande partie des électrons réellement libérés par P_4^+ occupent les états localisés des queues de bande et ne sont pas dans les états étendus des bandes.

On comprend pourquoi les conductivités atteintes pour les a-Si:H de type n et p sont bien inférieures à celle du c-Si. On conçoit aussi que le dopage de type p dans le a-Si:H est plus difficile puisque la pente de la queue de bande de valence est plus importante que celle de la bande de conduction : il y a plus d'états localisés susceptibles de « pomper » les électrons libérés par le bore. On trouvera des valeurs typiques de matériaux a-Si:H dopés dans la partie 2.5.2.

La métastabilité dans le a-Si:H est liée à l'équilibre entre les défauts. Cette métastabilité peut être induite par différents phénomènes comme l'illumination, le passage d'un courant, l'application d'une tension, le bombardement de particules etc. Ces déclencheurs créent des défauts qui sont « guéris » par un recuit à des températures de 150 °C à 200 °C. Le recuit restaure l'équilibre entre les défauts. L'effet le plus connu et le plus handicapant de la métastabilité est la création de défauts par illumination. Il s'agit de l'effet Staebler et Wronski découvert en 1977 [14]. Soulignons que ce problème est peu gênant pour nos applications photovoltaïques car les épaisseurs utilisées sont très faibles et qu'il y donc « peu » d'énergie absorbée dans l'émetteur amorphe (et encore moins dans l'hétérojonction en face arrière). La figure 2.7 illustre le mécanisme principal à l'origine de la métastabilité due à une excitation externe.

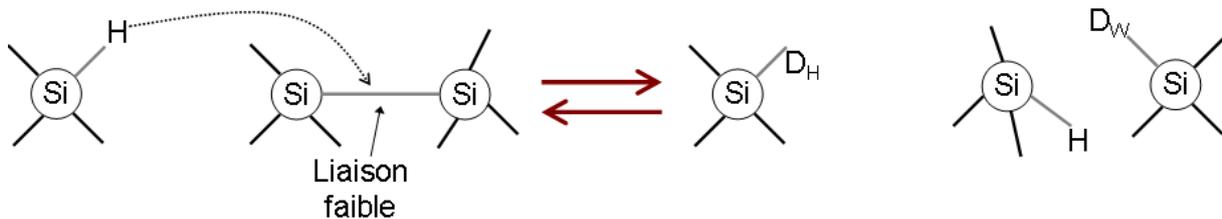


Figure 2.7 – Modèle de la liaison faible cassée par un hydrogène atomique. D_H et D_W sont deux défauts (liaisons pendantes) électriquement identiques mais indicés parce que leur rôle est différent selon le « passé » de la liaison.

Le silicium polymorphe hydrogéné ou pm-Si:H est un matériau à la frontière du a-Si:H et du μ c-Si obtenu dans des conditions proches des poudres à haute pression. La majorité du travail de caractérisation et de dépôt de ce nouveau matériau a été effectuée par le LPICM et le LGEP dans le cadre de projet ARC (Action de Recherche Coordonnée) [15, 16]. Il s'agit de nanocristaux (d'environ 1 nm à 5 nm) incorporés dans une matrice amorphe comme on peut le voir sur la figure 2.8. Le silicium protocristallin est un matériau très proche mais en tant que précurseur du μ c-Si, il ne peut être obtenu que sur une gamme d'épaisseurs réduite au contraire du pm-Si:H (obtenu dans des conditions de dépôt assez différentes) [16]. À même température de dépôt, le pm-Si:H a un contenu en hydrogène atomique et un gap plus important que le a-Si:H tout en ayant une densité au moins aussi grande parce que le pourcentage de vide est très faible. L'intérêt du pm-Si:H intrinsèque par rapport à du a-Si:H est d'avoir une densité de défauts plus faible ($\approx 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), un produit mobilité-durée de vie supérieur et des propriétés électroniques dans l'état vieilli comparable à celles du a-Si:H intrinsèque avant dégradation.

Nous avons aussi utilisé dans quelques cellules à hétérojonctions du silicium microcristallin μ c-Si. Notons que si le μ c-Si est en contact direct avec le c-Si on ne peut plus vraiment parler

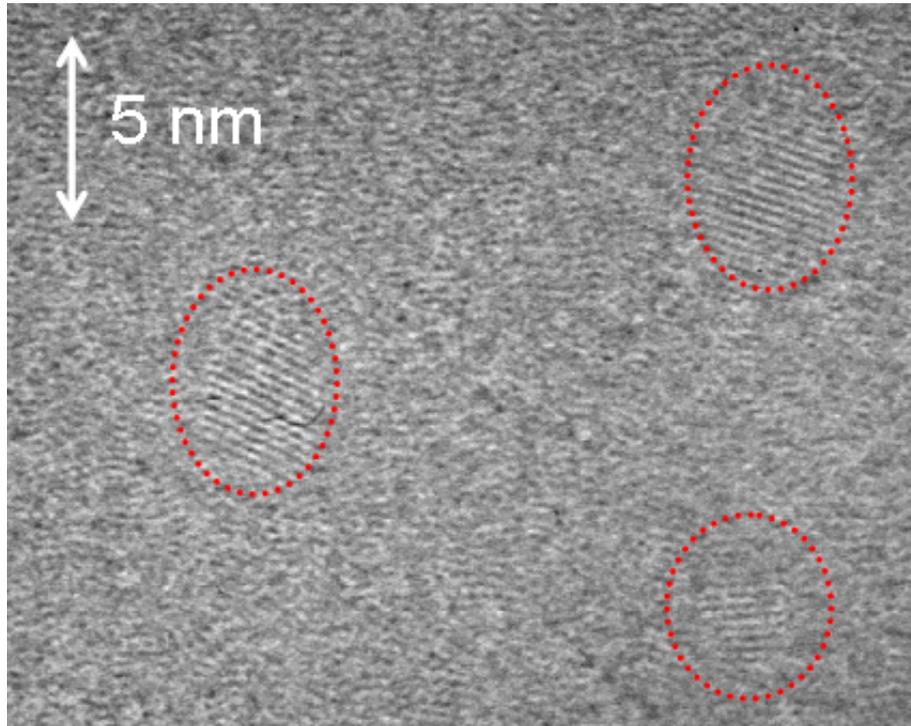


Figure 2.8 – Photographie TEM haute résolution d'une couche de pm-Si:H

d'hétérojonction puisque le gap du $\mu\text{c-Si}$ ($\approx 1,2$ eV) est très proche de celui du c-Si. Le $\mu\text{c-Si}$ est un peu l'équivalent du silicium multicristallin mais avec des tailles de cristaux de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de nanomètres (et non pas du centimètre pour le mc-Si). Certains mécanismes de croissance restent à être précisés mais le modèle d'« équilibre gravure-dépôt » a été définitivement écarté [17]. Un flux important d'hydrogène atomique dû à un plasma de silane fortement dilué dans le H_2 permet à la fois une importante couverture par l'hydrogène de la surface du matériau *et* un apport d'énergie. Ces deux phénomènes augmentent drastiquement la longueur de diffusion des radicaux SiH_3 qui ne se fixent que dans des sites énergétiquement favorables. Dans un premier temps, il y a formation de plusieurs sites de nucléation puis une croissance de type « épitaxiale » se développe toujours grâce à la grande longueur de diffusion des radicaux. C'est le modèle de la « diffusion en surface » [17]. Dans certaines conditions de dépôts, la contribution des nanocristaux à la croissance du $\mu\text{c-Si}$ est loin d'être négligeable [18]. De gros progrès ont été réalisés ces dernières années (années 2000) dans la fabrication du $\mu\text{c-Si}$: vitesse de dépôt, taille des cristaux en augmentation, mobilités ($10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ voire plus), dopage réussi tout en gardant le caractère microcristallin.

Le tableau 2.3 présente quelques propriétés des matériaux cristallins ou amorphes. Pour ne pas le surcharger, nous avons fait le choix de ne présenter que les paramètres principaux de matériaux intrinsèques (même si nous avons utilisé des matériaux dopés). Il ne s'agit que de valeurs indicatives notamment dans les matériaux non-cristallins où les valeurs précises dépendent de la définition employée *et* d'un vieillissement éventuel.

| | c-Si i | a-Si:H i | pm-Si:H i | µc-Si i |
|---|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Organisation | périodique | ordre à courte distance | nanocristaux dans matrice a-Si:H | struc. colonnaire grains/vide/a-Si:H |
| Gap optique | indirect 1,12 eV | direct 1,5 eV-1,75 eV | direct 1,7 eV-1,85 eV | indirect 1,2 eV |
| $L_{\text{abs}} @ \lambda=650 \text{ nm}$ | 3,2 µm | 300 nm | 1000 nm | 2 µm |
| $\mu_d e^- (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | 1350 | 1 | 2 | 10-30 |
| $\mu_d h^+ (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | 480 | 10^{-2} | 10^{-2} | 0,5-1 |
| Conc. défauts au milieu du gap (cm^{-3}) | | $5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{17}$ | $7 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{16}$ | - |
| $L_{\text{diff}} \text{ des } e^- (\mu\text{m})$ | 1800 | 2 | 3 | - |
| $L_{\text{diff}} \text{ des } h^+ (\mu\text{m})$ | 1050 | 0,2 | 0,3 | - |

Tableau 2.3 – Quelques paramètres caractéristiques de matériaux intrinsèques à base de silicium

2.3 ITO

Dans une cellule à hétérojonction, l'émetteur amorphe possède une résistance carrée trop importante et un matériau plus conducteur est nécessaire pour améliorer la collecte des porteurs. Comme les photons entrent par la face avant, ce matériau doit être aussi le plus transparent possible. On utilise à cet effet des oxydes transparents conducteurs (TCO en anglais pour *Transparent Conductive Oxide*). Notons qu'une équipe italienne revendique une technique s'affranchissant du TCO (un anti-reflet classique suffirait). Pour diminuer la résistivité et l'énergie d'activation de la couche a-Si:H de type n, ils créent un siliciure de chrome en évaporant du chrome qui est ensuite gravé. L'énergie d'activation de l'émetteur a-Si:H n+ passe de 0,24 eV à 0,017 eV avec le siliciure de chrome à la surface [19].

On pense généralement qu'une excellente transparence optique est incompatible avec une bonne conductivité électrique. En effet, un tel matériau nécessite un gap d'au moins 3,3 eV ce qui rend le dopage difficile. En ce sens, les TCOs sont des matériaux singuliers. Il existe une grande variété d'oxydes transparents conducteurs : oxydes de zinc, oxydes d'étain, oxydes d'indium qui peuvent être dopés avec un grand nombre d'éléments atomiques (selon les cas : Al, In, Ga, F, Sn). Le plus utilisé et le premier découvert [20] est l'oxyde d'indium dopé à l'étain soit $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ plus connu sous son sigle anglais d'ITO (pour *Indium Tin Oxide*¹⁸). C'est ce TCO que nous avons utilisé pour fabriquer nos cellules à hétérojonctions. Ajoutons que tous ces TCOs sont de type n (les porteurs sont donc des électrons) et que la découverte récente de TCOs de type p pourrait ouvrir la voie à une nouvelle électronique même si leur conductivité est encore très mauvaise [21, 22].

L'ITO possède de remarquables qualités : transparence supérieure à 80 % voire 90 % sur le spectre visible, résistivité faible (de $1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ à $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les meilleurs ITO mais pouvant excéder $5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour des ITO médiocres), très bonne adhérence sur une multitude de substrats. Depuis une décennie, ses champs d'applications s'étendent : écrans d'ordinateurs portables, de télévisions, montres, boucliers thermiques (il réfléchit efficacement l'infrarouge moyen) et... cellules solaires.

¹⁸ ce qui est un abus de langage puisque il s'agit en fait d'Indium Oxide Tin doped.

C'est actuellement le TCO offrant le meilleur rapport qualité-prix et le plus « pratique ». Toutefois, l'indium est un élément assez rare dans la croûte terrestre et son prix pourrait devenir un inconvénient si la demande augmentait drastiquement. Il n'y a pas à proprement parler de mines d'indium celui-ci étant obtenu en tant que sous-produit du zinc. Entre 2002 et 2006, le prix du kilogramme d'indium est passé de 80 \$ à 1000 \$¹⁹. Même après cette augmentation, la part de l'indium dans le prix final des produits de haute technologie reste minime et la pratique du recyclage de ce matériau est de plus en plus courante et efficace. Les risques de pénurie n'existent pas à court terme (mais à moyen terme des cartels pourraient être créés). Au pire, d'autres TCO comme le ZnO:Al pourront prendre le relais.

Lorsqu'il est transparent et conducteur, l'ITO est un semiconducteur de type n fortement dégénéré dont le gap intrinsèque est de 3,53 eV. Typiquement, la mobilité des électrons varie de $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et la densité de $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. L'ITO existe sous de nombreuses formes : ITO amorphe, nanocristallin, polycristallin. L'orientation cristalline des différents ITO (selon le type de dépôts, la taille des grains etc.) n'est pas encore parfaitement comprise mais la concentration en oxygène dans la couche joue un rôle prépondérant [23]. Sous sa forme amorphe, l'ITO n'est conducteur que s'il est sous-stœchiométrique c.-à-d. $\text{In}_2\text{O}_{3-x}:\text{Sn}$ car ce sont les lacunes en oxygène qui libèrent alors le plus d'électrons libres [24]. Même sous des formes polycristallines, il peut y avoir autant de porteurs libres dus aux lacunes d'oxygène qu'aux ions étain. L'oxyde d'indium (IO) cristallise dans une structure où une partie des atomes In (4/16) sont en position In_1 , les autres (12/16) en position In_2 (cf. figure 2.9 tirée de [25]). On note les lacunes d'oxygène (O_{vac}) essentielles pour la conductivité de l'IO ou de l'ITO. Classiquement, l'étain est en position substitutionnelle ou interstitielle.

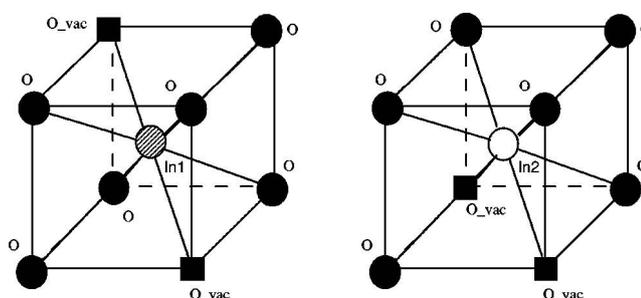


Figure 2.9 – Structure cristalline de l'IO : les atomes indium se répartissent dans la position de type In_1 et de type In_2

On peut déposer l'ITO par évaporation, évaporation assistée d'un faisceau électronique (*e-beam*), par pulvérisation cathodique DC ou RF etc. Nous avons utilisé deux réacteurs de pulvérisation cathodique magnétron l'un DC, l'autre RF. Comparée à l'évaporation, la pulvérisation permet une meilleure adhérence des couches, un meilleur ratio d'utilisation du matériau et une plus grande polyvalence. L'énergie des atomes In et Sn est d'environ 3 eV. En revanche, l'énergie des ions O^- peut endommager certains types de substrats notamment organiques. Dans notre cas, ce n'est sans doute pas une limitation même si, en effet, l'énergie des ions est suffisante pour amorphiser environ 20 Å de silicium cristallin (on peut le voir sur la figure page 166).

La pulvérisation cathodique est intrinsèquement un échange de quantité de mouvement lors

¹⁹ Pour l'anecdote, la fameuse usine Metaleurop produisait de l'indium et a fermé en début 2003.

d'une collision entre des ions et des atomes d'une surface placée à la cathode et appelée cible. L'énergie des ions \mathcal{E}_i doit être supérieure à une énergie seuil \mathcal{E}_{thr} pour éjecter un atome cible dans la direction opposée. Ce seuil \mathcal{E}_{thr} est environ une décade au-dessus de l'énergie de liaison de surface des atomes cibles parce qu'il y a transfert d'énergie à la suite de collisions multiples. Il est utile de définir un rendement de pulvérisation qui est le ratio des atomes pulvérisés par ion incident. Dans notre cas, les ions sont des ions Ar^+ obtenus dans une décharge (continue ou RF). La cible est constituée d' In_2O_3 - SnO_2 (pourc. massique : 90 % - 10 %). Elle est brasée ou collée à la cathode et son épaisseur est de quelques millimètres ou centimètres. On ajoute O_2 dans le plasma (dilué à 3 % dans l'argon) afin de modifier le pourcentage d'oxygène présent dans les films déposés ce qui a un impact considérable sur les propriétés du matériau. Ce dioxygène ajouté réagit chimiquement avec la cible, on parle alors de pulvérisation réactive (réaction chimique en plus du simple bombardement ionique Ar^+). La pulvérisation réactive permet de déposer des ITO variés dans la même machine.

Classiquement, la décharge est maintenue par les électrons secondaires provenant de la cathode. Pour ce faire, la pression doit être suffisamment élevée, typiquement $p \gtrsim 30$ mTorr. Or, cet ordre de grandeur de 30 mTorr est aussi la borne maximale permettant une bonne adhérence des couches, une bonne vitesse de dépôt et une utilisation efficace de la cible²⁰. En effet, au-delà de cette pression la diffusion des atomes pulvérisés par les atomes d'argon augmente nettement. En clair, la pulvérisation cathodique avec décharge classique a une gamme de pression limitée.

On opte généralement pour une configuration magnétron qui permet de lever le compromis sur la valeur de la pression. Un champ magnétique statique est utilisé pour confiner les électrons secondaires sur les lignes de champ juste au-dessous de la cible. Cette technique permet d'obtenir des vitesses de dépôts plus importantes, une plus grande polyvalence, une meilleure utilisation de la cible, des couches plus pures²¹ et une meilleure adhésion. Toutefois, l'usure de la cible est inégale (lignes de champs magnétiques concentriques) et le dépôt sur le substrat le serait aussi si on n'en tenait compte. On peut par exemple faire défiler le substrat sous la cible.

Nous avons utilisé deux bâtis de pulvérisation cathodique durant notre thèse les deux à configuration magnétron. Pour des dépôts homogènes sur des surfaces inférieures à 3 cm × 3 cm, on utilise un bâti ITO à décharge continue au LPCIM. Le porte-substrat est chauffant permettant de réaliser des dépôts de la température ambiante à 200 °C et la distance inter-électrodes est de 7 cm. La gamme de pression utilisée s'étend de 5 mTorr à 15 mTorr avec une pression partielle de O_2 pouvant varier de 0 % à 3 %. La vitesse de dépôt va de 4 Å/s à 20 Å/s, le V_{dc} de 200 V à 500 V et la densité de puissance de 600 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 2000 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ce bâti ne dispose pas d'un sas sous vide. La cible est donc contaminée à chaque retour à la pression atmosphérique ce qui suppose de réaliser un pré-pulvérisation de plusieurs minutes avant de déposer l'ITO sur le substrat (sinon la transparence de l'ITO est moins bonne et les dépôts peu reproductibles).

Afin de déposer de l'ITO sur de plus grandes surfaces, nous avons disposé d'un bâti de pulvérisation sis à l'entreprise Solems. C'est un réacteur RF avec sas sous vide (plus industriel) permettant des dépôts sur une surface de 30 cm × 30 cm. On ne peut en revanche chauffer le substrat qui défile sous la cible ITO. Les autres paramètres sont dans les mêmes fourchettes que

²⁰ c.-à-d. un rendement important d'atomes pulvérisés arrivant sur le substrat et non sur les parois du réacteur.

²¹ À niveau d'impuretés résiduelles identique dans le réacteur, une vitesse de bombardement supérieure diminue l'influence de ces impuretés.

celles données ci-dessus. Les dépôts ITO avec ce bâti sont particulièrement reproductibles. Pour augmenter la pureté des dépôts, une astuce technologique consiste à diriger le flux d'argon vers la cible ITO. Pour caractériser les ITO déposés, nous avons disposé de la spectrophotométrie, la réflectométrie, l'ellipsométrie, de mesures 4 pointes (2.5.4) et aussi des performances finales des cellules solaires. Une étude plus complète de ce matériau nécessite de réaliser des mesures d'effet Hall, de la diffraction de rayons X (XRD), des SIMS etc.

2.4 Autres étapes technologiques

2.4.1 Nettoyage

Le terme de nettoyage est certes imprécis mais il nous permet de mettre en valeur la notion de « chaîne de propreté » dans la filière photovoltaïque à base de c-Si. Si les exigences ne sont pas aussi élevées que dans la microélectronique, de nombreux exemples lors de notre thèse ont montré qu'il ne fallait pas sous-estimer les nettoyages et notamment que les étapes par « voie humide » ne sont jamais anodines.

Le nettoyage pour nos applications recouvre plusieurs champs : nettoyage après texturation (cf. 3.6), nettoyage des substrats de c-Si avant le dépôt, de la vaisselle de laboratoire, des réacteurs RF-PECVD. On trouvera dans la partie 3.2 un ensemble de règles de nettoyage qui ont permis d'une part de diminuer la variabilité des résultats et d'autre part d'augmenter les rendements à même procédé. Cette sensibilité au nettoyage est beaucoup plus visible que pour des cellules p-i-n en silicium amorphe parce que la densité de défauts en surface et en volume du c-Si est bien inférieure.

2.4.2 Face arrière

Le but de ce travail était de fabriquer des cellules à hétérojonctions en face avant et en face arrière comme présenté dans 3.7. Dans un premier temps et pour simplifier l'étude, les cellules solaires étaient à simple hétérojonction (en face avant) et la face arrière était réalisée de façon « classique ». Il s'agit des technologies haute température issues de la filière du photovoltaïque basé sur le silicium cristallin. Nous les présentons rapidement ici. De façon générale, les qualités requises pour la face arrière de cellules solaires à base de c-Si sont :

1. un bon contact électrique permettant d'extraire correctement les porteurs et avec une faible résistance série.
2. la meilleure passivation possible pour réduire la vitesse de recombinaison (même si la contrainte sur la recombinaison est moins stricte qu'en FAV).
3. un réflecteur pour les longueurs d'onde peu absorbées au 1^{er} passage ($\lambda > 1000$ nm).

Historiquement, un simple contact arrière (en aluminium par exemple) constituait les 1^{res} faces arrières des cellules solaires à base de c-Si. Pour diminuer la vitesse de recombinaison et améliorer le facteur de forme, on a créé des *champs arrières* c.-à-d. des parties très dopées²² créant

²² généralement p+ puisque le c-Si de type p est majoritaire.

un champ électrique. Ce champ arrière est communément appelé BSF pour *Back-Surface Field*. Par abus de langage, on étend la notion de BSF à tout le contact arrière et pas seulement à la partie dopée constituant le champ arrière proprement dit. Outre l'hétérojonction en face arrière, nous avons utilisé deux types de BSF (classique et localisé) que nous décrivons ci-dessous. Ces deux types de BSF sont réalisés à haute température (> 800 °C).

BSF classique

On trouvera des détails de fabrication des BSF aluminium par exemple dans [26]. Le BSF le plus courant actuellement est réalisé en déposant une couche d'aluminium par sérigraphie pleine plaque. Le profil de recuit et de descente en température est un élément clé de la fabrication de bons BSF. La montée en température au-dessus du point de fusion de l'aluminium (660 °C) puis une descente appropriée créent trois couches distinctes :

- le BSF *stricto sensu* qui est une couche de silicium épitaxié très dopé (par l'aluminium) de quelques μm ;
- un alliage Al-Si (plus de 80 % d'Al) également de quelques μm ;
- un agrégat de particules d'aluminium, d'alumine et de traces de silicium de quelques dizaines de μm .

La photographie MEB 2.10 montre ces différentes couches. L'épaisseur du BSF varie de 3 μm

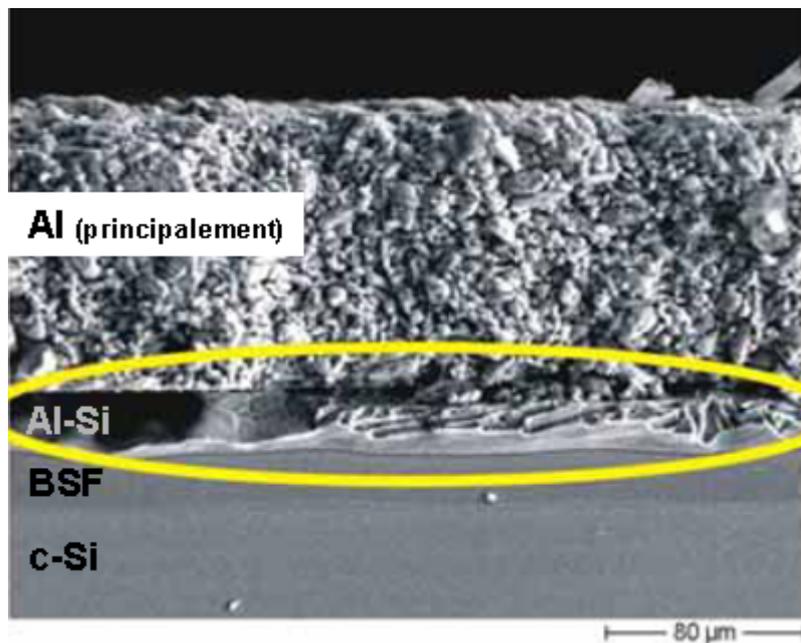


Figure 2.10 – Vue de côté au MEB d'un contact arrière aluminium obtenu par sérigraphie pleine plaque.

à 10 μm , le dopage de type p du c-Si (par les atomes Al) de $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{19} cm^{-3} . Les meilleures vitesses de recombinaisons atteintes sont de l'ordre de 500 cm/s mais 1000 cm/s est déjà une bonne valeur pour cette technologie et peut monter jusqu'à 5000 cm/s. Le BSF aluminium pleine plaque est un procédé pratique permettant de réaliser la face arrière mais il exige de hautes températures, il ne permet pas d'obtenir d'excellentes passivations (même s'il

a marqué un net progrès) et il courbe le substrat ce qui pourrait s'avérer rédhibitoire sur des substrats minces ($< 200 \mu\text{m}$).

BSF localisé

Pour diminuer la vitesse de recombinaison en face arrière, nous avons utilisé la technologie du BSF localisé. Cette technologie est encore moins orientée bas coût puisqu'elle nécessite à la fois des étapes à haute température et des techniques de micro-électronique. Listons les étapes de fabrication :

- oxydation de passivation ;
- dépôt par PECVD de 500 nm de SiO_2 ;
- photolithographie pour la localisation ;
- gravure de la silice et oxydation de pré-implantation ;
- implantation du bore ;
- recuit de diffusion ;
- désoxydation (pour prise de contact) ;
- dépôt de $5 \mu\text{m}$ d'aluminium ;
- seconde photolithographie et gravure de l'aluminium ;
- recuit final dans une atmosphère neutre $\text{N}_2\text{-H}_2$.

La figure 2.11 montre le masque de lithographie utilisé pour l'ouverture de l'oxyde. L'espacement entre deux futurs plots de contact est de $600 \mu\text{m}$ et les plots mesurent $50 \mu\text{m}$ de côté. Les vitesses de recombinaison obtenues sont de l'ordre de 100 cm/s .

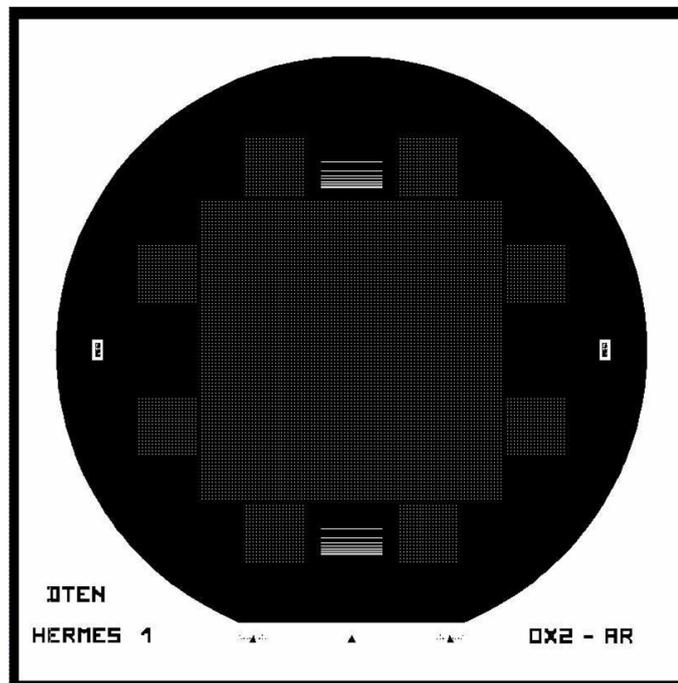


Figure 2.11 – Masque de photolithographie pour gravure de l'oxyde

2.4.3 Métallisations

Nous ne ferons qu'évoquer la technologie des métallisations qui n'est pas le cœur de notre thèse et constitue un vaste domaine mais un grand nombre de plaques ont été réalisées pour optimiser les métallisations faites par le CEA-Genec. De plus, il existe des compromis entre l'amélioration des métallisations et les autres paramètres dont il faut tenir compte.

Plusieurs familles technologiques sont disponibles pour fabriquer des métallisations :

- l'électrolyse : faible coût, bonne résistivité mais nécessite de nombreuses étapes ;
- l'évaporation : excellente résistivité et résistance de contact mais plus chère et avec un faible rendement d'utilisation du métal ;
- la sérigraphie : faible coût, simple, adaptée à de gros volumes mais technologie développée à haute température.

L'évaporation a par exemple été utilisée pour nos premières cellules (3.1) mais aussi pour les cellules solaires réalisées avec un laboratoire à Barcelone et celles avec un BSF localisé (3.4.3). Pour ces deux derniers cas, des empilements de métaux²³ et des étapes de lithographie permettent en théorie d'obtenir de bonnes résistances de contact et résistivités.

La solution la plus compatible avec les standards industriels est la sérigraphie²⁴. Elle permet en une seule étape de réaliser les doigts et les bus des métallisations pour un coût raisonnable et selon un procédé facilement automatisable. Le schéma 2.12 montre une racle en train de pousser une pâte de sérigraphie sur un écran (définissant horizontalement et verticalement les doigts et les bus). Toutefois, le savoir-faire et les pâtes de sérigraphies ont été développés pour des cellules solaires à homojonctions (voir par exemple [27]). Cela implique des températures de recuit bien trop grandes (≈ 800 °C) pour des cellules à hétérojonctions (dégradation de l'émetteur amorphe). De plus, l'adhérence des pâtes sur ITO n'est pas garantie puisque les pâtes ont été créées pour être déposées sur du nitrure de silicium dans le cas de la technologie classique.

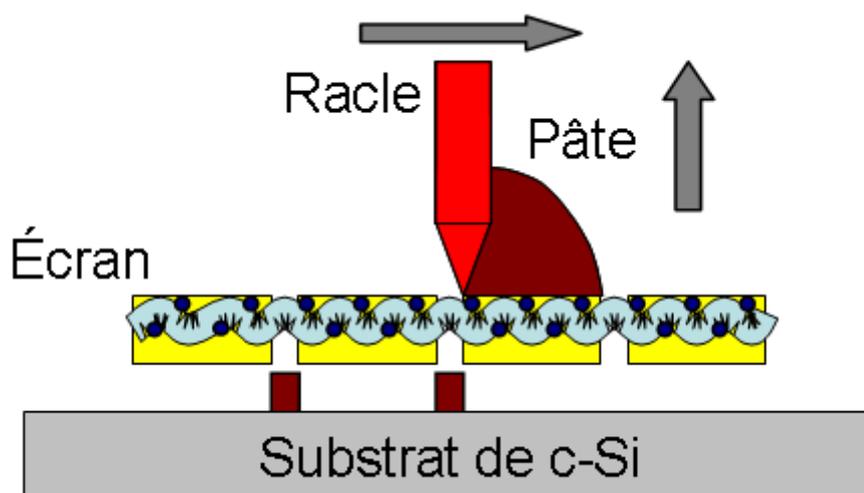


Figure 2.12 – Schéma d'une sérigraphie sur silicium cristallin

²³ utilisation du titane par exemple.

²⁴ qui n'est pas si éloignée de la sérigraphie « classique » en imprimerie ou en art.

Le défi principal consiste à obtenir de faibles résistivités et résistances de contact à basse température. Il faut souligner ici les progrès considérables réalisés par l'équipe du CEA-Genec qui ont permis d'améliorer nettement les qualités des métallisations sérigraphiées pour des cellules à hétérojonctions. Existente aussi les compromis plus classiques entre zone d'ombrage et résistance série des métallisations. Pour diminuer l'ombrage (donc augmenter le courant), il faut diminuer la largeur des doigts ce qui n'est pas évident en soi mais encore plus complexe si l'on veut augmenter le ratio hauteur/largeur pour conserver la résistance série.

2.4.4 Texturation

La texturation des substrats de silicium permet d'augmenter les photons absorbés dans la couche active principalement en diminuant la réflectivité sur tout le spectre utile et, dans une moindre mesure, en augmentant le chemin optique des photons de grande longueur d'onde ($\approx 1000 \mu\text{m}$) pour les cellules avec un réflecteur arrière. La texturation accroît le courant des cellules solaires jusqu'à 20 %. La minimisation de la réflectivité moyenne est obtenue par réflexions multiples sur une surface non plane qui augmente le piégeage de la lumière comme schématisé fig. 2.13.

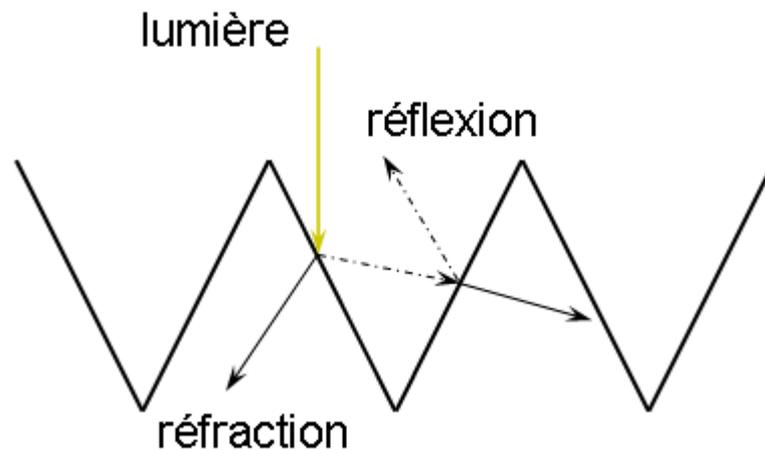


Figure 2.13 – Diffusion de la lumière sur une surface texturée augmentant le piégeage

Cette texturation chimique est obtenue en gravant le silicium. On dispose alors d'une grande variété de techniques [28] : gravure électro-chimique, gravure humide ou gravure sèche (gravure SF_6 , RIE pour *Reactive Ion Etching*). Nous nous sommes limités dans le projet à la gravure humide qui est la plus courante dans le photovoltaïque²⁵.

La texturation est obtenue par gravure anisotrope du silicium créant aléatoirement des pyramides à sa surface. L'anisotropie résulte de la sélectivité de gravure des plans cristallins. Le plan (100) est gravé à des vitesses plus de cent fois supérieures au plan (111) découvrant ainsi des pyramides formant à la base un angle de $54,74^\circ$, l'angle entre les plans cristallographiques

²⁵ les autres technologies pourraient émerger dans ce domaine.

(100) et (111). Notons que la très forte sélectivité de la gravure selon le plan cristallin n'est pas encore parfaitement comprise.

La taille et la densité des pyramides peuvent varier sur une grande plage : quelques pyramides parsemant la surface ou distribution homogène. Leur hauteur s'étend de quelques microns à une cinquantaine de microns. En pratique, pour des raisons de procédé et de court-circuit, des hauteurs supérieures à 20 μm ne sont pas recommandées [29]. Le schéma 2.14 permet de fixer les idées.

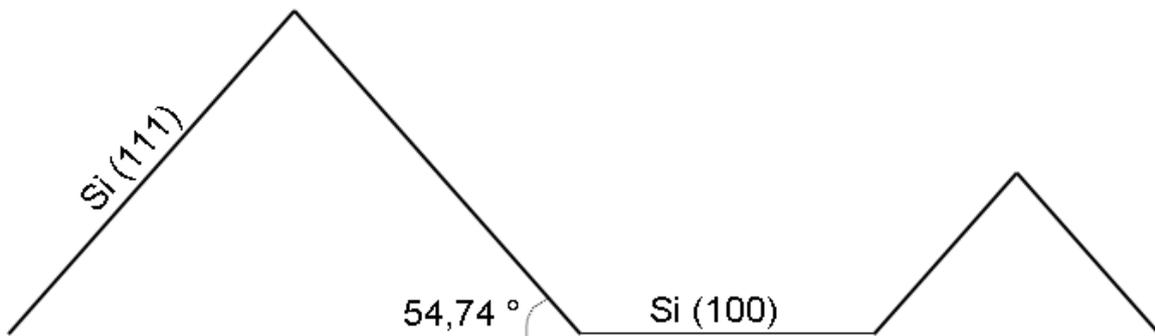


Figure 2.14 – Vue de côté d'un c-Si (100) texturé par gravure chimique anisotropique

Le mécanisme général des gravures chimiques du silicium cristallin consiste en :

- injection de trous dans le silicium pour former Si^{2+} ou Si^+ ;
- formation de $\text{Si}(\text{OH})_2^+$ par réaction avec des groupes OH^- ;
- un agent complexant dans la solution réagit avec $\text{Si}(\text{OH})_2^+$;
- dissolution du produit de réaction.

On en déduit les ingrédients essentiels à une telle gravure : des trous, des ions OH^- et un agent complexant qui, selon leur proportion, font fortement varier la vitesse et la sélectivité de la gravure. Nous avons utilisé deux solutions de gravure chimique anisotropique : KOH-IPA (hydroxyde de potassium + isopropanol) et TMAH (hydroxyde de tétraméthyle ammonium).

Le graphique 2.15 montre le gain obtenu après texturation chimique. Aucune couche anti-reflet n'a été déposée. Ces mesures de réflexion sont réalisées dans une sphère intégratrice (tenant compte donc de la réflexion diffuse et spéculaire).

L'hydroxyde de potassium est la solution de texturation la plus couramment utilisée dans le photovoltaïque. L'IPA est ajouté en tant qu'agent complexant et permet d'augmenter la sélectivité du plan (111) sur (100). Les concentrations typiques de KOH et IPA sont de quelques pourcents. Les vitesses de gravure sont de l'ordre de 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ à 2 $\mu\text{m}/\text{min}$. La solution est chauffée dans la gamme des 70 °C à 90 °C. L'agitation de la solution est un paramètre important. On lira avec profit la publication de référence [29] qui expose un plan d'expériences multi-factoriel de texturation par KOH-IPA. Il permet de mettre en évidence le fort degré d'interaction²⁶ des paramètres du procédé et de découvrir les plages pour lesquelles ces interdépendances sont moins critiques.

²⁶ et donc l'intérêt notoire d'un plan d'expériences comparé à un plan monovarié.

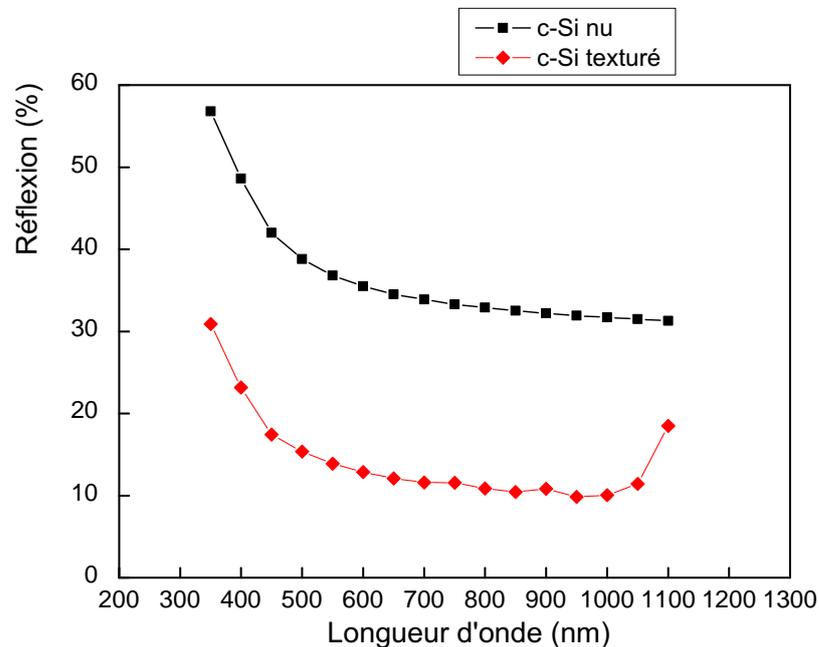


Figure 2.15 – Diminution de la réflectivité due à une texturation chimique (sans anti-reflet)

La contamination du silicium cristallin par le potassium [28] pourrait être un inconvénient pour les performances et la qualité de la passivation des cellules solaires (même si cela n'a pas été formellement démontré). L'IPA pose aussi plusieurs problèmes : coût appréciable et une certaine dangerosité. La température d'ébullition de l'IPA est de 82,5 °C à pression atmosphérique ce qui est l'ordre de grandeur de la température utilisée dans les solutions de texturation. Des projections de KOH-IPA sont donc possibles.

Pour toutes ces raisons mais essentiellement pour comparer la passivation, nous avons aussi testé le $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ou TMAH. La sélectivité du plan (111) sur (100) est plus faible que pour les solutions KOH-IPA. La vitesse de gravure est en moyenne légèrement inférieure. Les concentrations caractéristiques de TMAH sont de 3 %-8 % et les températures identiques au KOH. L'homogénéité de la texturation sur toute la plaque est un peu plus difficile à obtenir. Pour éviter une faible répétabilité en utilisant la même solution, il a été conseillé de dissoudre un peu de silicium avant la texturation [30]. Dans un premier temps, la majorité de nos texturations TMAH ont été réalisées avec de l'IPA ce qui n'est pourtant pas le procédé classique (et plus sécuritaire cf. risques d'ébullition de l'IPA).

2.4.5 Évaporation

L'évaporation est la technique la plus simple de dépôt de couches minces. Il s'agit d'évaporer un matériau sous vide qui se condensera sur le substrat à l'opposé du matériau à évaporer.

Nous avons principalement utilisé l'évaporation par effet Joule qui consiste à faire passer

un fort courant (de 50 A à 100 A) à travers un creuset de tungstène dans lequel se trouve le matériau à déposer (aluminium, chrome, argent etc.). La pression est inférieure à $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Un moniteur à quartz permet de connaître l'épaisseur du matériau déposé. L'énergie des atomes évaporés est faible (de 0,01 eV à 0,5 eV) d'où les avantages de l'évaporation (dépôt sur substrats organiques par exemple) et ses inconvénients (faible adhérence). La vitesse de dépôt pour l'évaporation d'aluminium est de l'ordre de 80 Å/s. Un cache empêche le dépôt sur le substrat dans les premières secondes de l'évaporation pour augmenter la pureté du matériau déposé. L'évaporation permet de réaliser le contact ohmique pleine plaque de la face arrière des cellules à hétérojonctions ou des contacts en face avant (avec masque).

L'évaporation par effet Joule est difficile pour des matériaux réfractaires. L'évaporation à l'aide de faisceaux d'électrons remédie à cette limitation. Un faisceau d'électrons de plusieurs keV est dirigé vers le matériau à évaporer (dans un creuset qui peut être refroidi). L'évaporation par faisceau d'électrons permet aussi de moduler la vitesse de dépôt. Nous y avons eu recours pour le dépôt de titane pour fabriquer des grilles de métallisation en face avant.

2.5 Caractérisation des couches minces

2.5.1 Ellipsométrie

Nous avons utilisé quotidiennement l'ellipsométrie pour caractériser *in situ* ou *ex situ* des couches minces de a-Si:H, de pm-Si:H, des alliages, de l'ITO ou la surface du c-Si. L'ellipsométrie est un outil de caractérisation à la fois puissant, pratique et extrêmement fiable. Il est d'ailleurs étonnant de constater à quel point l'ellipsométrie est sous-estimée dans les laboratoires de physique ne possédant pas d'ellipsomètres ou de polarimètres. On pourrait même parler de suspicion alors que cela fait plusieurs décennies que les données issues de l'ellipsométrie ont montré un très bon accord avec une multitude d'autres techniques (SIMS, XRD, TEM et HR-TEM) pour tous types de matériaux [31, 32, 33, 34, 35]. Sans doute s'agit-il d'un syndrome thomasien du « voir pour y croire » injustifié et qui s'explique par la nécessité d'un modèle pour interpréter les mesures ellipsométriques oubliant, d'une part, que toute mesure physique repose sur un modèle et, d'autre part, que les techniques de mesures plus « reconnues » (SIMS, TEM etc.) possèdent aussi de nombreuses limitations, artefacts et pièges. Bien sûr, l'ellipsométrie a des limites²⁷ (milieux fortement anisotropes ou dépolarisants). Elle est majoritairement utilisée en science des matériaux, en microélectronique mais les applications en biologie sont de plus en plus courantes où l'ellipsométrie offre un vaste champ d'investigations.

L'ellipsométrie est une technique de mesures polyvalente, rapide, non destructive, sans contact, quasiment non perturbatrice et permettant des mesures *in situ* et en temps réel. Elle donne accès à une multitude d'informations : épaisseur du film, structure, rugosité de surface (et d'interface éventuellement), propriétés optiques (absorption, indice). Le nom *ellipsométrie* signifie mesure de l'ellipse puisque l'ellipsométrie est fondée sur la détermination du changement de l'ellipse de polarisation après réflexion sur l'échantillon étudié. La polarisation de la lumière est la preuve flagrante de son caractère vectoriel. L'état de polarisation correspond à

²⁷ on peut alors utiliser l'ellipsométrie généralisée ou la polarimétrie etc.

l'orientation du vecteur \vec{E} ²⁸. Par exemple, la lumière est polarisée rectilignement si le champ \vec{E} garde une direction fixe. Une lumière n'est pas forcément polarisée (c'est même souvent le cas comme la lumière naturelle) si la direction du champ \vec{E} change de façon aléatoire. On parle de lumière partiellement polarisée. Le schéma 2.16 illustre ces aperçus.

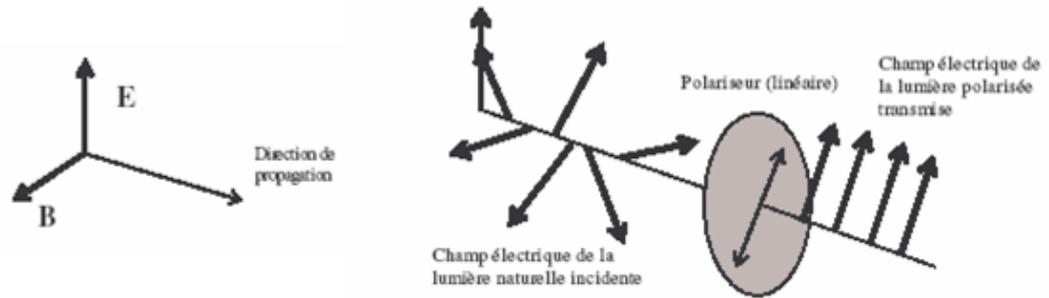


Figure 2.16 – Illustration de la polarisation de la lumière

Lors du phénomène de réflexion sur un échantillon, on décompose le champ \vec{E}_i en une composante parallèle (\vec{E}_{ip}) et une perpendiculaire (\vec{E}_{is}) par rapport au plan d'incidence²⁹. Toute l'ellipsométrie repose sur le fait que ces deux composantes se réfléchissent différemment en amplitude, en phase et selon la longueur d'onde. On a avant et après la réflexion :

$$\begin{cases} \vec{E}_i &= E_{ip}\vec{u}_p + E_{is}\vec{u}_s \\ \vec{E}_r &= r_p E_{ip}\vec{u}_p + r_s E_{is}\vec{u}_s \end{cases}$$

Les coefficients r_p et r_s sont donc les coefficients (complexes) de réflexion. Il s'agit alors de mesurer le rapport :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (2.17)$$

où Ψ et Δ sont les angles ellipsométriques définis conventionnellement à partir de l'équation 2.17 et distinguant l'amplitude et la phase du ratio ρ .

L'ellipsométrie mesure un état de polarisation et non pas une intensité lumineuse, c'est aussi ce qui lui permet d'atteindre une résolution en épaisseur de quelques Å (et non de l'ordre de la moitié de la longueur d'onde d'utilisation comme la majorité des mesures optiques). Elle mesure un rapport et non pas des intensités et est donc structurellement moins sensible aux fluctuations. Les éléments de base d'une mesure ellipsométrique sont :

- une source lumineuse ;
- un polariseur linéaire ;
- l'échantillon sur lequel se reflète l'onde ;
- un analyseur³⁰ ;

²⁸ l'orientation de \vec{B} s'en déduit.

²⁹ l'indice s pour le champ perpendiculaire provient de l'allemand *senkrecht*.

³⁰ donc un polariseur.

– un détecteur.

Généralement, on ajoute un monochromateur dans un des deux bras pour réaliser des mesures spectroscopiques. Il existe deux grandes familles d'ellipsomètres, à modulation d'amplitude ou à modulation de phase. Nous avons disposé de deux ellipsomètres Horiba Jobin Yvon : un *ex situ* et un *in situ* monté sur un réacteur RF-PECVD. Ces deux ellipsomètres sont à modulation de phase. La modulation de phase comporte de nombreux avantages : pas de mouvement de pièces mécaniques, plus robuste, absence d'amplificateur synchrone, rapidité de la mesure. Toutefois, il faut être capable de moduler la phase du signal de façon pratique et reproductible. C'est justement toute l'astuce consistant à insérer un élément piézoélectrique biréfringent entre l'échantillon et le polariseur [36]. Ce modulateur photoélastique introduit un déphasage relatif $\delta(t)$ de forme sinusoïdale et d'amplitude A_m . Le système d'acquisition de commandes est alors du domaine de l'échantillonnage numérique puisque la modulation sinusoïdale de la phase implique une analyse de Fourier.

L'intensité détectée peut être décomposée sous la forme :

$$I(\lambda, t) = I_S \sin \delta(t) + I_C \cos \delta(t) \quad (2.18)$$

On peut alors démontrer que :

$$I(\lambda, t) = I_0 + J_0(A_m)I_C + 2J_1(A_m)I_S \sin(\omega t) + 2J_2(A_m)I_C \cos(2\omega t) + \dots \quad (2.19)$$

où J_n est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre n . En pratique, on mesure la composante continue et les deux premières harmoniques pour former deux rapports (donc la composante continue $I_0 + J_0(A_m)I_C$ est au dénominateur). Après traitements correctifs et calculs, on obtient les rapports $\frac{I_S}{I_0}$ et $\frac{I_C}{I_0}$. On peut travailler avec des couples de variables équivalentes à (I_S, I_C) . Des étapes de calibration sont nécessaires.

On définit la notion de pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon \rangle$ qui représente la fonction diélectrique de l'ensemble matériau³¹ + substrat. Elle est fonction de I_S , I_C et de ϕ ce qui exige de connaître avec précision l'angle d'incidence. On confronte alors un modèle constitué d'une ou plusieurs couches de matériaux divers aux mesures. L'utilisation d'un logiciel facilite grandement cette comparaison entre la réponse diélectrique de la structure d'hypothèse et les mesures. La convergence s'effectue généralement en deux temps : une première étape « à la main » et une seconde effectuée par des algorithmes de minimisation (Simplex ou Levenberg-Marquardt). Le logiciel utilisé est DeltaPsi2 de la société Jobin Yvon.

Quelle est la validité de cette démarche ? Dans quelle mesure un autre modèle avec d'autres épaisseurs de couches et/ou des matériaux un peu différents n'aurait pas donné le même résultat et la même convergence ? Il a été montré que si $\langle \epsilon \rangle$ présente des points critiques, on peut déterminer sans ambiguïté l'épaisseur et les fonctions diélectriques des matériaux déposés [37] notamment avec des types d'ajustements judicieux [38]. Soulignons aussi que l'ajustement se fait sur une grande plage d'énergie et que les paramètres ont été mesurés avec une très grande précision ce qui rend la modélisation très sensible. Un certain savoir-faire est requis et il faut toujours prêter attention aux *matrices de corrélation* entre les paramètres modélisés (coefficients de corrélation les plus faibles possibles). Toutefois, les concordances entre les mesures ellipsométriques et d'autres outils de caractérisation sont en général excellentes (cf. publications) avec une mesure simple et non-destructive.

³¹ pas forcément homogène et pouvant comporter plusieurs couches.

Ce qui fait la pertinence de l'ellipsométrie, c'est que la fonction diélectrique d'un solide est intimement reliée à sa structure de bandes. En déterminant la fonction diélectrique d'un matériau, on accède ainsi à ses énergies caractéristiques (gap, diverses transitions inter-bandes ou intra-bande etc.) et sa structure électronique. En un mot, l'ellipsométrie permet de mesurer très précisément l'interaction lumière-matière de laquelle on déduit notamment n et k .

En ellipsométrie, les points critiques du premier ordre ou du second ordre (pics ou inflexions) sont essentiels et il faut toujours correctement les ajuster. Ils sont la marque d'une propriété du matériau ou d'une interface et l'expérience montre que l'on peut discriminer ainsi des empilements simple couche ou multi-couches.

La dernière brique de l'édifice ellipsométrique concerne la modélisation des matériaux eux-mêmes. Si les matériaux déposés sont bien connus, on utilise des paramètres optiques déjà compilés. Sinon, on utilise des modèles paramétriques fondés sur des lois de dispersion. Il existe une multitude de lois de dispersion approximant les fonctions diélectriques. Pour des matériaux hétérogènes, il est utile de réaliser des « mélanges » *ad hoc* d'autant que les mesures sont alors plus faciles à interpréter (proportions respectives de chaque constituant du matériau hétérogène). La théorie des milieux effectifs valide cette approche de moyennages des fonctions diélectriques entre plusieurs constituants. Elle est applicable si la taille caractéristique des constituants est supérieure à la distance inter-atomique et inférieure à environ 100 nm (pour des longueurs d'onde d'analyse inférieures à environ 300 nm, la diffusion et la diffraction ne sont plus négligeables). La pondération des fonctions diélectrique des différents constituants distingue les nombreux modèles de milieu effectif. Le modèle de Bruggeman ([39] rédigé en allemand) calcule ϵ_{eff} ainsi :

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (2.20)$$

où f_i désigne la fraction volumique du i^{e} composant. Ce modèle est bien adapté aux agrégats mais suppose une symétrie totale de chaque constituant. Cette théorie est systématiquement exploitée pour modéliser des couches de rugosité à la surface des échantillons et pour paramétrer des matériaux hétérogènes et des agrégats.

Donnons quelques exemples de modélisations rencontrées lors de notre thèse, pour :

- a-Si:H et alliages (a-SiC:H, a-SiGe:H etc.) \Rightarrow modèle de Tauc-Lorentz ;
- $\mu\text{-Si}$ \Rightarrow modèle effectif de Bruggeman incluant p-Si, a-Si et vide ;
- ITO \Rightarrow modèle de « Drude-Lorentz » (cf. partie 2.5.4).

Le modèle de Tauc-Lorentz [40] est bien adapté à la modélisation des couches de silicium amorphe et de ses alliages [41]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique de ce modèle se décompose ainsi :

$$\epsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \cdot \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2} & \text{si } E > E_g, \\ 0 & \text{si } E \leq E_g. \end{cases} \quad (2.21)$$

Cette expression empirique est la multiplication d'une formule de Tauc (modélisant l'absorption près du bord de bande) et d'un oscillateur lorentzien³² (pour la densité d'états joints). Cette

³² en mathématiques on parlerait de distribution de Cauchy.

expression n'a de sens que pour des transitions inter-bandes et n'a aucune validité dans l'infrarouge (queue d'Urbach, absorption par les porteurs libres). La partie réelle $\epsilon_1(E)$ de $\epsilon(E)$ s'obtient par une intégration de Kramers-Kronig. Généralement, $\epsilon_1(\infty) = 1$ et c'est la valeur que nous avons fixée dans la plupart des cas mais il peut être, physiquement, supérieur à 1. Dans nos applications, E_g est très bien déterminé par ce modèle, A est correctement corrélé à la densité du matériau et C est équivalent à un paramètre de « désordre » [41]. Toutes choses égales par ailleurs, le paramètre C est corrélé à la qualité électrique du matériau. le paramètre E_0 représente l'énergie pour laquelle la probabilité de transition est maximale. Les mesures ellipso-métriques sont réalisées de 1,5 eV à 5 eV. Nous donnons ci-dessous une échelle des paramètres du modèle de Tauc-Lorentz pour du a-Si:H et ses alliages.

- $\epsilon_1(\infty) \approx 1$;
- E_g de 1,50 eV à 1,85 eV ;
- A de 170 eV à 230 eV ;
- E_0 de 3,50 eV à 3,70 eV ;
- C de 2,00 eV à 2,50 eV.

2.5.2 Mesures de conductivité

La conductivité est une grandeur macroscopique représentant une moyenne des propriétés de transport. Elle s'exprime généralement en $S \cdot \text{cm}^{-1}$ et son inverse, la résistivité, en $\Omega \cdot \text{cm}$. On peut l'exprimer à l'aide de deux autres grandeurs moyennées N et μ , respectivement la densité des porteurs et leur mobilité :

$$\sigma = Ne\mu \quad (2.22)$$

En physique du solide, ce paramètre est étonnant puisqu'il s'étend sur des dizaines d'ordres de grandeur. Ainsi, la conductivité d'un bon métal à basse température peut être de l'ordre de $10^{10} S \cdot \text{cm}^{-1}$ et celle d'un bon isolant de $10^{-22} S \cdot \text{cm}^{-1}$ soit 32 ordres de grandeur ! On conçoit alors que la conductivité est une propriété très sensible à la structure et à la qualité du matériau. On évoquera les techniques de photoconductivité.

Les mesures classiques de conductivité électrique sont effectuées en géométrie coplanaire c.-à-d. que l'on mesure le courant entre deux électrodes parallèles déposées sur le matériau à caractériser. On mesure ainsi la conductivité des différents matériaux a-Si:H ou $\mu\text{c-Si}$ en déposant au moins 300 nm d'aluminium (à l'aide d'un masque). Les mesures sont réalisées à l'obscurité et sous un vide primaire (pour ne pas surestimer la conductivité). Le matériau à mesurer doit être déposé préférentiellement sur un isolant. On note $ép$ l'épaisseur du film déposé, L la longueur des électrodes et d la distance inter-électrodes. Dans ces conditions, l'application simple de la loi d'Ohm donne :

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{d}{ép \cdot L} \quad (2.23)$$

Pour des matériaux de faible conductivité, il est judicieux d'utiliser une distance d plus faible. Pour exemple, nos masques ont des distances d de 0,1 cm à 0,4 cm. L'épaisseur du matériau est déterminée grâce à l'ellipsométrie.

Dans une certaine gamme de températures, la conductivité est activée thermiquement et, si elle est due principalement à un seul type de porteurs, on peut écrire [7, chap. 7] :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (2.24)$$

où σ_0 est appelé préfacteur de conductivité. Il dépend fortement de E_σ (σ_0 augmente avec E_σ). Pour des a-Si:H ou $\mu\text{-Si}$ dopés et en première approximation, E_σ est la différence entre E_c et E_f (dopage de type n) ou entre E_f et E_v (type p). Nous mesurons σ de la température ambiante à 140 °C (soit de 300 K à 410 K). La conductivité est mesurée en chauffant et en refroidissant. Il y a parfois une hystérésis due à l'activation des dopants (« recuit » des donneurs ou des accepteurs). Cette hystérésis peut donner des informations. Elle est quasiment toujours très faible pour nos matériaux. Toutes les conductivités de ce manuscrit sont extraites du cycle de refroidissement (permet de s'affranchir d'un certain nombre d'artefacts de mesures).

La figure 2.17 donne un exemple de mesures de conductivité en fonction de la température pour un a-Si:H de type n. Dans ce cas précis, on trouve en appliquant l'équation 2.24, $E_\sigma = 0,19$ eV et $\sigma(25^\circ\text{C}) = 9 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Donnons quelques valeurs caractéristiques. Pour

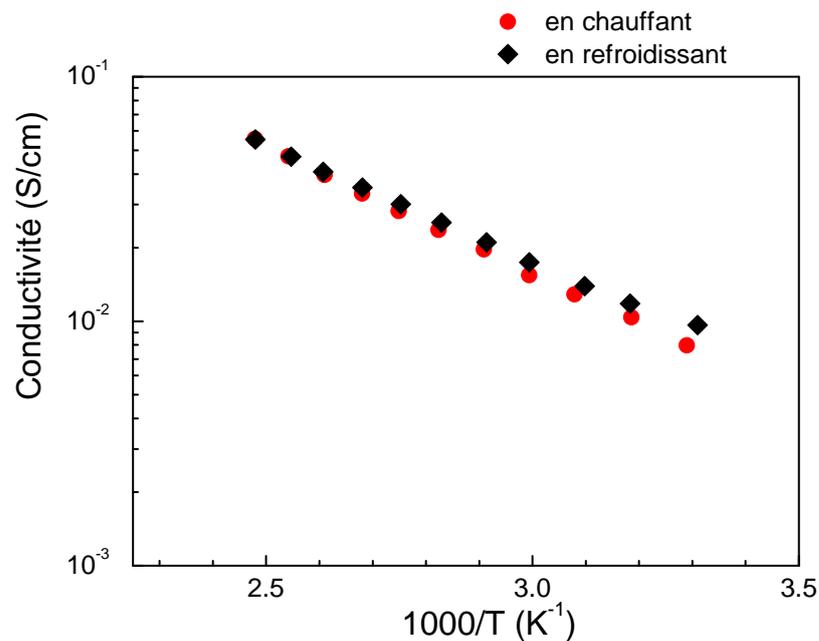


Figure 2.17 – Conductivité en fonction de l'inverse de la température pour un a-Si:H de type n

des a-Si:H de type n, l'énergie d'activation va de 0,15 eV à 0,40 eV, le préfacteur de conductivité de $40 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $150 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et la conductivité à température ambiante de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pour des a-Si:H de type p, l'énergie d'activation s'étend d'environ 0,25 eV à 0,60 eV, le préfacteur de $50 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et la conductivité à température ambiante de $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $5 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. D'autre part, le a-Si:H intrinsèque affiche des conductivités à température ambiante de $10^{-11} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ selon la qualité du matériau. Enfin, pour du $\mu\text{-Si}$ dopé p, on trouve $\sigma(T_{\text{amb}}) \approx 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} - 10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $E_\sigma = 0,02$ eV.

2.5.3 Mesures de passivation

Les mesures de passivation sont un outil très utile tant d'un point de vue technologique que physique. Elles permettent de mesurer, plus ou moins précisément, la recombinaison aux interfaces, paramètre fondamental. Nous avons utilisé à la fois des mesures de capacité et des mesures de photoconductivité.

Les mesures de capacité ont été effectuées par le LGEP sur des cellules solaires finalisées. Ce sont des mesures en fonction de la température et de la fréquence à l'obscurité soit $C(T, \omega)$ (à ne pas confondre avec les mesures $C(V)$ pour déterminer le dopage du substrat). Nous ne détaillons pas le travail intéressant réalisé par le LGEP parce que ces mesures se sont avérées restreintes. En effet, on ne peut détecter des interfaces ayant une densité de défauts D_{it} inférieure ou égale à $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [42]. Cette technique peut servir de tri pour distinguer les mauvaises passivations des autres. Le LGEP est en train de développer une nouvelle technique de capacité en fonction de la fréquence *sous éclairement*. Associée à une modélisation judicieuse, la résolution est grandement améliorée. La méthode présente l'avantage d'être sensible simultanément aux deux interfaces (avant et arrière) et pourrait permettre de caractériser les interfaces des cellules solaires en une seule mesure. La faisabilité a été démontrée sur nos plaques.

Les mesures de photoconductivité ont été réalisées en grand nombre pour déterminer la passivation des cellules. Ces mesures sont effectuées sur des échantillons-tests et non sur les cellules solaires. Nous avons consacré une partie entière du chapitre 4 à ce sujet 4.2.

2.5.4 Caractérisation de l'ITO

La résistance carrée³³ des échantillons est obtenue par une sonde à 4 pointes pour s'affranchir de la résistance de contact. L'espacement s des pointes est régulier. Un courant I est injecté entre les deux pointes extérieures et la chute de potentiel V est mesurée entre les deux pointes intérieures. Soit ϵp l'épaisseur d'ITO et l la plus petite dimension de l'échantillon à mesurer. Si cet échantillon peut être considéré comme un film semi-infini (si $\epsilon p \ll s$ et $s \ll l$) alors :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \quad (2.25)$$

Tant pour des raisons de sensibilité que de précision, il faut choisir un appareil adapté à la gamme d'épaisseur et de résistance carrée à caractériser. Nous avons utilisé un SQOHM-1 avec un espacement des pointes de 6 mm spécialement adapté à la mesure de résistance carrée d'ITO (allant de 2Ω à 200Ω). L'incertitude de mesure est de moins de 5 % et la répétabilité de 1,5 % (à 1σ). On augmente la précision de la mesure en appliquant la sonde le plus au centre possible. Dès lors, si l'on suppose la couche d'ITO homogène et s'il est déposé sur un isolant, sa résistivité s'écrit simplement :

$$\rho = R_{\square} \cdot \epsilon p \quad (2.26)$$

L'équation 2.22 est très utile pour interpréter les mesures de résistivité et distinguer entre les effets dus à la mobilité ou à la densité des porteurs.

³³ appelée aussi résistance de feuille ou résistance par carreau.

La spectrophotométrie est l'étude du spectre lumineux plus spécifiquement dans l'UV, le visible et le proche IR. Un spectrophotomètre permet de mesurer l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde mais aussi sa réflectance avec un matériel adapté. Nous avons utilisé un appareil de la marque Varian, le Cary 500 UV-VIS-NIR avec un module permettant de mesurer la réflectance spéculaire et diffuse. Pour mesurer la réflectance, il faut modifier le banc systématiquement ce qui rend les deux mesures (absorbance + réflectance) chronophages. Le graphique 2.18 présente des mesures typiques de transmittance d'un verre Corning³⁴ 1737 seul et avec de l'ITO déposé sur le même Corning (indiqué ITO/Cg). Pour nos cellules solaires, le spectre utile est 300 nm - 1100 nm mais le proche infrarouge permet d'estimer la densité de porteurs libres voire leur mobilité (l'absorption dans l'infrarouge augmente en fonction du nombre de porteurs libres). La réflexion à l'interface ITO/Cg est quasi nulle, on a donc :

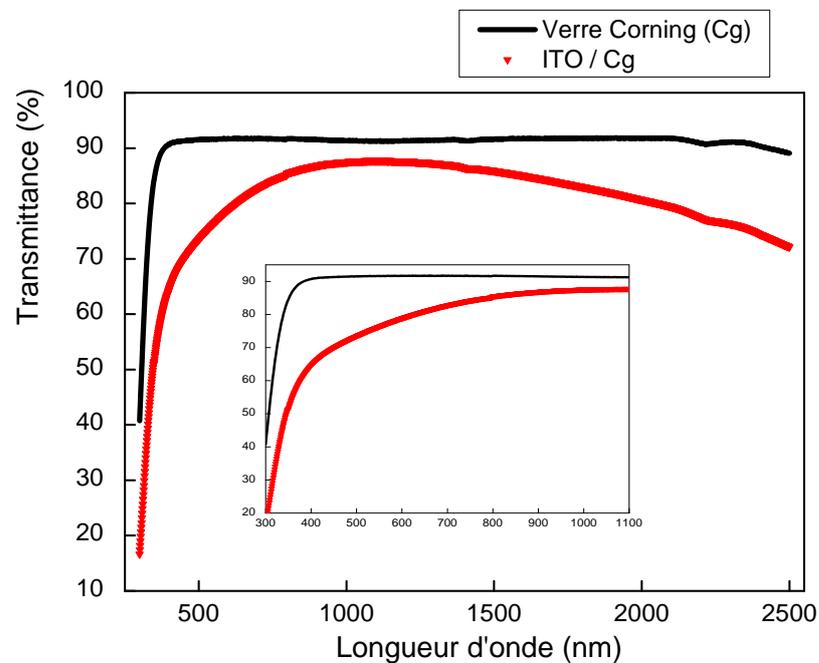


Figure 2.18 – Spectres de transmittance d'un verre Corning et de 90 nm d'ITO déposé sur Cg

$$T_{ITO/Cg} = (1 - R_{Cg})(1 - R_{ITO/Cg})T_{Cg}T_{ITO} \quad (2.27)$$

le coefficient d'absorption pour chaque longueur d'onde sera donc donné par :

$$\alpha_{ITO} = \frac{1}{\epsilon p} \ln \left(\frac{T_{ITO/Cg}}{(1 - R_{Cg})(1 - R_{ITO/Cg})T_{Cg}} \right) \quad (2.28)$$

Bien sûr, ce calcul est fondé sur un modèle très simple à deux couches. Il s'agit d'une approximation puisqu'il suppose que l'ITO ne varie pas avec l'épaisseur. Les spectres de réflexion et de

³⁴ Il s'agit de verre de l'entreprise Corning.

transmission du type de Corning utilisé sont répertoriés sur le site du fabricant. Nous avons mesuré ces spectres avec le spectrophotomètre Varian pour les comparer aux données du fabricant : ils coïncident à 0,5 % près.

Nous avons aussi, et surtout, utilisé l'ellipsométrie pour caractériser les couches ITO. Une mesure ellipsométrique est plus rapide qu'une mesure de spectrophotométrie. En outre, l'ellipsométrie permet d'obtenir en une seule mesure une multitude de données : épaisseur, indice, coefficient d'extinction, homogénéité (selon l'épaisseur) ou inhomogénéité de la couche etc. Contrairement à la spectrophotométrie, des mesures sur des substrats opaques sont possibles. Lorsqu'on ajuste les spectres, on ne suppose pas *a priori* l'uniformité du matériau car on peut utiliser des couches graduelles ou plusieurs couches si nécessaire. La règle pratique est de commencer avec le modèle le plus simple possible et de l'affiner si une interférence, une inflexion ou un pic n'est pas correctement ajusté. On peut ensuite utiliser ces données pour simuler aisément des cellules solaires avec divers ITO ou différentes épaisseurs.

Nous avons procédé à une validation de l'ellipsométrie pour cette application en comparant avec les données issues de la spectrophotométrie (réflectance + transmittance). Dans le même temps, nous avons comparé l'ITO déposé sur du verre Corning ou du silicium cristallin. Dans notre gamme de température, le matériau déposé est quasiment identique et ne dépend que très peu du substrat. Notons cependant que les ajustements des spectres ellipsométriques sont nettement plus ardues sur du verre Corning que sur du silicium cristallin. En effet, la sensibilité de l'ellipsométrie est d'autant plus faible que ϵ_f (film) est proche de ϵ_s (substrat) [37] ce qui est le cas si l'ITO est très transparent.

Pour modéliser les couches ITO, on utilise une formule de dispersion classique soit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \omega} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_D \omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \quad (2.29)$$

où ϵ_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence. Le second terme est un oscillateur lorentzien correspondant à la raie principale (l'absorption bande à bande). La pulsation ω_t est de l'ordre du gap du matériau mais systématiquement supérieure (et s'étend d'environ 3,9 eV à 4,8 eV). Le troisième terme est en fait un modèle de Drude qui rend compte de l'absorption des photons par les porteurs libres³⁵. Dès lors, la pulsation de résonance ω_p se situe dans les basses énergies ($\approx 1,2$ eV à 1,8 eV) et, toutes choses égales par ailleurs, augmente avec le nombre de porteurs libres. Le dernier terme permet d'ajouter deux oscillateurs lorentziens. Les fréquences de résonance ne sont pas les mêmes que celle de l'oscillateur principal et correspondent à un phénomène physique précis, soit à une absorption intra-bande soit, au contraire, à une absorption au-delà du gap (par exemple transition indirecte) [43]. Pour la plupart des ITO, l'un de ces deux phénomènes est prépondérant et il est préférable de n'utiliser qu'un oscillateur lorentzien supplémentaire (donc deux au total). Dans le cas contraire, on risque d'obtenir un ajustement purement « mathématique » s'il y a trop de paramètres pour un gain en χ^2 faible et artificiel. Bien sûr, chaque oscillateur lorentzien est caractérisé par son amplitude (pondération dans la somme), sa pulsation de résonance et sa largeur à mi-hauteur (qualitativement son « élargisse-

³⁵ exprimée parfois dans la littérature avec $\tau = 1/\Gamma_D$.

ment »). On modélisera donc les ITO à l'aide de la formule de dispersion suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_D\omega} + \frac{f_1\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\gamma_1\omega} \quad (2.30)$$

Les mesures d'ellipsométrie sont effectuées de 1,1 eV à 4,8 eV soit d'environ 260 nm à 1125 nm. Dans les modèles d'ajustements, on utilise systématiquement une couche de rugosité (50 % de vide, 50 % ITO) dont l'épaisseur varie de 10 Å à 50 Å. Pour la quasi totalité des ITO déposés à l'aide du bâti RF-magnétron de Solems, il n'est nul besoin de recourir à des couches graduelles ou à deux couches ITO différentes. En revanche, une grande partie des ITO réalisés avec le bâti DC-magnétron du LPICM nécessite ce genre de modélisations. Le tableau 2.4 donne quelques exemples typiques de lois de dispersion utilisées pour ajuster quatre matériaux très différents (*as-deposit* ou avec recuit, pourcentage d'oxygène variable). Il s'agit d'une sorte de bibliothèque de lois de dispersion pour des ITO aux propriétés variées à utiliser, notamment, lorsque l'algorithme du logiciel d'ellipsométrie ne converge pas.

| type | ϵ_{∞} | ϵ_s | ω_t (eV) | ω_p (eV) | Γ_0 (eV) | Γ_D (eV) | f_1 | ω_1 (eV) | γ_1 (eV) |
|------|---------------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|--------------------|--------------------|
| A | 4,12 | 4,57 | 4,69 | 1,25 | 0,79 | 0,55 | 0,40 | 5,79 | 0,35 |
| B | 3,75 | 3,99 | 4,20 | 1,59 | 0,78 | 0,34 | 0,38 | 4,95 | 0,68 |
| C | 4,01 | 4,51 | 4,49 | 1,69 | 1,10 | 0,11 | 0,24 | 1,46 | 1,01 |
| D | 3,71 | 3,86 | 4,54 | 1,73 | 0,54 | 0,06 | 0,26 | 4,91 | 0,26 |

Tableau 2.4 – Bibliothèque de lois de dispersion pour ajuster des matériaux ITO

L'expérience nous a montré que des ajustements rigoureux des spectres ellipsométriques permettent de détecter des interfaces défectueuses, poreuses ou un écart à la reproductibilité de tel ou tel matériau. La figure 2.19 montre la qualité des ajustements de spectres ellipsométriques obtenus pour un échantillon d'environ 80 nm d'ITO sur c-Si. Les modélisations sont en trait plein. On a représenté ϵ_i et I_S . Le modèle ellipsométrique se trouve en bas à gauche de la figure (couche de rugosité de 22 Å). Soulignons que l'ajustement est réalisé sur une grande gamme d'énergie correspondant à des phénomènes physiques distincts.

Le graphique 2.20 compare les spectres de réflexion déduits des mesures d'ellipsométrie avec les mesures directes de réflectance. On note que certaines mesures de réflexion ont été réalisées dans plusieurs laboratoires. L'équivalence est très bonne. Nous avons aussi comparé les coefficients d'absorption obtenus par les deux méthodes : la conclusion est identique. Cette série d'expériences nous a permis de valider l'utilisation de l'ellipsométrie pour les couches ITO. Sauf pour des ITO déposés sur des cellules texturées, l'ellipsométrie est à la fois plus rapide, plus pratique et plus complète. C'est un outil très performant pour notre application.

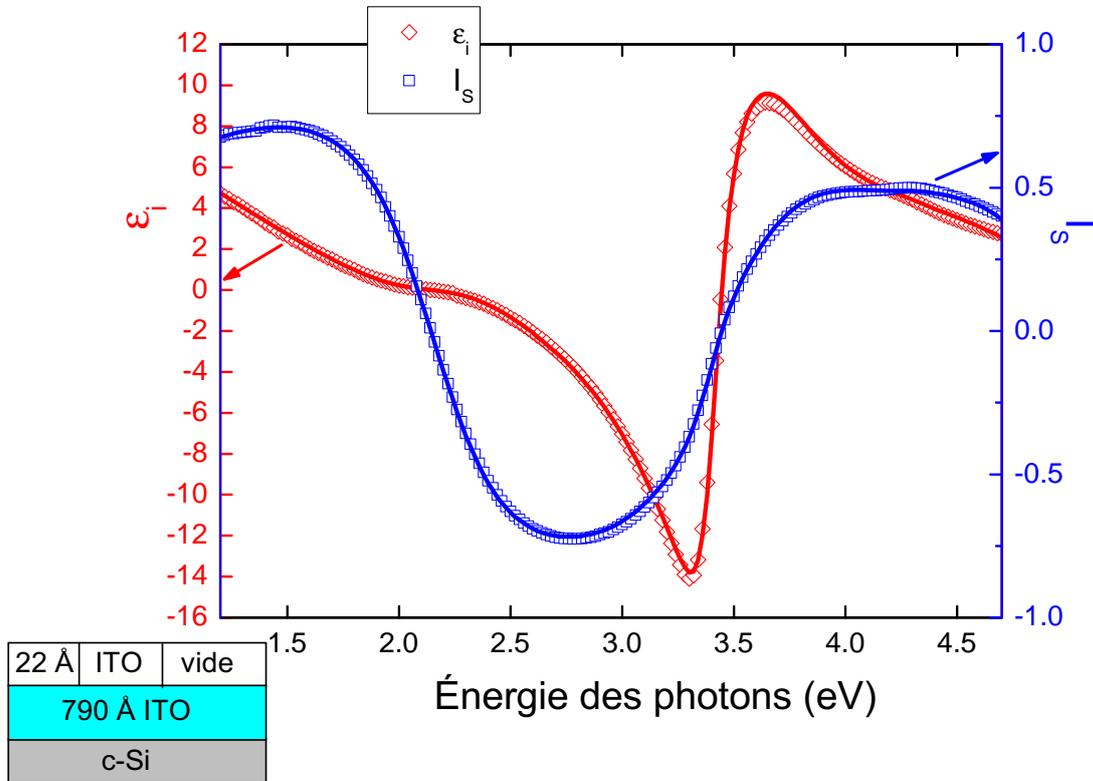


Figure 2.19 – Exemple d’ajustements de spectres ellipsométriques ITO sur c-Si.

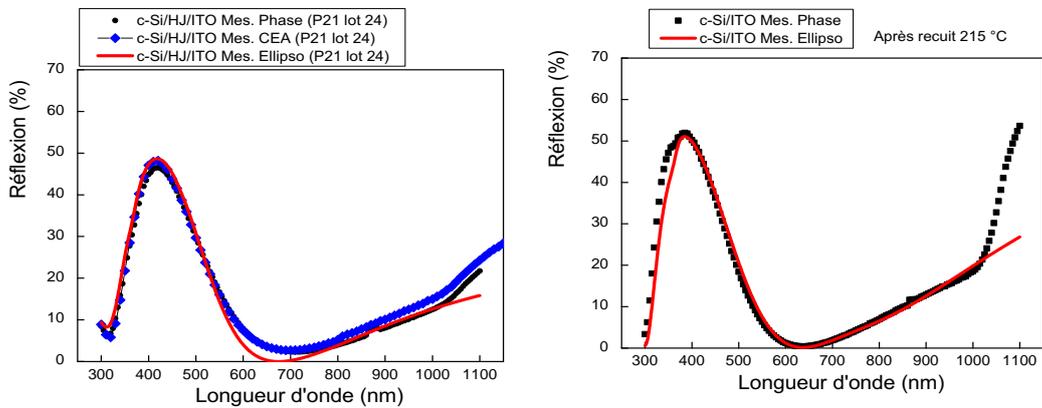


Figure 2.20 – Comparaison des spectres de réflexion obtenus par l’ellipsométrie ou par la réflectométrie (à gauche après dépôt, à droite après recuit)

2.6 Caractérisation des cellules solaires

Caractéristique I(V)

L'objectif d'une cellule photovoltaïque est bien entendu d'extraire de l'énergie c.-à-d. de la puissance multipliée par un temps. La puissance est le produit d'un courant par une tension. Une puissance positive n'est obtenue que si la tension et le courant sont de même signe. La courbe I(V) **sous illumination** donne les caractéristiques principales d'une cellule solaire : courant de court-circuit (I_{cc}), tension de circuit-ouvert (V_{co}), facteur de forme (ou facteur de remplissage FF) et rendement (ρ). Il est utile de connaître les équivalents anglais : I_{sc} pour *short-circuit*, V_{oc} pour *open-circuit* et FF pour *fill factor*.

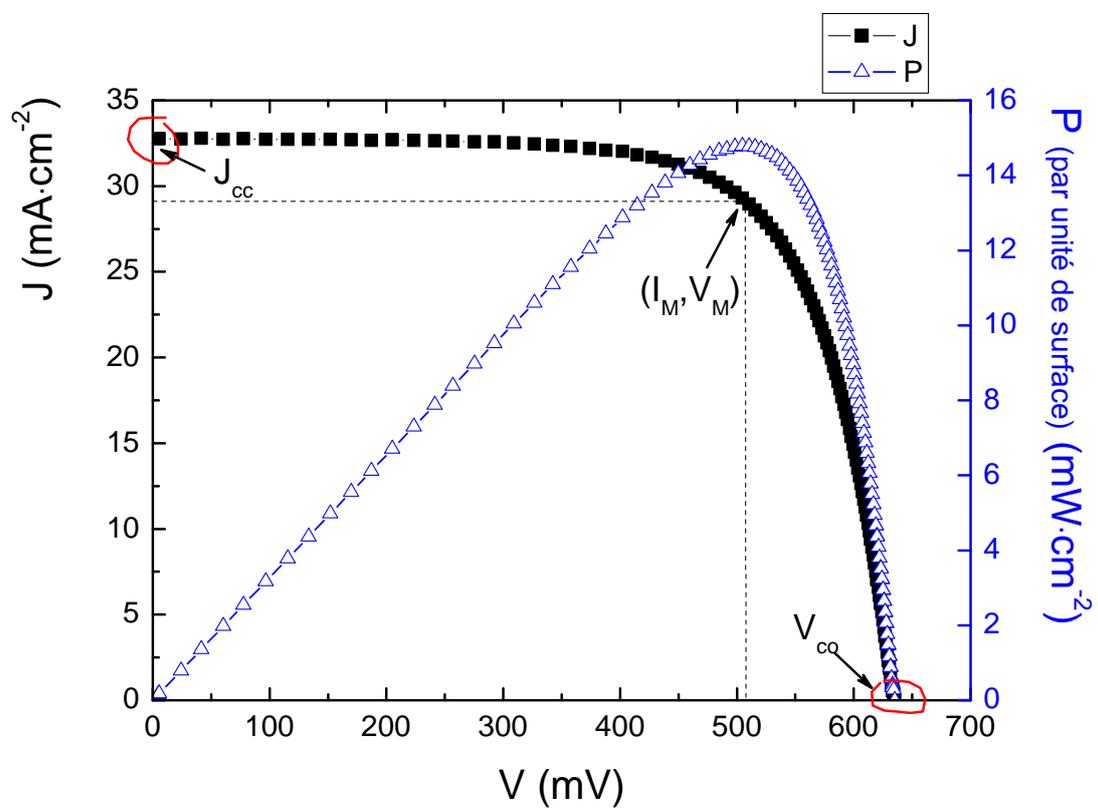
La courbe I(V) permet d'extraire aussi d'autres informations mais en ajoutant l'utilisation d'un modèle comme nous le verrons ci-dessous. On utilise plus volontiers des caractéristiques J(V) plutôt que I(V) (comparaison simplifiée entre cellules de surface différente). La densité de courant est le courant divisé par la surface de la diode et on l'exprime généralement en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La figure 2.21 est un exemple de courbe J(V).

Précisons quelque peu :

- le courant de court-circuit I_{cc} est le courant traversant deux électrodes court-circuitées à l'aide d'un ampèremètre. Le champ *interne* de la cellule est maximal et draine « facilement » les électrons et les trous vers leur contact respectif. I_{cc} est d'autant plus important que l'on crée beaucoup de photoporteurs. La tension externe est en revanche nulle et donc la puissance extraite.
- la tension de circuit-ouvert V_{co} représente l'accumulation de porteurs photogénérés de chaque côté de la jonction (électrons côté n et trous côté p) qui s'auto-polarise donc dans le sens passant. Le courant macroscopique est nul mais il existe en fait deux flux de porteurs qui se compensent (flux de porteurs photogénérés vs flux de porteurs de la diode autopolarisée). On comprend que le V_{co} soit très sensible aux recombinaisons à la surface de la cellule qui diminuent d'autant l'auto-polarisation. Comme pour le point I_{cc} , la puissance est nulle.
- même une cellule idéale ne présentera pas un I(V) rectangulaire car le photocourant I_{ph} se distribue entre la charge extérieure (mesure de I(V)) et le courant de la diode que constitue la cellule soit $I_{ph} = \text{constante} = I(V) + I_D(V)$. On définit le facteur de forme (ou de remplissage) FF qui est le rapport entre la puissance de charge maximale ($I_M V_M$) et le produit $I_{cc} V_{co}$. Il est exprimé en pourcentage. Pour une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres diminuent FF.
- le rendement de conversion ρ est défini³⁶ conventionnellement à 25 °C et sous un spectre AM 1.5. Il s'agit du rapport de la puissance électrique maximale à la puissance du rayonnement. C'est aussi le produit $J_{cc} \cdot V_{co} \cdot \text{FF}$ (par définition du facteur de forme).

La densité de puissance (par unité de surface), J_{cc} et V_{co} sont aussi représentées sur la figure 2.21 à titre d'illustrations des définitions données ci-dessus. Dans le cas présent, nous avons J_{cc} qui vaut $32,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, V_{co} 635 mV, FF de 71,0 %, ρ 14,8 %, I_M 29,3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et V_M 505 mV. Selon la convention de courant adoptée, la courbe I(V) sous illumination peut aussi se trouver dans le quadrant opposé (tension et courant négatifs mais le produit $V \times I$ reste positif).

³⁶ souvent abrégé en rendement, on utilise aussi le symbole η .

Figure 2.21 – Exemple de courbe $J(V)$ (ainsi que la puissance surfacique)

On représente souvent la cellule solaire par un schéma électrique équivalent qui permet d'interpréter les mesures plus finement. C'est aussi une étape indispensable pour les modélisations de modules. Le schéma équivalent 2.22 est le modèle le plus couramment utilisé. Il contient 4 paramètres : I_{ph} , I_D , R_{sh} et R_s . R_l est la résistance de charge à laquelle est branchée la cellule. Deux résistances sont ajoutées dans ce modèle par souci de réalisme :

- R_s représente les résistances séries du matériau et des contacts. Idéalement, elle est nulle. La tension V aux bornes de la charge est donc différente de la tension aux bornes de la diode proprement dite. Le facteur de forme diminue rapidement lorsque la résistance série augmente et elle déforme la courbe $I(V)$ dans la partie « haute tension ».
- R_{sh} représente la résistance de shunt c.-à-d. de fuite, est d'autant plus faible qu'il y a de court-circuits³⁷. Elle crée une pente dans la zone basse tension de la courbe et diminue le V_{co} .

Les valeurs données dans ce manuscrit utilisent ce modèle. On notera qu'il existe bien d'autres modèles avec des paramètres supplémentaires. D'ailleurs ce modèle de base possède des limites notamment parce qu'il ne sépare pas les effets liés à la technologie de la cellule (résistance série des contacts) de ceux plus physiques liés, par exemple, aux recombinaisons aux interfaces.

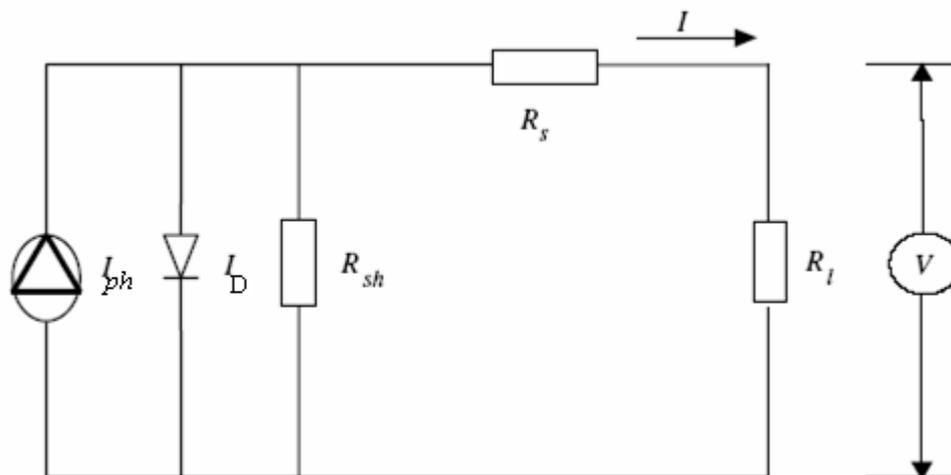


Figure 2.22 – Schéma équivalent à 5 paramètres d'une cellule photovoltaïque

Simulateur solaire

Nous avons vu dans la partie 1.4 que le spectre solaire à la surface terrestre ne correspondait pas précisément à celui d'un corps noir. Pour réaliser des mesures $I(V)$ sous illumination, on utilise un simulateur solaire qui, comme son nom l'indique, sert à simuler le spectre solaire. Le laboratoire ne disposait pas d'un simulateur solaire digne de ce nom mais d'une simple lampe à filament. Pour des cellules p-i-n en silicium amorphe, l'erreur est faible. En revanche pour nos cellules photovoltaïques, le spectre dans l'infrarouge s'éloigne nettement de la référence AM 1.5.

³⁷ donc des chemins de conduction.

Dès lors, nous avons procédé au choix, à l'achat, à l'installation et à la calibration d'un simulateur solaire pour le laboratoire. Le simulateur solaire (voir photographies 2.23) a été fabriqué par l'entreprise Spectra-Nova. Le spectre solaire est approché par une lampe au xénon et des filtres adéquats. La lampe au xénon nécessite une partie haute tension. Pour réaliser des mesures aux normes (le rendement doit être donné à 25 °C), des thermostats maintiennent une température de consigne. Cela permet aussi de mesurer l'influence de la température sur nos cellules. Un système de sonde 4 pointes diminue les erreurs de mesures électriques. L'uniformité du spectre solaire est garantie sur une surface de 10 cm × 10 cm à 5 % près. Après mesures, cette uniformité est même de l'ordre de 3 %. L'ensemble est piloté par un ordinateur. La mesure



Figure 2.23 – Photographies du simulateur solaire du laboratoire (rack électrique à droite)

fiable de cellules à l'aide d'un simulateur solaire demande une rigueur particulière. D'après certains auteurs, la mesure de cellules solaires à l'aide de la lumière naturelle³⁸ s'avère aussi

³⁸ dans certaines conditions et particulièrement qu'il fasse beau...

précise, plus pratique et beaucoup moins chère qu'avec un simulateur solaire [44, 45]. Il est en tout cas impératif avant une série de mesures de vérifier la calibration de la lampe.

On peut énumérer un certain nombre de cas :

- l'intensité de la lampe est trop ou pas assez importante ou son spectre trop éloigné du spectre solaire ;
- l'erreur de mesure augmente fortement lorsque la surface de la cellule diminue (surestimation ou sous-estimation de la surface, effets de bords, non-uniformité de la lampe au xénon par rapport à un moyennage sur une plus grande surface etc.) ;
- l'erreur sur J_{cc} peut être importante (et J_{cc} est souvent... surestimée) ;
- l'erreur sur le V_{co} est faible, c'est la mesure la plus précise car elle ne dépend que logarithmiquement de l'erreur sur l'intensité de la lampe ;
- le facteur de forme peut être facilement sous-estimé (en fait R_S surestimée) sans mesures 4 pointes (on utilise même parfois des systèmes à 6 pointes ou plus). Si la caractéristique $I(V)$ est bruitée dans le coude, on ajoute une imprécision (surestimation ou sous-estimation selon les cas).
- la température influe sur les mesures et ce point est souvent négligé : elle augmente le J_{cc} ($\approx 0,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ par degré) et diminue le V_{co} ($\approx 2 \text{ mV}$ par degré).

Sur la fin de notre thèse, le CEA-Genec s'est équipé d'un simulateur solaire et la majorité des mesures $I(V)$ dans la dernière année y ont été réalisées après comparaison avec notre simulateur. Régulièrement, les meilleures cellules sont envoyées à l'institut Fraunhofer. Les produits $V_{co}J_{cc}$ obtenus sont identiques à 1 % près ce qui constitue une excellente marge.

Réponse spectrale

La réponse spectrale consiste à mesurer le courant généré par unité de puissance en fonction de la longueur d'onde. Elle se mesure en A/W et est une grandeur macroscopique. Des hypothèses permettent ensuite d'obtenir des rendements quantiques. Par simplicité, le terme réponse spectrale peut désigner l'ensemble des courbes et informations en fonction de la longueur d'onde. Connaissant le gap du matériau et l'énergie d'un photon, on peut en déduire le nombre de paires électron-trou créées par photon incident, il s'agit donc d'un rendement. On rappelle que la thermalisation des porteurs est un phénomène extrêmement rapide (de l'ordre ou inférieure à la picoseconde) et que la différence d'énergie entre le photon (si $h\nu > E_g$) et le gap est très vite perdue.

Ce rendement « quantique » est *externe* s'il est exprimé tel quel. Si l'on tient compte de la réflexion de la lumière sur la cellule, c.-à-d. des photons qui n'atteignent pas la zone active, on parle de rendement quantique interne. Le sigle du rendement quantique externe est RQE et correspond au EQE anglo-saxon (*External Quantum Efficiency*). De même, on note RQI correspondant au IQE. Le RQI est relié au RQE par :

$$RQI = \frac{RQE}{1 - R} \quad (2.31)$$

Il serait plus rigoureux de tenir compte de l'absorption (hors zone active comme les couches anti-reflets par exemple) mais par habitude on donne le plus souvent un RQI uniquement corrigé de la réflexion, l'absorption étant faible. S'il y a lieu, nous déterminons l'absorption (en

l'occurrence de l'ITO) à l'aide de l'ellipsométrie et l'on divise le RQE aussi par $(1 - A)$. Le graphique 2.24 est un exemple de RQE, RQI et du coefficient de réflexion (ici en %) en fonction de la longueur d'onde. Nous avons réalisé une partie des réponses spectrales mais la majorité

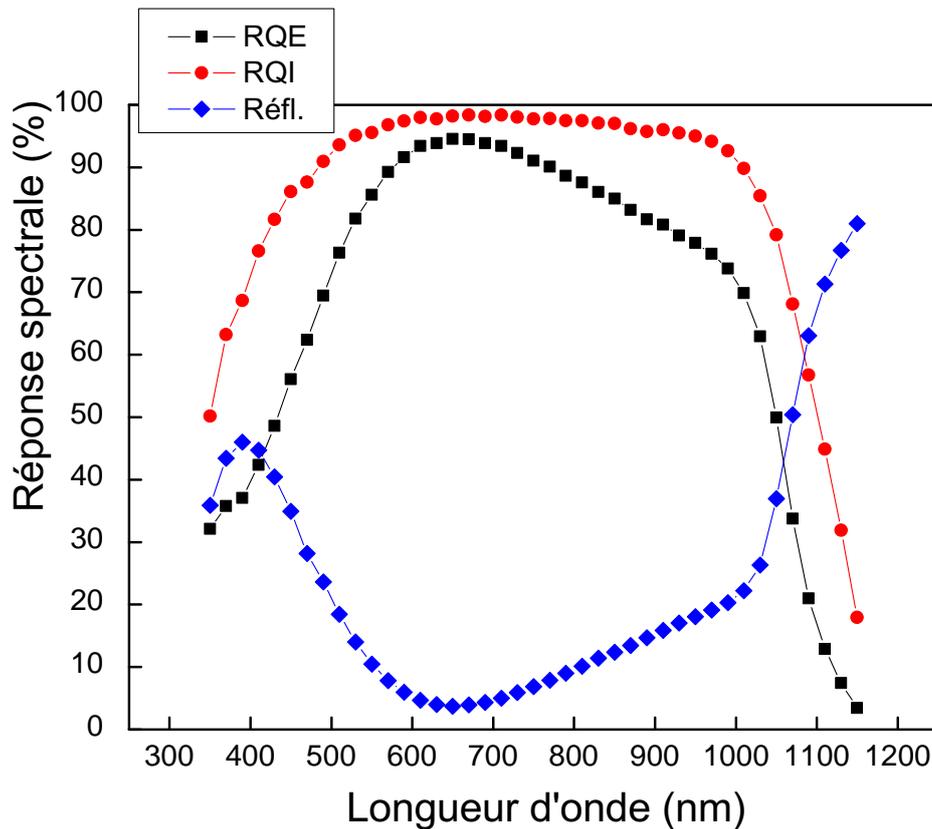


Figure 2.24 – Exemple de réponse spectrale d'une cellule fabriquée au laboratoire

l'a été par le CEA-Genec.

La réponse spectrale est une mesure riche d'enseignements puisque les photons deviennent eux-mêmes outils de caractérisation. Les photons de faible longueur d'onde sont vite absorbés par le silicium cristallin et le RQI dans cette zone renseigne sur la qualité de la face avant et de la passivation (même si la corrélation entre V_{co} et bon RQI dans le bleu-UV est loin d'être automatique). Pour mémoire, la longueur d'absorption³⁹ dans le c-Si à $\lambda = 450$ nm est d'environ $0,25 \mu\text{m}$. Les longueurs d'onde médianes donnent un indice sur la qualité du matériau absorbant. Précisément, entre 750 nm et 950 nm un calcul semi-quantitatif de la longueur de diffusion effective L_{eff} est possible. Plus la pente du RQI est forte dans cette région, plus L_{eff} est petite. Enfin, le RQI pour les plus grandes longueurs d'onde est corrélé avec la qualité de la face arrière. Ainsi à $\lambda = 1015$ nm, la longueur d'absorption dans le c-Si est d'environ

³⁹ rappelons qu'il s'agit de la longueur pour laquelle l'intensité est divisée par e soit ≈ 63 % de la lumière absorbée.

200 μm . L'épaisseur de nos substrats est, le plus souvent, de 300 μm . On trouvera des détails concernant l'analyse des courbes de réponse spectrale dans [46]. La justesse des mesures peut être améliorée en utilisant une lumière blanche en face arrière (*bias-light*) qui simule le bon niveau d'injection.

L'intégration du rendement quantique externe pondéré du spectre solaire permet de retrouver la densité de courant J_{cc} . Les erreurs de mesure sur J_{cc} évoquées plus haut sont parfois flagrantes. Il est assez courant de trouver dans la littérature des RQE qui ne sont pas cohérents avec les valeurs de densité de courant. Curieusement, c'est toujours la densité de courant J_{cc} de la caractéristique $I(V)$ (avec laquelle on calcule le rendement) qui est surestimée par rapport à l'intégrale du RQE. Par exemple, ce calcul dans [19] aboutit à $J_{cc} = 35,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ alors qu'une valeur de $37,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ est rapportée pour le calcul du rendement. Pour un substrat c-Si classique sans mécanisme de conversion de photons, le courant maximal accessible est d'environ $44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour un RQE de 100 % donc un RQI de 100 % associé à une absence de réflexion et d'absorption. À titre d'exemple, une excellente cellule solaire à base de c-Si avec une réflectivité moyenne de 5 % et un RQI de 95 % en moyenne sur *tout* le spectre utile afficherait une densité de courant de $39,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. De manière générale, un résultat de cellule solaire avec un excellent J_{cc} alors que le V_{co} est moyen (voire mauvais) doit être considéré avec prudence.

Résumé

La fabrication de nos cellules solaires à hétérojonctions repose sur le dépôt de couches minces par RF-PECVD sur un substrat de silicium cristallin. Nous avons donc expliqué les bases de cette technologie en menant notamment un parallèle entre la théorie des plasmas et celle des semiconducteurs. Le réacteur multi-chambres ARCAM a été décrit. Nous avons donné quelques notions sur les différents matériaux amorphes à base de silicium. La physique des matériaux amorphes est beaucoup plus complexe que celle des matériaux cristallins. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'ITO (*Indium Tin Oxide*) l'oxyde transparent conducteur choisi pour les cellules tant d'un point de vue théorique que pratique. Nous avons montré que la caractérisation de l'ITO par ellipsométrie était plus rapide que la spectrophotométrie (tout en concordant avec les résultats obtenus par spectrophotométrie). Une méthode de caractérisation par ellipsométrie de l'ITO et une bibliothèque de paramètres ont été proposées.

Nous avons précisé l'ensemble des outils de caractérisation utilisés pour les couches minces ou les cellules solaires :

- mesures de conductivité et sonde 4 pointes ;
- ellipsométrie et spectrophotométrie ;
- mesures $I(V)$ à l'obscurité ;
- simulateur solaire et réponse spectrale ;
- mesures de passivation (détaillées au chapitre 4).

Ces outils permettent à la fois une compréhension physique (en accédant aux paramètres matériaux) et un suivi de la reproductibilité.

Soulignons que les métallisations sérigraphiées sont une spécificité importante de nos cellules photovoltaïques car la sérigraphie est beaucoup plus industrielle que l'évaporation. En revanche, l'obtention de bons facteurs de forme par sérigraphie basse température a constitué

un défi que nous avons relevé avec le CEA-Genec (cf. chapitre suivant).

Le chapitre 3 décrit les étapes de l'optimisation des cellules solaires donc de l'augmentation du rendement. C'est en quelque sorte le cahier d'expériences de notre thèse. Nous donnons des explications sommaires mais c'est avant tout un chapitre de résultats. Nous commençons par discuter des résultats obtenus sur de petites cellules (diodes de quelques millimètres de diamètre sans sérigraphie) mais l'essentiel concerne les cellules solaires de 25 cm² avec métallisations sérigraphiées. Il s'agit donc d'une technologie à vocation industrielle. Dans le chapitre suivant, nous portons aussi une attention particulière à la reproductibilité des plaques et à l'amélioration de l'ITO.

Bibliographie

- [1] Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, second edition, 2005.
- [2] Jean-Marcel Rax. *Physique des plasmas*. Dunod, 2005.
- [3] Henry Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, 4^e edition, 1998.
- [4] Pere Roca i Cabarrocas. *Science des matériaux et technique du réacteur dans le dépôt par procédé plasma RF de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogéné*. PhD thesis, Université Paris VII, 1988.
- [5] P. Roca i Cabarrocas, J.B. Chévrier, J. Huc, A. Lloret, J.Y. Parey, and J.P.M. Schmitt. « A fully automated hot-wall multiplasma-monochamber reactor for thin film deposition ». *J. Vac. Sci. Technol., A*, 9(4) :2331–2341, 1991.
- [6] Y. Nakayama, T. Ohtsuchi, and T. Kawamura. « A study of initial transient phenomena in the chemical vapor deposition process using silane plasma ». *J. Appl. Phys.*, 62(3) :1022–1028, 1987.
- [7] R.A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, 1991.
- [8] C. Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*. Dunod, 1972.
- [9] P.W. Anderson. « Absence of Diffusion in Certain Random Lattices ». *Phys. Rev.*, 109(5) :1492–1505, 1958.
- [10] M.F. Thorpe and D. Weaire. « Electronic Density of States of Amorphous Si and Ge ». *Phys. Rev.*, 26 :1581–1584, 1971.
- [11] K. Winer. « Defect formation in a-Si:H ». *Phys. Rev.*, 41(17) :12150–12161, 1990.
- [12] M.J. Powell and S.C. Deane. « Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon ». *Phys. Rev.*, 48 :10815–10827, 1993.
- [13] M.J. Powell and S.C. Deane. « Defect-pool model and the hydrogen density of states in hydrogenated amorphous silicon ». *Phys. Rev.*, 53 :10121–10132, 1996.
- [14] D.L. Staebler and C.R. Wronski. « Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si ». *Appl. Phys. Lett.*, 31(4) :292–294, 1977.
- [15] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, and Y. Poissant. « Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films ». *Thin Solid Films*, 403-404 :39–46, 2002.
- [16] A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas, and Clerc C. « Structure and hydrogen content of polymorphous silicon thin films studied by spectroscopic ellipsometry and nuclear measurements ». *Phys. Rev. B*, 69(12) :125307, 2004.
- [17] Akihisa Matsuda. « Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas ». *Thin Solid Films*, 337 :1–6, 1999.
- [18] S. Kasouit, J. Damon-Lacoste, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas. « Contribution of plasma generated nanocrystals to the growth of microcrystalline silicon thin films ». *J. Non-Cryst. Solids*, 338-340 :86–90, 2004.

- [19] M. Tucci and G. de Cesare. « 17 % efficiency heterostructure solar cell based on p-type crystalline silicon ». *J. Non-Cryst. Solids*, 338-340 :663–667, 2004.
- [20] Georg Rupprecht. « Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten ». *Z. Phys. A*, 139(5) :504–517, 1954.
- [21] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono. « P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 ». *Nature*, 389(1-2) :939, 1997.
- [22] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono. « Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor ». *Science*, 300(5623) :1269–1272, 2003.
- [23] P. Thilakan, C. Minarini, S. Loreti, and E. Terzini. « Investigations on the crystallisation properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide thin films ». *Thin Solid Films*, 388 :34–40, 2001.
- [24] Hiroshi Morikawa and Miya Fujita. « Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films ». *Thin Solid Films*, 59(1) :61–67, 2000.
- [25] O.N. Mryasov and A.J. Freeman. « Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior ». *Phys. Rev. B*, 64 :233111, 2001.
- [26] A. Kaminski, B. Vandelle, A. Fave, J.P. Boyeaux, Le Quan Nam, R. Monna, D. Sarti, and A. Laugier. « Aluminium BSF in silicon solar cells ». *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 72 :373–379, 2002.
- [27] A. Ebong, J. Brody, A. Rohatgi, and T. Williams. « Optimization of front metal contact firing scheme to achieve high fill factors on screen printed silicon solar cells ». *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 65 :613–619, 2001.
- [28] G.T.A. Kovacs, N.I. Maluf, and K.E. Petersen. « Bulk Micromachining of Silicon ». *Proc. of the IEEE*, 86(8) :1536–1551, 1998.
- [29] D.L. King and M.E. Buck. « Experimental optimization of anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells ». *Proc. of 22nd IEEE PSC*, 1 :300–308, 1991.
- [30] D. Iencinella, E. Centurioni, R. Rizzoli, and F. Zignani. « An optimized texturing process for silicon solar cell substrates using TMAH ». *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 87(1-4) :725–732, 2005.
- [31] P.J. McMarr, K. Vedam, and J. Narayan. « Spectroscopic ellipsometry: A new tool for nondestructive depth profiling and characterization of interfaces ». *J. Appl. Phys*, 59 :694–701, 1986.
- [32] Bernard Drévilon. « *in situ* studies of the growth of hydrogenated amorphous silicon ». *J. Non-Cryst. Solids*, 114(1) :139–144, 1989.
- [33] R.H. Hartley, M.A. Folkard, D. Carr, P.J. Orders, D. Rees, I.K. Varga, V. Kumar, G. Shen, T.A. Steele, H. Buskes, and J.B. Lee. « Real time control of the molecular-beam epitaxial growth of CdHgTe and CdTe/HgTe superlattices using ellipsometry ». *J. Vac. Sci. Technol., B*, 10(4) :1410–1414, 1992.
- [34] E. Bardet, J.E. Bourée, M. Cuniot, J. Dixmier, P. Elkaim, J. Le Duigou, A.R. Middy, and J. Perrin. « The grain size in microcrystalline silicon: correlation between atomic force

- microscopy, UV reflectometry, ellipsometry, and X-ray diffractometry ». *J. Non-Cryst. Solids*, 198-200 :867–870, 1996.
- [35] Y. Veschetti, J.C. Muller, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron, and E. Rolland. « Optimisation of amorphous and polymorphous thin silicon layers for formation of front side heterojunction solar cells ». *Thin Solid Films*, 511-512 :543–547, 2006.
- [36] B. Drevillon, J. Perrin, R. Marbot, A. Violet, and J.L. Dalby. « Fast polarization modulated ellipsometer using a microprocessor system for digital Fourier analysis ». *Rev. Sci. Instrum.*, 53(7) :969–977, 1982.
- [37] H. Arwin and D.E. Aspnes. « Unambiguous Determination of Thickness and Dielectric Function of Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry ». *Thin Solid Films*, 113 :111–113, 1984.
- [38] G.E. Jellison Jr. « Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry ». *Thin Solid Films*, 234 :416–422, 1993.
- [39] D.A.G. Bruggeman. « Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen ». *Annalen der Physik*, 416(8) :665–679, 1935.
- [40] G.E. Jellison Jr. and F.A. Modine. « Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region ». *App. Phys. Lett.*, 69(3) :371–373, 1996.
- [41] G.E. Jellison Jr., V.I. Merkulova, A.A. Puretzkya, D.B. Geohegana, G. Eresa, D.H. Lowndesa, and J.B. Caughman. « Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry ». *Thin Solid Films*, 377-378 :68–73, 2000.
- [42] A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, Y. Veschetti, J.C. Muller, P.J. Ribeyron, and E. Rolland. « Interface properties of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells from admittance spectroscopy ». *Thin Solid Films*, 511-512 :385–389, 2006.
- [43] A.J. Freeman, K.R. Poepfelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang, and T.J. Marks. « Chemical and thin-film strategies for new transparent conducting oxides ». *MRS Bull.*, 25(8) :45–51, 2000.
- [44] William M. Keogh and Andrew W. Blakers. « Accurate measurement, using natural sunlight, of silicon solar cells ». *Prog. in Photovoltaics*, 12(1) :1–19, 2004.
- [45] William K. Keogh. *Accurate performance measurement of silicon solar cells*. PhD thesis, Australian National University, 2001.
- [46] Paul A. Basore. « Extended spectral analysis of internal quantum efficiency ». *Proc. of the 23rd IEEE PSC*, pages 147–152, 1993.

OPTIMISATION DES CELLULES SOLAIRES

3.1 Cellules de petite taille

Nous entendons par « petite taille » des cellules solaires dont la surface est inférieure au centimètre carré. Plus précisément, ces cellules solaires sont réalisées sur des carrés de silicium cristallin de 1 pouce par 1 pouce obtenus en découpant une galette à l'aide d'un stylet en diamant. Les diodes sont des disques dont le diamètre est de 2 mm ou de 4 mm, leur surface est par conséquent de $0,031 \text{ cm}^2$ et $0,126 \text{ cm}^2$ respectivement. Pour toutes ces études, nous avons utilisé du silicium cristallin **de type p** et réalisé des cellules à simple hétérojonction (SHJ). En revanche, les durées de vie et les résistivités des échantillons sont variables. La photographie 3.1 permet de fixer les idées.

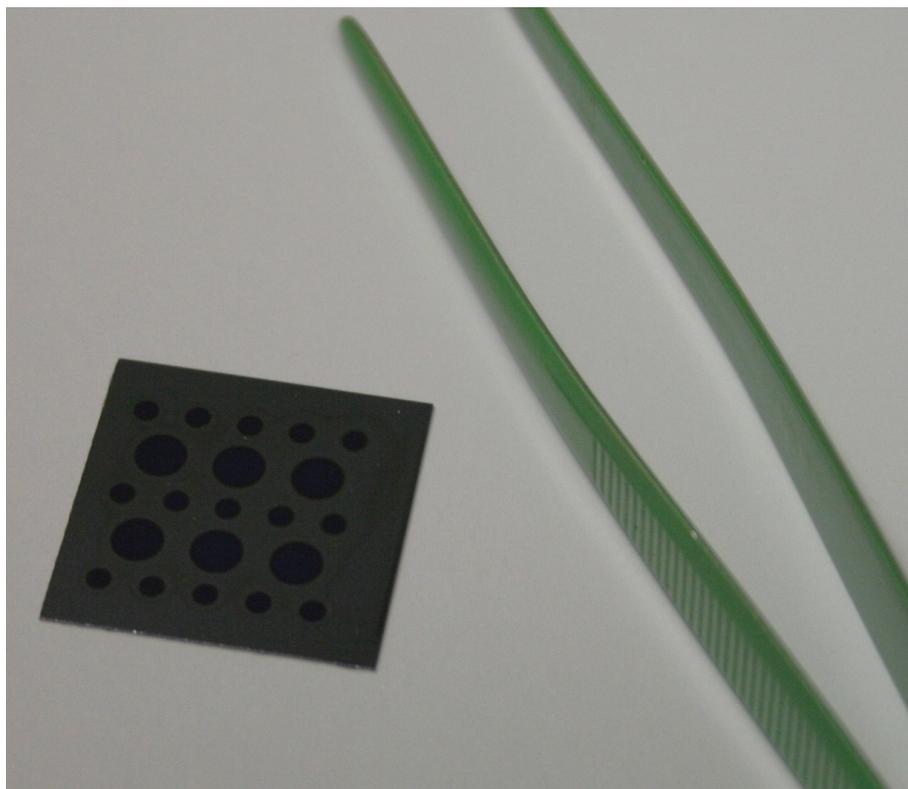


Figure 3.1 – Photographie des « petites » cellules solaires

Les différentes étapes de réalisation consistent à :

- découper des carrés de 1 pouce par 1 pouce ;
- retirer l'oxyde natif du c-Si par voie sèche ou humide ;

- déposer les couches de silicium amorphe (intrinsèque et/ou dopé n) ;
- pulvériser l'ITO à l'aide d'un masque ;
- graver les couches amorphes pour mieux définir les cellules ;
- éventuellement recuire les cellules.

La découpe des échantillons se fait avec une pointe diamant. Le dépôt des couches de silicium amorphe est réalisé dans le réacteur RF-PECVD ARCAM (2.1) et la pulvérisation de l'ITO dans un réacteur DC-Magnétron (2.3). Le masque permet de définir des plots de 2 mm ou de 4 mm de diamètre.

3.1.1 Effets latéraux

La mesure des cellules solaires après le dépôt d'ITO est entachée de nombreuses erreurs dues aux courants latéraux dans la couche a-Si:H n+ [1]. Les couches de silicium amorphe sont déposées sur toute la surface de l'échantillon de c-Si alors que le plot d'ITO, qui est l'électrode de contact, ne mesure que 2 mm ou 4 mm de diamètre (voir figure 3.2). La couche a-Si:H n+ ne peut pas être considérée comme une équipotentielle et le champ électrique s'étend latéralement au-delà de la surface de l'ITO biaisant les mesures. La densité de courant de court-circuit est largement surestimée car la surface effective de la diode est supérieure à celle de l'ITO. Le facteur de forme est sous-estimé parce qu'il existe un important courant de fuite dû à la couche de silicium amorphe. Seul le V_{co} est correct quoique légèrement surestimé (car le courant est largement surestimé mais la dépendance du V_{co} avec le courant n'est que logarithmique).

Pour toutes ces raisons, on procède à une gravure de la (ou des) couches de silicium amorphe. On utilise une gravure SF_6/O_2 dans un réacteur RF-PECVD (Nextral). En connaissant la vitesse de gravure, on peut graver entièrement la couche de silicium amorphe sans utiliser une durée excessive. Dans notre gamme de paramètres, le dioxygène ne contribue pas *stricto sensu* à la gravure mais il permet d'augmenter n_F et ainsi la vitesse de gravure puisque le fluor est l'espèce gravante [2, chap. 15] (formation principalement de SiF_4). Les conditions de gravure sont : température de 100 °C, pression de 150 mTorr, puissance de 25 W (soit une densité de puissance de $30 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), débit de SF_6 de 40 sccm et de O_2 de 10 sccm (soit 20 % de O_2 dans le plasma). Dans ce cas, la vitesse de gravure est d'environ 5 Å/s et la durée de la gravure est adaptée à l'épaisseur des couches amorphes.

Intéressons-nous à un exemple de mesures $J(V)$ sous obscurité et sous lumière de l'une de nos premières cellules (n° 303282). La courbe $J(V)$ de la figure 3.3 avant gravure présente deux anomalies par rapport à la courbe $J(V)$ « canonique » : un fort courant d'obscurité augmentant nettement avec la tension inverse et, en direct, une courbe « en S ». De -0,2 V à 0,2 V les courbes sont pratiquement symétriques et ont un comportement de type résistif. Dans cette gamme de tension, tout se passe comme si l'on avait une résistance parallèle, l'importance des fuites latérales masquant, même en direct, le comportement en exponentiel. Quant au courant inverse, il est élevé pour ce type de diode (de l'ordre de $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) et, à l'évidence, ne sature pas. Au contraire, l'augmentation de la densité de courant en inverse est parfaitement linéaire en fonction de la tension (à gauche sur la figure 3.4 avec un R^2 de 0,9996). Après la gravure SF_6/O_2 , le courant inverse a diminué de plus de deux décades et l'augmentation en fonction de la tension inverse n'est plus qu'en racine carrée (à droite sur la figure 3.4). D'autre part, le comportement de la diode en direct est parfaitement exponentiel (facteur d'idéalité de 2,2) : la

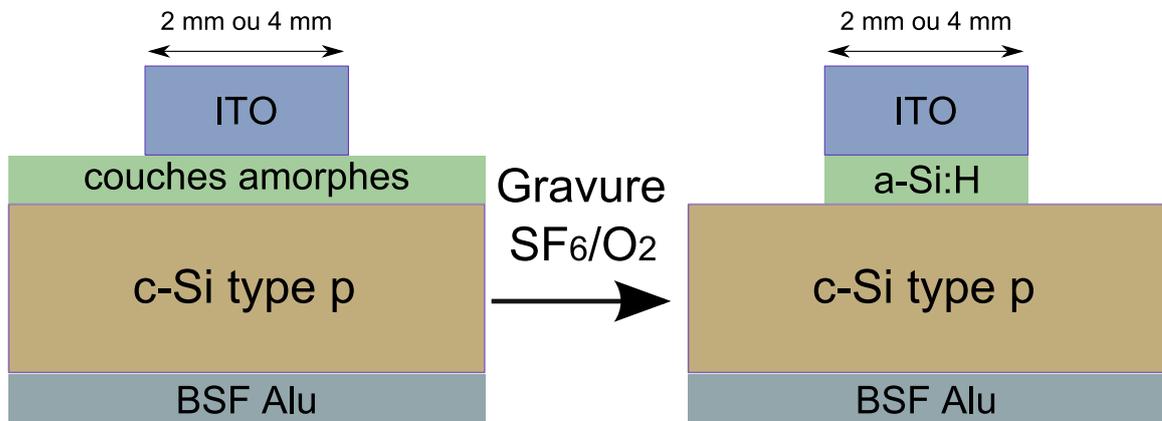


Figure 3.2 – Vue de côté des cellules avant et après gravure

gravure a bien permis une réduction drastique des courants de fuite.

L'utilisation d'une couche de « passivation » ne diminue que très peu le courant inverse. Nous avons utilisé plusieurs types de couches : dépôt de pm-Si:H ou de a-SiC:H et le résultat était identique. Pour ce type de cellules, le courant d'obscurité est donc essentiellement un courant de fuite dû à la couche de silicium amorphe dopé n.

Le tableau 3.1 présente les caractéristiques mesurées sous lumière pour la même cellule solaire. On observe bien une diminution d'environ 40 % de la densité de courant puisqu'avant gravure, un grand nombre de porteurs était artificiellement collecté en dehors de la surface définie par le plot d'ITO. La faiblesse du FF et de la R_p avant gravure montrent l'importance des courants latéraux.

| | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | R_p (Ω·cm ²) | FF (%) |
|---------------|---------------|---------------------------------|----------------------------|--------|
| avant gravure | 489 | 20,0 | 78 | 41 |
| après gravure | 490 | 11,8 | 1900 | 52 |

Tableau 3.1 – Caractéristiques des cellules solaires avant/après gravure

On peut se demander quelle est l'origine principale du courant d'obscurité avant gravure : est-ce un courant se recombinant dans la couche a-Si:H n+, dans la c-Si ou à l'interface ? Nous avons fabriqué trois cellules avec une épaisseur croissante de a-Si:H n+. La figure 3.5 présente les résultats des mesures J(V) à l'obscurité. Avant gravure SF₆/O₂, on retrouve l'influence des courants de fuite en direct qui masquent totalement la diode aux basses tensions (< 0,2 V). La valeur du courant de saturation (à -0,8 V par ex.) croît fortement avec l'épaisseur. Cette augmentation est même quadratique comme montré figure 3.6. Il y a bien 4 points à ajuster puisque nous avons choisi de ne pas prendre de constante dans l'équation parabolique. Après dépôt, c'est donc la couche a-Si:H n+ qui contribue majoritairement au courant d'obscurité via un courant de fuites latérales. Il s'agit d'électrons se recombinant dans la couche de silicium amorphe dopé. Avant gravure, le courant d'obscurité est gouverné par cette couche et celui-ci augmente avec l'épaisseur.

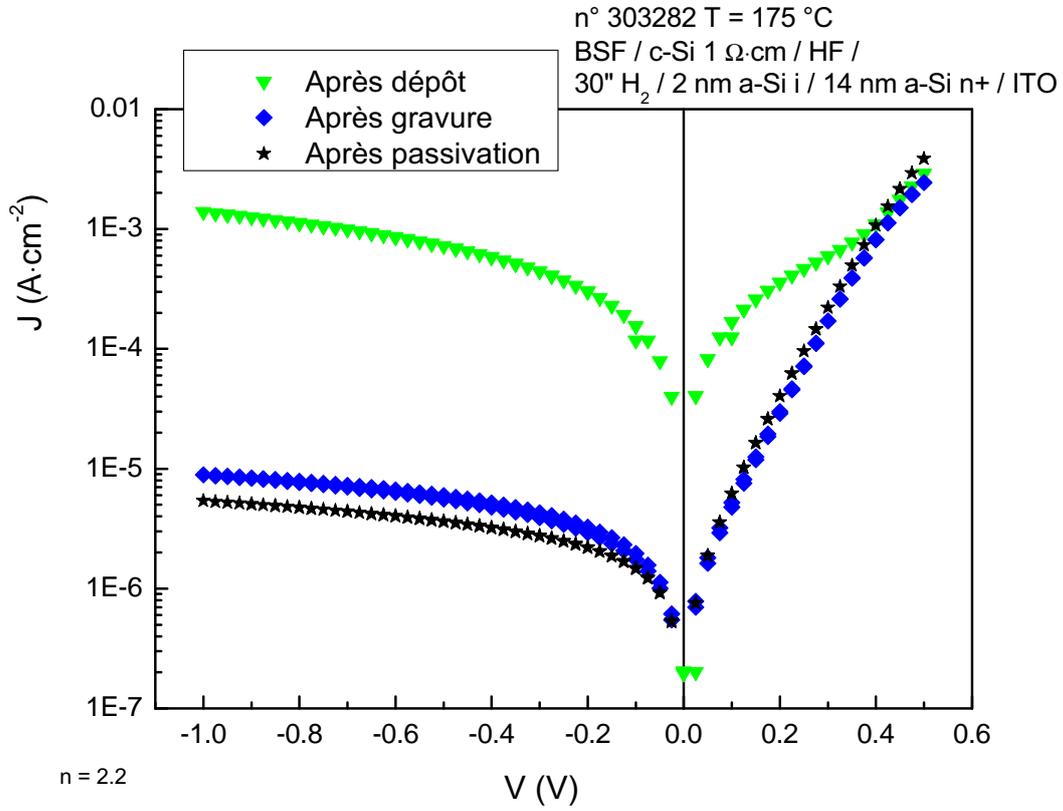


Figure 3.3 – J(V) à l’obscurité d’une diode avant/après gravure

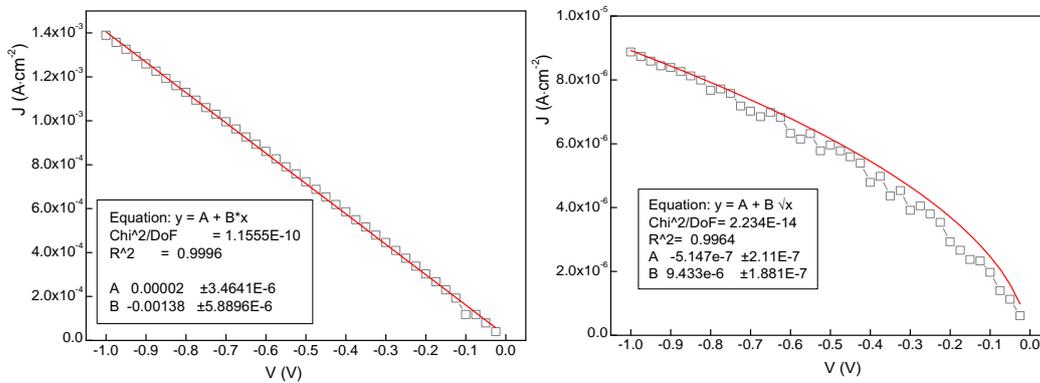


Figure 3.4 – Ajustements du courant en inverse avant/après gravure(ordonnées en valeur absolue)

On note toutefois qu'après gravure, il n'y a pas de différence significative entre les valeurs des courants en inverse pour les différentes épaisseurs de couches a-Si:H n+ (il n'y a même aucune corrélation) : le courant d'obscurité n'est donc plus gouverné par les recombinaisons dans la couche de a-Si:H mais par les interfaces et/ou les recombinaisons dans le c-Si.

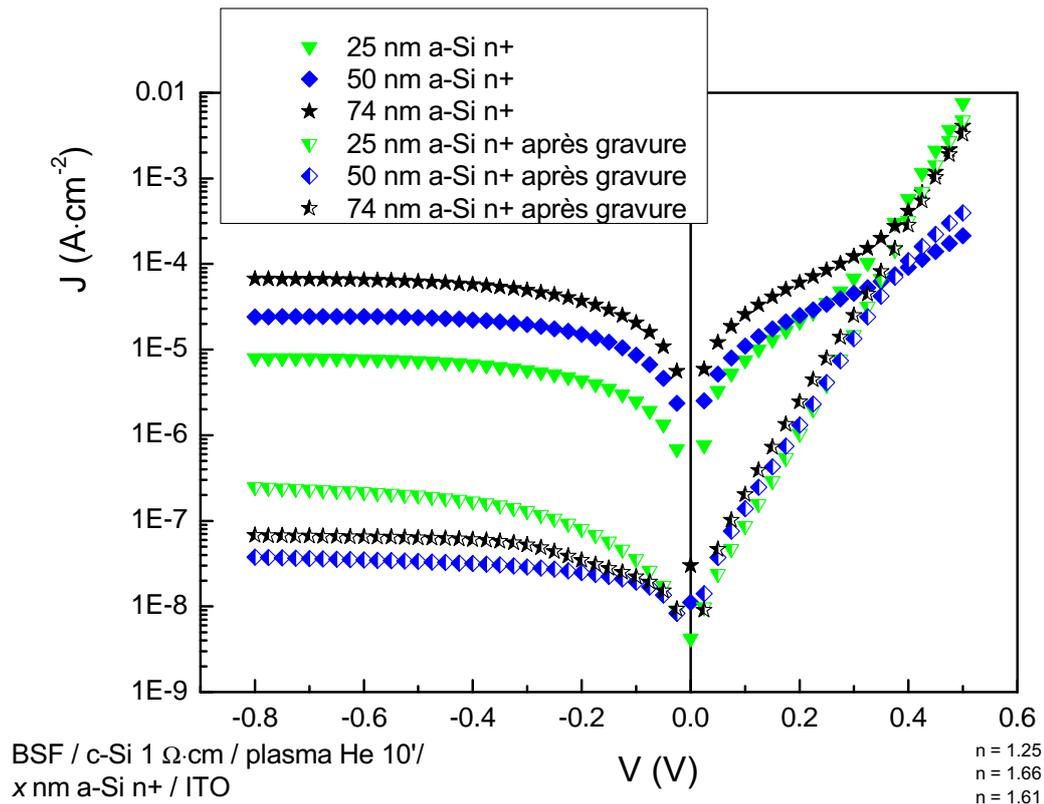


Figure 3.5 – $J(V)$ avant/après gravure pour 3 épaisseurs de silicium amorphe n+

Quelle que soit la proportion du courant d'obscurité dû au courant de trous de la couche a-Si:H n+, le courant d'obscurité augmente avec le niveau de recombinaison à l'interface. Dès lors, nous avons réalisé une diode avec les mêmes épaisseurs de silicium amorphe n+ et les mêmes traitements mais en intercalant une couche de pm-Si:H connu pour ses propriétés de passivation de la surface du c-Si. La figure 3.7 présente les résultats.

Même si la densité de défauts au milieu de la bande interdite est bien inférieure dans le cas du pm-Si:H intrinsèque ($\approx 7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) que dans a-Si:H n+, une couche additionnelle (« assez » épaisse qui plus est) ne peut qu'augmenter la recombinaison en inverse dans les couches amorphes. Pourtant, avant gravure, le courant d'obscurité est réduit dans le cas où l'on a utilisé une couche tampon de pm-Si:H intrinsèque. Cette couche diminue donc la recombinaison à l'interface.

Après gravure, le courant d'obscurité est quasiment le même pour les deux cellules (il se situe dans la marge d'erreur de mesure). Par conséquent, le courant de saturation n'est dominé ni

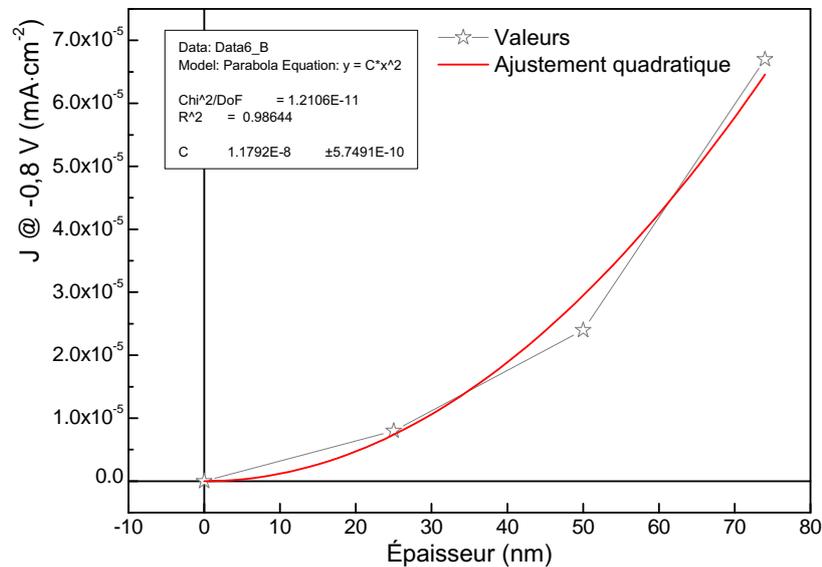


Figure 3.6 – Ajustement de J_{obs} en fonction de l'épaisseur de la couche a-Si:H

par le courant de trous des couches de silicium amorphe, ni par la recombinaison à l'interface. Le courant d'obscurité est maintenant gouverné par le c-Si (courant d'électrons et recombinaisons en face arrière) et sans doute par quelques effets 2D encore présents.

Comme vu au tableau 3.1 la densité de courant diminue après gravure. On note en indice *dep* pour dépôt et *grav* pour gravure. C'est plutôt le courant qui diminue après gravure que la densité de courant puisque, dans les deux cas, le logiciel de l'appareil de mesure divise le courant par la même surface (celle du plot d'ITO) :

$$\begin{cases} J_{dep} &= \frac{I_{dep}}{S_{ITO}} \\ J_{grav} &= \frac{I_{grav}}{S_{ITO}} \end{cases}$$

Mais, avant gravure, la surface réelle de collecte des porteurs est plus grande que l'aire du plot d'ITO, la valeur de J_{dep} est donc « artificielle ». Essayons d'estimer l'ordre de grandeur de cette surface avec un modèle très simple. Soit R le rayon du plot d'ITO et l la longueur caractérisant la surface de collecte supplémentaire (et donc artificielle) comme explicité sur le schéma 3.8. Cette surface sera un anneau d'aire :

$$\pi(R + l)^2 - \pi R^2$$

Supposons que le rendement quantique interne ne change pas après gravure (pour aucune longueur d'onde), qu'il soit identique sous la surface virtuelle (avant gravure) à celui sous l'ITO et qu'en dehors de la surface virtuelle on ne collecte plus aucun porteur (hypothèse abrupte¹).

¹ En somme on va plutôt calculer une borne minimale de l .

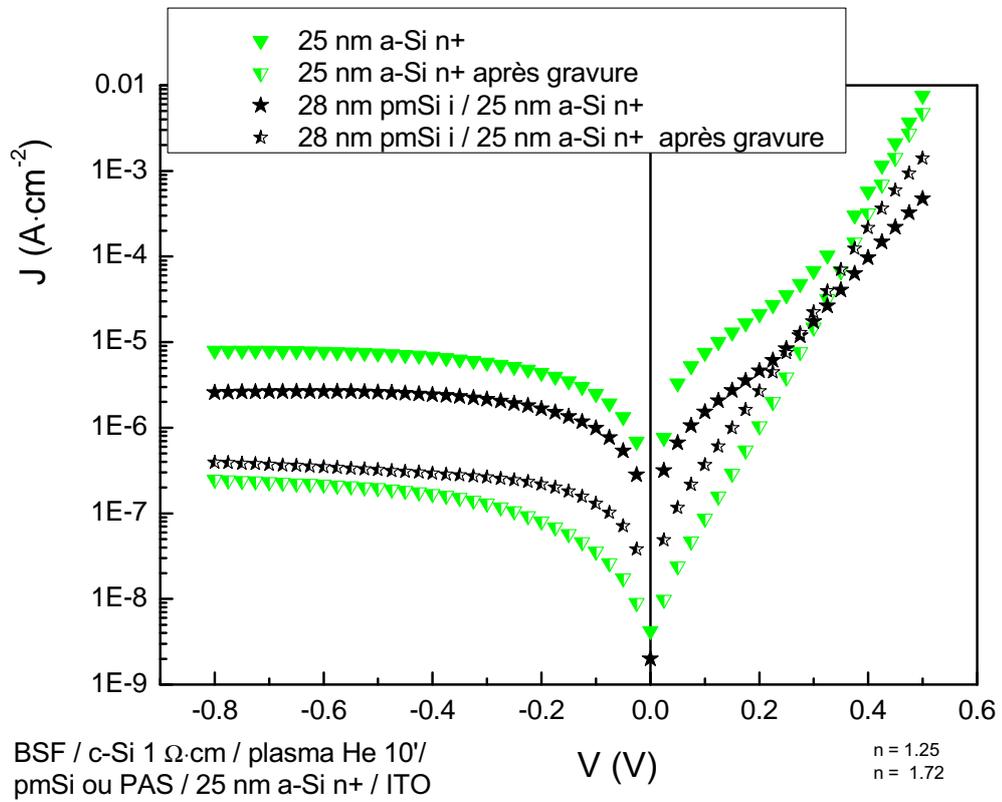


Figure 3.7 – $J(V)$ à l'obscurité avec ou sans pm-Si:H

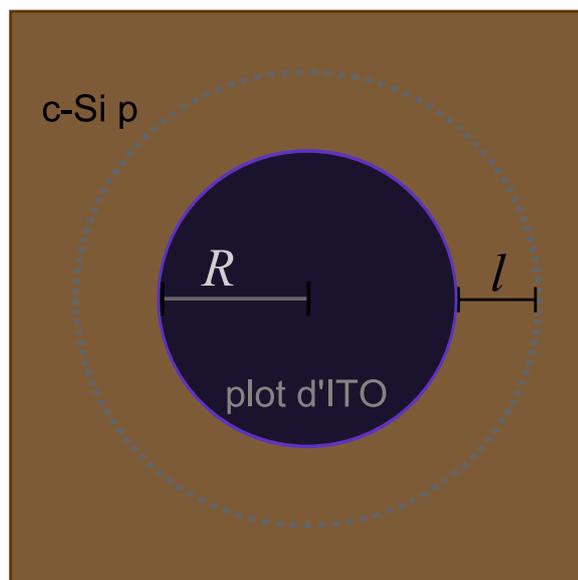


Figure 3.8 – Estimation de la collecte artificielle des photoporteurs

Nous avons alors :

$$I_{dep} = I_{grav} + I_{anneau} \quad (3.1)$$

et toujours

$$I_{dep} = J_{dep}\pi R^2 \quad (3.2)$$

Par conséquent :

$$J_{dep}\pi R^2 = J_{grav}\pi R^2 + J_{grav} \times \mathcal{T}_{rans}\pi \left((R+l)^2 - R^2 \right) \quad (3.3)$$

Le paramètre \mathcal{T}_{rans} permet de tenir compte de la transmission différente des zones avec ou sans ITO. C'est le ratio entre les photons transmis au c-Si dans les zones sans ITO sur ceux transmis au niveau du plot d'ITO. Le coefficient de réflexion est bien supérieur pour les surfaces sans ITO donc ce ratio est inférieur à 1. Nous l'avons calculé en le pondérant par le spectre solaire. Ce paramètre correctif peut varier selon les échantillons de 0,64 à 0,83 et tourne le plus souvent autour de 0,7 selon la qualité et l'épaisseur de l'ITO. En dehors de l'ITO et à surface équivalente, il y aura moins de photons susceptibles de créer une paire électron/trou et donc un courant moins important même à rendement quantique interne identique. Simplifions l'équation 3.3 en passant tous les termes dans le même membre :

$$\left(J_{grav} - J_{dep} \right) + J_{grav}\mathcal{T}_{rans}l^2 + 2RJ_{grav}\mathcal{T}_{rans} = 0 \quad (3.4)$$

$$\Rightarrow l^2 + 2Rl + \frac{1}{\mathcal{T}_{rans}} \left(1 - \frac{J_{dep}}{J_{grav}} \right) = 0 \quad (3.5)$$

Soit en résolvant l'équation du second degré et en prenant la racine positive :

$$l = R \left(\sqrt{1 + \frac{1}{\mathcal{T}_{rans}} \left(\frac{J_{dep}}{J_{grav}} - 1 \right)} - 1 \right) \quad (3.6)$$

Avec ce modèle, on obtient sur la centaine d'échantillons deux grandes familles :

- pour les substrats ayant une faible longueur de diffusion ($\approx 300 \mu\text{m}$) l est **toujours** de l'ordre de 0,75 mm ;
- pour toutes les autres longueurs de diffusion (de $500 \mu\text{m}$ à $1\,500 \mu\text{m}$) ce paramètre n'est plus une variable explicative et les valeurs de l varient de 0,9 mm à 1,6 mm selon les types de dépôts et de nettoyage.

Soulignons enfin que l'on trouve quasiment les mêmes valeurs de l pour des diodes mesurées sur des plots de 2 mm ou 4 mm de diamètre². Ainsi pour un rayon d'ITO de 1 mm, on peut avoir des l excédant le millimètre. Ce modèle très simple est intéressant parce qu'il permet de quantifier les effets de bords avant gravure. Ils s'avèrent être de l'ordre de grandeur des dimensions caractéristiques des cellules !

Lorsqu'on a amélioré la passivation et donc le V_{co} l'étape de gravure SF_6/O_2 a commencé à faire chuter le V_{co} . Lorsque les V_{co} de nos cellules solaires n'étaient que de l'ordre de 500 mV - 550 mV, la gravure n'était pas un facteur limitant. En revanche, quand les V_{co} ont atteint les

² En fait le même ratio $\frac{J_{dep}}{J_{grav}}$ puisque dans ce cas \mathcal{R}_{efl} est identique.

600 mV les effets de la gravure SF₆/O₂ sont devenus rédhibitoires : la perte de tension due à la gravure augmentait en même temps que le V_{co} comme on le constate sur la figure 3.9. Autrement dit, le V_{co} des cellules solaires est systématiquement ramené aux environs de 570 mV quelle que soit la qualité de l'interface amorphe/cristallin. Ce n'est plus cette interface qui détermine le V_{co} mais les défauts générés par la gravure SF₆/O₂ (voir par exemple [3]). Lorsque le V_{co} était inférieur à 560 mV, cette création de défauts par la gravure était « masquée » parce que la recombinaison par les défauts à l'interface amorphe/cristallin était supérieure. La chute de V_{co} est d'ailleurs encore plus marquée pour des cellules de diamètre inférieur (2 mm).

Par souci de cohérence, nous ne donnerons que des valeurs de V_{co} de cellules de 4 mm de diamètre et les valeurs après gravure sauf lorsque la gravure devient le facteur limitant et dégrade le V_{co}³. Sauf mention, les autres paramètres (FF, J_{cc} etc.) sont donnés après gravure. Enfin, la plupart du temps (sauf pour les « meilleurs rendements »), nous reportons des valeurs moyennées de six ou douze cellules solaires ayant vu les mêmes étapes. Les écarts-types sur ces cellules sont de l'ordre de :

- 6 mV sur les V_{co} soit 1 % en relatif ;
- de 1,5 à 2 mA·cm⁻² pour les J_{cc} donc de 7 % à 10 % ;
- de 1 % à 3 % pour les FF soit de 2 % à 4 % relatif.

et ils ont eu tendance à diminuer au fil des séries d'expériences. On note que le V_{co} est de loin la mesure la plus reproductible.

3.1.2 Voie sèche pour retirer l'oxyde natif

Il est bien connu que l'oxyde natif du silicium cristallin se retire à l'aide d'acide fluorhydrique (noté HF). Néanmoins, l'utilisation d'un plasma PECVD pour nettoyer la surface du c-Si est intéressante d'un point de vue scientifique et souhaitable d'un point de vue technologique. L'acide fluorhydrique est un acide dangereux et produisant des résidus à traiter. Enlever l'oxyde natif, dans le même réacteur qui servira au dépôt, c'est transformer une solution « 2 en 1 » (passivation et réalisation de la jonction) en une solution « 3 en 1 ».

Nous avons essentiellement travaillé avec des plasmas de dihydrogène et d'hélium. L'utilisation d'hydrogène comme réducteur de la couche d'oxyde est connue [4]. L'utilisation d'hélium est moins courante et met en jeu l'effet mécanique du bombardement des ions hélium. Quelques essais avec un plasma de SiF₄ ont aussi été menés.

Plasmas He vs H₂

Sauf mention contraire dans ce sous-chapitre, les substrats ont une résistivité de 1 Ω·cm. Ce sont tous des c-Si CZ. Juste après découpe (donc sans trempe HF), les échantillons sont placés dans le réacteur. La température est de 200 °C. L'émetteur est identique : 35 Å de pm-Si:H et 140 Å a-Si:H n+ et la pression du plasma de nettoyage de 1900 mTorr.

On constate sur la figure 3.10 que la durée optimale pour maximiser le V_{co} est sensiblement la même : 10 min pour l'hélium et 12 min pour le dihydrogène. Le plasma hélium permet d'obtenir des V_{co} supérieurs (588 mV pour l'échantillon n° 304075). Il est intéressant de noter

³ Dans ce cas nous avons corrigé la valeur donnée en tenant compte de la surestimation de J_{cc}.

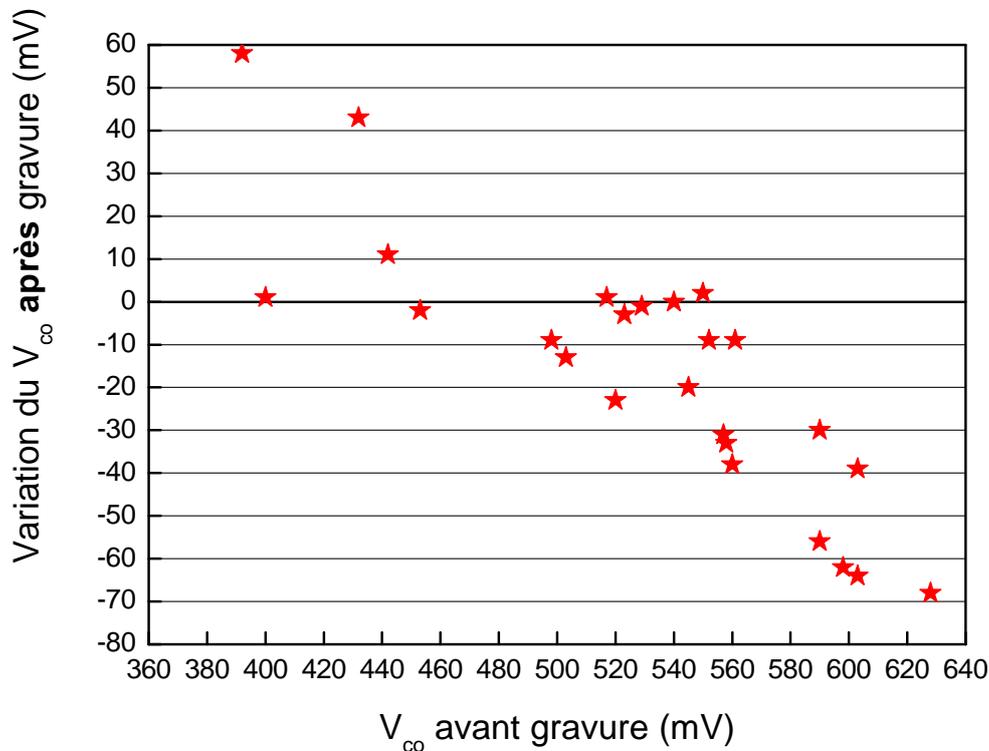


Figure 3.9 – Variation du V_{co} due à la gravure

que l'optimisation est plus aisée avec un plasma d'hélium puisque l'obtention du maximum de V_{co} est moins sensible à la durée du plasma. Une durée de 20 min de plasma H_2 dégrade nettement le V_{co} alors qu'il n'est qu'un peu diminué avec un plasma d'hélium. Si l'on suppose que l'on a enlevé la couche d'oxyde après 12 min de plasma H_2 , cela signifie qu'un plasma H_2 de plusieurs minutes crée beaucoup plus de défauts qu'un plasma d'hélium.

Nous avons réalisé la même expérience mais à une température de **250 °C**⁴. Les résultats obtenus sont sensiblement identiques pour le plasma d'hélium (cf. fig. 3.11) même si les V_{co} sont un peu inférieurs. La différence pour le plasma H_2 est très nette : le V_{co} est diminué de 20 mV par rapport au plasma He (pour une durée de 10 min). Dans le cas de l'hélium, le bombardement ionique permettant de retirer l'oxyde natif est du même ordre aux deux températures (effet « physique ») alors que la diffusion de l'hydrogène (et ses éventuels inconvénients) augmente nettement à 250 °C (effet « chimique »). Pour le plasma de H_2 , le doublement de la puissance (10 W au lieu de 5 W) n'a quasiment pas changé les V_{co} et les tendances sont identiques.

On a réalisé un plasma H_2 à 200 °C pendant 10 minutes sur trois échantillons c-Si CZ de résistivité 14 $\Omega\cdot\text{cm}$. Les résultats étaient décevants puisque les résistances séries élevées ($\approx 15 \Omega\cdot\text{cm}^2$) et les V_{co} faibles (≈ 480 mV). La résistivité du substrat semblait jouer un rôle. Le peu d'échantillons fabriqués ne nous permettait pas d'exclure d'autres hypothèses (propreté,

⁴ Pour toutes les étapes donc l'émetteur a un gap inférieur aux cas précédents.

erreurs)⁵. Mais cette sensibilité à la résistivité du c-Si s'est avérée déterminante par la suite. Une partie de ces résultats est présentée dans [5].

L'utilisation d'argon pour cette pulvérisation de la couche d'oxyde serait sans doute préférable car plus rapide.

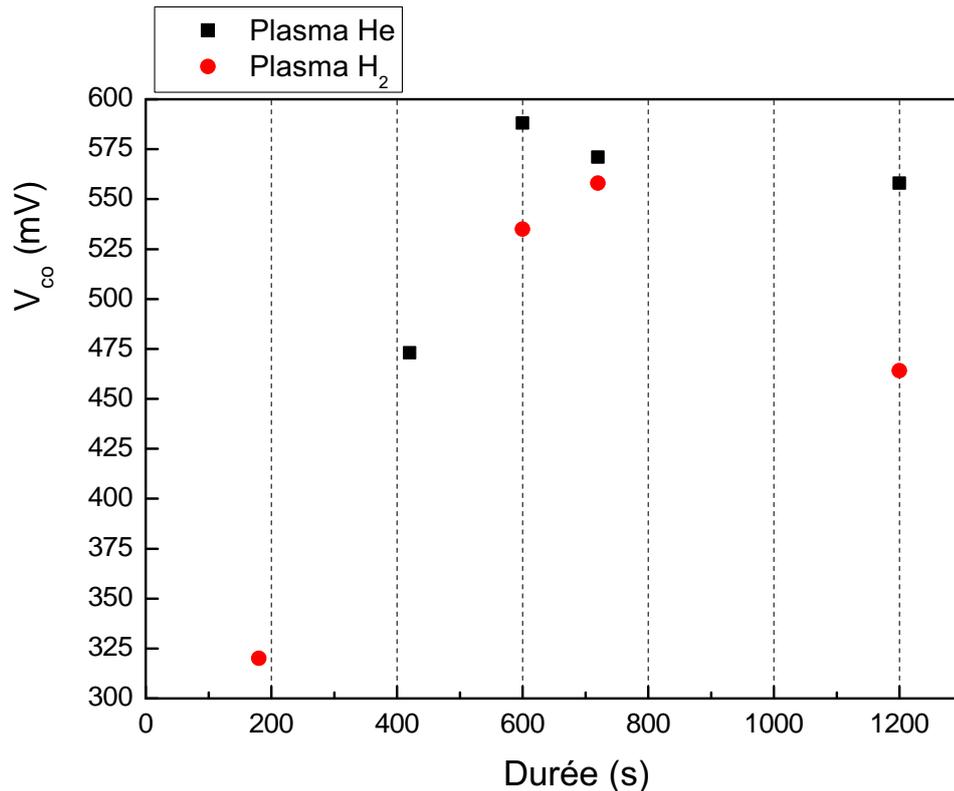


Figure 3.10 – V_{co} de cellules selon la durée et le type de plasma de nettoyage à 200 °C

Plasma SiF₄

Après adjonction d'une ligne de SiF₄ à l'ARCAM, nous avons utilisé ce gaz pour enlever la couche d'oxyde natif du silicium cristallin. En effet, l'intérêt des gaz fluorés pour nettoyer par voie sèche le silicium cristallin dans le cadre des cellules solaires à hétérojonctions avait été exploré dans [6] (dans ce cas CF₄).

Dans un premier temps, des mesures d'ellipsométrie *in situ* sur un échantillon de silicium cristallin ont été réalisées (n° 303127b). Un morceau de c-Si CZ 1 Ω·cm est placé dans un réacteur PECVD sans trempe HF. La température est de 200 °C, le débit de SiF₄ de 20 sccm, la pression de 0,5 Torr et la puissance de 350 mW·cm⁻². Pour suivre la gravure de la couche

⁵ Notons qu'en plus la durée de vie des substrats 14 Ω·cm étaient supérieures !

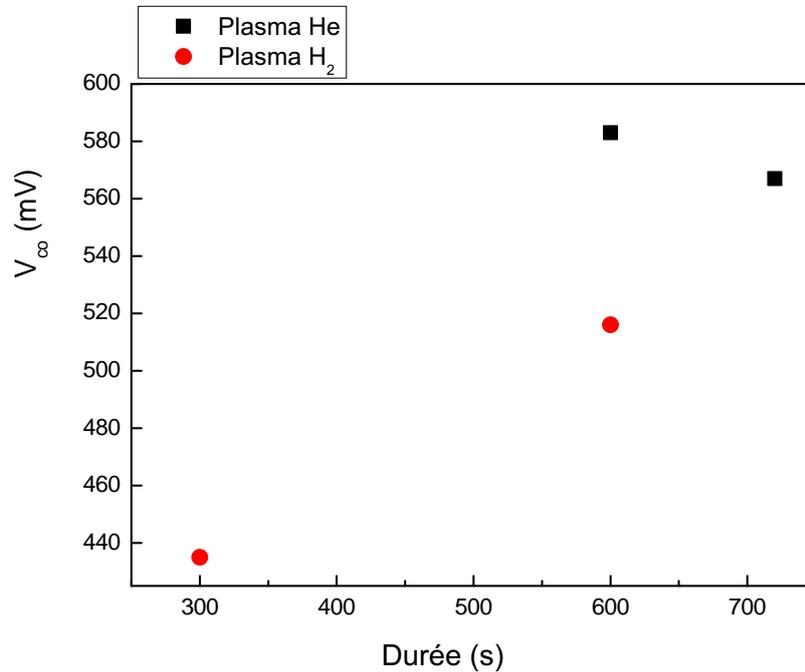


Figure 3.11 – V_{co} de cellules selon la durée et le type de plasma de nettoyage à 250 °C

d'oxyde natif (vide et SiO_2), on effectue des mesures d'ellipsométrie *in situ* à divers intervalles (en arrêtant le plasma) de 0 s à 540 s (10 s, 20 s etc.)

On peut voir sur la figure 3.12 les résultats de ces mesures (afin de ne pas surcharger la figure il n'y a que trois spectres d'ellipsométrie). On note qu'après 5 minutes de plasma, le pic à 4,2 eV correspond quasiment à celui d'un c-Si nu. Nous avons simulé l'ensemble de ces spectres en définissant une couche de rugosité correspondant à un mélange de silice (SiO_2), de vide et de c-Si. En fonction de la durée du plasma de gravure SiF_4 l'épaisseur et la composition de cette couche vont évoluer. La figure 3.13 montre les résultats de ces ajustements de spectres (pour les épaisseurs la marge d'erreur à 95 % est de $\pm 1,5 \text{ \AA}$). Après 300 s de plasma, il n'y a concrètement plus de silice et l'on a une couche de rugosité de seulement 1 nanomètre : on a bien intégralement gravé la couche d'oxyde natif⁶. Des durées supérieures de gravure SiF_4 ne changent quasiment pas la composition et l'épaisseur de cette couche. La légère augmentation du pourcentage de silice et de l'épaisseur de la couche d'oxyde observée après une minute peut étonner. Il s'agit de l'étape préalable à la gravure : le fluor pénètre dans la couche d'oxyde et le rend poreux.

Nous avons donc utilisé des conditions similaires de plasma SiF_4 pour réaliser des cellules à hétérojonctions sans trempe HF. Il s'agit des dépôts n° 307181 et 307181_bis (**CZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$**) pour lesquels la température était de 200 °C, la durée de plasma SiF_4 de 5 min. Nous avons déposé 35 \AA de pm-Si:H et 115 \AA a-Si:H n+. Pour 307181, nous avons réalisé un plasma H_2 d'une minute avant le dépôt des couches amorphes. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2.

⁶ Il manque sans doute un point entre 120 s et 300 s pour déterminer l'optimum exact.

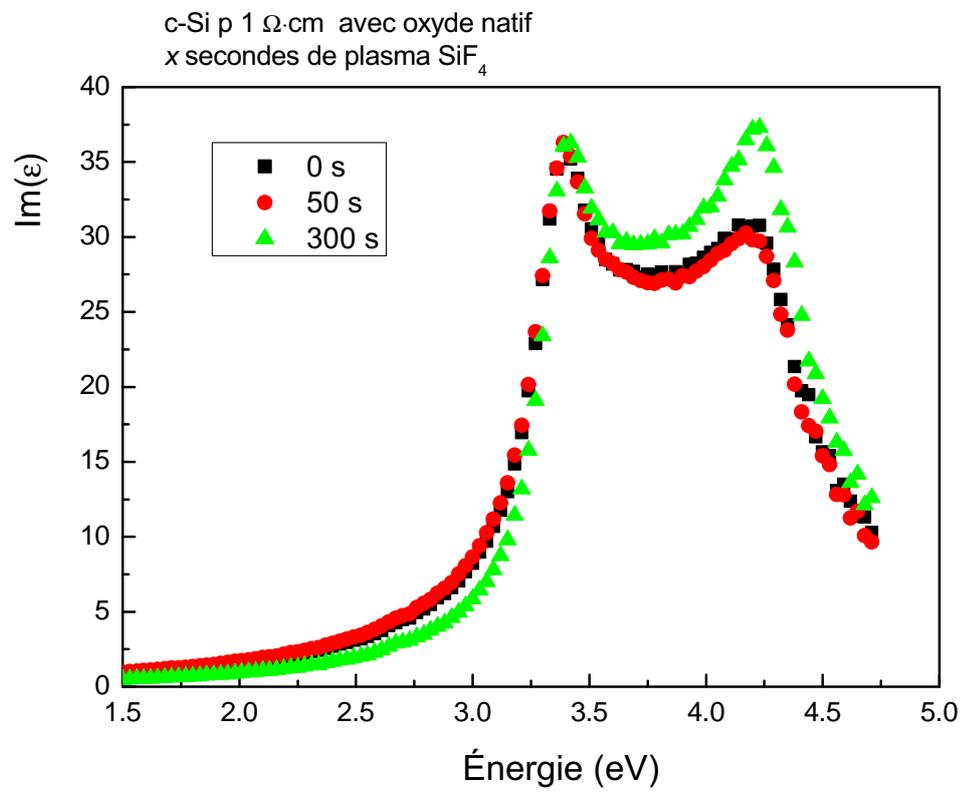


Figure 3.12 – Partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique lors de la gravure SiF₄ de l'oxyde natif

Les V_{co} obtenus sont tout à fait honorables pour une technologie entièrement par voie sèche. On note que le plasma de dihydrogène, même court, dégrade le V_{co} de la cellule. Les résistances séries de ces échantillons sont parmi les plus faibles obtenues sur des petites diodes (même avec HF) : de l'ordre de $7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Le plasma SiF_4 retire l'oxyde natif. Avec le même émetteur, le rendement des cellules solaires avec plasma SiF_4 n'est pas aussi bon que des cellules avec trempe HF (cf. 3.1.3) contrairement à [6]. Toutefois, les résultats obtenus sur un petit nombre d'essais sont prometteurs mais la décision de passer définitivement à des cellules sur wafers et par voie humide n'a pas permis d'explorer plus avant cette option.

| | V_{co} (mV) | J_{cc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) | R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | FF (%) |
|------------|---------------|---|--------------------------------------|--------|
| 307181 | 536 | 17,8 | 650 | 58 |
| 307181_bis | 544 | 17,5 | 550 | 57 |

Tableau 3.2 – Caractéristiques des cellules traitées SiF_4

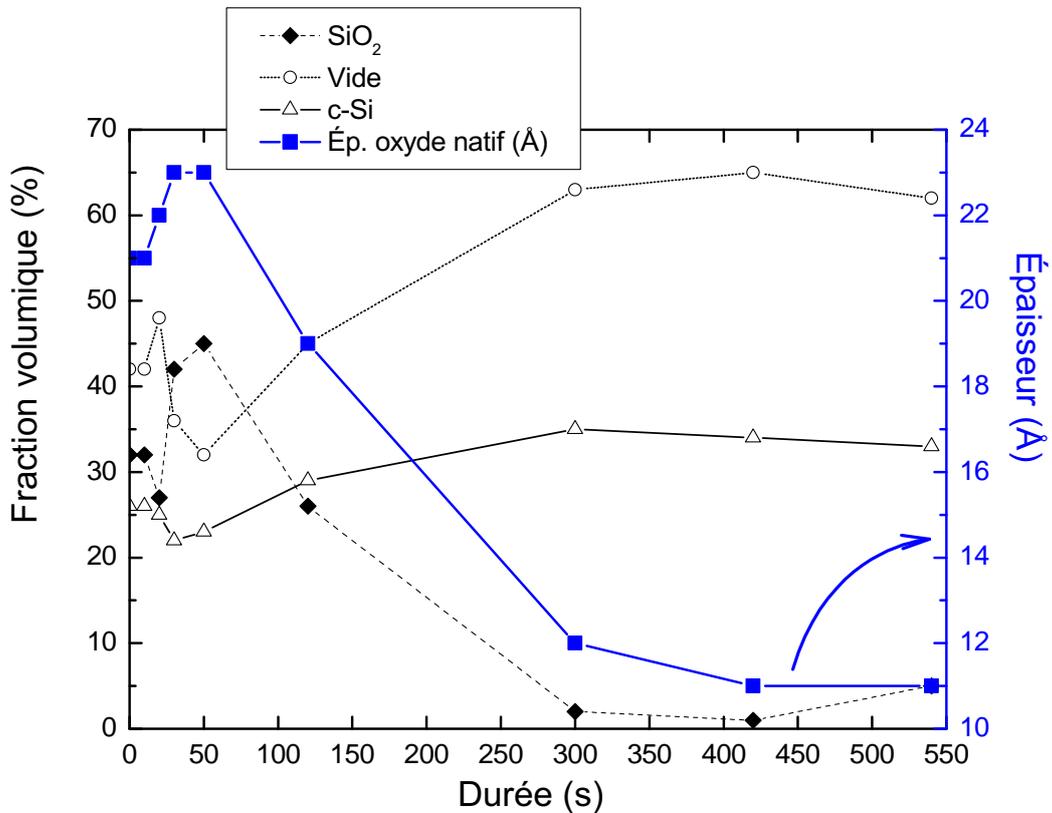


Figure 3.13 – Épaisseur et composition de la couche d'oxyde natif lors de la gravure SiF_4

3.1.3 Voie humide pour retirer l'oxyde natif

Quelle que soit la taille des cellules solaires réalisées, nous avons ensuite systématiquement utilisé une trempe HF pour retirer l'oxyde natif. Dans ce paragraphe, les substrats ont un BSF pleine plaque en face arrière (voir 2.4.2). L'acide fluorhydrique gravant l'aluminium, il y a un risque que des particules d'aluminium gravées en face arrière se déposent en face avant lors de la trempe HF. Nous avons réalisé une série d'expériences sur des substrats CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ en faisant varier la durée et la concentration de la solution d'acide fluorhydrique comme reporté sur le tableau 3.3. Clairement, une durée ou une concentration trop importante diminue la tension de circuit-ouvert : on a très probablement un dépôt de particules d'aluminium sur la face avant. Une durée trop courte pour une solution très diluée ne permet pas d'enlever tout l'oxyde natif puisque la résistance série augmente.

| Concentration / Durée | V_{co} (mV) | R_S ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) |
|-----------------------|---------------|------------------------------------|
| 5 % / 1' | 520 | 7,1 |
| 2 % / 2' | 572 | 6,0 |
| 2 % / 1'30" | 580 | 6,5 |
| 2 % / 1' | 603 | 5,2 |
| 2 % / 30" | 575 | 9,9 |

Tableau 3.3 – Influence de la solution de HF

Concernant la formation proprement dite de l'émetteur, nous avons exploré une partie de l'espace des paramètres à commencer par la pression lors du dépôt de la couche de pm-Si:H intrinsèque. Des études précédentes avaient démontré l'excellente passivation obtenue à l'aide d'une couche de pm-Si:H ainsi que l'amélioration en fonction de la pression. La résistivité des substrats pour cette série est de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$. Il s'agit de CZ. La figure 3.14 montre la nette amélioration du V_{co} en fonction de la pression. Diminuer le bombardement ionique semble minimiser les défauts à l'interface et donc augmenter le V_{co} . Toutefois cette explication ne concorde pas avec les résultats obtenus sur du c-Si CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ qui ne présente pas de dépendance nette en fonction de la pression pour une série équivalente. De plus, l'une des meilleures cellules sur c-Si CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ a été fabriquée avec une couche de pm-Si:H à « basse pression » 250 mTorr (puissance équivalente). Il s'agit du n° 309102 dont le V_{co} était de 609 mV.

La meilleure cellule obtenue avec cette technologie est la n° 309187 :

- c-Si 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ / HF 2 %, 1 min / T = 200 °C ;
- 40 Å de pm-Si:H intrinsèque déposé à 1600 mTorr ;
- 90 Å a-Si:H n+ ;
- 95 nm d'ITO.

avec les caractéristiques suivantes :

- $V_{co} = 629$ mV, $J_{cc} = 24,4$ mA $\cdot\text{cm}^{-2}$, FF = 58 % ;
- soit un rendement de 8,9 %.

Nous avons utilisé les mêmes conditions sur du cristallin CZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et n'avons obtenu que des V_{co} avoisinant les 600 mV. Le changement de résistivité a alors coïncidé avec un changement de générateur dans le réacteur PECVD et, en visant le même potentiel plasma, nous avons pensé qu'un bombardement ionique supérieur pouvait expliquer cette diminution du V_{co} . La suite montrera que la variable explicative était bien la résistivité du substrat.

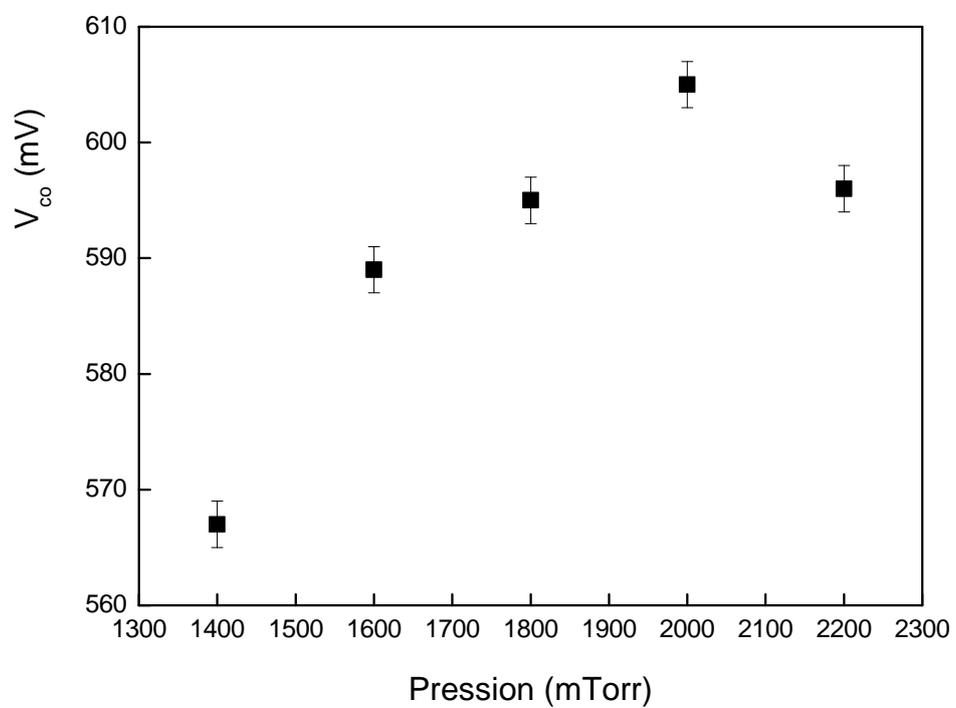


Figure 3.14 – Évolution du V_{co} en fonction de la pression (c-Si $1 \Omega \cdot \text{cm}$)

La réalisation de cellules de « petite taille » a permis d'aborder la thématique des cellules à hétérojonctions au laboratoire, de valider certaines étapes technologiques, de mettre en œuvre les premières optimisations (trempe HF, aperçu du rôle de l'hydrogène etc.), de comparer les voies sèche et humide pour retirer l'oxyde natif. Cette technique est peu consommatrice de matériau et permet d'obtenir des cellules solaires en un minimum d'étapes. Toutefois les effets de bords dus aux petites dimensions (diamètre de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de nos substrats) et la forte tonalité industrielle des projets dans lesquels s'est inséré ce travail de thèse rendaient nécessaires le passage à des surfaces plus grandes.

3.2 Maîtrise de la variabilité sur wafers de 100 mm

L'utilisation de wafers de 100 mm (nommer « 4 pouces ») était indispensable pour consacrer l'aspect industriel des projets cellules solaires à hétérojonctions. Comme vu dans la section 2.4 les nettoyages, texturations éventuelles, dépôts et métallisations sont réalisées pleine plaque. *In fine* des cellules solaires sont découpées au laser. On obtient ainsi 4 cellules d'environ 1 cm² et une cellule principale découpée au centre⁷ d'environ 25 cm². Cette gamme de surfaces rend les résultats obtenus plus « crédibles » (la précision des mesures de rendement augmente nettement avec la surface) et permet de s'affranchir en grande partie des effets de bords (cf. 3.1.1) notamment pour les cellules centrales⁸. La figure 3.15 présente une photographie de ces cellules solaires plus grandes, soit 25 cm². Toutes les autres optimisations ont été réalisées avec cette surface de cellule.

Dans le cas des « petites » cellules ou pour les expériences réalisées au chapitre 4, nous avons utilisé une grande variété de wafers de c-Si (orientation, résistivité, longueur de diffusion). Deux types de wafers seulement ont servi à la fabrication de cellules de 25 cm² : c-Si de type p (100) CZ 14 Ω·cm et c-Si de type p (100) FZ 1 Ω·cm. Dans les deux cas, l'épaisseur est de 300 μm et la longueur de diffusion est importante (supérieure à 1 mm). Ainsi, le rapport longueur de diffusion sur épaisseur est toujours supérieur à 3 voire 4 ce qui permet de négliger les recombinaisons dans le substrat. Rappelons la convention permettant de reconnaître des wafers de c-Si type p orienté (100) : ils ont deux méplats à 90°.

Les cellules solaires de petite taille étaient entièrement réalisées et mesurées au laboratoire par la même personne. Les nouvelles étapes technologiques impliquent plusieurs laboratoires, plusieurs personnes et plusieurs instruments de mesures. Parfois, des lots identiques sont réalisés d'un mois sur l'autre. Dès lors, nous avons porté un souci constant à la variabilité des différentes étapes de fabrication et de mesure. Les deux cas extrêmes de la variabilité⁹ sont :

- *la répétabilité*, il s'agit de la variabilité au sein d'échantillons identiques réalisés au même moment par la même personne et mesurés avec le même appareil dans un court intervalle de temps ;
- *la reproductibilité*, il s'agit de la variabilité entre des échantillons réalisés avec la même méthode et les mêmes paramètres mais à des instants différents, par des opérateurs diffé-

⁷ Surface exacte de 24 cm² à 27 cm² et précisément 25 cm² les deux dernières années.

⁸ Il est intéressant de noter que le V_{co} des cellules de 1 cm² est systématiquement inférieur ou égal à celui des cellules de 25 cm² de l'ordre de quelques millivolts (de 2 à 6 mV).

⁹ Norme ISO 5725

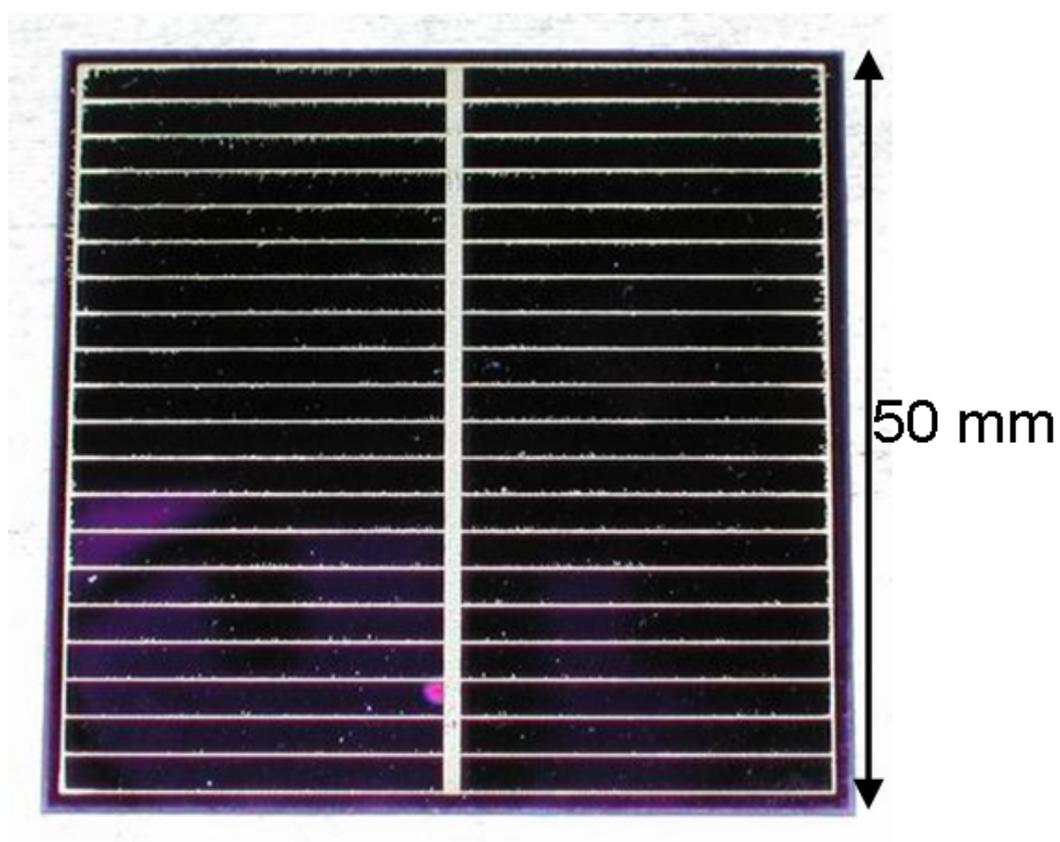


Figure 3.15 – Photographie d'une cellule solaire de notre projet : FAV avec ITO et métallisations sérigraphiées.

rents et mesurés dans les laboratoires respectifs.

Nous sommes plus proches de la notion de reproductibilité et nous utiliserons sans distinction les termes de *variabilité* ou de *reproductibilité* réservant celui de *répétabilité* pour les faibles variations ou celles de la partie 3.1.

On ne peut évidemment parler à notre échelle et pour le nombre de cellules réalisées de « gestion de la qualité » ou de traitement statistique poussé de nos données (tests de Student par exemple) et nous ne visons pas une telle rigueur. Il s'agit plutôt d'analyser consciencieusement le processus de fabrication/mesure pour déceler les étapes les moins répétitives et se fixer quelques règles simples de validation. Chaque étape (fabrication *et* mesure) introduit de la variabilité dans les caractéristiques finales. Dès lors, pour chaque phase, on peut soit détecter d'éventuelles dérives en utilisant une caractérisation spécifique, soit minimiser la variabilité par une action précise. Tentons de recenser les paramètres pouvant intervenir dans la reproductibilité :

- wafer : durée de vie, dopage et BSF (pour les SHJ) ;
- trempe HF : propreté de la vaisselle, qualité de l'eau désionisée, durée avant réoxydation ;
- manipulation du wafer : propreté des brucelles, tout objet en contact avec le silicium ;
- réacteur PECVD : propreté des parois, risque de contamination croisée¹⁰, contraintes mécaniques, température ;
- couches de silicium amorphe : morphologie, mobilité, conductivité, épaisseur ;
- couche d'ITO : épaisseur, résistance carrée, absorption ;
- acheminement des plaques : risques de dégradation voire de casse ;
- métallisations : type de pâtes, géométrie, recuit, presse ;
- budget thermique ;
- mesures avec un simulateur solaire : calibration, intensité de la lampe, nombre de pointes.

Donnons un exemple de suivi de la reproductibilité utilisant l'un de ces outils de caractérisation. L'ellipsométrie permet d'accéder à un grand nombre de paramètres du matériau déposé notamment son gap (essentiel dans les hétérojonctions puisqu'il va déterminer en grande partie les discontinuités de bande) et la vitesse de dépôt. Le tableau 3.4 et la figure 3.16 attestent l'excellent niveau de variabilité atteint sur plus d'une année (juin 2005, octobre 2005, décembre 2006). Il s'agit de a-Si:H dopé n sans dilution.

| n° de dépôt | v_d (Å/s) | E_g (eV) |
|-------------|-------------|------------|
| 506274 | 0,76 | 1,65 |
| 510104 | 0,73 | 1,66 |
| 612173 | 0,75 | 1,63 |

Tableau 3.4 – Variations des caractéristiques de a-Si:H dopé n+ sur un an et demi

Nous avons mis en place des procédures¹¹ pour la majeure partie de ces étapes ou modifier les outils utilisés précédemment. Les changements ont le plus souvent été testés sur plusieurs plaques pour mesurer leur bénéfice, nocivité ou innocuité.

Le système de purification de l'eau n'était plus aux normes : la résistivité affichée était

¹⁰ Risque de contamination croisée entre B et P.

¹¹ De façon continue et pas du jour au lendemain bien entendu.

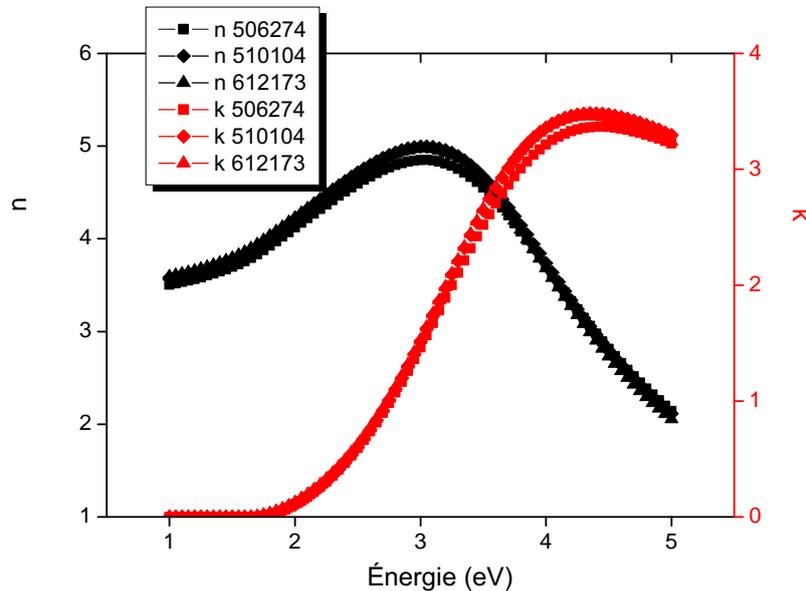


Figure 3.16 – n et k pour a-Si:H n+ déposé sur un an et demi

de 15,2 M Ω -cm à 25 °C ce qui correspond à une contamination ionique de l'ordre de 5 ppb. La maintenance du système Ellix 3 et Milli-Q Academic de la société Millipore ainsi que le nettoyage régulier des cartouches d'osmose inverse ont permis de retrouver une valeur de 18,2 M Ω -cm. Le revêtement en polytétrafluoroéthylène des brucelles existantes (pour manipuler les wafers) se décomposait dans l'acide fluorhydrique. On a acheté des brucelles téflonnées anti-magnétique de marque Régine dont la qualité est irréprochable. La vaisselle de laboratoire (bêcher, cristalliseur, éprouvette) n'était pas adaptée à des utilisations renouvelées d'acide fluorhydrique : polypropylène mais surtout polytétrafluoroéthylène sont à privilégier.

Réduire la contamination du c-Si suppose un minimum de rigueur dans le nettoyage de chaque élément au cours du processus de fabrication. La vaisselle et les brucelles en téflon étaient rapidement nettoyées. Nous avons utilisé les recettes de nettoyage de l'industrie du silicium cristallin. Pour la vaisselle et les brucelles téflonnées, au début de chaque lot :

- 5 minutes de dégraissage dans de l'acétone puis du méthanol puis de l'isopropanol¹² ;
- rinçage à l'eau désionisée et séchage à l'azote.

Entre des trempes HF dans la même journée, nettoyage uniquement à l'acétone pendant 5 minutes. Le rinçage des wafers après trempe HF se fait toujours à l'opposé des brucelles ainsi que le séchage au pistolet à azote. Le temps de positionnement dans le réacteur et de mise sous vide est réduit le plus possible. Tant que toutes les couches ne sont pas déposées, les brucelles sont nettoyées avec un jet d'acétone puis d'eau désionisée et séchage avant chaque saisie des plaques. Si le revêtement en téflon des brucelles est trop craquelé ou pelé, il est nécessaire d'en changer.

Nous n'avons pas utilisé d'ustensiles pour tenir le wafer dans la solution d'acide fluorhy-

¹² Nom commun du propan-2-ol

drique ce qui permet de minimiser la pollution de la solution. Le wafer est simplement immergé. Pour agiter correctement la solution, on peut placer le cristalliseur dans un bain à ultrasons (avec une agitation « faible » pour ne pas endommager le wafer).

Concernant le réacteur PECVD, nous procédons en début de lot au :

- microbillage des électrodes, boîtes à plasma, porte-substrats ;
- plasma de nettoyage dans chaque chambre pendant au moins 5 minutes : $D_{H_2} = 200$ sccm, $p = 400$ mTorr, $P = 30$ W, $V_{dc} \approx 100$ V ;
- couches d'enterrement dans chaque chambre (du type de matériau qui va être déposé) de quelques dizaines de nanomètres.

Dans un souci de reproductibilité et de modélisation, plusieurs outils de caractérisations permettent de déterminer des paramètres physiques et de détecter des dérives :

- durée de vie des substrats \Rightarrow μ -PCD après oxydation de passivation ou Charge-PCD ;
- dopage du substrat \Rightarrow mesures $C(V)$;
- dopage des couches amorphes \Rightarrow mesures de conductivité sur verre ;
- épaisseur des couches (amorphe, ITO) \Rightarrow ellipsométrie ;
- conductivité de l'ITO \Rightarrow mesures de résistance carrée ;
- passivation¹³ de la surface \Rightarrow μ -PCD ou QSS-PC ;
- influence du simulateur solaire \Rightarrow comparaison des mesures sur plusieurs simulateurs.

D'autre part, nous avons toujours réalisé plusieurs plaques pour une même série de paramètres, en général 3 voire 5 et au minimum 2. Ainsi, l'on peut vérifier si les différences sont significatives ou si elles relèvent d'une variabilité entre plaques. Au début de chaque lot, on réalise quelques cellules identiques au lot précédent qui servent de référence et de point de comparaison. Dans le cas des SHJ on fabrique parfois des cellules solaires avec la technologie classique (homojonctions) pour connaître les potentialités d'un silicium cristallin donné.

Nous avons été confrontés les premiers mois à un problème récurrent de casse : environ 20 % des wafers se brisaient à la sortie du réacteur PECVD après dépôt. Ce pourcentage de casse augmentait avec la température. Les porte-substrats de l'ARCAM sont des cercles d'exactement 100 mm. Or, le silicium cristallin possède un coefficient de dilatation thermique à 200 °C d'environ $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La dilatation des wafers est donc de l'ordre de $473 \times 3,4 \cdot 10^{-6} \times 100$ mm soit $\approx 161 \mu\text{m}$ ce qui est loin d'être négligeable. Nous avons donc fait aléser les plateaux pour que les cercles correspondent à un diamètre de 100,5 mm. Le pourcentage de casse en sortie de réacteur est tombé à 0 %.

Nous nous sommes demandés si poser les « couvercles » (disques en métal servant à homogénéiser la température) était néfaste ou bénéfique que ce soit pour des SHJ ou des DHJ. Les cellules à simple hétérojonction ayant un BSF en face arrière, l'effet devait être faible. Pour la fabrication d'une cellule à double hétérojonction, les deux faces du wafer sont nues et l'effet sera sans doute plus net. Dans les deux cas, l'absence des couvercles est préférable. Pour les SHJ, le bénéfice est ténu ($\approx 0,1$ point sur le rendement). Il grimpe à $\approx 0,3$ point pour des DHJ.

Enfin, la validation des mesures est une étape importante. La mesure précise (< 5 %) de cellules solaires est un travail exigeant demandant un soin particulier comme évoqué 2.6. Nous avons confronté les résultats de mesure avec trois simulateurs solaires (LPCIM, CEA-Genec et LGEP) ainsi qu'avec un organisme de certification. Les mesures au CEA-Genec ont été réalisées

¹³ Un chapitre sera consacré à la passivation.

avec un système de deux pointes puis trois pointes puis quatre pointes et pour les meilleures cellules avec un bus d'une dizaine de pointes (« bus bar »). Avant la stabilisation du type de mesures, l'utilisation d'un simulateur solaire a largement participé de la variabilité des résultats obtenus. La marge d'erreur due aux mesures avec un simulateur solaire, notamment entre deux lots, doit toujours être prise en compte.

Une fiche de suivi est attachée à chaque lot afin de compiler les informations (type de c-Si, paramètres de dépôts, observations, métallisations, recuits, mesures).

Le tableau 3.5 présente les résultats de deux cellules solaires de 25 cm² réalisées avec des paramètres strictement **identiques** : type de nettoyage, couches amorphes, ITO.

- c-Si CZ 14 Ω·cm et SHJ avec BSF pleine plaque à T = 200 °C ;
- 30 Å de pm-Si:H i à 1600 mTorr et 120 Å a-Si:H n+ dilué dans 100 sccm d'H₂ ;
- 92 nm d'ITO + métallisations sérigraphiées avec recuit à 200 °C pdt 15 min à l'air.

La première plaque a été fabriquée **avant** l'alésage du plateau, la remise à niveau de l'eau désionisée, l'achat de vaisselle et de brucelles adéquates, le nettoyage systématique de la vaisselle de laboratoire, et les procédures de nettoyages du réacteur PECVD plus rigoureuses. Cela ne signifie pas non plus que nous avons *à dessein* expérimenté dans de mauvaises conditions en mai 2004. Les résultats sont éloquentes et illustrent l'importance de la chaîne de propreté. Il n'y a pas forcément besoin d'une propreté de type salle blanche¹⁴ mais plutôt d'une attention rationnelle portée à toutes les possibilités de contamination du wafer ce que nous avons abordé aussi dans [7].

Les valeurs moyennes et écarts-types de ces séries (sur 4 plaques) sont encore plus significatifs. Le tableau 3.6 présente les moyennes de chaque série et les écarts-types entre parenthèses. Non seulement la moyenne des rendements a augmenté mais en plus les écarts-types ont diminué : nous avons fortement réduit la variabilité.

| Plaque | V _{co} (mV) | J _{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | R _S (Ω·cm ²) | ρ (%) |
|-----------------------------|----------------------|--|--------|-------------------------------------|-------|
| P24 lot 11032004 (Mai 2004) | 613 | 31,2 | 70,1 | 2,52 | 13,4 |
| P09 lot 24A (Oct. 2004) | 639 | 32,6 | 70,9 | 2,52 | 14,8 |

Tableau 3.5 – Influence de la chaîne de propreté

| Plaque | V _{co} (mV) | J _{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | R _S (Ω·cm ²) | ρ (%) |
|--------------|----------------------|--|------------|-------------------------------------|------------|
| lot 11032004 | 603 (7) | 29,9 (0,9) | 70,0 (0,5) | 2,61 (0,07) | 12,6 (0,5) |
| lot 24A | 638 (2) | 32,2 (0,2) | 71,1 (0,3) | 2,55 (0,04) | 14,6 (0,1) |

Tableau 3.6 – Moyennes et écarts-types absolus sur 4 plaques

Cet ensemble -« chaîne de propreté », pourcentage de casse, détails technologiques, qualité de la mesure- a créé une sorte de bruit de fond concernant les variations fines. Sa prise en compte a permis d'améliorer nettement la reproductibilité et le rendement mais aussi de déterminer avec plus de justesse les paramètres augmentant ou diminuant les performances des cellules solaires. Nous serons confrontés plus loin à un autre « plafond de verre » avec les cellules à simple hétérojonction mais pour d'autres raisons (cf. 3.4).

¹⁴ Ce qui n'est d'ailleurs pas le cas dans notre laboratoire.

3.3 Optimisation de l'ITO

Nous avons abordé la fabrication et la caractérisation de l'ITO dans le chapitre 2. L'ITO est un matériau transparent et conducteur (un TCO) utilisé comme anti-reflet et couche de contact. Le meilleur ITO est à la fois le plus transparent et le plus conducteur possible. Ces deux qualités sont, dans une certaine mesure, opposées. Toutefois, il existe des plages de paramètres où l'amélioration des propriétés optiques et électriques vont de pair. La cahier des charges d'un « bon » ITO dépend de l'application considérée. Par exemple, pour des cellules photovoltaïques p-i-n en silicium amorphe ($E_g \approx 1,6$ eV) le coefficient d'absorption dans l'infrarouge est secondaire¹⁵ alors qu'une absorption trop forte dans l'IR serait défavorable pour des cellules en silicium cristallin ($E_g \approx 1,12$ eV). Certaines publications utilisent le facteur de mérite très général :

$$F = -\frac{1}{\rho \ln T}$$

avec la transmittance T sur le spectre visible. Il permet de comparer des matériaux mais n'est pas très pertinent pour une application donnée.

Avant optimisation, l'ITO déposé avait une résistivité d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$. Or, les spécifications du CEA-Genec (pour obtenir de bonnes métallisations sérigraphiées) visaient une résistance carrée inférieure ou égale 50Ω . Cela imposait une épaisseur de la couche ITO de l'ordre de 100 nm qui n'est pas l'épaisseur optimale d'un point de vue optique. Les contraintes sur la résistance carrée ayant diminué et la résistivité de l'ITO s'étant améliorée, nous avons pu diminuer l'épaisseur d'ITO.

Quelle est alors l'épaisseur optimale ? Elle dépend évidemment de l'ITO déposé. Toutefois ce paramètre n'est pas très critique. La couche ITO sert d'anti-reflet et permet de décaler la longueur d'onde de la réflectivité minimale dans la région où le nombre de photons du spectre solaire est maximal (≈ 650 nm). Ce décalage des courbes de réflexion est illustré par le graphique en haut de la figure 3.17. Pour déterminer l'épaisseur optimale d'ITO, nous calculons le nombre de photons transmis à la couche active. Nous tenons donc compte de la réflexion mais aussi de l'absorption dans la couche ITO¹⁶. C'est plus précis et plus juste que la moyenne de la transmittance puisqu'elle est pondérée par le spectre solaire. Pour ce faire, on modélise l'émetteur de la cellule solaire (ITO + couches amorphes) à partir des mesures ellipsométriques. Le graphique en bas de la figure 3.17 montre les résultats de ces calculs exprimés en pourcentage du nombre de photons sur le spectre utile (de 300 nm à 1100 nm). Rappelons que ce nombre s'élève à $2,72 \cdot 10^{21}$. Logiquement, la courbe n'est pas symétrique. L'épaisseur optimale pour cet ITO est d'environ 82 nm ce qui correspond à une vitesse de défilement du porte-substrat¹⁷ de 16 inch/min. On note aussi que la contrainte sur l'épaisseur n'est pas très stricte. Sur une plage supérieure à 10 nm, le nombre de photons transmis ne diminue que de 1% . Il s'agit ici de surface plane, l'optimum serait différent avec des cellules texturées.

Nous ne discuterons ici que du matériau déposé à Solems dans le réacteur RF-magnétron et pas des améliorations effectuées sur l'ITO déposé au LPCIM dans le bâti DC-magnétron et qui ont permis de diminuer la résistivité. Les dépôts réalisés à Solems sont à **température**

¹⁵ par conséquent la conductivité sera plus facile à augmenter.

¹⁶ qui augmente continûment avec l'épaisseur.

¹⁷ du bâti RF-magnétron (de marque MRC) de Solems.

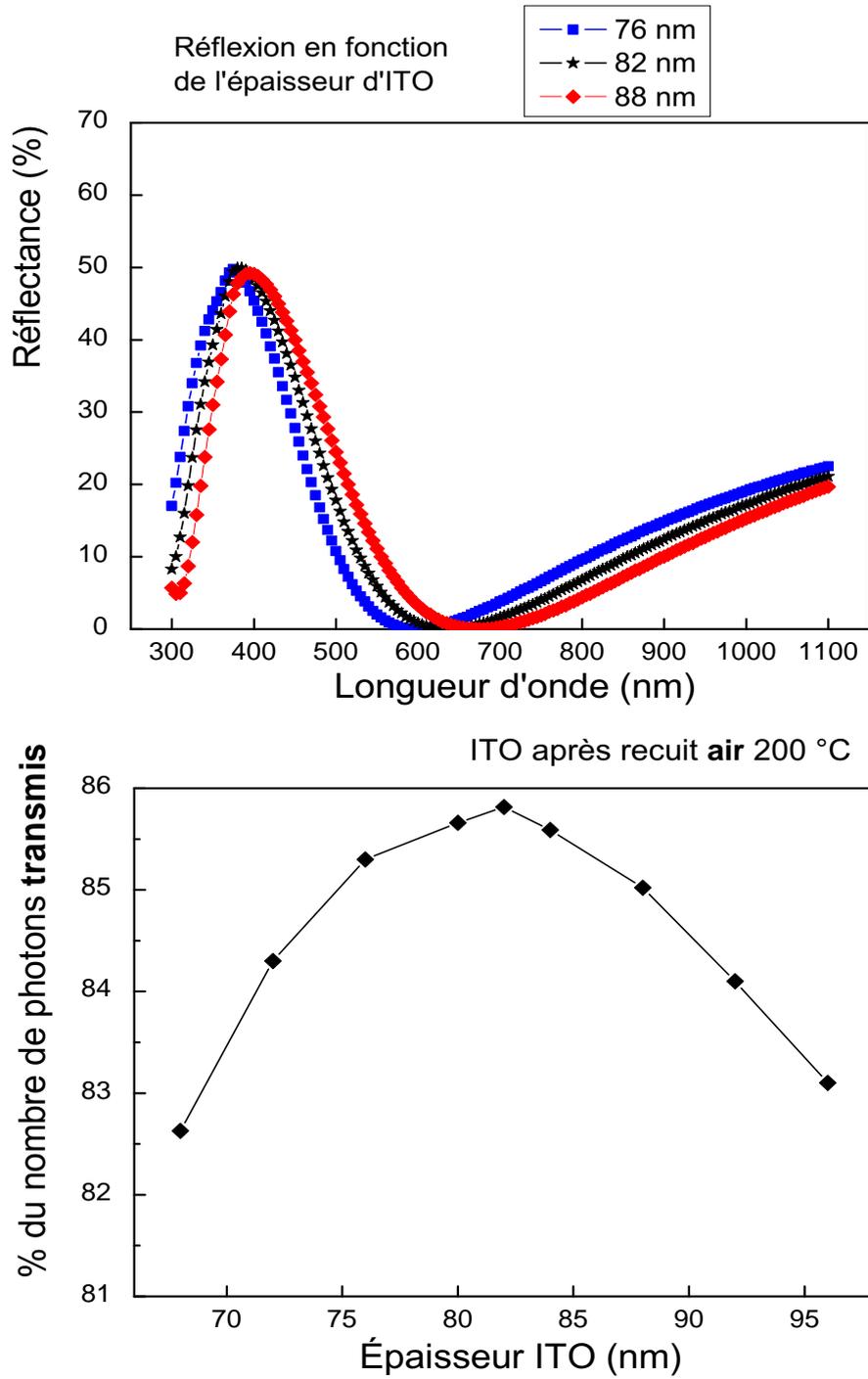


Figure 3.17 – Épaisseur optimale de la couche ITO

ambiante. Dans notre gamme de pression, ce paramètre (la pression) est secondaire car le libre parcours moyen des atomes pulvérisés est déjà supérieur à la distance inter-électrodes. Une étude en pression (de 6 mTorr à 11,8 mTorr) a confirmé ce point. Les caractéristiques de l'ITO sont quasiment identiques sauf l'absorption dans l'UV et le visible qui est légèrement plus faible à plus basse pression. La reproductibilité augmente aussi. Nous avons donc choisi une pression de dépôt de 6,2 mTorr.

A l'inverse, le pourcentage de O₂ dans le plasma est un paramètre primordial et extrêmement sensible. L'oxygène dans le matériau ITO déposé a une influence tant sur les propriétés électriques qu'optiques. Pour quasiment chaque caractéristique du matériau, l'effet du O₂ dans le plasma est d'abord positif puis devient négatif. Bien entendu, les basculements ne se produisent pas forcément au même pourcentage de O₂. En schématisant, l'augmentation du pourcentage de O₂ va dans un premier temps :

- passiver les joints de grain ;
- favoriser la cristallisation ;
- favoriser l'orientation cristallographique (222) sur (400)¹⁸.

ce qui augmente nettement la mobilité des porteurs, augmente légèrement leur densité (donc au total diminue la résistivité cf. 2.22), augmente le gap, diminue le coefficient d'extinction dans l'UV et le visible. Puis dans un deuxième temps :

- diminue les lacunes d'oxygène (O se recombine avec In₂O_{3-x}) ;
- capture des électrons ;
- introduit des défauts.

ce qui diminue drastiquement la densité de porteurs (donc augmente la résistivité), augmente le coefficient d'extinction dans l'UV et le visible et le diminue dans l'infrarouge. On trouvera des détails dans [8, 9].

L'indice du matériau varie lui continûment : il augmente avec le pourcentage de O₂. Il pourrait être judicieux de diminuer le taux de O₂ au cours du dépôt afin de diminuer l'indice en s'approchant de l'air pour améliorer la caractéristique anti-reflet de la couche ITO.

Nous avons effectué une série en faisant varier le pourcentage de O₂ dans le plasma de 0,5 % à 3 %. Les conditions dans le bâti RF-magnétron sont : p = 6,2 mTorr et P = 1290 W (soit ≈ 1430 mW·cm⁻²) qui induit un V_{dc} de 320 V. On dispose d'un débitmètre de 50 sccm relié à une bouteille de O₂ dilué à 3 % dans Ar et d'un débitmètre de 100 sccm relié à une bouteille d'argon pur. On dépose 100 nm d'ITO sur des verres Corning nettoyés et sur du c-Si. Nous avons constaté que la vitesse de dépôt n'est pratiquement pas modifiée par l'augmentation du taux de O₂ (légère baisse de 3 % relatif sur toute la gamme de l'étude).

La figure 3.18 montre les résultats de cette étude. Nous avons tenu compte de l'absorption dans la couche ITO et présentons les résultats en fonction du pourcentage de photons réellement transmis aux couches « utiles » (donc pondéré par le spectre solaire). Quelques pourcents supplémentaires de O₂ dans le plasma améliore radicalement les propriétés optiques et électriques de ce matériau déposé à température ambiante. Nous observons un tassement autour de 3 % de O₂. Toutefois, ces données ne sont que partielles et pas les plus utiles puisque les cellules solaires sont recuites à l'air afin de réaliser les métallisations en FAV (cf. 3.5). Nous avons donc recuit chaque échantillon à l'air pendant 30 minutes. Les recuits sont successifs (pas assez

¹⁸ ce qui a tendance à améliorer l'efficacité de dopage de l'étain.

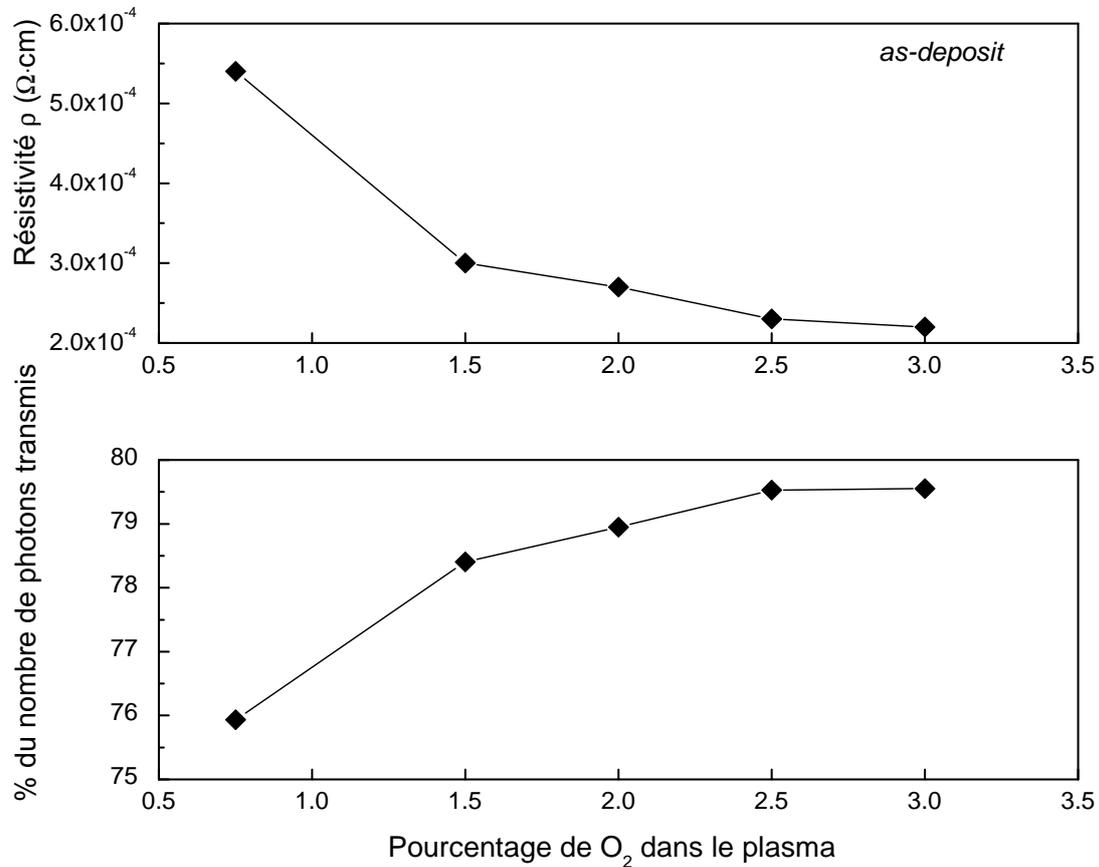


Figure 3.18 – Influence du pourcentage de O₂ lors du dépôt ITO

d'échantillons pour chaque température envisagée). L'effet du recuit à l'air est présenté sur la figure 3.19. Pour ne pas surcharger les graphiques, nous avons choisi trois pourcentages en O₂.

Au premier ordre, le recuit améliore nettement les propriétés électriques et optiques de l'ITO. En effet, quelle que soit l'atmosphère de recuit (dans ce cas de l'air), la taille des grains et le taux de cristallinité¹⁹ augmentent nettement avec la température. Par conséquent, le gap croît (donc l'absorption dans l'UV diminue) et il y a moins de défauts car moins de joints de grains (donc le coefficient d'extinction diminue dans le visible et la mobilité des électrons augmente). De plus, de nombreux atomes d'étain sont activés et libèrent des porteurs libres.

Au second ordre, on s'aperçoit que la température optimale de recuit varie considérablement selon le matériau (soit selon le taux de O₂). Il y a une interdépendance marquée entre ces deux paramètres et la température optimale de recuit est d'autant plus élevée que le taux de O₂ dans le plasma était faible. Autrement dit, le seuil à partir duquel le taux de O₂ dans le matériau devient négatif est atteint à des températures différentes selon le taux initial. En effet, sous atmosphère oxydante (air), des atomes d'oxygène diffusent dans le matériau ITO et se réarrangent [10].

¹⁹ ou, si le matériau était amorphe, il devient polycristallin.

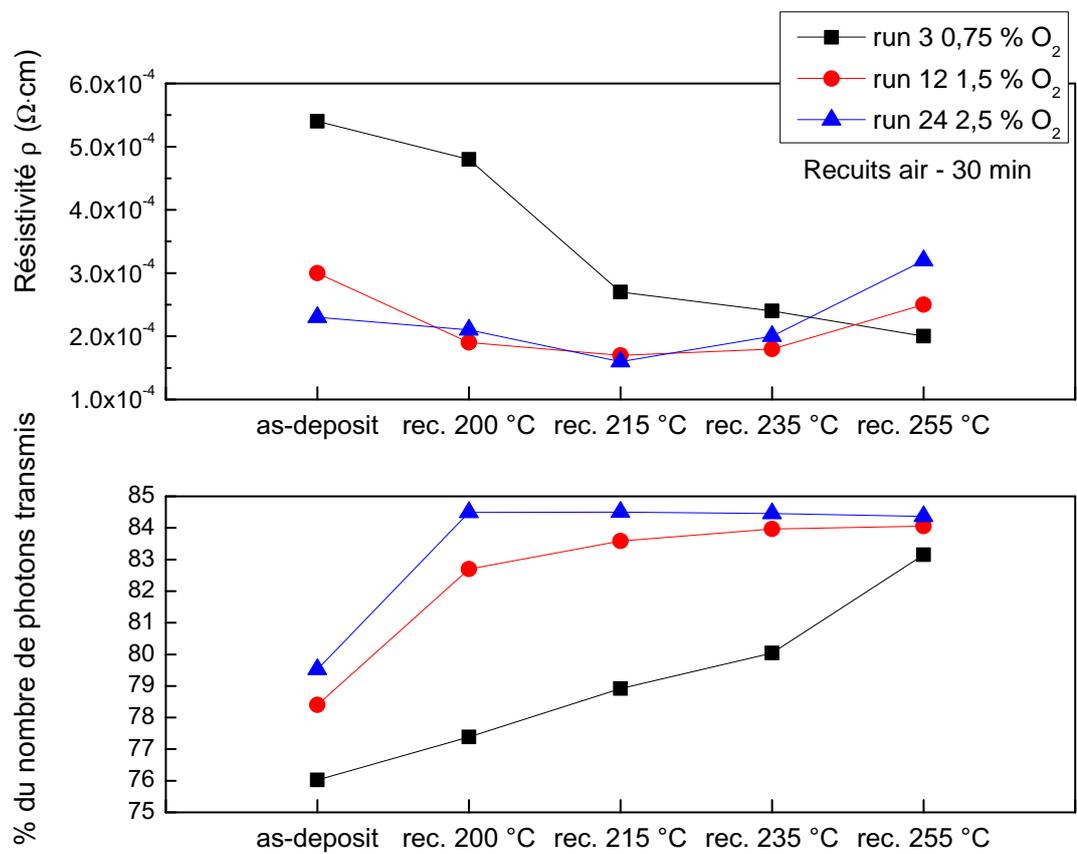


Figure 3.19 – Modifications des propriétés de l'ITO après recuit à l'air

Il s'agit d'ailleurs d'une règle pratique²⁰ : il n'y a pas de recuit optimal universel pour l'ITO. Un type de recuit (atmosphère, température, durée) pourra être négatif pour un ITO et positif pour un autre.

Lors du recuit, il peut exister aussi des interactions entre les couches de silicium amorphe et la couche ITO. Par exemple, de l'hydrogène atomique peut diffuser de la couche amorphe vers l'ITO. Cette problématique surgit plutôt à des températures supérieures à celles utilisées ici (> 275 °C).

Nous avons aussi utilisé et caractérisé le matériau ITO de Solems dédié au photovoltaïque (et nommé PV). L'entreprise utilise cet ITO pour ses cellules photovoltaïques en silicium amorphe. Il possède une excellente résistivité ($\approx 1,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et une bonne transmittance dans le visible. Toutefois, le coefficient d'absorption augmente nettement à partir de 900 nm ce qui s'est révélé rédhibitoire pour nos cellules solaires amputant la densité de courant d'au moins $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (cf. lot 24E_40).

Enfin, nous avons mené une étude relative à l'atmosphère de recuit. Nous avons déposé 90 nm d'ITO sur divers substrats. Les conditions de dépôt sont les suivantes :

- $p = 6,2 \text{ mTorr}$ et $P = 1290 \text{ W}$ à T° ambiante ;
- $D_{\text{Ar-O}_2} = 84 \%$ de 50 sccm et $D_{\text{Ar}} = 2,6 \%$ de 100 sccm soit $\approx 2,8 \%$ de O_2 dans le plasma.

Pour cette série, tous les recuits ont été menés à 195 °C pendant 60 minutes. Quatre types de recuits ont été mis en œuvre :

1. sous vide à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar ;
2. à l'air ambiant dans un four classique ;
3. atmosphère hydrogénée : pression de 1 mbar, 500 sccm H_2 et N_2 en complément ;
4. « double recuit » : air puis $\text{H}_2\text{-N}_2$ (une heure pour chaque).

Sous atmosphère neutre (vide), nous avons affaire à l'effet intrinsèque de la température (cristallisation). Nous avons déjà évoqué le cas de l'atmosphère oxydante (air). Sous atmosphère hydrogénée, il y a, comme avec l'oxygène des effets antagonistes selon la température de recuit et l'ITO considéré. En simplifiant, on peut écrire que la température optimale pour ce genre de recuit est « faible » (de l'ordre de 220 °C). Pour les températures inférieures à cette limite, l'hydrogène atomique passiverait les joints de grains d'après [11] mais, pour des températures supérieures, désactive de plus en plus les dopants (étain) et donc augmente la résistivité. Le double recuit est supposé obtenir les avantages des deux types d'atmosphère. Nous avons trouvé (après ces expériences) des publications rapportant l'utilité d'un tel double recuit mais avec des températures décroissantes (par exemple 200 °C à l'air puis 175 °C sous $\text{H}_2\text{-N}_2$). C'est une idée intéressante mais sans doute pas très industrielle.

Le graphique 3.20 représente la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les différents types de recuits. Dans tous les cas, la transmittance est nettement améliorée. Il en est de même des propriétés électriques. Cette transmittance plus faible et cette résistivité plus grande (due à la fois à une plus faible mobilité et densité de porteurs) des films non-recuits sont associées à la structure amorphe et/ou nanocristalline. Nous verrons plus loin, et on peut l'apercevoir sur le graphique, que le recuit $\text{H}_2\text{-N}_2$ et le double recuit sont très légèrement meilleurs dans l'UV et le visible.

²⁰ d'autant plus vraie que les ITO déposés sont différents.

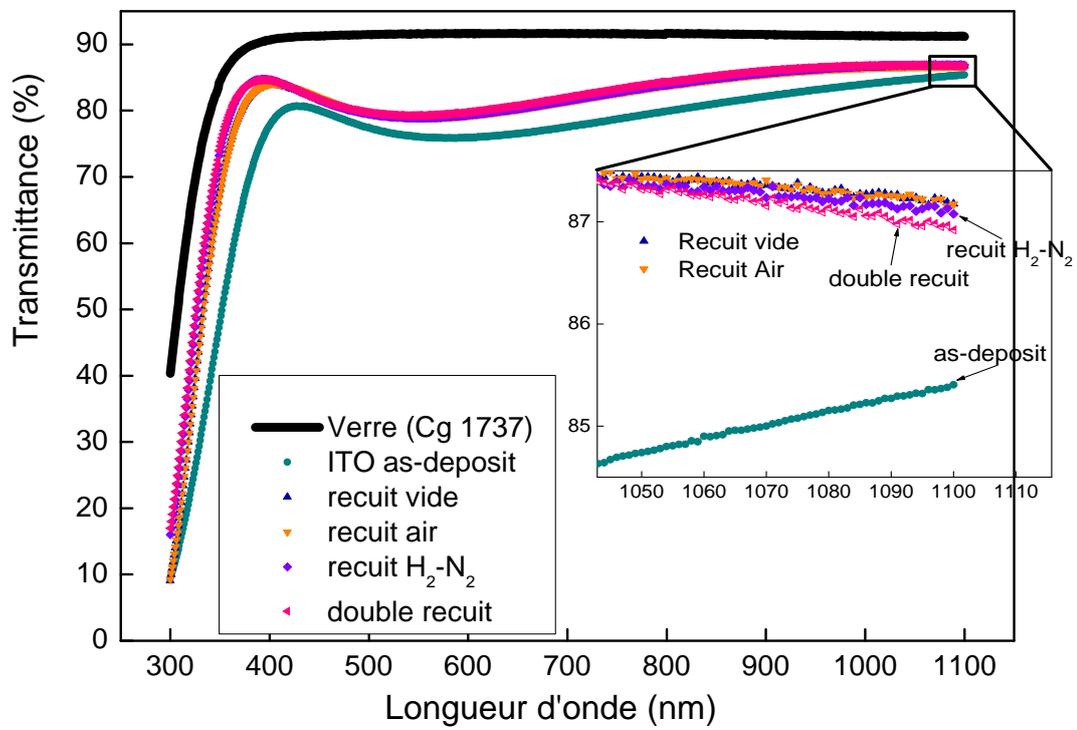


Figure 3.20 – Influence de l'atmosphère de recuit sur le matériau ITO

L'insert met en exergue les différences d'absorption dans l'infrarouge. Des mesures au-delà de 1100 nm (non présentées ici) ont permis de hiérarchiser plus clairement les coefficients d'extinction k . À 1500 nm, les k de ces matériaux s'ordonnent ainsi : recuit sous vide, recuit air, recuit H_2-N_2 , double recuit (c'est donc le matériau ITO ayant vu un double recuit qui absorbe le plus dans l'infrarouge moyen). Dès 1150 nm et pour les longueurs d'onde supérieures, k de l'ITO *as-deposit* devient inférieur aux k des ITO après recuit. Bien que cet ITO soit plus désordonné²¹, l'absorption par les porteurs libres dans l'infrarouge moyen est bien inférieure : la densité de porteurs est par conséquent beaucoup plus faible. Les mesures d'ellipsométrie aboutissent aux mêmes conclusions (mais plus rapidement).

On le voit les mesures optiques donnent aussi des informations sur les propriétés électriques du matériau. Plus tôt survient la brusque augmentation de l'absorption (dans l'infrarouge), plus la densité de porteurs est importante. On appelle λ_{min} la longueur d'onde à laquelle l'absorption croît brusquement. On peut déterminer ce seuil plus précisément en prenant la dérivée de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. Cette longueur d'onde λ_{min} est évidemment de l'ordre de la longueur d'onde plasma λ_p mais légèrement supérieure [12]. D'autre part, la pente de l'augmentation de l'absorption due aux porteurs libres est liée à leur mobilité.

Le graphique 3.21 illustre l'effet de l'absorption par les porteurs libres. Après recuit, λ_{min} diminue très nettement même si $\lambda_{min}(250\text{ °C}) > \lambda_{min}(200\text{ °C})$. Le premier recuit à 200 °C améliore toutes les propriétés du matériau et notamment la densité de porteurs. Le recuit à 255 °C à l'air diminue légèrement cette densité car l'oxygène atomique commence à être en excès et capture des électrons. A l'inverse, avec un recuit sous vide du même ITO, nous avons obtenu : $\lambda_{min}(250\text{ °C}) < \lambda_{min}(200\text{ °C})$.

Peut-on quantifier cette densité de porteurs à l'aide des mesures optiques dans l'infrarouge ? En supposant que les électrons libres sont gouvernés par une seule constante de relaxation (voir autres hypothèses dans [12]), on obtient :

$$\lambda_{min} = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) m_c^*}{Ne^2}} \quad (3.7)$$

ce qui permet de déterminer la densité de porteurs libres :

$$N = \frac{4\pi^2 c^2 \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) m_c^*}{e^2 \lambda_{min}^2} \quad (3.8)$$

En toute rigueur, il ne s'agit que d'une formule semi-quantitative²² pour plusieurs raisons [12]. Outre les hypothèses du modèle de Drude amélioré aboutissant à la formule 3.8, il y a une incertitude sur la masse effective des électrons m_c^* . Elle dépend fortement du taux de cristallinité de l'ITO mesuré et au second ordre de la densité de porteurs libres. De plus, on remarque que λ_{min} est au carré ce qui augmente la propagation d'erreur sur le calcul de N .

Estimons toutefois la densité de porteurs à partir de l'équation 3.8. Pour l'un de nos ITO conventionnels, les mesures ellipsométriques aboutissent à $\lambda_{min} = 1420\text{ nm}$, $\epsilon_\infty = 4,1$ avant recuit et à $\lambda_{min} = 815\text{ nm}$, $\epsilon_\infty = 3,9$ après recuit à l'air à 200 °C. En utilisant la même valeur de m_c^* ($0,35 m_e$ valeur moyenne donnée dans la littérature), on obtient alors :

²¹ et donc l'absorption due aux défauts supérieure.

²² il serait intéressant de comparer cette méthode optique d'estimation du nombre de porteurs avec des mesures d'effet Hall adaptées à la détermination de la mobilité et de la densité des porteurs.

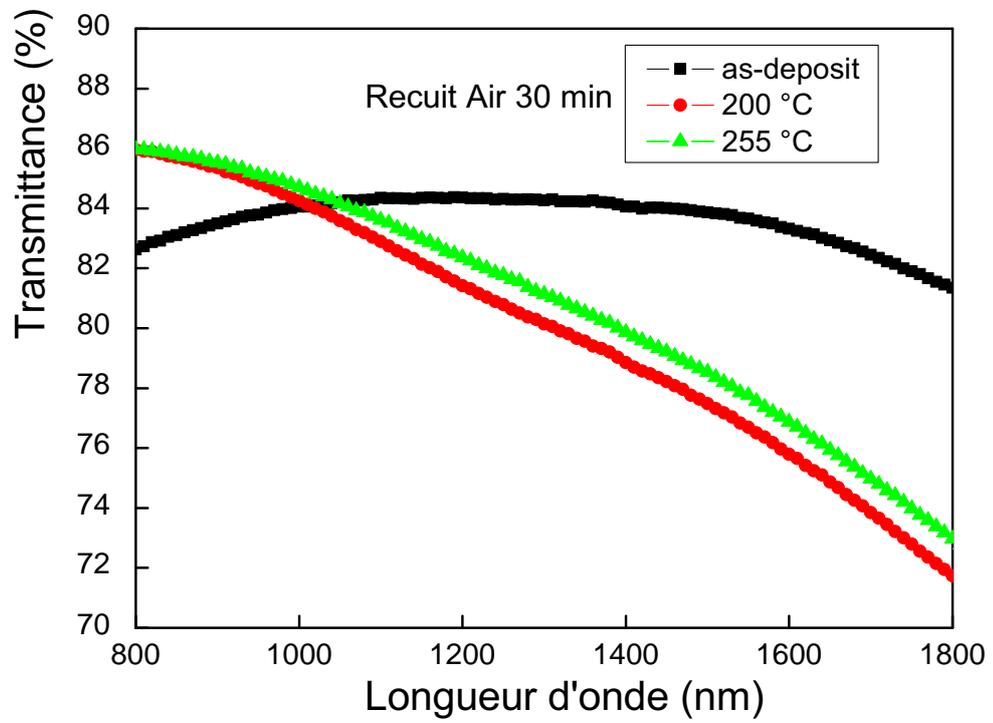


Figure 3.21 – Illustration de l'absorption par les porteurs libres pour le même ITO recuit

- $N_{as-deposit} \approx 6,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$;
- $N_{recuit} \approx 1,7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

L'augmentation de la densité de porteurs libres est aussi associée à une augmentation du gap du matériau ITO. Il y a une très bonne corrélation entre le décalage dans l'infrarouge (dû à l'absorption par les électrons) et celui dans l'UV. Il s'agit de l'effet Burstein-Moss découvert en 1954 [13]. Le niveau de Fermi se décale vers des énergies plus élevées dans un semiconducteur dégénéré de type n lorsque la concentration d'électrons libres augmente. De façon imagée, comme le bas de la bande de conduction est saturée d'électrons libres, le gap augmente. Le graphique 3.22 présente l'effet des différents recuits sur le gap optique.

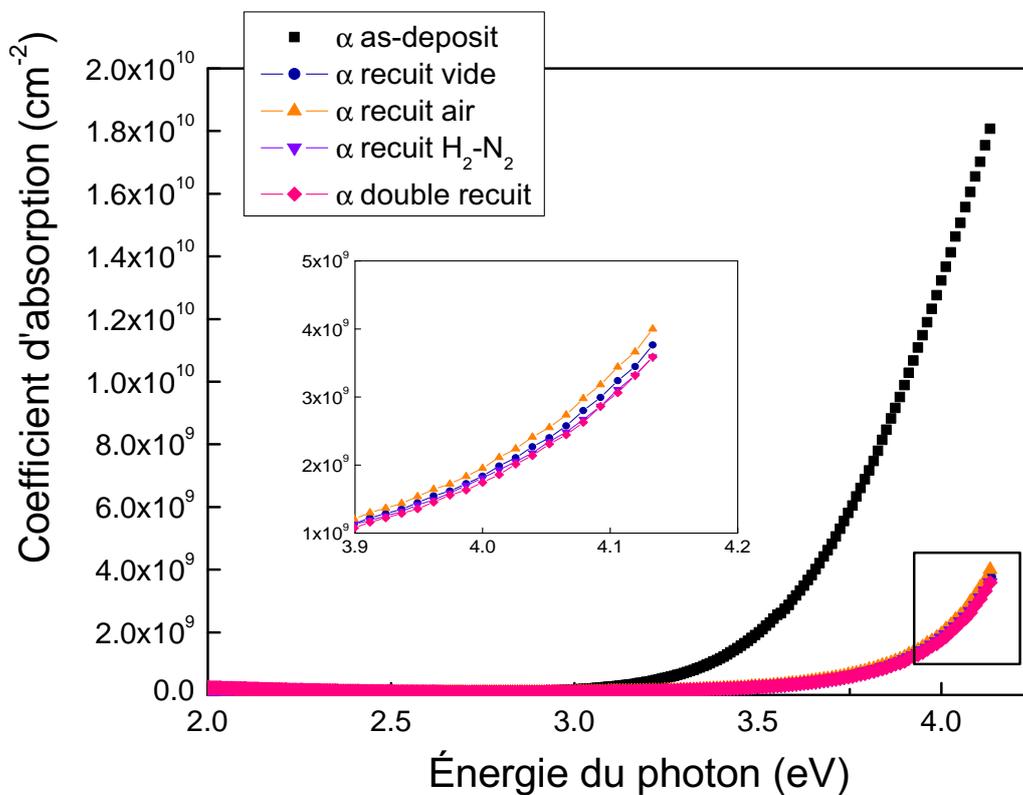


Figure 3.22 – Variation du gap optique du matériau ITO après recuit

Les gaps optiques calculés à partir de cette figure sont :

- 3,62 eV avant recuit ;
- 3,85 eV après recuit sous vide ;
- 3,86 eV après recuit à l'air ;
- 3,89 eV après recuit H₂-N₂ ;
- 3,90 eV après double recuit.

On remarque que l'on obtient le même ordonnancement dans l'ultraviolet que celui dans l'infrarouge. Ces gaps optiques ont un intérêt pratique indéniable et permettent de hiérarchiser correctement les matériaux. Mais le gap réel est légèrement supérieur à ce gap optique puisque

cette méthode ne tient pas compte des interactions électrostatique électrons-trous [14].

L'augmentation du gap due à l'effet Burstein-Moss peut se quantifier :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2m_{eh}^*} (3\pi^2 N)^{2/3} + \hbar^2 \Sigma \quad (3.9)$$

La premier terme rend compte spécifiquement de l'effet Burstein-Moss. Le second représente les autres phénomènes affectant la valeur de la bande interdite (et notamment la renormalisation). Cependant, le calcul de la densité de porteurs N à partir de ce décalage comporte une grande incertitude due à la marge d'erreur sur le calcul du gap et sur la renormalisation.

Le graphique 3.23 représente le gain optique obtenu grâce aux différents types de recuit. Le gain est exprimé en pourcentage du nombre de photons supplémentaires (essentiellement dû à la diminution de l'absorption de l'ITO). On constate que les recuits à 200 °C quel que soit le type d'atmosphère apporte un bénéfice certain. Le recuit H_2-N_2 s'avère le plus efficace.

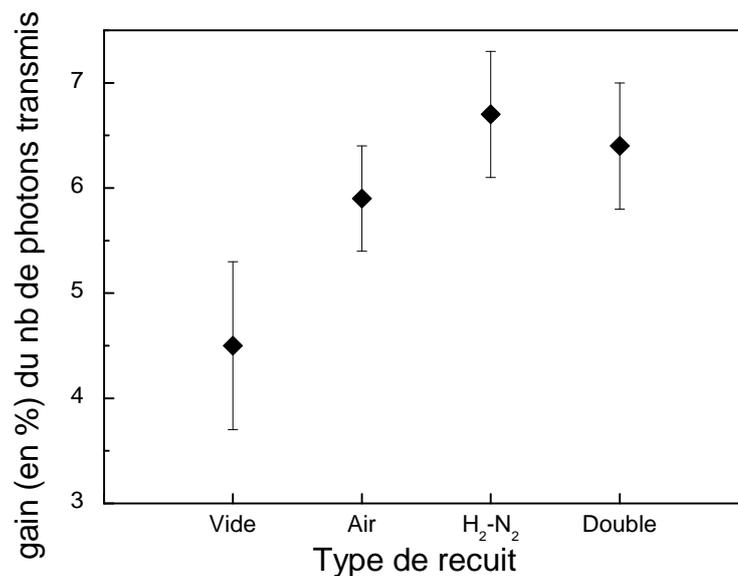


Figure 3.23 – Variation du gap optique du matériau ITO après recuit

La résistivité est aussi améliorée par les recuits. Pour ces échantillons, la résistivité est modifiée ainsi :

- $3,8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ avant recuit ;
- $2,9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ après recuit sous vide ;
- $3,0 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ après recuit à l'air ;
- $2,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ après recuit H_2-N_2 ;
- $2,7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ après double recuit.

Dans la gamme de température utilisée, le type d'atmosphère lors du recuit intervient en second ordre, c'est l'augmentation de la température qui améliore principalement le matériau. Toutefois les quelques pourcents relatifs gagnés avec un recuit H_2-N_2 ne sont pas à négliger. Les résultats de cette étude n'ont pas encore été utilisés pour des cellules solaires complètes puisque nous avons toujours utilisé des recuits à l'air.

3.4 Optimisation de l'émetteur des SHJ

Pour augmenter les rendements, nous avons insisté précédemment sur l'importance du nettoyage du silicium cristallin et sur la qualité de l'oxyde transparent conducteur. Dans cette partie, nous traitons la question des couches de silicium amorphe de l'émetteur et des plasmas de nettoyage éventuels. Toutefois, il faut garder à l'esprit qu'aucun paramètre n'est totalement indépendant²³ et chaque étape est entrelacée avec les autres et peut les influencer. Il est parfois erroné de raisonner « toutes choses égales par ailleurs ».

3.4.1 Couche dopée n

Il existe un compromis entre :

- minimiser l'absorption de la lumière dans la couche de a-Si:H dopé ;
- maximiser le potentiel interne V_{bi} de l'hétérojonction.

Un potentiel interne important est une condition nécessaire à l'obtention d'un bon V_{co} . Le potentiel interne de l'hétérojonction augmente avec le dopage et l'épaisseur (dans une certaine limite). L'absorption de la lumière dans la couche n+ augmente avec l'épaisseur et la concentration de phosphore (qui augmente la densité de défauts). Au premier ordre, augmenter le potentiel interne permet d'augmenter le V_{co} et minimiser l'absorption permet d'augmenter J_{cc} (meilleure réponse spectrale dans l'UV et le bleu). Jusqu'à un certain point, accroître l'épaisseur et le dopage de la couche a-Si:H n+ augmente V_{bi} mais aussi l'absorption de la lumière. Donc, il existe un compromis épaisseur/dopage de la couche dopée pour le rendement.

Nous avons réalisé une série en épaisseur de la couche a-Si:H n+ avec ces conditions :

- c-Si CZ **14 $\Omega\cdot cm$** et SHJ avec BSF pleine plaque à $T = 200\text{ }^\circ C$;
- 30 Å de pm-Si:H i à 1600 mTorr et a-Si:H n+ dilué dans 100 sccm d' H_2 et $D_{PH_3} = 2$ sccm ;
- 95 nm d'ITO ;
- métallisations sérigraphiées avec recuit à 200 °C pendant 15 min à l'air.

dont les résultats sont présentés dans le tableau 3.7. Il s'agit de moyennes sur trois plaques correspondant aux dépôts n° 410272-4120112 du lot 24C. Le V_{co} commence à chuter lorsque l'épaisseur de la couche dopée est trop faible pour assurer un potentiel interne suffisant. La limite basse concernant l'obtention d'un bon V_{co} est de 60 Å. L'augmentation du courant en diminuant l'épaisseur est sensible. Une épaisseur plus faible permet d'absorber moins de photons dans la couche amorphe (qui est une couche quasiment « morte » concernant le photocourant). Les spectres de rendement quantique interne de ces cellules solaires (fig. 3.24) confirment le gain obtenu dans l'UV et dans bleu. A même rendement, il est toujours préférable de privilégier la structure possédant le meilleur V_{co} car il est plus simple de « transporter » de la tension que

²³ La segmentation des résultats est toutefois nécessaire pour des raisons de lisibilité.

du courant. D'autre part, l'écart-type est légèrement plus faible pour les cellules avec 80 Å de silicium amorphe dopé n+. Nous avons donc décidé de privilégier une épaisseur de 80 Å.

| Épaisseur de n+ (Å) | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | R_S (Ω·cm ²) | ρ (%) |
|---------------------|---------------|---------------------------------|--------|----------------------------|------------|
| 120 | 639 | 31,7 | 72,3 | 2,49 | 14,6 |
| 100 | 639 | 31,8 | 72,2 | 2,31 | 14,7 |
| 80 | 639 | 32,0 | 72,3 | 2,34 | 14,8 |
| 60 | 634 | 32,3 | 72,1 | 2,30 | 14,8 |

Tableau 3.7 – Caractéristiques de cellules en fonction de l'épaisseur de la couche dopée

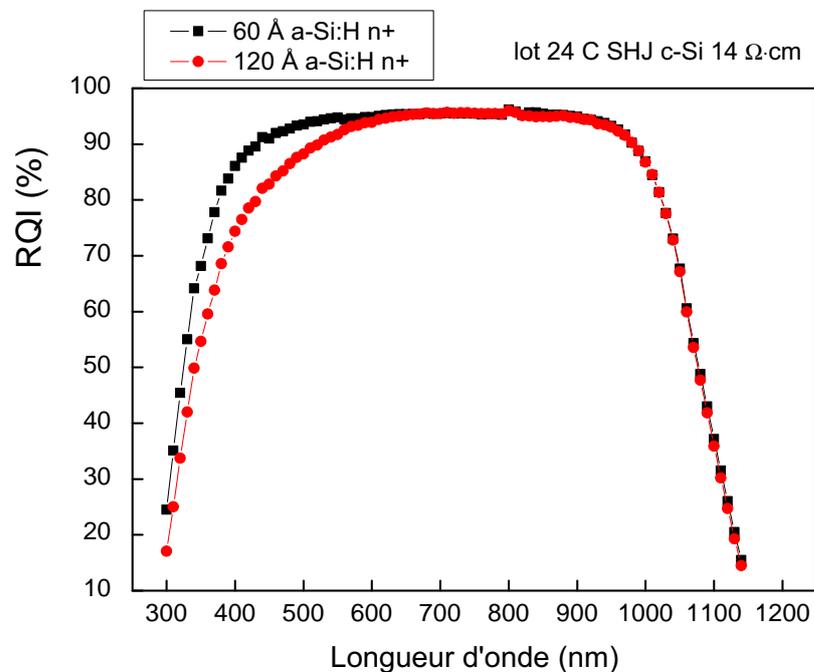


Figure 3.24 – Rendement quantique interne pour deux épaisseurs de a-Si:H n+

Nous avons aussi optimisé le dopage de la couche a-Si:H n+ en fonction du débit de phosphine injecté dans le plasma. Ce dopage est soumis au même type de compromis que l'épaisseur : potentiel interne *versus* absorption/qualité de la couche. Nous déposons environ 100 nm de silicium amorphe sur du verre Cg 1737 de 2,54 cm × 2,54 cm. Les conditions de dépôt sont :

- T = 200 °C, P = 1 W ;
- D_{H_2} = 100 sccm, D_{SiH_4} = 50 sccm, D_{PH_3} variable, p = 100 mTorr.

On procède à des mesures de conductivité comme expliqué 2.5.2. Les valeurs données sur le graphique 3.25 sont des moyennes établies à partir de deux échantillons. Une faible énergie d'activation est nécessaire pour obtenir un bon V_{co} et une grande conductivité pour diminuer la résistance série. Un pourcentage trop faible de phosphine ne permet pas de doper suffisamment

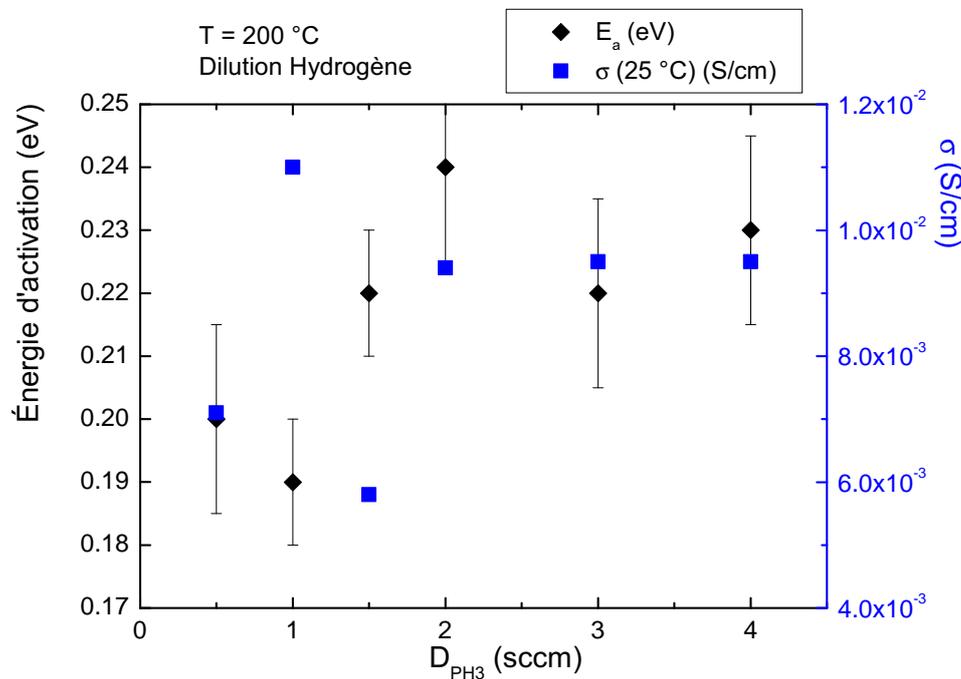


Figure 3.25 – Mesures de conductivité en fonction du débit de PH₃ en dilution dihydrogène

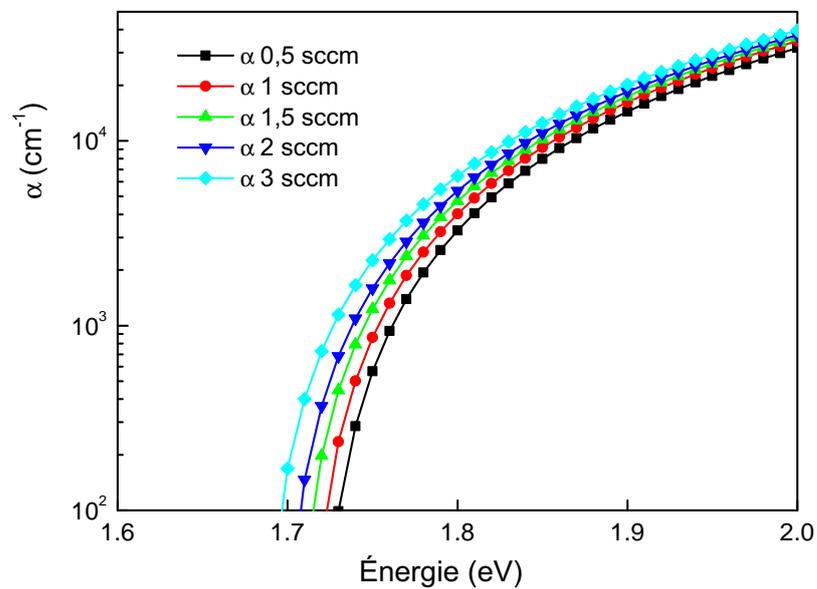
le silicium amorphe. Inversement, au-delà d'un certain pourcentage le dopage effectif n'augmente plus et la couche devient plus défectueuse (atome P en position interstitielle et non pas substitutionnelle). Les meilleures valeurs tant pour l'énergie d'activation que pour la conductivité sont obtenues avec un débit de 1 sccm de PH₃ correspondant à environ 400 ppm de gaz dopant (PH₃ diluée à 2 % dans le dihydrogène). Les premières cellules solaires sur wafer de 100 mm étaient réalisées avec un débit de 2 sccm soit environ 800 ppm de phosphine.

A l'aide de mesures d'ellipsométrie, on peut caractériser optiquement le matériau : gap optique, absorption, indice etc. On utilise le modèle de Tauc-Lorentz (cf. 2.5.1). Le paramètre C du modèle de Tauc-Lorentz est d'un point de vue mathématique un facteur d'élargissement permettant d'ajuster les mesures. Physiquement, il est très bien corrélé avec le désordre de la matrice de silicium amorphe et on le nomme souvent paramètre de désordre [15]. Toutes choses égales par ailleurs, il donne une idée de la densité de défauts. Le tableau 3.8 présente les paramètres optiques issus du modèle de Tauc-Lorentz. La légère diminution du gap optique est due au décalage du bord d'absorption comme présenté sur la figure 3.26. D'un point de vue optique et en termes de nombre de défauts, un silicium amorphe peu dopé sera préférable mais ne permettra pas de développer un potentiel interne suffisant (E_a trop forte) et donc un bon V_{co} . On retrouve le compromis esquissé plus haut.

Électriquement et optiquement, la couche a-Si:H n+ déposée avec 1 sccm de phosphine est meilleur qu'avec 2 sccm. Nous avons donc réalisé des cellules solaires en modifiant le débit de phosphine. Les résultats extraits du lot 24C sont exposés dans le tableau 3.9.

- c-Si CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ et SHJ avec BSF pleine plaque à $T = 200\text{ °C}$;

| D_{PH_3} | E_g (eV) | A | E_0 (eV) | C (eV) |
|-------------------|------------|-----|------------|--------|
| 0,5 sccm | 1,71 | 211 | 3,59 | 2,13 |
| 1 sccm | 1,70 | 217 | 3,60 | 2,23 |
| 1,5 sccm | 1,69 | 214 | 3,61 | 2,25 |
| 2 sccm | 1,68 | 212 | 3,62 | 2,28 |
| 3 sccm | 1,67 | 209 | 3,64 | 2,34 |

Tableau 3.8 – Influence du débit de PH_3 sur les paramètres de Tauc-LorentzFigure 3.26 – Absorption en bord de bande en fonction du débit de PH_3

- 30 Å pm-Si:H i à 1600 mTorr et 120 Å a-Si:H n+ dilué dans 100 sccm d'H₂ ;
- 95 nm d'ITO ;
- métallisations sérigraphiées avec recuit à 200 °C pendant 15 min à l'air.

| D _{PH₃} (sccm) | V _{co} (mV) | J _{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|------------------------------------|----------------------|--|--------|-------|
| 2 | 639 | 31,7 | 72,3 | 14,6 |
| 1 | 634 | 32,1 | 71,9 | 14,6 |

Tableau 3.9 – Caractéristiques pour deux débits de PH₃

Curieusement, on n'obtient pas le gain attendu. Certes, l'augmentation du courant est sensible (densité de défauts moindre dans a-Si:H à 1 sccm) mais le V_{co} et le FF diminuent contre toute attente. L'optimum obtenu avec des mesures optiques et électriques sur verre ne correspond pas à celui obtenu sur silicium cristallin. D'autres équipes ont été confrontées aux mêmes résultats. Toutefois dans [16] la concentration de phosphine permettant d'obtenir le meilleur rendement est *inférieure* à la concentration trouvée à l'aide de mesures sur verre. On peut supposer que le dopage effectif est différent sur c-Si que sur verre (diffusion des atomes phosphore à l'interface par exemple) ou que le contact avec l'ITO varie selon la concentration de phosphore et donc modifie le FF.

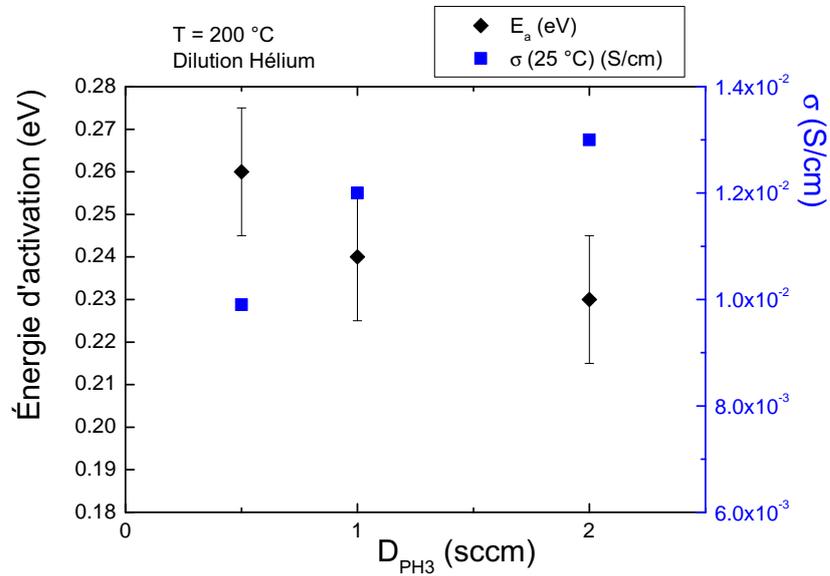
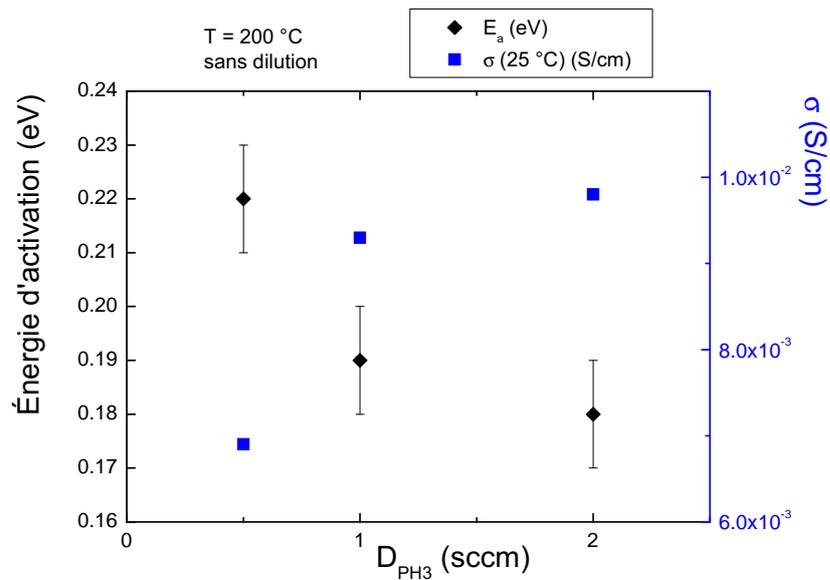
Nous avons réalisé les mêmes mesures avec du a-Si:H dopé n en dilution hélium (voir graph. 3.27). Les meilleures conductivités et énergies d'activation sont obtenues cette fois autour de 2 sccm de PH₃. Les énergies d'activation sont légèrement supérieures au cas de la dilution dihydrogène. Dans les mêmes conditions de fabrication que le tableau 3.9 (donc lot 24C), la dilution hélium (pour la couche intrinsèque *et* la couche dopée) donne les résultats moyennés suivants (tableau 3.10). Les V_{co} et les R_S sont identiques mais le courant et le facteur de forme chutent ce que nous attribuons à l'énergie d'activation (légèrement) plus forte de a-Si:H n+ en dilution hélium.

| Type de dilution | V _{co} (mV) | J _{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | R _S (Ω·cm ²) | ρ (%) |
|------------------|----------------------|--|--------|-------------------------------------|-------|
| Dihydrogène | 639 | 31,7 | 72,3 | 2,49 | 14,6 |
| Hélium | 639 | 31,3 | 71,3 | 2,47 | 14,3 |

Tableau 3.10 – Caractéristiques selon le type de dilution

Nous avons réalisé des couches dopées n sans dilution. Les résultats présentés sur le graphique 3.28 sont similaires à la dilution dihydrogène avec l'optimum plutôt à 2 sccm de phosphine. Notons que l'énergie d'activation est faible ($\leq 0,19$ eV) sur une plus grande plage de débit et que le matériau a-Si:H n+ déposé dans ces conditions a un gap légèrement plus faible. La moyenne est de l'ordre de 1,65 eV alors que l'on se trouve autour de 1,68 eV en dilution dihydrogène. L'utilisation de cette couche de silicium amorphe déposé sans dilution a permis d'améliorer, à la marge mais de façon reproductible, le rendement. Les conditions de réalisation sont énumérées ci-dessous (et correspondent aux n° 507115 et suivants du lot 59) :

- c-Si CZ 14 Ω·cm et SHJ avec BSF pleine plaque à T = 200 °C ;
- 30 Å pm-Si:H i à 1600 mTorr et 80 Å a-Si:H n+ avec un gradient de dopage ;
- 83 nm d'ITO ;
- métallisations sérigraphiées avec recuit à 215 °C pendant 30 min à l'air.

Figure 3.27 – Mesures de conductivité en fonction du débit de PH_3 en dilution héliumFigure 3.28 – Mesures de conductivité en fonction du débit de PH_3 sans dilution

Comme toujours, les résultats présentés sur le tableau 3.11 sont des moyennes sur plusieurs plaques.

| Type de dilution | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|------------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| Hydrogène | 631 | 31,8 | 74,5 | 14,9 |
| Sans | 635 | 31,8 | 74,7 | 15,1 |

Tableau 3.11 – Caractéristiques pour une couche dopée avec ou sans dilution

Pour lever ce compromis, nous avons pensé à utiliser des couches de silicium amorphe graduellement dopé. Il s'agit de peu doper le silicium amorphe à proximité du silicium cristallin puis d'augmenter continûment le dopage (en augmentant le débit de phosphine). Une couche a-Si:H n peu dopé réduit la densité de défauts à l'interface a-Si:H/c-Si et minimise l'absorption de la lumière. L'augmentation du dopage permet de développer un potentiel interne suffisant et un bon contact avec l'ITO. Ce type de gradient peut être réalisé continûment ou séquentiellement. Nous présentons dans le tableau 3.12 des rendements avec une couche a-Si:H dopé n pour laquelle le débit de phosphine a varié de 1 sccm à 4 sccm (lot 24C). On note que l'on a réussi à

| D_{PH_3} | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | R_S (Ω·cm ²) | ρ (%) |
|-----------------|---------------|---------------------------------|--------|----------------------------|------------|
| 2 sccm | 639 | 31,7 | 72,3 | 2,49 | 14,6 |
| 1 sccm à 4 sccm | 637 | 32,1 | 72,8 | 2,21 | 14,9 |

Tableau 3.12 – 1^{ers} essais de couches graduellement dopées

augmenter le courant sans perdre en V_{co} et même en gagnant en facteur de forme (sûrement un meilleur contact avec l'ITO). Avec le recul, nous utiliserions d'ailleurs un gradient commençant à 0,5 sccm.

L'avantage obtenu peut sembler ténu mais il est reproductible et ne demande aucune étape supplémentaire. La résistance série atteinte est la plus faible concernant cette génération de métallisations. Surtout, le gain est beaucoup plus net avec des cellules solaires **texturées** comme on le verra en 3.6. Il est à noter que le meilleur type de gradient varie en fonction d'autres paramètres (température, épaisseur, type d'ITO) et qu'il n'est pas toujours aisé d'adapter une séquence de gradient. Toutefois, cette idée permet souvent d'obtenir de meilleurs rendements qu'avec un débit de phosphine fixe (mais l'effet peut être négatif avec certains types de gradients ou de séquences de dopage). Cette technique a été testée aussi sur des c-Si de résistivité 1 Ω·cm ou texturés.

Cette idée a donné lieu à un dépôt de brevet. Il s'agit de la demande de brevet d'invention français n° 0655714 du 20 décembre 2006.

Cette technique serait encore plus utile pour des cellules à hétérojonctions sur silicium cristallin de type n car le matériau a-Si:H dopé p+ (alors en face avant) présente une densité de défauts supérieure à a-Si:H n+ et absorbera donc plus la lumière. D'autre part, un bon contact avec l'ITO demande un a-Si:H de type p fortement dopé. Dès lors, le compromis est plus difficile à trouver si l'on n'utilise pas de couches graduellement dopées.

Comme le pm-Si:H intrinsèque a des propriétés optiques et électriques supérieures à celles du a-Si:H, des essais ont été menés au laboratoire pour doper le pm-Si:H. Les meilleurs résultats ont été obtenus en dilution hélium avec des énergies d'activation de l'ordre de 0,3 eV et

des conductivités de $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$. Soulignons que ce dopage ne modifie pas la structure polymorphe du matériau : gap plus important, paramètre de désordre plus faible, meilleur produit $\mu\times\tau$ qu'un silicium amorphe. Toutefois, l'efficacité du dopage n n'est pas encore aussi bonne qu'avec a-Si:H ce qui aura certainement un impact dans les performances des cellules solaires et notamment sur la résistance série. En utilisant ces paramètres :

- c-Si CZ $14 \Omega\cdot\text{cm}$ et SHJ avec BSF pleine plaque ;
- 30 \AA pm-Si:H i à 1200 mTorr et 80 \AA a-Si:H ou pm-Si:H n+ avec gradient de dopage ;
- 86 nm d'ITO + métallisations sérigraphiées avec recuit à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ / 40 min à l'air.

on obtient les résultats du tableau 3.13 (n° 510183 - 510274 du lot 70). Si le V_{co} est légèrement plus important, le facteur de forme est très inférieur et donc le rendement. L'efficacité du dopage des couches de pm-Si:H n'est pas encore suffisante pour nos applications.

| T° / Dilution | V_{co} (mV) | J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | FF (%) | ρ (%) |
|----------------------|----------------------|--|--------|------------|
| 200 °C / dihydrogène | 625 | 31,1 | 74,7 | 14,5 |
| 175 °C / hélium | 629 | 31,1 | 68,2 | 13,4 |

Tableau 3.13 – Caractéristiques pour une couche en pm-Si:H dopé n

La température de dépôt est un paramètre modifiant quasiment toutes les caractéristiques. Pour conserver certaines données fixes, nous avons adapté le temps de dépôt permettant d'obtenir la même épaisseur de silicium amorphe. Nous donnons les caractéristiques d'un a-Si:H n+ déposé en dilution dihydrogène avec 2 sccm de PH_3 (tableau 3.14).

| T° de dépôt | v_{d} ($\text{\AA}/\text{s}$) | E_{g} (eV) | E_0 (eV) | C (eV) |
|-------------|--|---------------------|------------|--------|
| 175 °C | 0,45 | 1,68 | 3,64 | 2,26 |
| 200 °C | 0,48 | 1,67 | 3,63 | 2,26 |
| 250 °C | 0,56 | 1,60 | 3,61 | 2,24 |

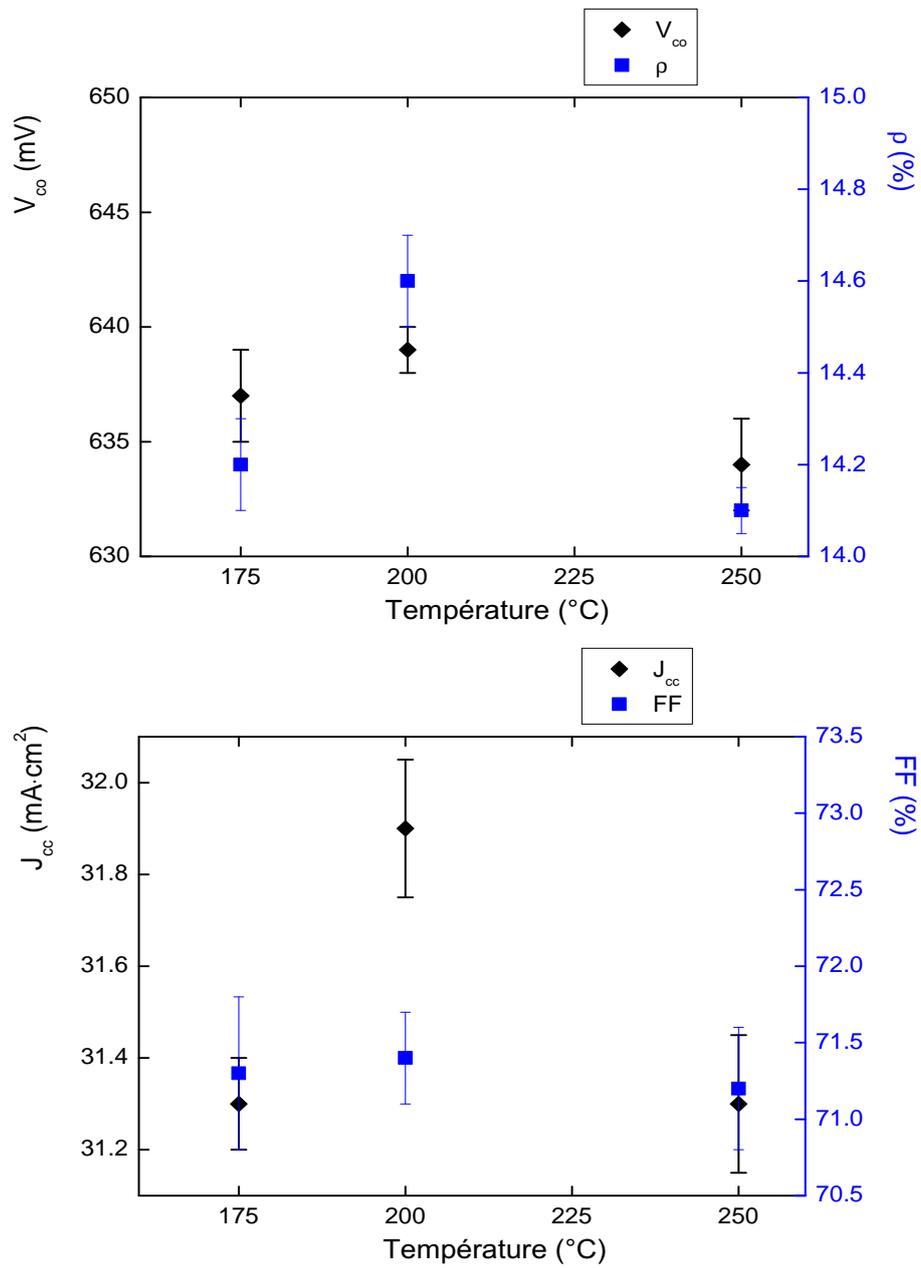
Tableau 3.14 – Variations des caractéristiques a-Si:H n+ en fonction de la T°

Des cellules solaires sont fabriquées à ces trois températures :

- c-Si CZ $14 \Omega\cdot\text{cm}$ et SHJ avec BSF pleine plaque à T° variable ;
- 30 \AA pm-Si:H i à 1600 mTorr et 120 \AA a-Si:H n+ dilué dans 100 sccm d' H_2 avec $D_{\text{PH}_3} = 2 \text{ sccm}$;
- 92 nm d'ITO + métallisations sérigraphiées avec recuit à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pdt 15 min à l'air.

Le graphique 3.29 présente les résultats de cette séquence (n° 411254 et suivants du lot 24B). L'influence de la température est sensible et reproductible. L'optimum est à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ et c'est essentiellement le courant qui varie. A plus basse température, la conductivité et la qualité du matériau diminuent légèrement. A l'inverse, un gap plus faible (à $250 \text{ }^\circ\text{C}$) augmente l'absorption dans l'UV et le bleu et donc diminue le photocourant. Un calcul du même genre que ceux effectués page 195 montre que l'on perd $0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en utilisant un a-Si:H à $1,60 \text{ eV}^{24}$ ce qui explique la moitié de la perte de la densité de courant.

²⁴ Nous avons aussi calculé que, dans ce cas, cela équivaudrait à une augmentation de 50 \AA a-Si:H n+.

Figure 3.29 – Résultats de SHJ en fonction de la T° de dépôt de l'émetteur

3.4.2 Couche intrinsèque

L'entreprise Sanyo a déposé un nom de marque *HIT* signifiant « Heterojunction with Intrinsic Thin film » pour souligner la nécessité d'une couche intrinsèque afin de correctement passiver la surface du silicium cristallin. Ce bénéfice a été maintes fois rappelé (voir par ex. [17]) même si Sanyo utilise un c-Si de type n. Dès lors, nous avons inclus cette idée dans nos cellules solaires mais l'intérêt réel de cette couche n'est pas si clair en tout cas pour du c-Si de type p. Nous n'aborderons dans cette partie que la problématique de la couche intrinsèque en face avant et nous anticiperons quelques résultats sur la texturation (3.6) et la croissance épitaxiale sur le silicium cristallin (4.1.2).

Pourquoi ajouter une couche intrinsèque entre a-Si:H n+ et c-Si de type p? Sommaire-ment parce qu'elle passiverait mieux la surface du silicium cristallin que du silicium amorphe dopé dont la densité de défauts est supérieure à celle de l'amorphe intrinsèque. Cependant, une couche intrinsèque trop épaisse ne peut être que dommageable pour les performances de la cellule puisque l'absorption de la lumière augmente²⁵ ainsi que la résistance série.

La figure 3.30 présente les résultats d'une série en épaisseur de la couche de pm-Si:H intrinsèque. L'épaisseur de 0 Å correspond bien entendu à une absence de couche intrinsèque. Il s'agit des n° 4102710 et suivants du lot 24A.

- c-Si CZ 14 Ω·cm et SHJ avec BSF pleine plaque à T = 200 °C ;
- 30 Å pm-Si:H i à 1600 mTorr et 120 Å a-Si:H n+ dilué dans 100 sccm d'H₂ ;
- 92 nm d'ITO + métallisations sérigraphiées avec recuit à 200 °C / 15 min à l'air.

Si l'on tient compte des barres d'erreurs, on constate qu'il n'y a pas d'effet -positif ou négatif de la couche intrinsèque. Aucune caractéristique des cellules solaires n'est affectée.

Le même type d'étude a été menée en faisant varier la pression du plasma lors du dépôt de pm-Si:H i comme montré tableau 3.15 (il s'agit des n° 411304 et suivants du lot 24C cf. tableau 3.9 pour les conditions de fabrication). La couche a-Si:H n+ reste identique. Il y a une faible dégradation de la cellule avec la pression²⁶ notamment une diminution continue du courant. On note qu'avec une couche intrinsèque déposée à une pression supérieure à 1800 mTorr on obtient des cellules solaires moins bonnes que sans couche intrinsèque. Le bombardement ionique est très souvent mis en avant comme facteur explicatif de la dégradation des cellules à hétérojonctions (par exemple [18]). Sur une telle gamme de pression il y a une baisse sensible du bombardement ionique, pourtant, nous observons une baisse et non pas une augmentation des performances. Malgré tout, l'effet est très faible surtout si l'on a à l'esprit les différences importantes existantes entre un pm-Si:H déposé sur verre à 1600 mTorr ou à 2200 mTorr. Il y a là un résultat surprenant.

Dans ces conditions, la couche intrinsèque (qui, nous le verrons en 4.1.2, n'est pas du pm-Si:H) s'est avérée systématiquement positive ou neutre mais jamais négative avec un substrat de silicium cristallin CZ 14 Ω·cm.

Avec l'augmentation des rendements due à une meilleure collecte (augmentation du FF) ou à une texturation, la couche intrinsèque déposée à 1200 mTorr ou 1600 mTorr est bénéfique. L'impact reste cependant limité. Voyons un exemple avec les cellules texturées n° 512104 et suivants du lot 77 dont les résultats sont présentés dans le tableau 3.16 :

²⁵ Dans une hétérojonction les couches amorphes ne participent que très peu au courant.

²⁶ Contrairement au cas précédent, les variations sont bien ici légèrement supérieures aux barres d'erreur.

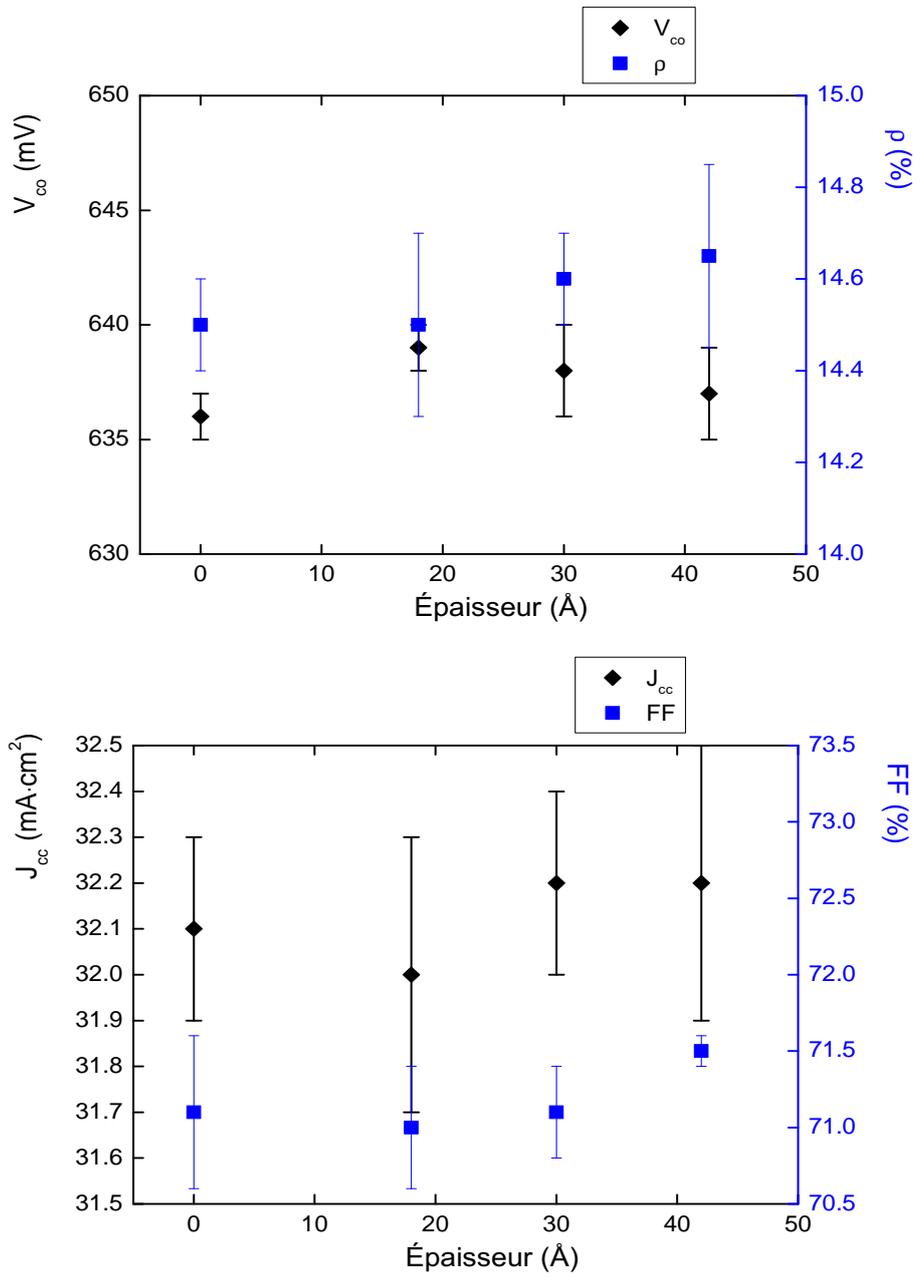


Figure 3.30 – Résultats des cellules solaires en fonction de l'épaisseur de pm-Si:H i

| Pression (mTorr) | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | R_S (Ω·cm ²) | ρ (%) |
|------------------|---------------|---------------------------------|--------|----------------------------|------------|
| 1600 | 639 | 31,7 | 72,3 | 2,49 | 14,6 |
| 1800 | 639 | 31,7 | 71,1 | 2,58 | 14,4 |
| 2000 | 638 | 31,6 | 71,5 | 2,52 | 14,4 |
| 2200 | 638 | 31,3 | 71,2 | 2,57 | 14,2 |

Tableau 3.15 – Caractéristiques en fonction de la pression lors du dépôt de pm-Si:H i

- c-Si CZ 14 Ω·cm et SHJ **texturées** KOH puis nettoyées RCA avec BSF pleine plaque à T = 200 °C ;
- pm-Si:H i à 1200 mTorr et a-Si:H n+ sans dilution et avec gradient de dopage ;
- métallisations sérigraphiées avec recuit à 250 °C pendant 40 min à l'air.

| | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|-------------------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| sans couche intrinsèque | 624 | 33,3 | 72,2 | 15,0 |
| avec couche intrinsèque | 629 | 33,6 | 72,5 | 15,3 |

Tableau 3.16 – Caractéristiques de cellules texturées avec ou sans couche intrinsèque

On constate que la couche intrinsèque améliore quelque peu tous les paramètres de ces cellules solaires texturées.

Plus classiquement, nous avons utilisé une couche intrinsèque amorphe. Il s'agit d'un a-Si:H déposé dans les mêmes conditions que a-Si:H dopé avec une pression de l'ordre de 100 mTorr²⁷. Dans les conditions énumérées ci-dessous (lot 70) on obtient les résultats du tableau 3.17.

- c-Si CZ 14 Ω·cm et SHJ avec BSF pleine plaque ;
- 30 Å de couche intrinsèque et 80 Å a-Si:H n+ avec un gradient de dopage ;
- 86 nm d'ITO + métallisations sérigraphiées avec recuit à 250 °C pdt 40 min à l'air.

| | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|-----------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| pm-Si:H i | 625 | 31,1 | 74,7 | 14,5 |
| a-Si:H i | 611 | 30,4 | 76,6 | 14,2 |

Tableau 3.17 – Caractéristiques de cellules selon le type de couche intrinsèque

On note une nette diminution de la tension et du courant en utilisant une couche de silicium amorphe. Le facteur de forme est supérieur.

La couche intrinsèque est donc loin d'être aussi primordiale qu'attendu pour obtenir une bonne passivation. Néanmoins, la différence entre l'adjonction d'une couche de a-Si:H intrinsèque (dégradation) et d'une couche de « pm-Si:H » intrinsèque (amélioration ou *statu quo*) peut étonner. Nous avons constaté que le matériau déposé *dans les conditions* du pm-Si:H était en fait *épitaxié* sur le silicium cristallin (4.1.2). Dès lors, l'hétérojonction à proprement parler se situe entre la couche intrinsèque épitaxiée et la couche de silicium amorphe dopé. La couche intrinsèque épitaxiée peut être considérée comme une couche tampon. Dans le cas du dépôt de a-Si:H intrinsèque, la situation est moins nette : il peut y avoir épitaxie même si, plus souvent, il

²⁷ Soit une « basse pression » si l'on compare aux 1200 ou 1600 mTorr.

y a croissance de a-Si:H classique (cf. partie 4.1.2). Par souci de simplicité²⁸ nous citerons plutôt la méthode de dépôt (dans les conditions de a-Si:H ou pm-Si:H etc.) que le résultat (épitaxie ou a-Si:H).

L'effet positif de la couche intrinsèque dans les conditions du pm-Si:H est plus net lorsque la température de recuit (donc post-dépôt) augmente (par exemple 250 °C au lieu de 200 °C). Pour des cellules à hétérojonction en face avant uniquement sur du c-Si CZ 14 Ω·cm, on peut résumer ainsi :

1. une couche a-Si:H intrinsèque dégrade les performances ou (plus rarement) est neutre ;
2. une couche intrinsèque déposée dans les conditions du pm-Si:H améliore légèrement les caractéristiques ou est neutre.

3.4.3 SHJ avec BSF localisé

Quelques cellules solaires ont été réalisées avec des champs arrières localisés (BSF localisé) sur c-Si CZ 14 Ω·cm. Il ne s'agit pas d'un procédé industriel orienté bas coût mais nous voulions tester la qualité de la passivation en face avant. En effet, nous montrerons dans le chapitre 5 qu'il existe une limite à l'augmentation du V_{co} pour des cellules à simple hétérojonction et BSF pleine plaque. Nous avons quantifié ce basculement : lorsque la densité de défauts en face avant devient strictement inférieure à $10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ c'est la face arrière qui devient le facteur limitant. Cette étape de fabrication a été décrite dans 2.4.2.

Les durées de vie effectives mesurées après fabrication du BSF localisé pour ce lot 5101 P sont de l'ordre de 225 μs et la vitesse de recombinaison en face arrière est de l'ordre de 100 cm/s. Rappelons que l'on obtient *au mieux* des $S_{Ar} \approx 500 \text{ cm/s}$ avec un BSF pleine plaque. D'autre part, les métallisations n'étaient pas sérigraphiées mais déposées avec un empilement Ti/TiN/Al de 50 nm/50 nm/10 μm. L'émetteur a été réalisé dans les conditions suivantes (n° 3091810 et suivants) :

- T = 200 °C ;
- 30 Å de couche intrinsèque à 1600 mTorr et 120 Å a-Si:H n+ en dilution H₂ ;
- 100 nm d'ITO.

La meilleure plaque de ce lot (P03) affichait un excellent V_{co} de 677 mV ce qui constituait à l'époque un **record mondial** sur c-Si de type p [19]. Le facteur d'idéalité de la diode sous obscurité était de 1,56. Comme les records existent pour être « battus », ce fut le cas avec la Réf. [20] qui annonce un V_{co} de 690 mV sur substrat c-Si type p.

Malheureusement, le courant et encore plus le facteur de forme étaient médiocres : J_{cc} de 28,6 mA·cm⁻² et FF de 57,7 % soit un rendement de 11,2 %. Notons qu'une autre plaque de cette série a atteint un V_{co} du même ordre (672 mV). La faiblesse du courant et du facteur de forme (imputable principalement à une forte résistance série) est due à une somme de raisons. L'ITO était pour ce lot trop épais et trop absorbant. Le BSF localisé avait un espacement entre plot trop grand (ce qui augmente la résistance série puisque cela augmente latéralement la distance à parcourir par les trous pour rejoindre les contacts p+). Pour garantir une très faible vitesse de recombinaison en face arrière, nous avons préféré maximiser ce paramètre plutôt que

²⁸ et pour bien distinguer ce chapitre 3 axé résultats/cahier d'expériences des chapitres orientés interprétation/discussion.

l'optimiser au détriment de la résistance série. Pour de nouveaux essais avec la même résistivité ($14 \Omega \cdot \text{cm}$ ici), un espacement entre plots inférieur à $600 \mu\text{m}$ serait sans doute préférable. Enfin, l'empilement de métallisations évaporées devait permettre de diminuer la résistance de contact sur l'ITO mais la solution permettant de graver l'aluminium a dégradé l'ITO qui avait un aspect « marbré » comme on le constate sur la figure 3.31.

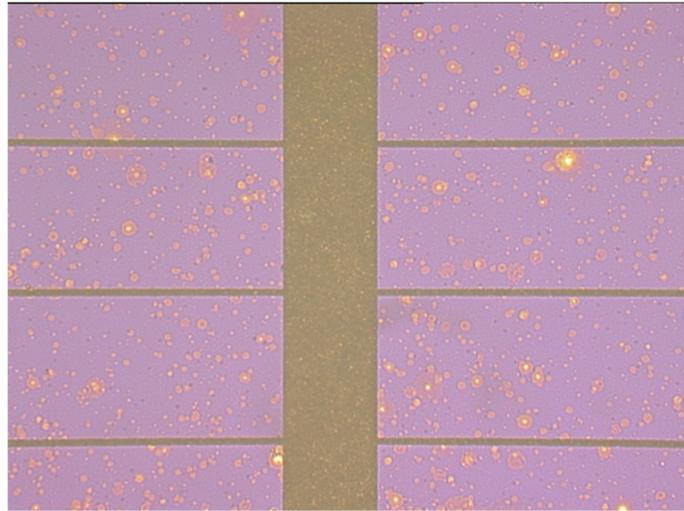


Figure 3.31 – Dégradation de l'ITO après gravure de l'aluminium (pour empilement Ti/TiN/Al)

Toutefois, on retiendra le V_{co} record obtenu à l'aide de notre émetteur amorphe. La figure 3.32 permet de comparer le rendement quantique interne et les spectres de réflectivité de nos meilleures cellules solaires utilisant un BSF localisé avec l'une des meilleures cellules à simple hétérojonction du laboratoire allemand HMI. On note la bonne réponse obtenue dans le bleu et l'épaisseur trop importante de l'ITO pour notre cellule ainsi que le gain appréciable obtenu dans l'infrarouge grâce au BSF localisé.

3.4.4 Pré-plasma

Comme le suggéraient certaines publications [17, 21], nous avons procédé à des plasmas H_2 après la trempe HF et avant le dépôt des couches amorphes pour « nettoyer et passiver » la surface du silicium cristallin. Plusieurs essais ont été réalisés. Nous en présentons deux pour l'instant : température **de recuit** de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ou de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans tous les cas, le plasma de H_2 est effectué après la trempe HF et juste avant le dépôt des couches amorphes. La pression est de 1100 mTorr , le débit de 200 sccm , la puissance de 5 W et la température de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Les cellules solaires dont la température de recuit pour les métallisations est de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ sont les n° 510175 et suivants du lot 70 :

- c-Si CZ $14 \Omega \cdot \text{cm}$ et SHJ avec BSF pleine plaque à $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 30 \AA de couche intrinsèque à 1200 mTorr et 80 \AA a-Si:H n+ avec un gradient de dopage ;
- 86 nm d'ITO + métallisations sérigraphiées avec recuit à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ pdt 40 min à l'air.

et celles dont la température de recuit est de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ correspondent aux n° 607064 et suivants du lot 91 :

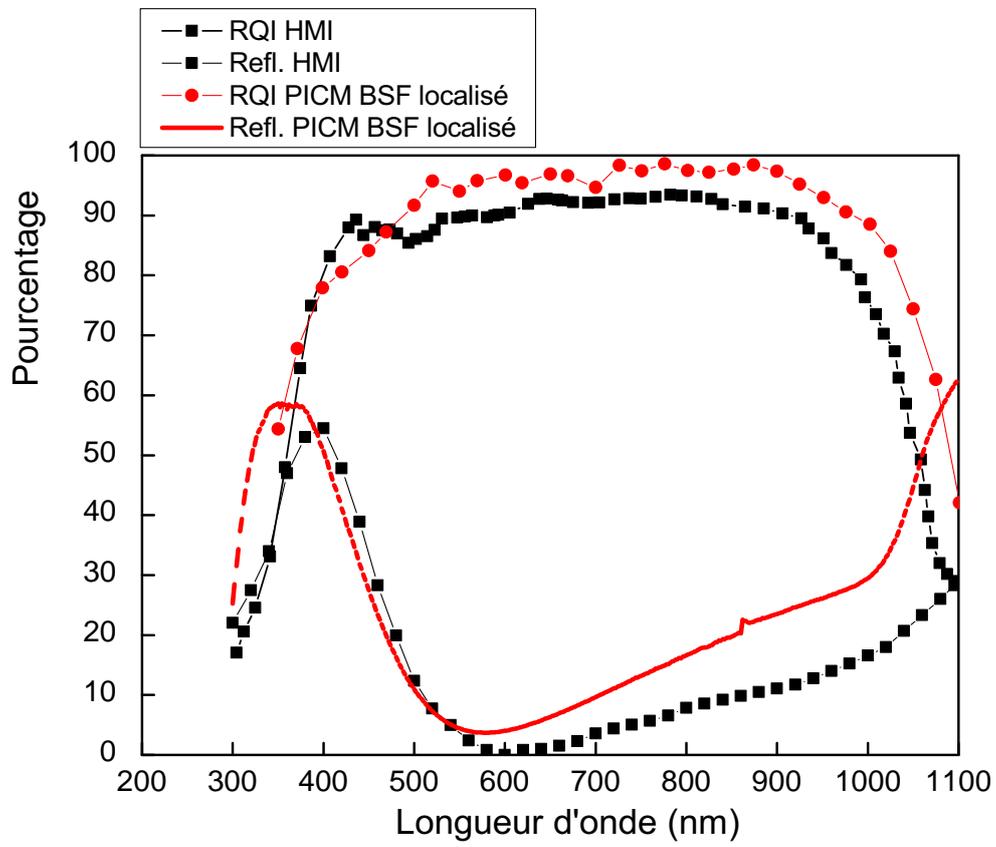


Figure 3.32 – RQI et réflexions de deux cellules à simple hétérojonction

- c-Si CZ 14 Ω -cm et SHJ avec BSF pleine plaque à T = 200 °C ;
- 30 Å de couche intrinsèque à 1200 mTorr et 80 Å a-Si:H n+ avec un gradient de dopage ;
- 80 nm d'ITO + métallisations sérigraphiées avec recuit à 180 °C pdt 40 min à l'air.

| T° de recuit | Durée plasma H ₂ | V _{co} (mV) | J _{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|--------------|-----------------------------|----------------------|--|--------|------------|
| 250 °C | 0' | 625 | 31,1 | 74,7 | 14,5 |
| 250 °C | 3' | 575 | 30,5 | 70,0 | 12,3 |
| 250 °C | 6' | 573 | 30,5 | 71,5 | 12,5 |
| 180 °C | 0' | 633 | 33,0 | 75,9 | 15,8 |
| 180 °C | 1' | 597 | 32,4 | 78,9 | 15,2 |
| 180 °C | 3' | 610 | 32,8 | 76,6 | 15,3 |

Tableau 3.18 – Influence d'un pré-plasma H₂ sur les performances des cellules

L'effet est spectaculaire et inattendu. Avec une température de recuit de 250 °C, le V_{co} chute d'environ 50 mV. La baisse du courant et du FF est un peu moindre. Il est crucial de comprendre qu'une telle chute de V_{co} (plus de 50 mV) correspond à des densités de défauts surfaciques différant d'un facteur 20 ! La chute de V_{co} est un peu moins importante à 180 °C mais reste marquée. Il y a clairement un effet de la température. En revanche, pour les deux températures, une durée supérieure de plasma H₂ n'entraîne pas une baisse supplémentaire des performances. Tout se passe comme si l'on « remplissait » très vite un « réservoir » et que l'augmentation de la durée du plasma ne dégradait pas plus la cellule²⁹. Des comportements identiques (un peu moins nets) sont observés avec des cellules texturées.

3.4.5 Résistivité du c-Si

Nous avons déjà évoqué dans la partie 3.1 de curieuses différences entre des cellules solaires à hétérojonctions basées sur un substrat cristallin 1 Ω -cm ou 14 Ω -cm (il s'agissait de c-Si CZ). Nous avons pensé alors que le changement de générateur du réacteur et/ou la durée de vie plus faible des substrats CZ 1 Ω -cm étaient en cause. Cette dépendance à la résistivité du substrat s'est confirmée au fil des expériences d'autant que nous avons ensuite utilisé des substrats **FZ** 1 Ω -cm tout en conservant les CZ 14 Ω -cm : les durées de vie des substrats devenaient donc du même ordre de grandeur (\approx 1 ms). Ainsi dans des conditions strictement identiques au lot 91 (cf. ci-dessus) mais avec des substrats FZ 1 Ω -cm, nous avons obtenu les résultats du tableau 3.19. L'utilisation d'un substrat 1 Ω -cm diminue le rendement d'environ 1 point et le V_{co} de 30 mV.

| Résistivité du c-Si | V _{co} (mV) | J _{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|---------------------|----------------------|--|--------|------------|
| 14 Ω -cm CZ | 633 | 33,0 | 75,9 | 15,8 |
| 1 Ω -cm FZ | 604 | 32,2 | 76,6 | 14,9 |

Tableau 3.19 – Émetteur identique pour deux résistivités du c-Si

L'émetteur optimal varie donc en fonction de la résistivité.

²⁹ Il y a même quasiment une très légère augmentation.

Cette forte baisse est d'autant plus surprenante que la dépendance (théorique) reportée dans la littérature est... opposée ! Un modèle analytique simple [22] et repris dans de nombreuses publications prévoit une augmentation du V_{co} en fonction du dopage³⁰ du substrat. D'après ce modèle et avec les paramètres mesurés sur nos cellules, nous devrions obtenir un gain de 40 mV en passant de 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ à 1 $\Omega\cdot\text{cm}$. Or, c'est une baisse de 30 mV qui est constatée. Et il ne s'agit pas d'un minimum local puisque nous obtenons d'excellents V_{co} sur substrats 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ qui sont même *strictement supérieurs* à la valeur théorique maximale de [22].

Comme en plus, la résistance série diminue avec le dopage du substrat, l'utilisation de substrats plus dopés ne pouvait qu'être bénéfique ce que nous n'observons pas. En fait, peu d'équipes ont travaillé sur des substrats plus résistifs (même si [22] cite quelques résultats sur 10 $\Omega\cdot\text{cm}$) puisque la grande majorité utilise des c-Si de 0,5 $\Omega\cdot\text{cm}$ à 2 $\Omega\cdot\text{cm}$. Il y a là *a minima* un paradoxe que nous avons détaillé dans [19] et qui sera explicité au chapitre 5.

Remarquable aussi, l'influence du type de dilution en fonction de la résistivité. Le meilleur V_{co} sur substrat 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ est obtenu en déposant toutes les couches amorphes en dilution hélium et à 175 °C. On obtient ainsi un V_{co} de 633 mV (lot 71) alors que le meilleur V_{co} en dilution dihydrogène est de 622 mV. Pour un même type de dilution, on obtient de meilleurs rendements et V_{co} à 175 °C qu'à 200 °C contrairement au substrat 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ (voir 3.4.1). Dans des conditions identiques (lot 70), les V_{co} sont toujours similaires en dilution dihydrogène ou hélium sur c-Si 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ et de l'ordre de 630 mV.

Qu'en est-il de l'utilisation d'une couche intrinsèque ? Les cellules n° 606304 et suivants du lot 116 ont livré les résultats du tableau 3.20. Comme pour une résistivité de 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ une

| Type de couche i | V_{co} (mV) | J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | FF (%) | ρ (%) |
|------------------|---------------|---|--------|------------|
| « pm-Si:H » | 604 | 32,2 | 76,6 | 14,9 |
| absence | 615 | 31,8 | 76,1 | 14,9 |
| a-Si:H | 609 | 31,6 | 76,1 | 14,6 |

Tableau 3.20 – Influence de la couche intrinsèque sur substrat c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$

couche amorphe intrinsèque dégrade sensiblement les performances sur substrat 1 $\Omega\cdot\text{cm}$. En revanche, la couche intrinsèque déposée dans les conditions du pm-Si:H diminue le V_{co} ce qui n'est jamais le cas pour des substrats 14 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Enfin, nous avons étudié l'influence d'un pré-plasma de H_2 pour cette résistivité avec une température de recuit des métallisations de 180 °C (tableau 3.21 à comparer à 3.18). Un pré-

| Durée plasma H_2 | V_{co} (mV) | J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | FF (%) | ρ (%) |
|---------------------------|---------------|---|--------|------------|
| 0' | 604 | 32,2 | 76,6 | 14,9 |
| 1' | 598 | 32,2 | 76,7 | 14,8 |
| 3' | 597 | 32,0 | 76,1 | 14,6 |

Tableau 3.21 – Influence d'un pré-plasma H_2 pour des c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$

plasma H_2 diminue aussi les performances mais beaucoup moins que pour un substrat 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ que ce soit V_{co} ou J_{cc} .

³⁰ Dans la limite d'une durée de vie « raisonnable ».

Émerge de l'ensemble de ces résultats un dénominateur commun qui est la « quantité d'hydrogène » et une notion de « valeur limite » qui semble le paramètre le plus pertinent pour expliquer certaines singularités.

Ajoutons que l'utilisation d'une couche a-Si:H n+ graduellement dopé dans le cas d'un c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ s'est avérée encore plus utile que pour une résistivité de 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ mais les graduels ou les séquences de dopage ne sont pas forcément les mêmes. Le gain avec une couche de silicium amorphe graduellement dopé sur c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ est supérieur au gain obtenu sur substrat 14 $\Omega\cdot\text{cm}$.

3.4.6 Post-plasma

Nous avons déjà abordé à plusieurs reprises deux aspects peu ou pas documentés dans la littérature : un impact spectaculaire (et souvent négatif) d'un pré-plasma H_2 et une différence très nette d'optimisation de l'émetteur en fonction de la résistivité du substrat c-Si. Nous avons aussi eu l'idée d'explorer l'effet d'un post-plasma de H_2 sur les performances de nos cellules solaires. D'une certaine manière, il s'agit d'une « hydrogénation » de la cellule. Ce plasma a lieu juste après le dépôt des différentes couches de l'émetteur dans le même réacteur PECVD. Pour tenir compte de la gravure du a-Si:H par le plasma H_2 , le dépôt de a-Si:H n+ est un peu plus long. Des mesures d'ellipsométrie avant et après plasma H_2 ont permis de vérifier que l'on obtenait bien la même épaisseur pour l'émetteur. Si l'épaisseur de a-Si:H est identique avec ou sans post-plasma, le a-Si:H et l'interface sont en revanche modifiés par ce post-plasma.

Ces post-plasmas sont réalisés à une pression de 1100 mTorr, un débit de H_2 de 200 sccm, une puissance de 5 W et pendant 2 minutes. La température est de 200 °C et les expériences ont été menées sur des c-Si de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 14 $\Omega\cdot\text{cm}$. Il s'agit de SHJ avec BSF pleine plaque. Le tableau 3.22 présente les résultats de ces cellules solaires correspondant aux n° 607035 et suivants des lots 91 et 116. Il s'agit de moyennes sur deux ou trois plaques. L'influence du post-

| Résistivité | Durée plasma H_2 | V_{co} (mV) | J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | FF (%) | ρ (%) |
|---------------------------|---------------------------|----------------------|--|--------|------------|
| 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ | 0' | 633 | 33,0 | 75,9 | 15,8 |
| 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ | 2' | 638 | 33,0 | 78,4 | 16,5 |
| 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ | 0' | 604 | 32,2 | 76,6 | 14,9 |
| 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ | 2' | 613 | 32,5 | 76,4 | 15,2 |

Tableau 3.22 – Conséquence d'un post-plasma H_2 en fonction de la résistivité du c-Si

plasma H_2 est nette et positive pour les deux résistivités. Notons tout de même que le courant est amélioré pour le dopage du c-Si le plus important (résistivité de 1 $\Omega\cdot\text{cm}$) mais reste stable dans l'autre cas.

3.5 Métallisations

La fabrication des métallisations a été évoquée dans 2.4.3. Nous avons fait le choix dans notre projet d'utiliser la sérigraphie pâte d'argent qui est une solution très compétitive. Néanmoins, adapter cette technologie à des cellules à hétérojonctions constitue un défi concernant

l'adhérence des pâtes sur ITO, la résistivité et la résistance de contact à basse température. Pour atteindre ces objectifs avec des températures de recuit de l'ordre de 200 °C, des approches innovantes ont été mises en place par le CEA-Genec :

1. utilisation de nouvelles pâtes et de nouveaux fournisseurs :
 - différentes thixotropies³¹ testées ;
 - augmentation du pourcentage massique d'argent ;
 - forme des particules.
2. utilisation de nouveaux écrans³² :
 - densité et diamètre des fils ;
 - pourcentage d'ouverture ;
 - structure de l'écran (matière, nombre de couches etc.)
3. utilisation d'une presse pendant le recuit des métallisations (pression et durée).

La mise sous pression des pâtes de sérigraphie est un procédé qui a été breveté par l'équipe du CEA-Genec. La figure 3.33 montre la forte diminution de la résistivité obtenue en augmentant la pression pour une pâte Dupont 5029 recuite à 200 °C. Cette technique est donc essentielle et permet d'atteindre les objectifs fixés pour la résistivité qui n'est plus le facteur limitant pour nos métallisations³³. Reste à diminuer la résistance de contact sur ITO. La pression et la tem-

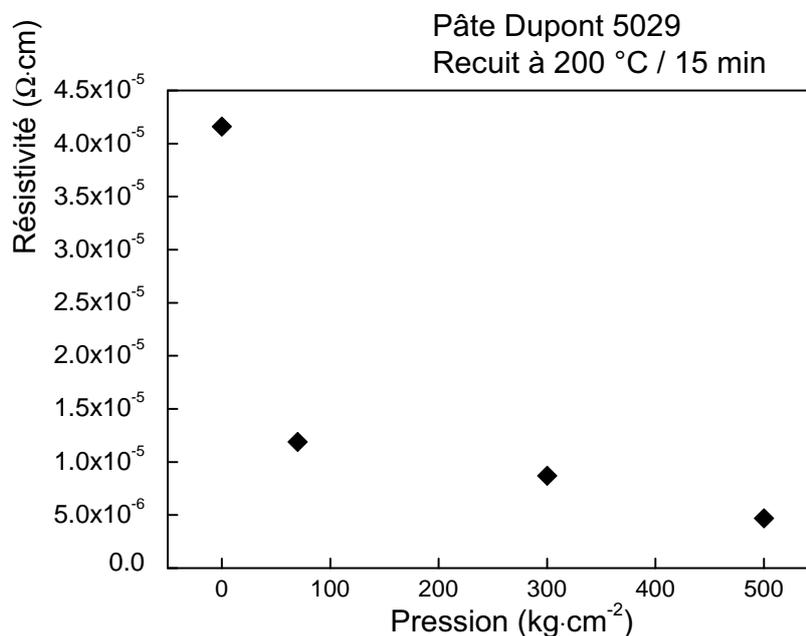


Figure 3.33 – Diminution de la résistivité des sérigraphies grâce à la mise sous pression

érature de recuit le permettent mais pas suffisamment. Les tests de nouvelles pâtes ont permis

³¹ Un corps thixotrope est un corps dont la viscosité diminue en fonction de la force appliquée. L'exemple (dangereux) le plus connu est le phénomène des sables mouvants...

³² un pochoir

³³ Mais on doit encore diminuer R_C et la largeur des bus.

de franchir un pas décisif. Sur ITO, on obtenait avec des pâtes standards des R_C de l'ordre de $4 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$, les meilleures pâtes dédiées permettent d'obtenir des valeurs inférieures à $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La température est aussi un paramètre important même si les couches de silicium amorphe imposent une limite à son augmentation. La résistivité des métallisations diminue avec la température de recuit ce qui permet d'augmenter le facteur de forme des cellules solaires toutes choses égales par ailleurs. Avec le procédé des n° 507101 et suivants du lot 59 (détaillé ci-dessous), nous obtenons les résultats du tableau 3.23.

- c-Si CZ 14 $\Omega \cdot \text{cm}$ et SHJ avec BSF pleine plaque à $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 30 Å de couche intrinsèque à 1600 mTorr et 80 Å a-Si:H n+ en dilution H_2 et gradient de dopage ;
- 83 nm d'ITO.

| T° de recuit | V_{co} (mV) | J_{cc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) | FF (%) | ρ (%) |
|--------------|---------------|---|--------|------------|
| 215 °C | 631 | 31,8 | 74,5 | 14,9 |
| 250 °C | 629 | 31,8 | 76,3 | 15,2 |

Tableau 3.23 – Influence de la T° de recuit des métallisations sur le FF

L'augmentation de la température jusqu'à 250 °C permet de diminuer la résistance série et d'augmenter nettement le facteur de forme. Il n'est guère possible de monter plus haut et cette limite imposée par les couches est même inférieure ($\approx 170 \text{ }^\circ\text{C}$) lorsque nous utilisons des cellules à double hétérojonction avec aluminium en face arrière (3.7). Notons toutefois qu'une faible température de recuit des métallisations sérigraphiées va dans le sens d'un budget thermique de l'intégralité du procédé plus économique et plus écologique.

La disposition des doigts et des bus est un travail en soi. Il faut notamment que la distance entre le dernier doigt et le bord de plaque (à droite et à gauche) corresponde à un demi-pas entre deux doigts. Si le dernier doigt est trop près, on ajoute inutilement de l'ombrage sans gagner en résistance. S'il est trop loin, la résistance série augmente. Nous avons aussi testé quelle était la meilleure façon de cliver les plaques avant de les métalliser : sur la face avant ou sur la face arrière. Sur une dizaine de plaques, on trouve exactement la même moyenne pour les caractéristiques des cellules. Nous avons donc continué à cliver par la face arrière.

Avec un recuit à seulement 150 °C nos meilleures métallisations permettent d'atteindre un FF de 79 % et une largeur de doigt de 100 μm . Résultat obtenu avec une mise sous pression qui apporte toujours un gain appréciable en résistivité et une nouvelle pâte de sérigraphie à 87,5 % de teneur en argent (EBT-001). En conclusion, on obtient des métallisations sérigraphiées à basse température sur des cellules à hétérojonctions aussi performantes que des métallisations à haute température sur nitrure de silicium.

3.6 Cellules texturées

Nous avons détaillé les méthodes de texturation dans 2.4.4. Rappelons que nous utilisons des texturations anisotropiques chimiques soit à base de KOH soit de TMAH. Les solutions à base de KOH sont les plus courantes et celles utilisant le TMAH susceptibles de moins contaminer

le silicium cristallin.

Les difficultés spécifiques liées à la réalisation de cellules à hétérojonctions sur surface texturée sont :

1. l'ajustement des épaisseurs des couches déposées ;
2. la passivation qui est plus critique.

Si le silicium cristallin est recouvert intégralement de pyramides, le facteur multiplicateur (f) reliant la surface plane à la surface effective est d'environ (cf. schéma 2.14) :

$$\frac{1}{\cos(54,74^\circ)} \approx 1,73 \quad (3.10)$$

On peut imaginer que ce ratio soit supérieur (si des pyramides se chevauchent) mais il s'agit plutôt d'une borne maximale puisqu'il y a souvent une fraction de la surface du cristallin non gravée. Pour une durée de dépôt identique, les épaisseurs sur une surface texturée sont plus faibles que sur une surface polie³⁴. Le facteur multiplicateur dépend donc de la texturation (si plus uniforme par exemple) et ajoute une optimisation (retrouver la bonne épaisseur) pour chaque type de texturation.

Comme la surface effective est plus importante, à même densité de défauts à l'interface, les recombinaisons augmentent et le V_{co} chute. De plus, les étapes de chimie de la texturation accroissent le risque de contamination du silicium cristallin. La passivation des cellules texturées est par conséquent plus sensible. L'entreprise Sanyo a plusieurs fois insisté sur la difficulté qu'ils avaient eu à retrouver d'aussi bons V_{co} et FF (qualité de la collecte) sur surface texturée [17] et que cela avait constitué un véritable défi.

La texturation est réalisée au CEA-Genec en interaction avec le LPICM. La reproductibilité des premières cellules texturées KOH-IPA étaient faibles. Les écarts-types absolus étaient de l'ordre de 10 mV pour le V_{co} , 1,1 mA·cm⁻² pour le J_{cc} , 1 point pour le FF et 1 point pour le rendement (à comparer au tableau 3.6). On note que la majeure partie de la dispersion provient du courant ($\approx 3\%$). Certaines plaques avaient de bons V_{co} (≈ 635 mV) mais le rendement quantique interne dans le bleu était inférieur de 20 points à celui d'une cellule solaire polie équivalente. D'autre part, quelques essais ont été menés pour évaluer l'impact la durée de la trempe HF. Dans nos conditions (BSF aluminium en face arrière) et avec une solution diluée à 2 % de HF, on obtient une meilleure résistance série en augmentant la durée de 45 secondes à 1 minute.

Comme suggéré dans [17], nous avons réalisé un plasma de dihydrogène avant le dépôt des couches amorphes (plaques n° 502246 et suivants avec un pré-plasma de 2 min). Ce pré-plasma H₂ est censé nettoyer la surface et le « creux » des pyramides. Comme pour les plaques polies (cf. 3.4.4), cette technique diminue les performances des cellules solaires. L'effet négatif est toutefois moins net et l'on a même une légère augmentation du courant : -7 mV de V_{co} , +0,2 mA·cm⁻² de J_{cc} , -1,8 point de FF et -0,5 point de rendement. Mentionnons que les écarts-types étaient alors importants.

Les essais pour ajuster les épaisseurs des couches amorphes déposées (intrinsèque et dopée) ont été réalisés avant la stabilisation du procédé de texturation. D'une part, la reproductibilité était faible. D'autre part, l'homogénéité de la texturation sur toute la surface du c-Si n'était pas

³⁴ un peu comme la neige tombant sur le toit incliné d'un chalet.

atteinte. Les dépôts avec des facteurs multiplicateurs (f) supérieurs à 1,73 (donc des épaisseurs sur surface plane supérieures à 140 Å) diminuaient le courant sans augmenter la tension ou le facteur de forme. Nous avons fait quelques essais avec f de 1,3 et les résultats étaient identiques à 1,66 (dans les barres d'erreurs en tout cas). Nous avons ensuite conservé ce facteur de 1,66 (≈ 130 Å sur surface plane) nous focalisant sur d'autres paramètres. À présent que la reproductibilité des cellules texturées est correcte, on constaterait probablement que l'optimum en épaisseur pour les couches amorphes est inférieur à 1,66.

Nous avons ajouté une étape de nettoyage RCA (*Radio Corporation of America*) après la texturation des plaques [23]. Le nettoyage RCA est de loin le plus utilisé en microélectronique. Il se décompose en deux étapes SC1 et SC2 (SC pour *standard clean*) et est basé sur le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La première solution est basique (peroxyde d'hydrogène + hydroxyde d'ammonium) et élimine les contaminants organiques. La seconde est acide (peroxyde d'hydrogène + acide chlorhydrique) et enlève les contaminants métalliques.

Les plaques n° 512084 et suivantes du lot 77 ont été fabriquées avec le procédé :

- c-Si CZ 14 Ω -cm et SHJ texturée avec BSF pleine plaque à $T = 200$ °C ;
- texturation KOH-IPA à 80 °C ;
- facteur multiplicateur (f) pour les couches amorphes de 1,7 ;
- f pour l'ITO de 1,7 soit une épaisseur mesurée sur une *surface plane* de 135 nm ;
- métallisations sérigraphiées avec recuit à 250 °C pendant 40 min à l'air.

Les pyramides pour ce lot sont plutôt « massives » avec des bases de 10 μ m - 15 μ m. L'homogénéité n'est pas encore parfaite et toute la surface du silicium n'est pas gravée. Le tableau 3.24 montre l'intérêt du nettoyage RCA qui permet d'augmenter le courant. Les autres paramètres restent inchangés. Ajoutons que les écarts-types ont nettement diminué et que la surface des plaques ayant vu un nettoyage RCA étaient plus hydrophobes après la trempe HF.

| Nettoyage | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|-----------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| sans RCA | 630 | 32,7 | 72,7 | 15,0 |
| avec RCA | 629 | 33,6 | 72,5 | 15,3 |

Tableau 3.24 – Influence du nettoyage RCA pour les cellules texturées

Le nettoyage des cellules texturées est donc une étape névralgique et nous avons approfondi cette question. Après une étape commune de texturation KOH-IPA, nous avons procédé à :

- un nettoyage RCA puis HF ;
- ou un nettoyage CARO puis RCA puis HF ;
- ou un nettoyage type « IMEC » puis HF ;
- ou deux types de polissages HF/ HNO_3 puis RCA puis HF.

Ajoutons que nous réalisons toujours une trempe HF avant dépôt au LPICM.

Le nettoyage CARO est éponyme de son inventeur Heinrich Caro. Il s'agit d'acide peroxy-monosulfurique H_2SO_5 généralement réalisé à partir d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène. Il est très efficace pour retirer les contaminants organiques.

Le nettoyage IMEC doit son nom à l'institut belge de microélectronique. Les étapes principales sont :

- un mélange acide sulfurique/ozone (SOM) pendant 5 minutes à 90 °C ;

- un mélange HF-HCL très dilué pendant 2 minutes à T° ambiante ;
- un rinçage à l'eau désionisée ozonée avec HCl sous mégasons ;
- un séchage Marangoni [24] à un pH de 3.

Le nettoyage IMEC nécessite une quantité de consommables chimiques plus de deux fois inférieure au nettoyage RCA [25]. Précisons que nous n'avons pas réalisé exactement toutes les étapes du nettoyage IMEC (selon [25]) mais un « hybride » et que des essais ultérieurs devront être menés.

L'utilisation d'une solution de HF/HNO₃ permet de « polir » les pyramides après texturation ce qui est censé faciliter la passivation des cellules solaires. Cette idée est en fait extraite du brevet Sanyo US 6 380 479. Arrondir le sommet et le creux des pyramides augmente la conformation des couches amorphes et donc le V_{co}. Une légère augmentation du courant grâce à un meilleur confinement de la lumière est aussi annoncée.

Cette étude sur le nettoyage concerne le lot 117 (n° 605191 et suivants) avec les conditions suivantes :

- c-Si CZ 14 Ω·cm et SHJ texturée avec BSF pleine plaque à T = 200 °C ;
- texturation KOH-IPA à 80 °C ;
- facteur multiplicateur (*f*) pour les couches amorphes de 1,66 ;
- *f* pour l'ITO de 1,53 soit une épaisseur mesurée sur une *surface plane* de 122 nm ;
- métallisations sérigraphiées avec recuit à 180 °C pendant 40 min à l'air.

Les moyennes sur 3 plaques ou plus sont présentées dans le tableau 3.25. Le nettoyage « IMEC » est équivalent au nettoyage RCA mais rappelons que son coût économique et écologique en consommables est bien inférieur. L'ajout d'une étape CARO avant le nettoyage RCA est clairement bénéfique tant pour la collecte que pour le courant. En revanche, les deux types de polissages HF/HNO₃ sont rédhibitoires. Plus précisément, en tenant compte uniquement des performances des cellules solaires et des réponses spectrales, tout se passe comme si ces plaques n'avaient pas été texturées (avec un V_{co} un peu plus faible). Ce résultat est valable pour deux proportions très différentes, la durée de l'immersion dans cette solution est pour l'instant trop importante.

| Nettoyage | V _{co} (mV) | J _{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|--------------------------------------|----------------------|--|--------|-------|
| RCA simple | 627 | 32,4 | 76,0 | 15,4 |
| « IMEC » | 630 | 32,4 | 76,2 | 15,5 |
| CARO + RCA | 627 | 32,9 | 76,6 | 15,8 |
| HF:HNO ₃ (0,23) pdt 1 min | 627 | 31,1 | 76,7 | 14,9 |
| HF:HNO ₃ (1,55) pdt 3 min | 632 | 30,8 | 77,0 | 15,0 |

Tableau 3.25 – Plusieurs types nettoyages après texturation KOH-IPA

Nous avons aussi mené une étude texturation TMAH vs KOH. Les données évaluées sont la réflectivité des plaques, la passivation et la reproductibilité. On procède à un nettoyage CARO + RCA après les deux types de texturation. Il s'agit du lot 128 (n° 605166 et suivants) :

- c-Si CZ 14 Ω·cm et SHJ texturée avec BSF pleine plaque à T = 200 °C ;
- facteur multiplicateur (*f*) pour les couches amorphes de 1,66 ;
- *f* pour l'ITO de 1,53 soit une épaisseur mesurée sur une *surface plane* de 122 nm ;
- métallisations sérigraphiées avec recuit à 180 °C pendant 40 min à l'air.

On se reportera au tableau 3.26 détaillant les performances de ces cellules solaires. La texturation TMAH est plus efficace pour obtenir un courant important (cf. réflectivité sur la figure 3.35) tout en améliorant la collecte (FF en hausse malgré l'augmentation du courant). La tension baisse un peu. Actuellement, la texturation TMAH est nettement meilleure que la texturation KOH.

| Nettoyage | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|-----------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| KOH + IPA | 622 | 33,4 | 75,6 | 15,7 |
| TMAH | 615 | 35,9 | 76,0 | 16,8 |

Tableau 3.26 – Comparaison texturation KOH - TMAH

Les optimisations des épaisseurs d'ITO ont été réalisées avec une reproductibilité acceptable correspondant au cas KOH + RCA ci-dessus. Nous avons fait varier le facteur multiplicateur f de 1,3 à 2,1 ce qui correspond à des épaisseurs d'ITO sur surface plane d'environ 100 nm à 170 nm. Le graphique 3.34 présente la densité de courant et le rendement en fonction de l'épaisseur d'ITO. L'optimum en rendement se situe à 120 nm qui correspond à $f \approx 1,5$. Les variations du rendement restent faibles si l'on considère la plage importante explorée. La longueur d'onde où l'on obtient le minimum de réflectivité grâce à l'ITO (en tant que couche anti-reflet) est moins sensible lorsque la cellule est texturée puisque la réflectivité est déjà faible sur tout le spectre utile. De plus, l'absorption moyenne de notre ITO optimisé étant faible (cf. 3.3) et l'augmentation de l'épaisseur améliorant quelque peu le FF, on conçoit que l'épaisseur d'ITO pour des cellules texturées soit un paramètre robuste. Rappelons toutefois que cet optimum correspond à un type de texturation et que f peut être sensiblement différent selon la surface effective gravée.

Enfin, nous avons testé l'utilité d'une couche a-Si:H graduellement dopé pour des cellules texturées. Dans les conditions du lot 77 (mais avec une T° de recuit de **175 °C**), nous obtenons le tableau 3.27. L'avantage de la couche graduellement dopée est manifeste : on gagne sensiblement en courant (couche amorphe en moyenne moins dopée donc avec moins de défauts) tout en augmentant la collecte (sans doute augmentation du FF grâce à un meilleur contact avec l'ITO). Il y a une légère baisse du V_{co} . Le rendement augmente de 2 % en relatif.

| Couche dopée | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|---------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| sans gradient | 638 | 33,4 | 72,1 | 15,3 |
| avec gradient | 631 | 34,0 | 73,0 | 15,6 |

Tableau 3.27 – Intérêt du gradient de dopage pour des cellules texturées

Si la reproductibilité a été très fortement améliorée, elle reste un peu plus faible que celle obtenue sur des plaques polies. Les valeurs précédentes étaient des moyennes, nous donnons dans le tableau 3.28 les caractéristiques des **meilleures cellules texturées** obtenues en texturation KOH ou TMAH. Les figures 3.35 montrent le rendement quantique interne, externe et la réflectivité de 350 nm à 1150 nm de ces deux cellules texturées et d'une plaque polie. On remarque que le gain en courant de la texturation TMAH est dû à la nette diminution de la réflectivité même si le rendement quantique interne dans le bleu est encore un peu plus faible que les deux

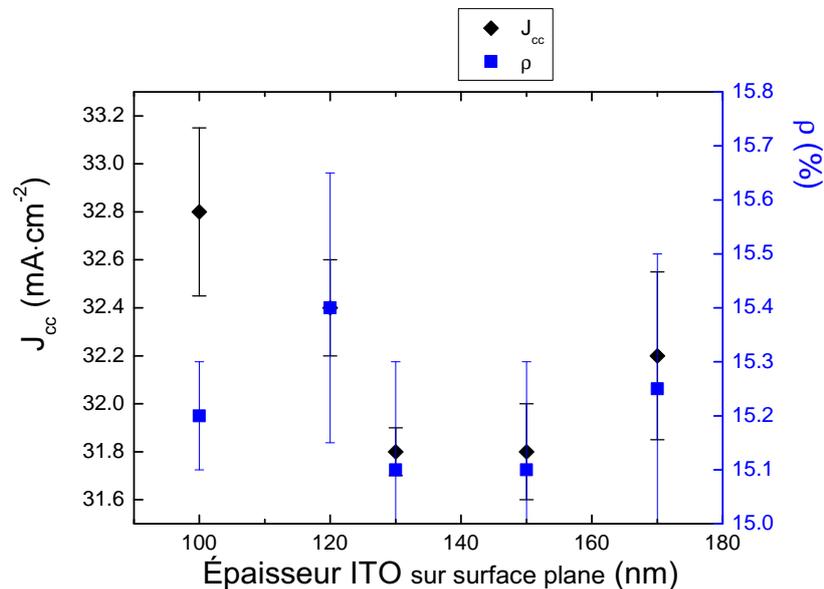


Figure 3.34 – Rendement et courant de cellules texturées en fonction de l'ép. d'ITO

autres plaques (polie ou texturée KOH). Dès lors, il y a encore une marge d'augmentation du courant. On confrontera ces courbes de réflectivité aux agrandissements des surfaces texturées

| Texturation | V_{co} (mV) | J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | FF (%) | ρ (%) |
|-------------|---------------|---|--------|-------------|
| KOH | 626 | 33,9 | 76,7 | 16,3 |
| TMAH | 619 | 35,9 | 78,0 | 17,3 |

Tableau 3.28 – Caractéristiques des meilleures cellules texturées

TMAH ou KOH (fig. 3.36). L'intégralité de la surface du silicium cristallin a été gravée par le TMAH ce qui n'est pas le cas pour le KOH. L'homogénéité de la taille des pyramides est aussi meilleure avec la texturation TMAH.

3.7 Hétérojonction en face arrière

L'objectif final de notre travail de thèse est de fabriquer des cellules à hétérojonctions entièrement à basse température et donc sans BSF aluminium en face arrière (qui nécessite des $T^\circ > 800^\circ\text{C}$). Sur du silicium cristallin de type p, la face arrière d'une cellule à hétérojonction est une couche de silicium amorphe dopé p. Elle est aussi déposée par PECVD. Elle permet d'extraire les trous du c-Si et de le passiver même si la passivation n'est pas aussi critique qu'en face avant. La passivation en face arrière est d'autant plus importante que le ratio longueur de diffusion sur épaisseur de l'absorbeur est grand. Nous appellerons DHJ les cellules solaires à double hétérojonction i.e. une hétérojonction en face avant (notée parfois FAV) et en face arrière (FAR).

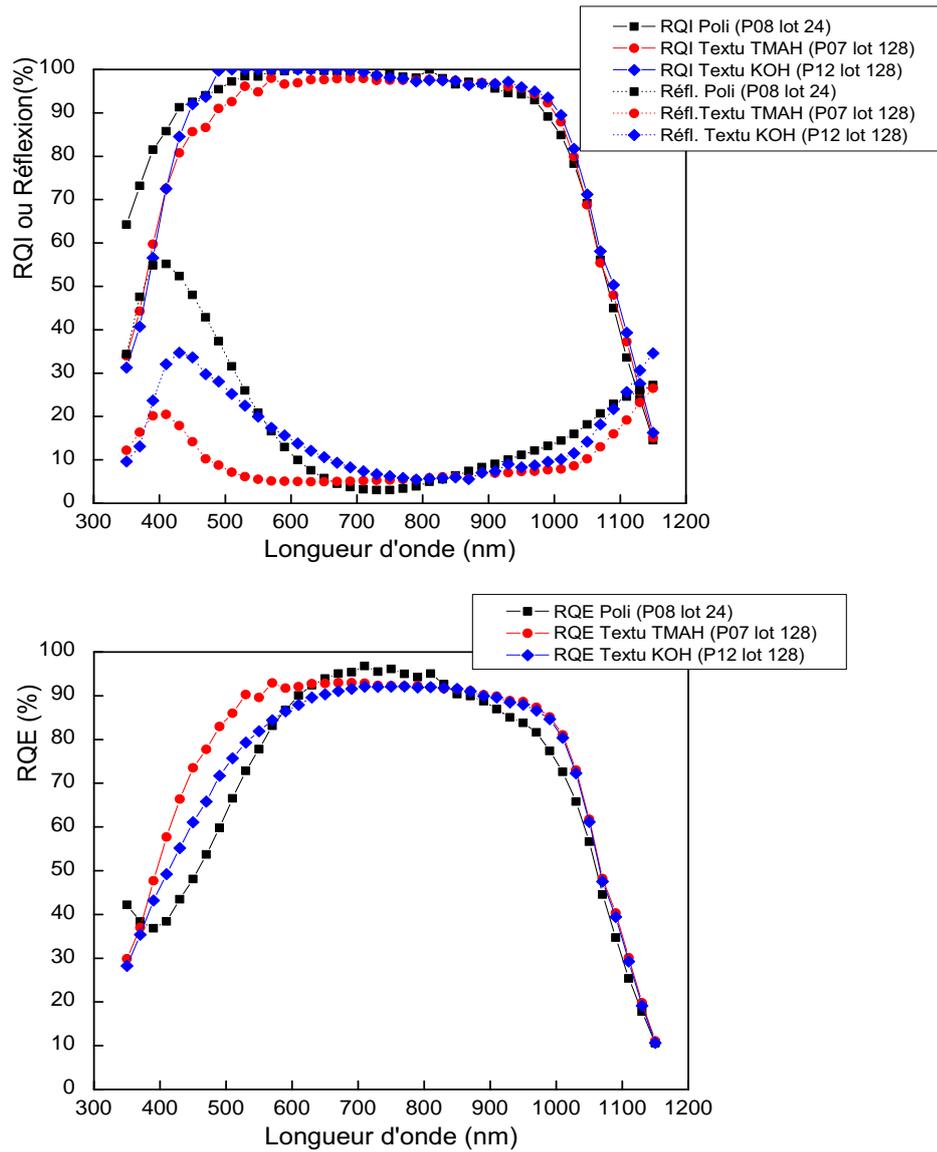


Figure 3.35 – Réponses spectrales de cellules polies et texturées KOH ou TMAH

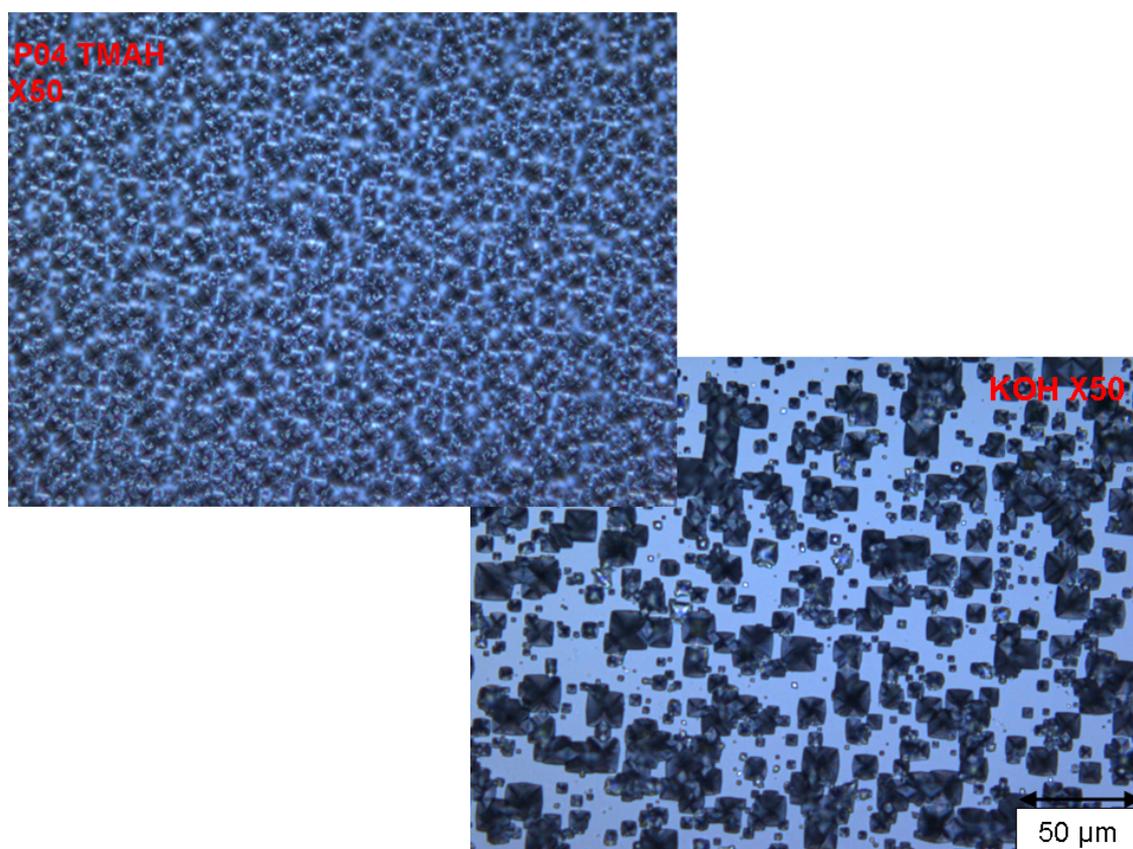


Figure 3.36 – Zoom de la surface du silicium texturé (TMAH ou KOH)

Nous verrons plus loin que le diagramme de bandes en face arrière sur du c-Si de type p est moins favorable qu'en face avant. Succinctement la discontinuité de la bande de valence (de l'ordre de 0,5 eV) peut constituer une barrière pour les trous diminuant le facteur de forme. Il faut ensuite réaliser le contact : on peut utiliser une couche d'ITO (comme en face avant) ou plus classiquement de l'aluminium³⁵. Cette couche sert aussi de réflecteur arrière réfléchissant une partie de l'infrarouge (essentiellement les photons de 1 000 nm à 1 100 nm). Dans le cas de l'ITO en face arrière, on doit aussi ajouter des métallisations sérigraphiées (la même pâte d'argent qu'en face avant). Nous utilisons un masque pleine plaque pour la face arrière. Les problématiques de la réalisation de cellules à double hétérojonction sont principalement :

- séquence de fabrication ;
- utilité d'une couche intrinsèque ;
- épaisseur, dopage et gap de la couche a-Si:H p+ ;
- utilisation d'une couche ITO ou d'aluminium.

La figure 3.37 présente un schéma des cellules à double hétérojonction réalisées au laboratoire.

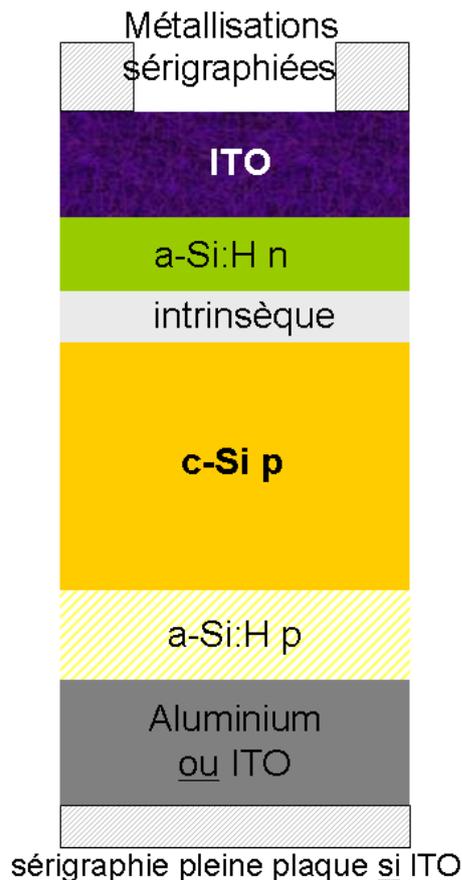


Figure 3.37 – Schéma d'une cellule à double hétérojonction

³⁵ qui peut être évaporé ou pulvérisé.

3.7.1 Séquence de fabrication

Nous avons vérifié deux points et leurs combinaisons :

1. commencer le dépôt par la face avant ou la face arrière du c-Si ;
2. procéder à une seconde trempe HF après le dépôt sur une face.

Comme la durée pour obtenir un vide résiduel adéquat puis réaliser l'émetteur est d'environ 30 minutes et que nous devons revenir à pression atmosphérique pour pouvoir retourner la plaque, quelques monocouches d'oxyde ont pu croître. Dès lors, une trempe HF sur la face du c-Si encore vierge peut s'avérer nécessaire. L'alternative est : seconde trempe HF ou retourner la plaque immédiatement et relancer le vide. Les conclusions du lot 58D-59B dédié à ces questions sont :

- si T° de dépôt FAV $\approx T^\circ$ de dépôt FAR $\Rightarrow V_{co}$ légèrement meilleur (≈ 5 mV) et I_{cc} identique en commençant par la FAV.
- si T° de dépôt FAV $\ll T^\circ$ de dépôt FAR $\Rightarrow V_{co}$ identique et I_{cc} légèrement moins bon ($\approx 0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) en commençant par la FAV.
- réaliser une seconde trempe HF plutôt que retourner uniquement la plaque implique une perte d'environ 30 mV de V_{co} et un gain quasi nul en courant (à peine $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Précisons qu'après 10 minutes à l'air et à température ambiante, l'épaisseur d'oxyde natif sur une surface de c-Si (100) couverte par de l'hydrogène n'est que de 2 Å et évolue logarithmiquement [26]. En revanche, nous avons noté que si la durée totale du procédé (vide + dépôt) excédait une heure, le courant diminuait nettement (toutes choses égales par ailleurs). Nous l'attribuons à une recroissance partielle de la couche d'oxyde.

D'autre part, la trempe HF des plaques nues est réalisée avec une dilution de 5 % (puisque'il n'y a plus de BSF aluminium en face arrière susceptible d'être gravé par un mélange trop concentré). Nous avons varié la durée de la trempe HF de 10 s à 40 s. Les différences ne sont pas très importantes mais significatives. La tension a tendance à légèrement diminuer avec la durée de l'immersion (-10 mV sur la plage concernée). La variation du courant est plus nette : il augmente d'environ $0,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ de 10 s à 40 s de trempe HF. La durée optimale de la trempe HF (dilution de 5 %) est de 24 s.

Sauf mention contraire, l'émetteur de toutes les cellules à double hétérojonction est identique. Il correspond à l'optimum suivant :

- $T = 200$ °C ;
- 30 Å de « pm-Si:H » intrinsèque déposé à 1200 mTorr ;
- 80 Å a-Si:H n+ **sans** dilution graduellement dopé ;
- 80 nm d'ITO optimisé.

La résistivité des substrats utilisés pour les DHJ est quasiment toujours **14 Ω·cm**.

3.7.2 Dopage de la couche p

Dans notre réacteur PECVD, le dopage de type p est obtenu en ajoutant du triméthyle bore (TMB) dans le mélange gazeux. Sa formule chimique est $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Il est dilué à 2 % dans H_2 . Le diborane B_2H_6 est plus couramment utilisé comme gaz dopant mais le TMB a une toxicité moindre et une meilleure stabilité thermique [27]. La vitesse de dépôt de a-Si:H augmente avec

la concentration de gaz boré³⁶. Cette augmentation est due à l'accroissement du coefficient de collage de SiH₃ en présence de bore [28].

On voit sur le tableau 3.29 la modification des propriétés de a-Si:H p+ en fonction de la concentration de TMB. Nous avons procédé à des mesures d'ellipsométrie pour extraire les données optiques et à des mesures coplanaires en fonction de la température pour la conductivité. Le matériau a-Si:H dopé p a été déposé en dilution H₂ et à 200 °C. L'énergie d'activation et la conductivité augmentent continûment avec le débit de TMB. Un débit de 20 sccm correspond à 0,8 % de gaz dopant dans le mélange gazeux. L'augmentation de la vitesse de dépôt est de 60 % avec moins d'un pourcent de gaz boré dans le plasma confirmant l'effet catalytique. Sauf mention contraire, toutes les couches dopées p sont donc réalisées avec 20 sccm de TMB.

| Débit de B(CH ₃) ₃ | v _d (Å/s) | E _g (eV) | E ₀ (eV) | C (eV) | E _a (eV) | σ@25 °C (S·cm ⁻¹) |
|---|----------------------|---------------------|---------------------|--------|---------------------|----------------------------------|
| 0 sccm | 0,44 | 1,67 | 3,61 | 2,15 | / | / |
| 2 sccm | 0,48 | 1,70 | 3,59 | 2,19 | 0,49 | 4 · 10 ⁻⁷ |
| 5 sccm | 0,54 | 1,68 | 3,61 | 2,25 | 0,47 | 4 · 10 ⁻⁶ |
| 10 sccm | 0,59 | 1,66 | 3,63 | 2,29 | 0,39 | 6 · 10 ⁻⁵ |
| 20 sccm | 0,69 | 1,66 | 3,66 | 2,39 | 0,38 | 9 · 10 ⁻⁵ |

Tableau 3.29 – Variations des caractéristiques de a-Si:H p+ en fonction du débit de TMB

Nous verrons que le gap de a-Si:H p+ en face arrière est un paramètre prépondérant. Nous avons exploré toute une gamme de paramètres de dépôt pour a-Si:H p+. Nous ne présentons ici que les résultats utilisés par la suite³⁷ et aucun alliage de silicium amorphe (par exemple a-Si_{1-x}Ge_x:H ou a-Si_{1-x}C_x:H). Le débit de TMB est toujours de 20 sccm dans le tableau 3.30 et la puissance de 1 W. L'efficacité de dopage augmente avec la température et est (très) légèrement meilleure sans dilution.

| T° | Dilution | Pression (mTorr) | v _d (Å/s) | E _g (eV) | E ₀ (eV) | C (eV) | E _a (eV) | σ@25 °C (S·cm ⁻¹) |
|--------|----------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|--------|---------------------|----------------------------------|
| 174 °C | H ₂ | 100 | 0,67 | 1,73 | 3,65 | 2,42 | 0,35 | 1 · 10 ⁻⁵ |
| 174 °C | sans | 100 | 0,94 | 1,72 | 3,70 | 2,46 | 0,34 | 2 · 10 ⁻⁵ |
| 200 °C | H ₂ | 100 | 0,69 | 1,66 | 3,66 | 2,39 | 0,38 | 9 · 10 ⁻⁵ |
| 200 °C | sans | 45 | 1,04 | 1,69 | 3,66 | 2,47 | 0,38 | 4 · 10 ⁻⁵ |
| 200 °C | sans | 100 | 1,06 | 1,68 | 3,67 | 2,38 | 0,37 | 3 · 10 ⁻⁵ |
| 225 °C | sans | 100 | 0,98 | 1,63 | 3,71 | 2,49 | 0,33 | 5 · 10 ⁻⁵ |
| 250 °C | sans | 100 | 1,07 | 1,59 | 3,67 | 2,37 | 0,28 | 2 · 10 ⁻⁴ |
| 250 °C | H ₂ | 100 | 0,84 | 1,56 | 3,68 | 2,41 | 0,30 | 1 · 10 ⁻⁴ |

Tableau 3.30 – Caractéristiques du a-Si:H p+ en fonction de la T° et de la dilution

³⁶ situation inverse de a-Si:H dopé n avec phosphore.

³⁷ pour ne pas surcharger le tableau.

3.7.3 Plan d'expériences

Le vocable plan d'expériences³⁸ recouvre en fait une grande variété de techniques et on lira avec profit [29]. La méthode des plans d'expériences permet d'explorer l'effet d'un grand nombre de variables en un minimum d'expériences minimisant ainsi la durée et le coût. De plus, des expériences qui se prolongent sur une grande durée peuvent faire intervenir des paramètres non-connus pouvant fausser les résultats. Cette méthode n'étudie pas les facteurs un par un en les faisant varier sur une plage mais elle modifie les niveaux de tous les facteurs à la fois. Les avantages sont nombreux :

- diminution du nombre d'essais ;
- détection des interactions entre facteurs³⁹ ;
- détection des optimaux ;
- meilleure précision sur les résultats ;
- possibilité de modéliser les résultats.

Pour commencer l'étude de la face arrière, nous avons réalisé le type de plans d'expériences le plus simple : les plans factoriels mettant en évidence l'existence d'interactions entre facteurs. Dans notre cas, il s'agit d'un plan factoriel à trois niveaux. On fixe un niveau bas et un niveau haut pour trois facteurs et l'on réalise les $2^3 = 8$ expériences. Nous avons doublé chaque plaque faite. Puis, l'on procède à un traitement statistique qui permet de connaître :

- les facteurs les plus influents ;
- les interdépendances et interactions éventuelles entre facteurs ;
- et les marges de confiance de ces relations.

Nous avons utilisé des cellules solaires dont la face avant avait été réalisée par une technologie « classique » au CEA. La face arrière est une hétérojonction en silicium amorphe puis 1,5 μm d'aluminium évaporé. Les trois facteurs de l'hétérojonction en face arrière et leur niveau bas (-) et haut (+) sont :

- température : 174 °C (-) et 250 °C (+)
- épaisseur a-Si:H p+ : 120 Å (-) et 400 Å (+)
- couche intrinsèque dans les conditions du pm-Si:H : absence (-) et 30 Å (+)

Le matériau a-Si:H p+ est déposé sans dilution et à une pression de 100 mTorr (voir caractéristiques tableau 3.30). Le tableau 3.31 présente les résultats de ce plan d'expériences. Un certain nombre de plaques ont été cassées en cours de procédé et certains points du plan factoriel sont donc vides (soit parce qu'aucune plaque n'a été réalisée jusqu'au bout soit parce que statistiquement non significatif).

Le traitement statistique a mis en évidence une forte interdépendance (avec une marge de confiance importante) entre la température de dépôt et l'épaisseur de la couche a-Si:H dopé p. Cela signifie que l'impact de l'épaisseur est très différent selon la température. La couche intrinsèque déposé dans les conditions du pm-Si:H *diminue* nettement le V_{co} quels que soient les autres paramètres et augmente légèrement le FF. Il est apparu aussi un compromis entre l'augmentation du V_{co} et celle du FF qui évoluent souvent en sens inverse (contrairement à la majorité des cas pour la FAV). L'évolution du FF en fonction de l'épaisseur est radicalement différente selon la température de dépôt (donc selon *le gap*) : il augmente lorsque le gap est petit (1,59 eV), il diminue lorsqu'il est grand (1,73 eV).

³⁸ A notre avis, ils sont sous-utilisés dans les laboratoires de physique.

³⁹ point primordial et qui est négligé avec des plans monovariabiles classiques.

| | | Sans couche intrinsèque | Avec couche intrinsèque |
|--------|-------|---|---|
| 250 °C | 120 Å | $V_{co} = 590 \text{ mV}$ $I_{cc} = 30,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ FF = 72,9 % $\rho = 13,2 \%$ | $V_{co} = 580 \text{ mV}$ $I_{cc} = 30,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ FF = 73,4 % $\rho = 13,0 \%$ |
| | 400 Å | $V_{co} = 598 \text{ mV}$ $I_{cc} = 30,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ FF = 73,0 % $\rho = 13,4 \%$ | $V_{co} = 591 \text{ mV}$ $I_{cc} = 30,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ FF = 74,1 % $\rho = 13,5 \%$ |
| 174 °C | 120 Å | | $V_{co} = 603 \text{ mV}$ $I_{cc} = 30,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ FF = 66,7 % $\rho = 12,1 \%$ |
| | 400 Å | | $V_{co} = 604 \text{ mV}$ $I_{cc} = 30,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ FF = 62,5 % $\rho = 11,5 \%$ |

Tableau 3.31 – Plan d’expériences sur hétérojonctions en face arrière

Ces conclusions seront confirmées par la suite mais avec un nombre d’expériences bien supérieur. Les plans d’expériences n’excluent pas les plans monovariabiles classiques (que nous avons d’ailleurs majoritairement utilisés). Ils se complètent plutôt. Ils s’avèrent très utiles pour « dégrossir » un problème nouveau en l’abordant sans aprioris. Ils mettent particulièrement en évidence les interdépendances avec une économie de moyens.

3.7.4 Face arrière avec aluminium évaporé

Nous avons été confrontés à un net problème de reproductibilité concernant les cellules à double hétérojonction avec aluminium en face arrière. Une plaque pouvait avoir par exemple un V_{co} de 630 mV et un rendement de 15 % alors que sa jumelle avait un V_{co} de 540 mV et un rendement de 7 %. Jamais de telles différences entre plaques du même lot n’avaient été constatées. Nous avons compris ensuite qu’il s’agissait sans doute de la diffusion d’aluminium lors du recuit. L’aluminium diffusait vers la couche a-Si:H p+ et suffisamment, dans certains cas, pour détériorer l’intégralité de la couche amorphe dopé. La diffusion de l’aluminium dans le a-Si:H commence dès 150 °C et devient importante à partir de 200 °C [30]. Pour le confirmer, des recuits à différentes températures ont été menés sur des plaques identiques. Le graphique 3.38 résume les résultats. Les ordonnées sont **en pourcentage** illustrant la dégradation après recuit au-delà de 175 °C mais aussi les écarts importants pouvant exister entre plaques (cf. barres d’erreurs). L’aluminium ne diffuse pas systématiquement dans l’intégralité de la couche amorphe ce qui explique les différences entre plaques. Ajoutons cependant qu’un recuit à 150 °C améliore nettement les performances de la cellule (sans recuit).

D’autre part, une étude sur l’épaisseur d’aluminium (lot 59) en face arrière a montré que :

- une épaisseur inférieure à 0,9 μm augmentait drastiquement R_S (et donc faisait chuter le

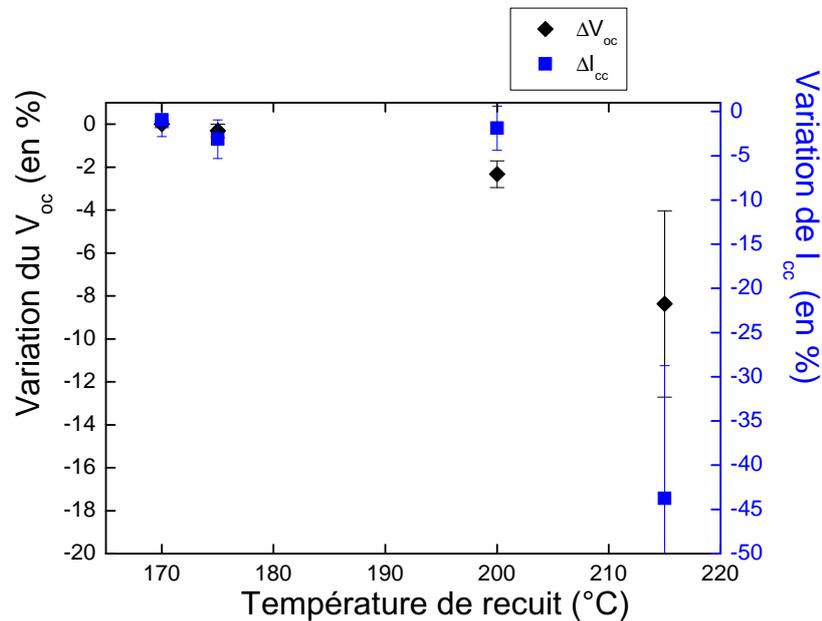


Figure 3.38 – Effet de la T° de recuit sur les performances de DHJ avec aluminium en FAR

rendement) ;

- au-dessus de $1,2 \mu\text{m}$ d'aluminium en FAR, on n'améliore plus R_s (on a déposé jusqu'à $2,5 \mu\text{m}$).

Nous avons aussi constaté que le niveau de vide résiduel lors de l'évaporation d'aluminium n'était pas prépondérant et que $5 \cdot 10^{-6}$ mbar était suffisant.

3.7.5 Couche intrinsèque en face arrière

Nous avons vu (3.4.2 et 3.4.5) que les effets d'une couche intrinsèque étaient très disparates. Selon que la couche intrinsèque soit amorphe ou épitaxiée, selon la résistivité du substrat, selon la température de recuit, son influence en FAV était négative, neutre ou positive. Nous avons aussi étudié l'impact d'une couche intrinsèque en face arrière. Le plan d'expériences ci-dessus a montré qu'une couche intrinsèque en FAR était neutre ou légèrement négative sur le rendement de la cellule solaire mais avec des effets croisés : positif pour le facteur de forme, négatif pour la tension.

Quel est l'impact d'une couche intrinsèque amorphe et non pas « pm-Si:H » en FAR ? Les conditions de fabrication de la FAR du lot 114 (n° 602131 et suivants) sont :

- $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$;
- 150 \AA a-Si:H p+ sans dilution à $p = 45 \text{ mTorr}$;
- $1,5 \mu\text{m}$ d'aluminium évaporé et T° de recuit des métallisations de $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les performances des cellules solaires de ce lot sont reportées tableau 3.32. Les plaques n° 605246 à 605254 (lot 94B) ont été réalisées dans des conditions identiques au lot 114 mais avec une température de dépôt de la FAR de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ et une pâte de sérigraphie en FAV améliorée. Le ta-

| Couche intrinsèque | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|--------------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| sans | 618 | 32,3 | 75,8 | 15,1 |
| a-Si:H - 30 Å | 604 | 32,2 | 76,9 | 15,0 |

Tableau 3.32 – Caractéristiques de DHJ avec couche a-Si:H i en FAR à 250 °C

bleau 3.33 montre l'impact d'une couche amorphe intrinsèque. Cet impact est radical à 200 °C : la couche amorphe intrinsèque diminue nettement la tension et, dans une moindre mesure, le courant et le facteur de forme et le rendement baisse de 11 % avec cette couche. A 250 °C la dégradation est moins forte et ne touche que le V_{co} .

| Couche intrinsèque | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|--------------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| sans | 637 | 32,7 | 77,5 | 16,1 |
| a-Si:H - 30 Å | 576 | 32,3 | 76,8 | 14,3 |

Tableau 3.33 – Caractéristiques de DHJ avec couche a-Si:H i en FAR à 200 °C

Comme pour la FAV, la couche amorphe intrinsèque diminue systématiquement les performances des cellules solaires mais de façon beaucoup plus marquée. Quant à la couche intrinsèque déposée dans les conditions du pm-Si:H son effet est moins net mais plus souvent négatif que pour la FAV.

3.7.6 Sensibilité de l'interface arrière

Le problème principal de la FAR sur c-Si de type p est d'obtenir un bon compromis entre collecte du courant et passivation c.-à-d. minimiser la barrière pour les trous (ΔE_v) sans trop diminuer la barrière pour les électrons (ΔE_c). Le compromis est plus ardu qu'en FAV ou que sur c-Si de type n parce que ΔE_v est « naturellement » grande et ΔE_c petite en FAR sur du c-Si de type p. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 5.

La figure 3.39 représente les performances des cellules solaires en fonction de l'épaisseur de a-Si:H p. Il s'agit des cellules solaires n° 605246 et suivantes (lot 94B) fabriquées comme suit⁴⁰ :

- T = 200 °C ;
- a-Si:H p+ sans dilution à p = 45 mTorr ;
- 1,5 µm d'aluminium évaporé et T° de recuit des métallisations de 150 °C.

Il y a une augmentation sensible du courant (principale raison de la hausse du rendement) pour des épaisseurs supérieures à 150 Å mais il diminue légèrement au-delà de 300 Å. Rappelons toutefois qu'en FAR⁴¹ l'épaisseur optimale de la couche a-Si:H dépend fortement d'autres paramètres (T°, gap) et que les tendances peuvent même s'inverser (cf. 3.7.3 mais aussi d'autres expériences non mentionnées dans ce manuscrit).

L'effet de la dilution de H₂ est montré sur le tableau 3.34 correspondant aux plaques n° 609187 à 6091812 (lots 183 et 184) avec une FAR fabriquée ainsi :

⁴⁰ il n'y a pas de couche intrinsèque désormais.

⁴¹ et contrairement à la FAV où l'optique impose sa loi à l'optimisation de l'épaisseur.

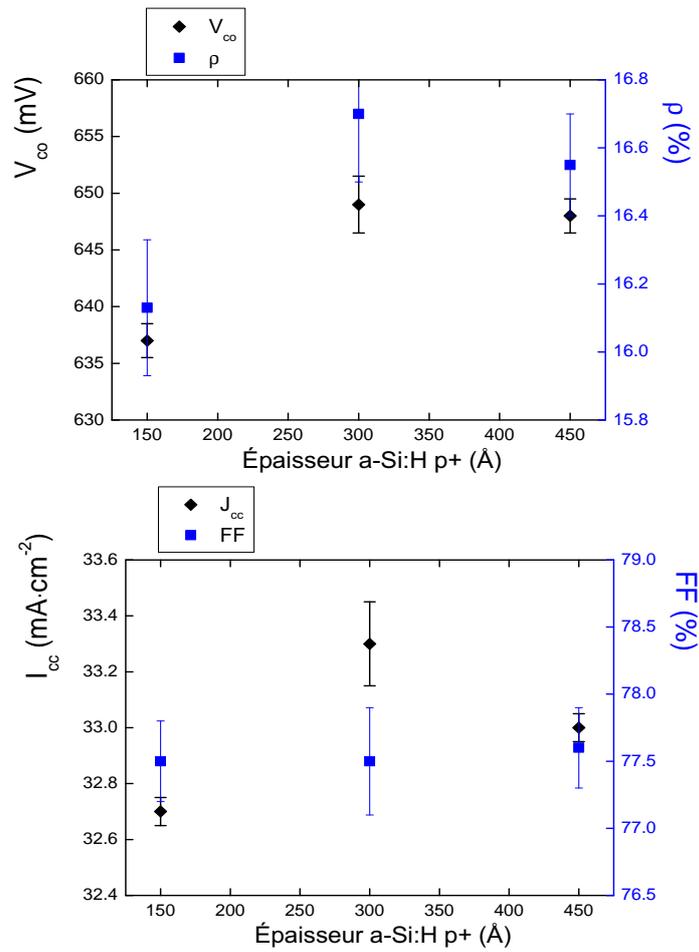


Figure 3.39 – Résultats de DHJ en fonction de l'épaisseur de a-Si:H p+ en FAR

- 200 °C ;
- 230 Åa-Si:H p+ ;
- 1,5 µm d'aluminium évaporé et T° de recuit des métallisations de 150 °C.

Le V_{co} ne change pas. Il y a une faible diminution du courant (à peine 1 %) mais une augmentation sensible du FF en diluant dans le dihydrogène. On notera que cette conclusion pour la FAR

| Dilution | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|----------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| sans | 650 | 33,2 | 77,2 | 16,6 |
| H ₂ | 650 | 32,9 | 79,0 | 16,9 |

Tableau 3.34 – Effet de la dilution H₂ en FAR

est l'exact inverse de la FAV. En face avant, la dilution H₂ faisait perdre quelques pourcents (relatifs) en rendement. En face arrière, cette dilution est préférable. On utilisera désormais du silicium amorphe déposé en dilution H₂.

Étant donné la sensibilité de la face arrière, nous avons aussi testé la température. L'augmentation de la température durant le dépôt du a-Si:H p+ change plusieurs paramètres simultanément en particulier le gap (diminution) et la conductivité (augmentation). Dans les conditions précédentes (lots 183 et 184) et en variant la température (avec ajustement de la durée de dépôt pour conserver une épaisseur identique), nous obtenons les cellules du tableau 3.35. Nous avons ajouté la valeur du gap optique du a-Si:H. Les résultats sont significatifs et essentiels pour la

| T° de dépôt | Gap a-Si:H p+ | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|-------------|---------------|---------------|---------------------------------|------------|------------|
| 170 °C | 1,73 eV | 654 (2) | 33,4 (0,3) | 77,5 (1,1) | 16,9 (0,2) |
| 200 °C | 1,66 eV | 650 (2) | 32,9 (0,2) | 79,0 (1,5) | 16,9 (0,3) |
| 225 °C | 1,62 eV | 628 (2) | 32,2 (0,4) | 79,6 (0,6) | 16,9 (0,3) |

Tableau 3.35 – Moyennes et écarts-types absolus de DHJ en fonction de la température de dépôt de la face arrière

suite : augmentation du V_{co} avec le gap et baisse concomitante du FF. On remarque aussi que le V_{co} chute radicalement lorsque la température atteint 225 °C (c'est encore plus net à 250 °C mais pour des cellules qui ne sont pas exactement identiques et que nous n'avons pas présentées ici). Nous attribuons cette nette diminution à une baisse de ΔE_c ce qui augmente alors la recombinaison entre les électrons rétrodiffusés et les trous. On note à nouveau et plus nettement l'existence d'un compromis entre le V_{co} et le FF. Les rendements obtenus sont bons⁴² et identiques mais pour des raisons différentes avec soit une excellente tension de circuit ouvert, soit un excellent facteur de forme.

Pour lever en partie ce compromis, nous avons utilisé des alliages de silicium amorphe sur les premiers nanomètres (interface FAR entre le cristallin et l'amorphe) puis déposé du a-Si:H classique. La température de dépôt est de 200 °C pour tout le procédé et les autres conditions sont identiques aux cas ci-dessus (lots 183 et 184) notamment l'épaisseur totale de la FAR (23 nm). On change seulement les 4 premiers nanomètres. L'intégralité de la couche est dopée (notamment l'alliage). Pour diminuer le gap, on utilise du a-Si_{1-x}Ge_x:H et pour l'augmenter du

⁴² rappelons que ces DHJ ne sont pas texturées mais seulement polies.

a-Si_{1-x}C_x:H. Ils sont déposés en ajoutant au plasma du GeH₄ (5 sccm dilué à 10%) ou du CH₄ (55 sccm pur) respectivement.

Les résultats sont compilés dans le tableau 3.36. Le V_{co} de la cellule solaire avec a-SiGe:H est étonnamment bon. Nous avons vu dans le tableau 3.35 la forte baisse du V_{co} lorsque le gap diminuait. La corrélation était claire. Or, le gap de ce a-SiGe:H (1,51 eV) est bien inférieur à celui du a-Si:H déposé à 225 °C (1,62 eV). Le V_{co} de ces cellules devrait donc être moyen et inférieur à 628 mV alors qu'il est nettement *supérieur* ! Notre hypothèse, que nous approfondirons au chapitre 5, est que la répartition des discontinuités de bande est différente pour cet alliage. En l'occurrence, ΔE_c est plus important que pour le a-Si:H standard. Pour appro-

| Séquence en FAR | Gap de la couche à l'interface | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|-----------------|--------------------------------|---------------|---------------------------------|------------|------------|
| a-SiGe:H/a-Si:H | 1,51 eV | 649 (1) | 33,3 (0,4) | 78,5 (1,3) | 17,0 (0,1) |
| a-Si:H | 1,66 eV | 650 (2) | 32,9 (0,2) | 79,0 (1,5) | 16,9 (0,3) |
| a-SiC:H/a-Si:H | 1,74 eV | 662 (1) | 33,0 (0,3) | 77,6 (0,5) | 17,0 (0,2) |

Tableau 3.36 – Moyennes et écarts-types absolus de cellules DHJ en fonction du gap du matériau à l'interface

fondir cette question, nous avons réalisé dans les mêmes conditions une cellule solaire avec 4 nanomètres de a-Si:H déposé à 225 °C ($E_g \approx 1,62$ eV) et le reste (19 nanomètres) déposé à 200 °C ($E_g \approx 1,66$ eV). La température de dépôt étant décroissante, on ne modifie pas ou peu le a-Si:H déjà déposé à 225 °C. On a obtenu un V_{co} de 633 mV, un J_{cc} de 32,7 mA·cm⁻², un FF de 79 % et un rendement de « seulement » 16,3 %. Les résultats sont éloquentes et à comparer aux tableaux 3.35 et 3.36. Ils confirment que l'utilisation de a-SiGe:H même sur une faible épaisseur (ici 4 nanomètres) permet d'obtenir de bons V_{co} *alors que* le gap de ce matériau est petit. Nous n'avons pas fabriqué de cellules solaires avec FAR entièrement en a-SiGe:H mais c'est à l'étude.

Les bons V_{co} obtenus avec du a-SiGe:H ainsi que le degré de liberté supplémentaire que cet alliage offre (possibilité de diminuer le gap du matériau sans augmenter la température) ont mené à une 2^e demande de brevet, n° 0655711 du 20 décembre 2006.

On a pu obtenir des cellules DHJ sans texturation à plus de 17 % de rendement soit avec des températures de dépôt de 170 °C pour la FAR soit avec l'utilisation de a-SiC:H ou de a-SiGe:H sur les premiers nanomètres. Il est *a priori* préférable industriellement d'obtenir un procédé avec la même température pour la FAV et la FAR. À l'inverse, à une température de dépôt de 225 °C on obtient certes un FF légèrement meilleur mais pas assez pour compenser la forte baisse du V_{co} (environ 35 mV).

La figure 3.40 permet de comparer les réponses spectrales de cellules avec BSF en FAR ou hétérojonction. On note qu'au-delà de 1000 nm, le rendement quantique interne des DHJ est plus de 10 points supérieurs prouvant la supériorité du champ arrière en amorphe sur le BSF pourtant réalisé à haute température.

Ajoutons qu'une protection de la couche arrière s'est avérée nécessaire lors du dépôt d'ITO sur la FAV pour ne pas créer de « rayures » sur la FAR.

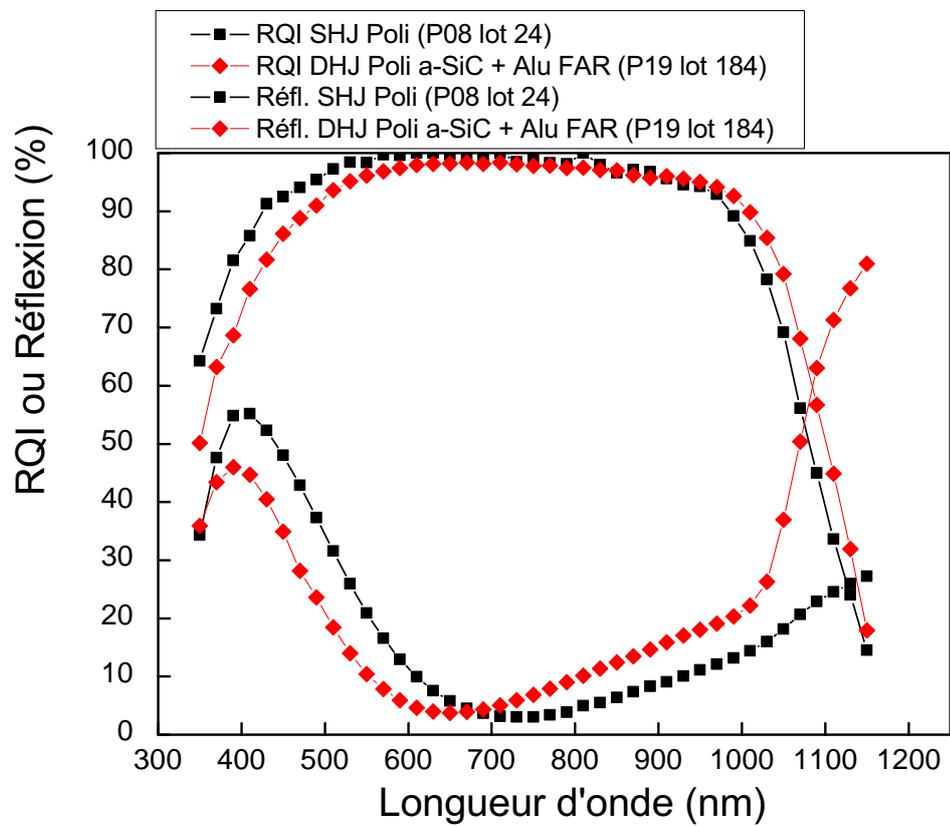


Figure 3.40 – Comparaison de réponses spectrales de cellules SHJ ou DHJ sur c-Si CZ de type p 14 $\Omega\cdot\text{cm}$. Supériorité de l'hétérojonction en face arrière sur le BSF pleine plaque.

3.7.7 Face arrière avec ITO

Par souci de simplicité (moins de types de machines), on peut déposer en FAR de l'ITO comme en FAV. L'ITO fait office principalement de contact électrique et de réflecteur arrière (mais l'aluminium réfléchit aussi très bien l'IR). Rappelons que dans ce cas une métallisation pleine plaque est sérigraphiée sur l'ITO. Pour économiser la pâte d'argent, on peut réaliser des bus (mais plus larges qu'en FAV pour minimiser la résistance série). Sanyo utilise des panneaux solaires double-face pour créer de l'électricité en face arrière⁴³. Les panneaux sont inclinés à 30° et Sanyo revendique une *énergie* moyenne générée par jour 8 % supérieure au même panneau avec ITO seulement en FAV [31]. Pour les premiers essais, nous avons conservé la même épaisseur qu'en FAV (≈ 80 nm) même si ce n'est pas l'épaisseur optimale en tant que réflecteur arrière.

Le contact ITO-a-Si:H de type n est ohmique. En revanche, l'ITO sur du a-Si:H de type p forme un contact Schottky avec une barrière de potentiel d'environ 1 eV. Une solution consiste à déposer du silicium microcristallin sur le silicium amorphe afin de réaliser un bon contact avec l'ITO. Nous avons déposé 225 Å ou 450 Å de $\mu\text{-Si}$ dopé p (n° 602013 à 602036) sur 400 Å a-Si:H p+. La température de dépôt est de **150 °C**.

Les plaques avec 225 Å de $\mu\text{-Si}$ ont des V_{co} et des FF très faibles (resp. 540 mV et 40 % en moyenne). Avec une épaisseur de 450 Å on obtient de bons V_{co} (630 mV) mais des FF encore faibles (50 %). Le $\mu\text{-Si}$ n'est sans doute pas correctement cristallisé sur 225 Å. Le FF de 50 % dans le second cas n'est pas imputable uniquement au microcristallin. Pour obtenir un bon $\mu\text{-Si}$ dopé, la température est réduite à 150 °C. Or, le silicium amorphe dopé a été déposé à cette température. Il a donc un gap important ($\approx 1,75$ eV). Comme la couche de silicium amorphe est épaisse, on a en fait une barrière pour les trous entre le cristallin et l'amorphe.

On pourrait bien sûr déposer du a-Si:H à 200 °C et du $\mu\text{-Si}$ à 150 °C mais ce n'est ni pratique ni industriel. Même si l'efficacité de dopage du microcristallin diminue avec la température, le matériau dopé p déposé à 175 °C reste correct. Une possibilité est donc de déposer le silicium amorphe et microcristallin à cette température de compromis. Enfin, une solution plus élégante serait de faire le dépôt intégralement à 150 °C (meilleur $\mu\text{-Si}$) mais d'utiliser de l'a-SiGe:H pour réduire légèrement le gap (et obtenir un gap d'environ 1,65 eV). De plus, cela réduit le budget thermique. Dans tous les cas, il est préférable d'avoir une épaisseur a-Si:H inférieure aux 400 Å utilisés pour les expériences décrites ci-dessus. Nous n'avons pas encore mis en œuvre l'une de ces solutions.

Un autre choix consiste à ne pas utiliser de $\mu\text{-Si}$. Dans ce cas, l'épaisseur de a-Si:H doit être réduite afin de ne pas pénaliser le FF (par exemple de 5 nm à 10 nm). On peut aussi imaginer diminuer le gap du a-Si:H en contact avec l'ITO⁴⁴ et/ou plus le doper. Il s'agit des quelques nanomètres de a-Si:H avant l'ITO.

Le tableau 3.37 présente les résultats de DHJ avec la face arrière conçue ainsi :

- T = 200 °C ;
- a-Si:H p+ en dilution H₂ ;
- T° de recuit des métallisations 150 °C.

Avec de l'ITO en FAR, on remarque l'intérêt de diminuer l'épaisseur de silicium amorphe. Le

⁴³ et dans ce cas les métallisations ne sont évidemment pas pleine plaque

⁴⁴ notamment en utilisant un alliage a-SiGe:H.

| Contact arrière | Ép. a-Si:H p (Å) | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|-----------------|------------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| Alu | 300 | 659 | 32,0 | 77,4 | 16,3 |
| ITO | 300 | 630 | 30,0 | 73,7 | 13,9 |
| | 70 | 635 | 30,4 | 75,3 | 14,6 |

Tableau 3.37 – Caractéristique de cellules DHJ avec ITO ou aluminium en FAR

courant des plaques avec ITO est nettement plus faible qu'avec aluminium. Plus de la moitié de cette baisse s'explique par une réflectivité supérieure dans l'infrarouge comme le montre la figure 3.41. S'y ajoute un rendement quantique interne inférieur aussi dans l'infrarouge.

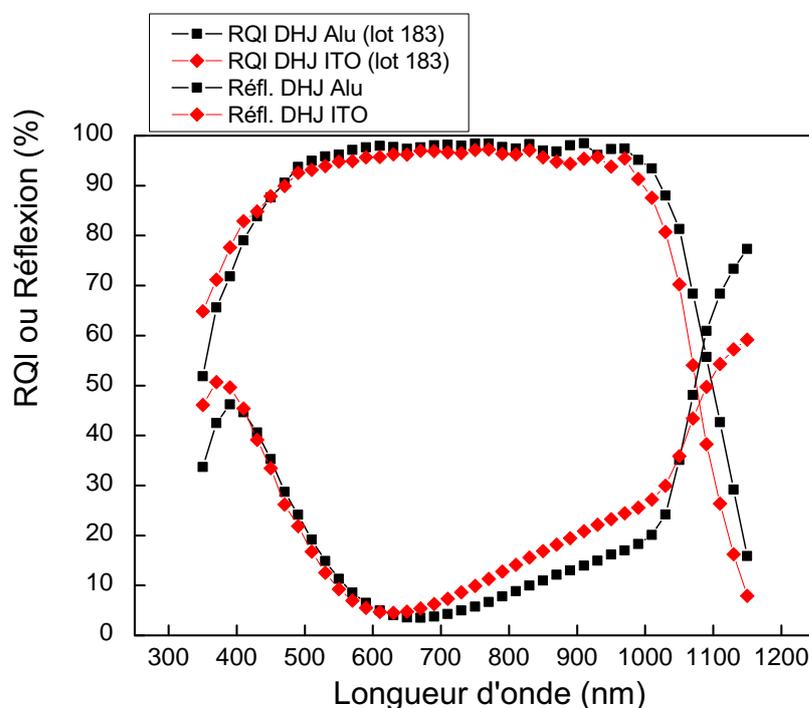


Figure 3.41 – Réponses spectrales de cellules DHJ avec ITO ou aluminium en FAR

Enfin, nous avons testé l'idée d'une fine couche métallique entre le a-Si:H p et l'ITO. Nous nous sommes inspirés de [32] même si la situation est ici différente pour plusieurs raisons. L'ITO est un semiconducteur fortement dégénéré de type n que l'on peut considérer dans le cas présent comme un « mauvais » métal. Il y a alors un contact redresseur et non pas ohmique entre le a-Si:H p et l'ITO parce que le travail de sortie du « métal » (ITO) est inférieur à celui du semiconducteur de type p (a-Si:H) comme schématisé sur la figure 3.42. Ce contact Schottky introduit une barrière de potentiel qui diminue le facteur de forme. L'idée est d'utiliser une fine couche métallique dont le travail de sortie est intermédiaire entre celui du a-Si:H p et celui de l'ITO (nickel, or, chrome, palladium etc.) pour faciliter le contact. Il s'agit d'un raisonnement très simplifié et la réalité est sans doute beaucoup plus complexe (couche d'inversion due aux

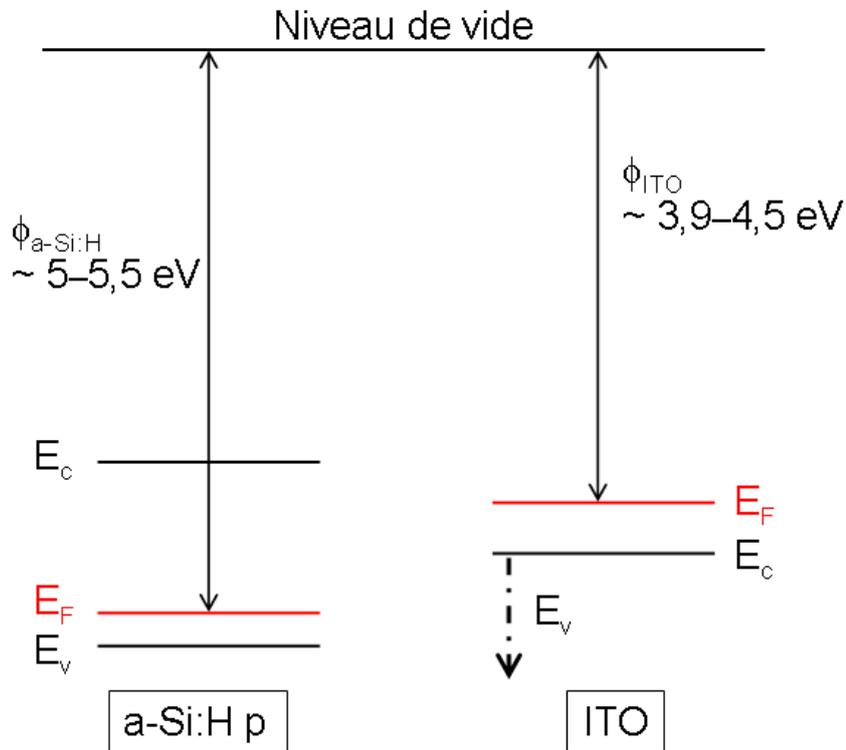


Figure 3.42 – Schéma de bandes du contact Schottky ITO/a-Si:H p

états d'interface, transmittivité entre les travaux de sortie pas forcément vérifiée voir par exemple [33, chap. 4] et [34]).

Nous avons déposé 20 Å de chrome par évaporation (travail de sortie d'environ 4,6 eV). Nous n'avons réalisé que quelques essais qui ne donnent donc que des indications. Des tests supplémentaires sont nécessaires (différentes épaisseurs, autres métaux et surtout moyenne sur plusieurs plaques). Le facteur de forme a augmenté assez nettement sur certaines cellules mais d'autres présentaient un important courant de fuite. Une épaisseur inférieure à 20 Å serait sans doute préférable.

Pour l'instant, nos cellules solaires DHJ restent moins performantes avec de l'ITO en face arrière plutôt que de l'aluminium.

Vade-mecum

Ce chapitre a exposé les principales expériences ayant permis d'augmenter le rendement des cellules à hétérojonctions. Nous avons d'abord travaillé sur des cellules solaires de petite taille (partie 3.1) puis sur des surfaces nettement plus importantes (25 cm²) et avec métallisations sérigraphiées (reste du chapitre).

L'utilisation de cellules de petites surfaces (< 1 cm²) est à notre avis délicate pour étudier des cellules à haut rendement et/ou dont la longueur de diffusion de l'absorbeur est grande⁴⁵. Il

⁴⁵ par rapport à la taille de la cellule.

y a surdétermination des bords de la cellule. Nous avons en effet montré par un modèle simple et des expériences que les effets latéraux dans les cellules à simple hétérojonction sur c-Si sont du même ordre de grandeur que les dimensions caractéristiques des « petites cellules ». D'autre part, et de manière plus générale, l'erreur de mesure avec simulateur solaire diminue lorsque la surface des cellules augmente.

Retenons aussi que l'exploitation des facteurs d'idéalité des courbes $I(V)$ à l'obscurité est très incertaine à cause des effets latéraux (même pour des grandes cellules) *et* parce que le comportement utile de la cellule solaire (sous AM 1.5 et proche du V_{co}) est très différent de ce qui est mesuré à l'obscurité. Il est difficile d'obtenir des $I(V)$ à l'obscurité fiables (par rapport à d'autres types de composants) donc d'en tirer des conclusions. Il nous est arrivé d'obtenir des très bons V_{co} avec des cellules dont le courant d'obscurité et/ou le facteur d'idéalité étaient en-dessous de la moyenne d'autres cellules solaires pourtant moins bonnes. Nous avons peu abordé ce point (même si l'on trouve un certain nombre de ces courbes ou de facteurs d'idéalité) pour ne pas surcharger un chapitre déjà long en comptes rendus d'expériences mais de nombreuses mesures⁴⁶ ont été accumulées pour aboutir à cette conclusion.

Nous avons montré qu'un plasma d'hélium (voie sèche) pouvait retirer la couche d'oxyde natif avant la réalisation de l'émetteur. Plus classiquement, des plasmas de H_2 ou de SiF_4 peuvent être aussi utilisés. Les conditions du plasma H_2 sont en revanche beaucoup plus pointues à optimiser (durée du plasma notamment) et la cellule peut rapidement être dégradée. Quel que soit le type de plasma, les résultats obtenus ne sont pas aussi bons qu'avec une immersion dans une solution diluée de HF. Le « tout-plasma » serait évidemment très utile : plus rapide, moins d'étapes, pas de gestion de la chimie, encore plus écologique. Toutefois, nous pensons qu'il sera difficile d'atteindre une aussi bonne reproductibilité qu'avec une trempe HF conventionnelle.

L'importance du nettoyage et de toute la chaîne de propreté a été soulignée et démontrée. Une certaine méticulosité est nécessaire pour assurer une bonne reproductibilité et ne pas émettre des conclusions faussées par le bruit statistique. C'est d'autant plus vrai lorsque le rendement augmente et que toutes les étapes deviennent cruciales.

Nous avons explicité les nombreuses variables de l'émetteur (épaisseur, dopage, ITO etc.) et leurs influences sur le rendement des cellules à simple hétérojonction. Les performances de l'ITO (ou autre oxyde transparent conducteur) ont un impact immédiat puisque ce matériau constitue la « porte d'entrée » de la cellule. Nous n'avons évidemment pas décrit toutes les expériences de notre thèse dans ce manuscrit. Toutefois, même en ayant supprimé un grand nombre d'expériences des cellules SHJ, on aura noté un véritable tassement du V_{co} pour les cellules à simple hétérojonction⁴⁷ et ce sur une grande gamme de paramètres de dépôt. Nous avons compris plus tard ce tassement grâce à des simulations que nous abordons au chapitre 5. En un mot, dès que la passivation de la face avant franchit un certain seuil (et qu'elle devient « correcte »), le V_{co} stagne si la face arrière n'est pas améliorée (par rapport à un BSF classique). Le V_{co} dépend à nouveau de la face avant si la recombinaison en face arrière diminue.

Ainsi, s'il l'on doit valider une machine de dépôt⁴⁸ pour l'application aux cellules à hétérojonctions, nous pensons qu'il vaut mieux ne pas trop s'attarder sur des cellules à simple

⁴⁶ sur petites et grandes cellules.

⁴⁷ les autres paramètres J_{cc} et FF changeant en revanche.

⁴⁸ quelle que soit sa technologie PECVD, HWCVD, ECR etc.

hétérojonction (uniquement l'émetteur). C'est évidemment nécessaire dans un premier temps mais dès que les résultats des cellules SHJ sont acceptables, on gagnera un temps précieux à réaliser des cellules à double hétérojonction et entièrement basse température.

Les améliorations de la texturation⁴⁹ et celles des métallisations sérigraphiées ont été décrites. Grâce à l'excellente collaboration avec le CEA-Genec, nous avons obtenu de bons facteurs de forme avec des sérigraphies basse température (< 200 °C) sur ITO ce qui constituait un défi puisque le savoir-faire existait seulement à haute température.

Le rôle de la couche intrinsèque est particulièrement confus (voir notamment pages 119, 125, 140 et 142). Selon le type de substrat (CZ 14 Ω·cm ou FZ 1 Ω·cm), l'interface (avant ou arrière), l'épaisseur, le type de matériau (a-Si:H ou « pm-Si:H ») et la température de dépôt, la couche intrinsèque se révèle positive, neutre ou négative. Si l'on ajoute à ces résultats l'extrême diversité des conclusions de la littérature sur la couche intrinsèque, nous pensons que raisonner avec ce concept n'est pas la façon la plus judicieuse pour comprendre les caractéristiques des cellules à hétérojonctions. Penser uniquement avec des « blocs » et empilements de couches suppose que les couches sont entièrement indépendantes les unes des autres. Les épaisseurs de quelques nanomètres et les possibilités de diffusion des espèces (hydrogène atomique notamment) contredisent cette hypothèse.

Résumons un ensemble de résultats originaux et qui illustrent l'imperfection des modèles actuels sur les cellules à hétérojonctions :

- dépendance notable du V_{co} en fonction de la dilution (sans, H₂ ou He) et selon la résistivité et/ou la face considérée (cf. notamment pages 126 et 145).
- impact net et inattendu d'un pré-plasma H₂ : forte baisse du V_{co} (page 123) qui dépend d'ailleurs de la température de dépôt.
- rendements et V_{co} différents selon le type de substrat avec le même émetteur (page 125). Ce résultat est d'autant plus notable que l'on obtient de meilleurs V_{co} avec le c-Si de plus grande résistivité.
- obtention d'excellents V_{co} sur c-Si 14 Ω·cm *supérieurs* au maximum théorique de [22]. V_{co} de 664 mV pour DHJ et 677 mV pour des SHJ avec BSF localisé.
- influence positive (modérée) d'un *post-plasma* H₂ quelle que soit la résistivité du substrat (page 127).
- les bons V_{co} obtenus avec quelques nanomètres seulement de a-SiGe:H à l'interface arrière (faible gap pourtant cf. page 146).

Nous pensons que la répartition des discontinuités de bande est totalement négligée dans la littérature. Le chapitre 5 est consacré à cette question.

Deux brevets ont été déposés suite à des résultats positifs avec des couches graduellement dopées ou l'utilisation de a-SiGe:H. Le gain obtenu grâce à l'une des ces idées n'est pas systématique et le rendement peut diminuer. Un certain savoir-faire est nécessaire.

Nous attirons enfin l'attention sur la multiplicité des effets de la température. Selon la valeur (divers seuils : 150 °C, 200 °C et 250 °C), la température de dépôt *puis* la température de recuit ont des influences parfois opposées (positives ou négatives) parce que la température va modifier :

- la transparence et la conductivité de l'ITO ;

⁴⁹ uniquement pour des cellules à simple hétérojonction.

- la diffusion de l'aluminium en face arrière ;
- la diffusion de l'hydrogène atomique ;
- l'activation des dopants dans le a-Si:H ;
- l'amélioration des sérigraphies pâte d'argent ;
- la destruction des complexes B-H dans le c-Si.

Le tableau 3.38 recense les résultats des meilleures cellules solaires obtenues. Il ne s'agit pas de moyennes mais des records atteints sur une seule cellule en fin de thèse. Toutes ces cellules ont des surfaces de 25 cm² et des métallisations sérigraphiées de type industriel. Plus

| Type | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|---------------------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| SHJ polie 14 Ω ·cm | 639 | 33,0 | 78,9 | 16,6 |
| SHJ polie 1 Ω ·cm | 613 | 32,6 | 77,7 | 15,5 |
| SHJ textu 14 Ω ·cm | 619 | 35,9 | 78,0 | 17,3 |
| DHJ polie 14 Ω ·cm | 664 | 33,0 | 77,8 | 17,1 |

Tableau 3.38 – Caractéristiques des meilleures cellules

anecdotique, la figure 3.43 présente la progression du rendement pour des cellules à simple hétérojonction et pour des cellules à double hétérojonction durant notre thèse. Comme nous l'avons écrit, la réalisation de cellules à double hétérojonction texturées est une perspective à très court terme prévue au laboratoire.

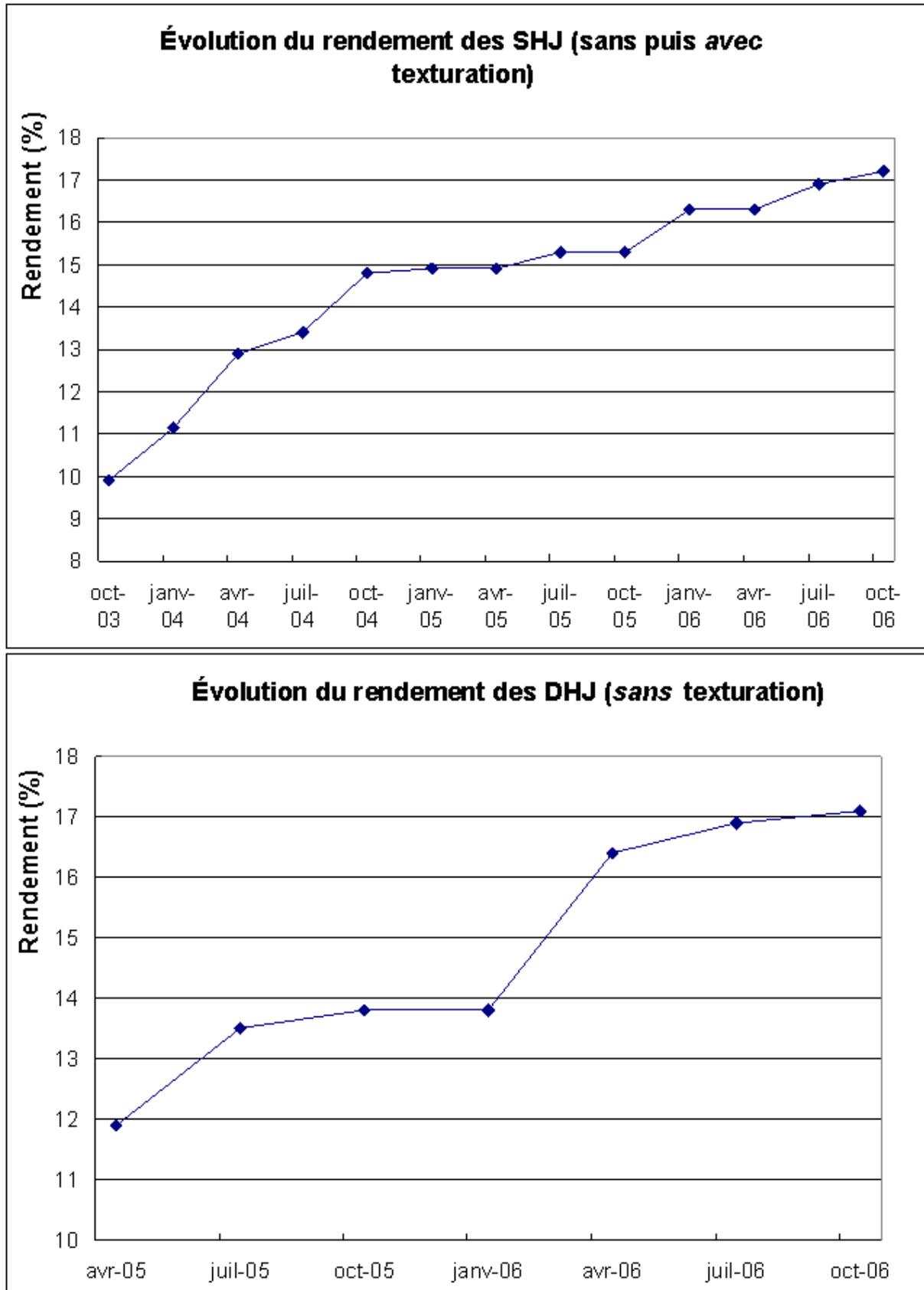


Figure 3.43 – Progression du rendement des cellules à hétérojonctions lors de la thèse

Bibliographie

- [1] R. Martins and E. Fortunato. « Lateral effects in amorphous silicon photodiodes ». *Opt. Mater.*, 5 :137–144, 1996.
- [2] Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, second edition, 2005.
- [3] P. Brault. « Fluorine Diffusion in silicon under plasma treatment ». *J. Phys. : Condens. Matter*, 3 :7073–7078, 1991.
- [4] A.K. Dutta. « Removal of native oxide from silicon surfaces of a-SiN_x/Si devices using high pressure hydrogen plasma ». *Solid-state electron.*, 36 :247–249, 1993.
- [5] J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron, and Y. Veschetti. « Plasma Treatments of the Interface in n-type a-Si:H/ p-type c-Si Heterojunction Silicon Solar Cells ». *Proc. of the 19th EU-PVSEC*, 2 :1453–1456, 2004.
- [6] M. Tucci, E. Salurso, F. Roca, and F. Palma. « Dry cleaning process of crystalline silicon surface in a-Si:H/c-Si heterojunction for photovoltaic applications ». *Thin Solid Films*, 403-404 :307–311, 2002.
- [7] Y. Veschetti, J.C. Muller, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron, and E. Rolland. « Optimisation of amorphous and polymorphous thin silicon layers for formation of front side heterojunction solar cells ». *Thin Solid Films*, 511-512 :543–547, 2006.
- [8] Y.S. Jung. « Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of indium tin oxide films deposited under various sputtering conditions ». *Thin Solid Films*, 467 :36–42, 2004.
- [9] P. Thilakan, C. Minarini, S. Loreti, and E. Terzini. « Investigations on the crystallisation properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide thin films ». *Thin Solid Films*, 388 :34–40, 2001.
- [10] M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano, and K. Yokogawa. « Postdeposition Annealing Influence on Sputtered Indium Tin Oxide Film Characteristics ». *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 :302–306, 1994.
- [11] Hiroshi Morikawa and Miya Fujita. « Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films ». *Thin Solid Films*, 59(1) :61–67, 2000.
- [12] M. Chen, Z.L. Pei, X. Wang, Y.H. Yu, X.H. Liu, C. Sun, and L.S. Wen. « Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films ». *J. Phys. D*, 33 :2938–2948, 2000.
- [13] Élias Burstein. « Anomalous Optical Absorption Limit in InSb ». *Phys. Rev.*, 93 :632–633, 1954.
- [14] R.J. Elliott. « Intensity of Optical Absorption by Excitons ». *Phys. Rev.*, 108 :1384–1389, 1957.
- [15] A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas, and Clerc C. « Structure and hydrogen content of polymorphous silicon thin films studied by spectroscopic ellipsometry and nuclear measurements ». *Phys. Rev. B*, 69(12) :125307, 2004.

- [16] Kv. Maydell, M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, E. Conrad, R. Stangl, M. Scherff, and W. Fuhs. « Basic electronic properties and optimization of TCO/a-Si:H(n)/c-Si(p) hetero solar cells ». *Proc. of the 31st IEEE PSC*, pages 1225–1228, 2005.
- [17] T. Sawada, N. Terada, S. Tsuge, T. Baba, T. Takahama, K. Wakisaka, S. Tsuda, and S. Nakano. « High-efficiency of a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cell ». *Proc. of the First IEEE WCPEC*, 2 :1219–1226, 1994.
- [18] J. Plá, E. Centurioni, C. Summonte, R. Rizzoli, A. Migliori, A. Desalvo, and F. Zignani. « Homojunction and heterojunction silicon solar cells deposited by low temperature high frequency plasma enhanced chemical vapour deposition ». *Thin Solid Films*, 405(1-2) :248–255, 2002.
- [19] J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, Y. Veschetti, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, and P.J. Ribeyron. « About the efficiency limits of heterojunction solar cells ». *J. Non-Cryst. Solids*, 352(9-20) :1928–1932, 2006.
- [20] S. Olibet, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif. « Effect of Light Induced Degradation of Passivating Properties of a-Si:H Layers Deposited on Crystalline Silicon ». *Proc. of the 21st EU-PVSEC*, pages 1366–1370, 2006.
- [21] J. Cárabe and J. J. Gandía. « Influence of interface treatments on the performance of silicon heterojunction solar cells ». *Thin Solid Films*, 403-404 :238–241, 2002.
- [22] N. Jensen, U. Rau, R.M. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R.B. Bergmann, and J.H. Werner. « Recombination mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells ». *J. Appl. Phys.*, 87(5) :2639–2645, 2000.
- [23] Kern W. and Puotinen D.A. « Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology ». *RCA Rev.*, 31 :187–206, 1970.
- [24] A.F.M. Leenaars, J.A.M. Huethorst, and J.J. van Oekel. « Marangoni Drying: A New Extremely Clean Drying Process ». *Langmuir*, 6 :1701–1703, 1990.
- [25] M. Meuris, S. Arnauts, I. Cornelissen, K. Kenis, M. Lux, S. Degendt, J. Teerlinck, R. Vas, L. Loewensteine, and M.M. Heyns. « Implementation of the IMEC-Clean in advanced CMOS manufacturing ». *Proc. of Semicond. Manuf. Conference*, 1 :157–160, 1999.
- [26] G.F. Cerofolini, D. Mascolo, and M.O. Vlad. « A model for oxidation kinetics in air at room temperature of hydrogen-terminated (1 0 0) Si ». *J. Appl. Phys.*, 100 :054308, 2006.
- [27] A. Lloret, Z. Y. Wu, M.L. Thèye, I. El Zawawi, J.M. Siéfert, and B. Equer. « Hydrogenated amorphous silicon p-doping with diborane, trimethylboron and trimethylgallium ». *Appl. Phys. A*, 55(6), 1992.
- [28] Jérôme Perrin, Yoshihiko Takeda, Naoto Hirano, Yoshiaki Takeuchi, and Akihisa Matsuda. « Sticking and recombination of the SiH₃ radical on hydrogenated amorphous silicon: The catalytic effect of diborane ». *Surf. Sci.*, 210(1-2) :114–128, 1989.
- [29] J. Goupy. *La méthode des plans d'expériences*. DUNOD, 1996.
- [30] C. Anandan. « X-ray photoelectron spectroscopic study of room-temperature evolution of oxide-covered hydrogenated amorphous silicon/aluminium interface ». *Appl. Surf. Sci.*, 89 :57–61, 1995.

-
- [31] H. Sakata, T. Nakai, T. Baba, M. Taguchi, S. Tsuge, K. Uchihashi, and Seiichi Kiyama. « 20.7% Highest Efficiency Large Area (100.5 cm²) HITTM Cell ». *Proc. of the 28th IEEE PSC*, pages 7–12, 2000.
- [32] P. Roca i Cabarrocas, S. Ramprasad, J.Z. Liu, V. Chu, A. Maruyama, and S. Wagner. « Improving tin oxide/hydrogenated amorphous silicon interfaces for solar cell applications ». *Proc. of the 21st IEEE PSC*, 2 :1610–1613, 1990.
- [33] Henry Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, 4^e edition, 1998.
- [34] D.W. Niles, M. Tang, J. McKinley, R. Zanoni, and G. Margaritondo. « Schottky-like correction terms in heterojunction band lineups ». *Phys. Rev. B*, 38 :10949–10952, 1988.

INTERFACES

4.1 Exploration de l'interface a-Si:H/c-Si

En plus des mesures de passivation présentées dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons réalisé des expériences permettant de mieux comprendre l'interface a-Si:H/c-Si. Nous voulions, d'une part, mieux discriminer les paramètres clés pour l'obtention de bonnes hétéro-jonctions et, d'autre part, mieux connaître la nature de l'interface a-Si:H/c-Si.

4.1.1 Bombardement ionique

De nombreuses publications mettent en avant la nécessité de minimiser le « bombardement ionique » (par exemple [1]) comme pré-requis pour l'obtention d'excellents V_{co} et passivations. La plupart du temps aucune gamme d'énergie n'est précisée et peu d'expériences ont été menées. Indiquons que le terme « bombardement ionique » est employé dans la littérature pour des situations physiques très différentes, de la dizaine aux milliers d'électronvolts.

Pour clarifier cette question cruciale concernant l'interface a-Si:H/c-Si, nous avons utilisé divers plasmas précédant le dépôt de l'émetteur nommés donc pré-plasmas. Les conditions de fabrication des cellules solaires sont données ci-dessous (n° 607063 et suivants du lot 91) :

- pré-plasma de Ar, de H₂ ou aucun pré-plasma ;
- c-Si CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ et SHJ avec BSF pleine plaque à $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$;
- 30 Å de couche intrinsèque à 1200 mTorr et 80 Å a-Si:H n+ avec un gradient de dopage ;
- 80 nm d'ITO + métallisations sérigraphiées avec recuit à 180 °C pendant 40 min à l'air.

Afin de s'assurer que le bombardement ionique du pré-plasma (caractère « physique ») soit clairement supérieur à celui du pré-plasma H₂ (et donc à la part « chimique » de H), nous avons choisi l'argon. Rappelons que la masse atomique des ions Ar⁺ est d'environ 40 alors qu'elle est d'environ 1 pour les ions H⁺ (et bien entendu 2 ou 3 pour les ions H₂⁺ ou H₃⁺). D'autre part, pour atteindre un flux ionique total bien plus important dans le cas de l'argon, la durée du pré-plasma Ar est de six minutes à comparer à une minute de pré-plasma H₂. Les autres conditions sont identiques : pression de 1100 mTorr et puissance de 5 W soit une densité de puissance de 30 mW·cm⁻² qui se situe dans la gamme de densité utilisée par de nombreuses équipes [2]. Dans des conditions similaires, la référence [3] a modélisé un potentiel plasma de l'ordre de 100 V et l'on peut estimer le flux des ions dans nos conditions à 10¹³ cm⁻²·s⁻¹.

Le tableau 4.1 présente les caractéristiques des cellules solaires en fonction du pré-plasma. À notre grande surprise, le plasma argon n'a quasiment pas diminué les caractéristiques de la cellule avec notamment une baisse négligeable du V_{co} de 3 mV qu'il faut mettre en parallèle avec celle de 36 mV due au pré-plasma H₂ de seulement une minute ! En revanche, la densité de courant baisse un peu dans les deux cas (Ar et H₂) comparée à la cellule standard.

| Type de pré-plasma | V_{co} (mV) | J_{cc} (mA·cm ⁻²) | FF (%) | ρ (%) |
|---------------------|---------------|---------------------------------|--------|------------|
| aucun | 633 | 33,0 | 75,9 | 15,8 |
| H ₂ / 1' | 597 | 32,4 | 78,9 | 15,2 |
| Ar / 6' | 630 | 32,3 | 76,1 | 15,5 |

Tableau 4.1 – Influence d'un pré-plasma Ar ou H₂ sur les performances des cellules solaires

Ces résultats sont très intéressants et montrent que le bombardement ionique n'est pas toujours un paramètre prépondérant. Nous n'affirmons pas qu'il ne joue aucun rôle potentiellement négatif mais, dans la gamme classique d'énergie des dépôts RF-PECVD sur c-Si, son influence est secondaire et surestimée dans la littérature. Cette série d'expériences est en fait un doublon d'un plan mené fin 2005 (voir n° 510175 et suivants) dont les résultats déconcertants avaient fait penser à une erreur.

4.1.2 Croissance épitaxiale sur c-Si

Des mesures ellipsométriques sur des couches de pm-Si:H déposé sur c-Si nous avaient surpris. En effet, nous n'observions pas de dépôt de matériau sur c-Si (sans oxyde natif) après un dépôt de plusieurs minutes (le spectre ellipsométrique était très proche de celui du c-Si) contrairement au dépôt simultané sur verre. Pour les confirmer et pour étudier différemment l'interface cristallin/amorphe, nous avons utilisé des mesures HR-TEM (pour *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) soit, en français, microscopie électronique en transmission à haute résolution. La résolution est de l'ordre de quelques Å. La précision pour une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres est d'environ une dizaine de Å.

Entre parenthèses, les mesures HR-TEM bénéficient d'une aura de « réalité » alors qu'elles sont aussi fondées sur un modèle (il s'agit de mesures traitées et non d'images), qu'il y a de nombreux artefacts possibles et surtout que la préparation de l'échantillon (l'amincissement notamment) peut le modifier de multiples manières. Sans oublier que ces mesures sont coûteuses en temps et en budget. De notre point de vue, l'ellipsométrie apporte autant d'informations (en partie complémentaires) mais avec un coût et une durée beaucoup plus faibles et en laissant l'échantillon intact. Précisons bien que nous n'opposons pas ces deux techniques, chacune pouvant corroborer l'autre et étant utiles, mais nous sommes étonnés du caractère peu scientifique qu'il y a à « croire » systématiquement plus une « image » en oubliant les limitations du HR-TEM. L'utilisation en tandem de ces deux outils de caractérisation est sans doute le plus efficace : quotidiennement pour l'ellipsométrie et avec de nouveaux types d'échantillons pour le HR-TEM.

Dans un premier temps, nous avons déposé l'émetteur utilisé pour la réalisation de cellules solaires. Tous les substrats des expériences suivantes sont des c-Si (100) CZ 14 Ω·cm. La séquence est : trempé HF du c-Si, dépôt de 3 nm de « pm-Si:H » intrinsèque, 12 nm de a-Si:H n+ et 89 nm d'ITO (afin de réaliser l'émetteur réel, permet aussi d'améliorer le contraste). Les épaisseurs correspondent aux valeurs déduites de l'ellipsométrie *a priori* c.-à-d. à partir de la vitesse de dépôt sur verre¹. La température est de 200 °C et la pression pour le dépôt de pm-

¹ ou sur c-Si avec oxyde natif.

Si:H de 1600 mTorr. Un autre échantillon est réalisé dans des conditions identiques et avec le même substrat sauf que l'on ne dépose pas de couche intrinsèque. Les mesures HR-TEM ont été effectuées au laboratoire InESS à Strasbourg.

La figure 4.1 montre une photographie de ces mesures. On remarque la présence juste au-

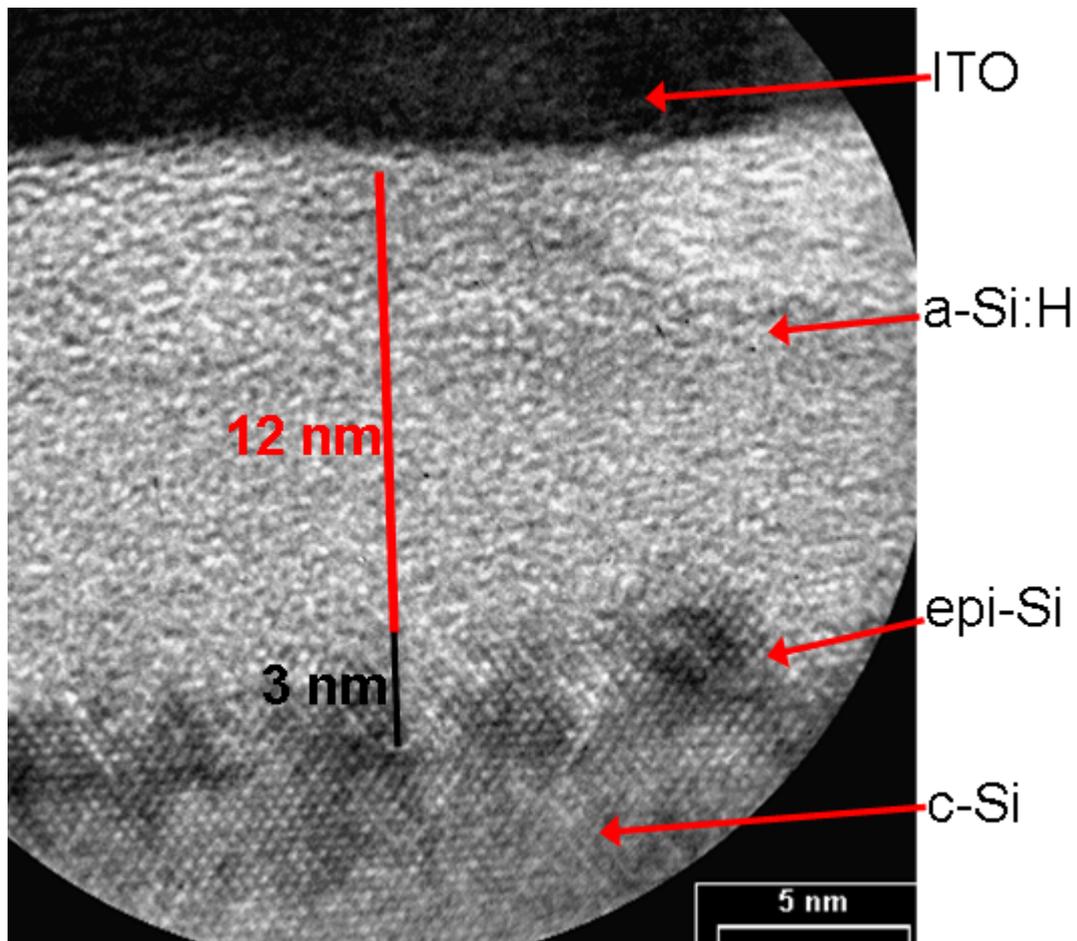


Figure 4.1 – Mesures HR-TEM de l'émetteur avec couche intrinsèque (conditions de pm-Si:H i) / a-Si:H n+ / ITO.

dessus du c-Si non pas d'une couche amorphe (à laquelle on s'attendait) mais d'une couche épitaxiée de 3 nanomètres. Ensuite, il y a bien eu croissance de 12 nanomètres de a-Si:H. Il y a par conséquent épitaxie du silicium dans les conditions du pm-Si:H en dilution H_2 au moins sur quelques nanomètres. Nous avons mentionné ce résultat dans [4] mais, étant surprenant, il demandait à être confirmé par d'autres expériences.

D'autres équipes ont mentionné l'existence d'épitaxie à basse température notamment [5] ainsi que dans notre laboratoire [6]. Les vitesses de dépôt sont déduites de mesures ellipsométriques faites sur du verre Corning ou du c-Si mais avec oxyde natif². Lorsqu'il n'y a pas épitaxie, les vitesses de dépôt sont quasiment identiques sur Corning, c-Si avec oxyde natif ou c-Si sans oxyde natif. Lorsqu'il y a épitaxie, les comparaisons (HR-TEM/ellipsométrie) précé-

² parce que c'est beaucoup plus simple de ne pas avoir à réaliser de chimie HF.

dentes montrent un accord. Toutefois, avec une épaisseur faible (3 nm) et des mesures HR-TEM parfois difficiles à interpréter, ce point n'est pas tout à fait résolu.

Par conséquent, d'autres mesures HR-TEM ont été réalisées pour étudier plus précisément ce phénomène, notamment en augmentant les épaisseurs des couches déposées. Il ne s'agit donc plus des épaisseurs optimales pour la réalisation de cellules solaires. Les échantillons correspondent aux n° 507052 à 507055. La température est de nouveau de 200 °C, la pression lors du dépôt de la couche pm-Si:H est de 1600 mTorr et les couches a-Si:H sont réalisées en dilution H₂. Après trempe HF des échantillons c-Si CZ 14 Ω·cm, on dépose (comme expliqué ci-dessus les épaisseurs s'entendent *a priori*) :

- n° 507052 = 56 nm de « pm-Si:H » intrinsèque donc *a priori* épitaxié comme précédemment ;
- n° 507053 = 7 nm pm-Si:H intrinsèque et 12 nm de a-Si:H n+ ;
- n° 507054 = 7 nm de pm-Si:H intrinsèque avec une transition graduelle dans le plasma pour déposer 6 nm de a-Si:H i et enfin 12 nm de a-Si:H n+ ;
- n° 507055 = 6 nm de a-Si:H intrinsèque et 12 nm de a-Si:H n+.

Dans tous les cas, on ajoute 85 nm d'ITO déposé par pulvérisation cathodique. Aucun recuit n'a été effectué sur ces échantillons.

La figure 4.2 représente deux mesures HR-TEM de l'échantillon n° 507052. La croissance épitaxiale du matériau déposé dans les *conditions* du pm-Si:H est clairement confirmée sur la totalité de la couche (environ 68 nm). Un gros plan (photographie du bas) permet de constater que l'organisation cristalline de la couche épitaxiée et l'absence de défauts sont maintenues jusqu'à la surface. Un résultat intéressant est que la pulvérisation d'ITO « amorphise » la couche cristalline sur 10-20 Å et l'on remarque des défauts proches de cette zone amorphisée. Cette modification a été observée sur d'autres mesures HR-TEM et peut se comprendre puisque l'énergie des ions en pulvérisation cathodique est bien supérieure à celle de la PECVD dans nos conditions. On note aussi que la zone de « reprise d'épitaxie » sur le substrat c-Si est détectée par le HR-TEM et possède un contraste différent (ligne un peu plus claire). Des gros plans sur cette zone (non présentés ici) montrent nettement l'organisation cristalline identique du c-Si et de la zone épitaxiée et l'on distingue sur toute *la largeur* de l'échantillon mesuré ($\approx 0,2 \mu\text{m}$) cette même fine ligne claire marquant la reprise d'épitaxie. De plus, à l'échelle de la mesure (et pas uniquement des gros plans montrés ici) le nombre de défauts dans l'organisation cristalline de la zone épitaxiée (joints de grain, dislocations) est faible mais nous n'avons pas quantifié cette densité de défauts.

Les épaisseurs mesurées par HR-TEM et celles (déduites) de l'ellipsométrie sont équivalentes (à 20 % près) ce qui signifie que la vitesse de dépôt du pm-Si:H sur verre Corning est du même ordre que la vitesse de croissance de l'épitaxie sur c-Si nu. C'est une information importante concernant la dynamique de la croissance épitaxiale.

On peut voir sur la figure 4.3 le résultat du dépôt de pm-Si:H intrinsèque puis a-Si:H n+ de l'échantillon n° 507053. L'épitaxie a lieu sur plusieurs nanomètres et correspond au dépôt dans les conditions du pm-Si:H. Cet agrandissement permet de bien se rendre compte du caractère cristallin de la couche. En revanche, on distingue à peine la reprise d'épitaxie qui est plus visible sur d'autres photographies non présentées. Le a-Si:H n+ croît ensuite sur cette zone épitaxiée.

La photographie 4.4 montre l'empilement du n° 507055 (a-Si:H i puis n+). Rappelons que le a-Si:H est déposé à 100 mTorr et en dilution hydrogène. On constate qu'il y a aussi une

zone épitaxiée. Sur l'ensemble du négatif, on distingue une zone de reprise d'épitaxie mais elle est beaucoup moins nette que dans les cas précédents (matériau déposé dans les conditions du pm-Si:H). De façon générale, les différentes couches (c-Si, epi-Si, a-Si:H) sont moins clairement délimitées et il existe une zone « mixte » cristalline/amorphe. Le nombre de défauts dans l'organisation cristalline de la zone épitaxiée est plus important (pas visible ici).

D'autres mesures HR-TEM et/ou ellipsométriques de a-Si:H intrinsèque déposé *sans* dilution H₂ et à basse pression (entre 50 mTorr et 100 mTorr) sur du c-Si CZ 14 Ω-cm ont montré qu'il n'y avait *pas* épitaxie mais bien dépôt de a-Si:H. Lorsqu'il y a épitaxie dans les conditions du a-Si:H intrinsèque, la transition spatiale cristallin/amorphe en déposant la couche a-Si:H n+ est toujours moins abrupte que dans le cas du dépôt de a-Si:H n+ sur la couche épitaxiée dans les conditions du pm-Si:H intrinsèque.

Dès lors, nous considérons essentiel de bien distinguer deux concepts :

1. la possibilité d'une croissance épitaxiale (sur des épaisseurs parfois bien supérieures au nanomètre) à la surface du c-Si sans oxyde natif. Cette épitaxie peut présenter une densité de défauts très variable.
2. le caractère plus ou moins abrupt de la transition cristallin/amorphe lors du dépôt de a-Si:H n+ (sur une zone épitaxiée *ou* sur le c-Si).

Ainsi, on peut obtenir une croissance épitaxiale excellente *et* une transition abrupte cristallin/amorphe (c'est en général le cas avec pm-Si:H i puis a-Si:H n+). Il peut y avoir aussi croissance épitaxiale *mais* avec une transition graduelle du cristallin à l'amorphe (zone « mixte » et variable de plusieurs nanomètres) c.-à-d. une croissance initiale épitaxiale sur une épaisseur limitée qui se poursuit en croissance amorphe.

D'autre part, des mesures ellipsométriques ont montré qu'il n'y avait *pas* épitaxie si l'on conservait l'oxyde natif à la surface du c-Si (donc sans trempe HF) mais juste une zone « mixte » de quelques Å. Toutefois, nous avons effectué peu de mesures sans oxyde natif (aucune mesure HR-TEM) et pas exploré autant de conditions³.

Avec des paramètres identiques au n° 507052 (donc type pm-Si:H) on a déposé pendant plusieurs heures une couche intrinsèque sur du c-Si (100) après trempe HF. On peut voir sur la figure 4.5 le spectre ellipsométrique de cet échantillon et son ajustement. La mesure commence à 1,2 eV pour être plus sensible à l'épaisseur. Le résultat est remarquable : on a bien épitaxié sur une épaisseur de l'ordre du micron ($\approx 9\,400\text{Å}$). Les interférences observées en dessous de 2 eV n'ont pu être ajustées qu'en ajoutant un (très) faible pourcentage de vide d'environ 2 % à la couche épitaxiée cristalline (notons que le matériau utilisé pour ajuster est bien du cristallin et pas du polycristallin). Ce « vide » peut être du vide (dislocations) ou de l'hydrogène atomique. Il s'agit d'une mesure directe de l'épaisseur de la couche épitaxiée que l'on peut distinguer du c-Si sur une épaisseur importante grâce aux franges d'interférences.

Nous avons essayé d'ajuster à nouveau les anciennes mesures ellipsométriques de couche épitaxiée d'épaisseur bien inférieure (d'environ 3 nm à 60 nm) en tenant compte de cette information. Les spectres permettaient alors de savoir s'il y avait ou non épitaxie (spectre typique du c-Si) mais l'épaisseur était déduite *indirectement* de la mesure sur verre Corning. Mais avec cette gamme d'épaisseurs, les interférences sont très faibles (et invisibles à l'œil nu) et les coefficients de corrélation entre l'épaisseur et le pourcentage de vide trop importants pour réussir

³ parce que ce n'était pas directement intéressant pour nos hétérojonctions.

à déterminer directement l'épaisseur de la couche épitaxiée aussi par ellipsométrie.

En résumé, l'épitaxie sur c-Si sans oxyde natif se produit plutôt « facilement » en PECVD. Dans les conditions du pm-Si:H intrinsèque, nous obtenons systématiquement une épitaxie qui peut se prolonger sur des épaisseurs très importantes⁴. Dans les conditions du a-Si:H intrinsèque les résultats sont moins nets et un peu moins reproductibles. Il y a en général épitaxie en dilution H₂ (mais avec une densité de défauts supérieure au cas du « pm-Si:H ») et, généralement pas d'épitaxie (croissance de a-Si:H) sans dilution et à basse pression (< 100 mTorr). En dilution *hélium* la croissance est le plus souvent amorphe et l'épitaxie beaucoup plus rare. Il faut *dissocier* l'épitaxie proprement dite du caractère abrupt de la transition. L'ajout de PH₃ supprime le plus souvent l'épitaxie. Mentionnons aussi que, plus largement, une vitesse de dépôt importante semble empêcher l'épitaxie ($\geq 2 \text{ \AA/s}$). C'est un sujet qui sort du cadre de cette thèse et qui mérite d'être étudié plus en détail notamment par diffraction de rayons X (XRD).

Même si les grandes tendances ont été tracées, nous travaillons à affiner la compréhension de la croissance épitaxiale. C'est d'autant plus nécessaire que des contradictions manifestes existent dans la littérature (cf. ci-dessous). En un mot, le diagramme de phases précis de l'épitaxie des plasmas basse température reste à construire. Le caractère positif ou défavorable de la couche épitaxiée intrinsèque est aussi une question ouverte.

Si l'on synthétise les résultats du chapitre 3 (optimisation des cellules solaires) avec ces données, on peut dire que :

- une couche épitaxiée intrinsèque est positive ou neutre en FAV de c-Si de type p ;
- une couche épitaxiée intrinsèque est défavorable en FAR de c-Si de type p ;
- une transition c-Si \rightarrow a-Si:H peu abrupte est *en général* défavorable en FAV et FAR ;
- une couche a-Si:H intrinsèque est neutre en FAV de c-Si de type p

Cet ensemble constitue moins de sous-cas qu'au chapitre 3 mais le nombre reste très élevé d'autant que nous avons été confrontés à plusieurs exceptions (reproductibles) et que la littérature est contradictoire.

Centurioni *et al.* mettent en avant la qualité de la passivation obtenue grâce à une couche épitaxiée intrinsèque [5]. Ils déclarent un gain de 50 mV avec cette couche (V_{co} passant d'environ 555 mV à 605 mV). Rappelons que nous avons obtenu d'excellents V_{co} de 677 mV pour une cellule SHJ (avec BSF localisé) et de 664 mV pour une cellule DHJ avec une couche épitaxiée intrinsèque (en FAV uniquement). Elle est donc loin d'être réhivitoire pour obtenir de bonnes passivations !

À l'inverse, Wang *et al.* et Fuijwara *et al.* montrent l'impact négatif de la couche épitaxiale intrinsèque [1, 2, 7]. Par exemple, une baisse importante du V_{co} (de 628 mV à 560 mV) est attribuée à la croissance épitaxiale dans [2].

Toutefois, il y a à notre avis, dans [2, 7], une confusion entre le caractère abrupt de la transition amorphe/cristallin et l'existence ou non d'une croissance épitaxiale. Les deux phénomènes sont considérés à tort comme équivalents. Contrairement à cette équipe, nous ne pensons pas que l'absence d'épitaxie soit un paramètre clé pour obtenir d'excellentes passivations puisque nos résultats et ceux de [5] indiquent le contraire.

En revanche, les excellents V_{co} obtenus par [1], le caractère négatif de l'épitaxie d'après [2] rapprochés de nos résultats et de ceux de [5] dessinent un ensemble de contradictions (ap-

⁴ en tout cas nous n'avons pas obtenu de a-Si:H même pour les dépôts les plus épais de l'ordre du μm .

parentes). Ce n'est pas la bonne façon d'envisager le problème et ces divers paradoxes font penser à un paramètre **sous-jacent**. En tout cas, la présence ou non d'une couche épitaxiée intrinsèque ou même d'une couche a-Si:H intrinsèque n'est *pas* la bonne variable explicative. En effet, utiliser cette notion ne permet pas d'expliquer de façon cohérente l'ensemble des résultats de la littérature. Distinguer l'épitaxie en elle-même du caractère abrupt ou non de la transition cristallin/amorphe permet déjà de résoudre une grande part des contradictions.

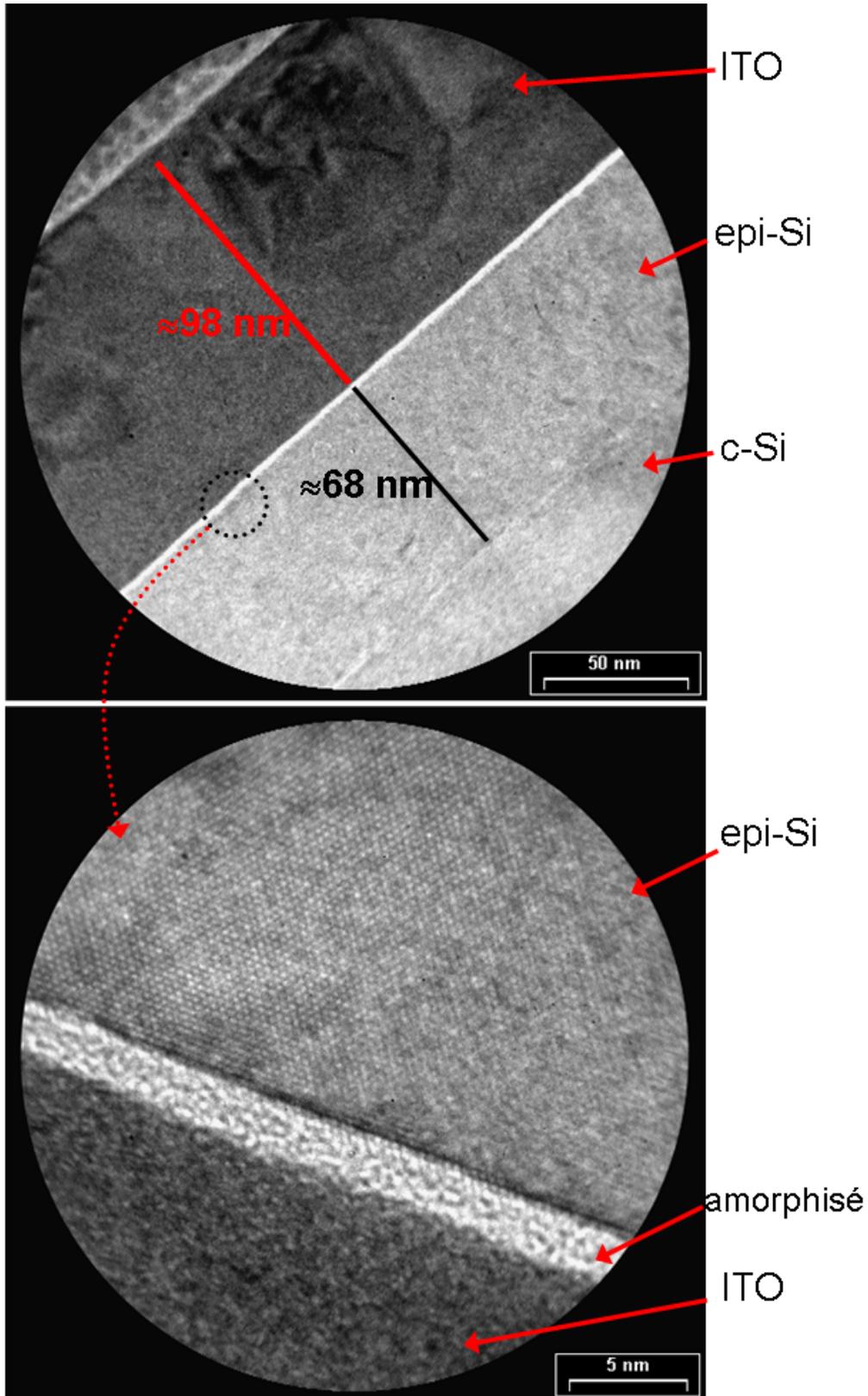


Figure 4.2 – Mesures HR-TEM d'une couche épitaxiée déposée dans les conditions du pm-Si:H sur un c-Si sans oxyde natif.

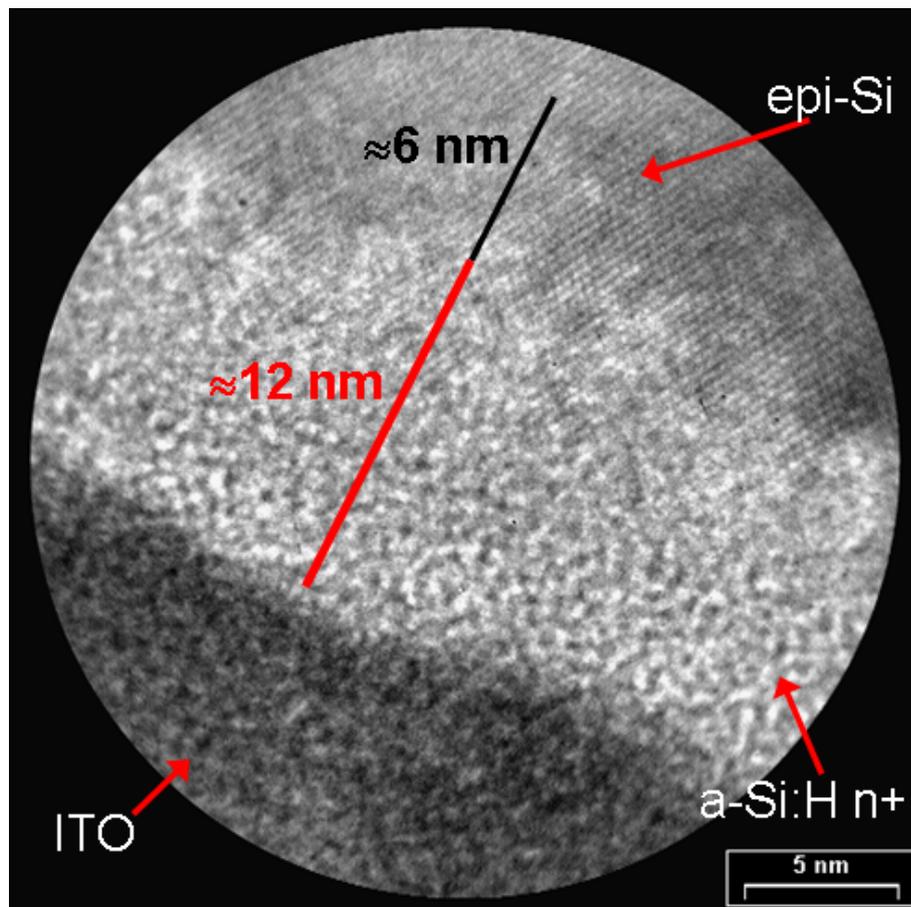


Figure 4.3 – HR-TEM de la séquence pm-Si:H i / a-Si:H n+ / ITO sur c-Si sans oxyde natif.

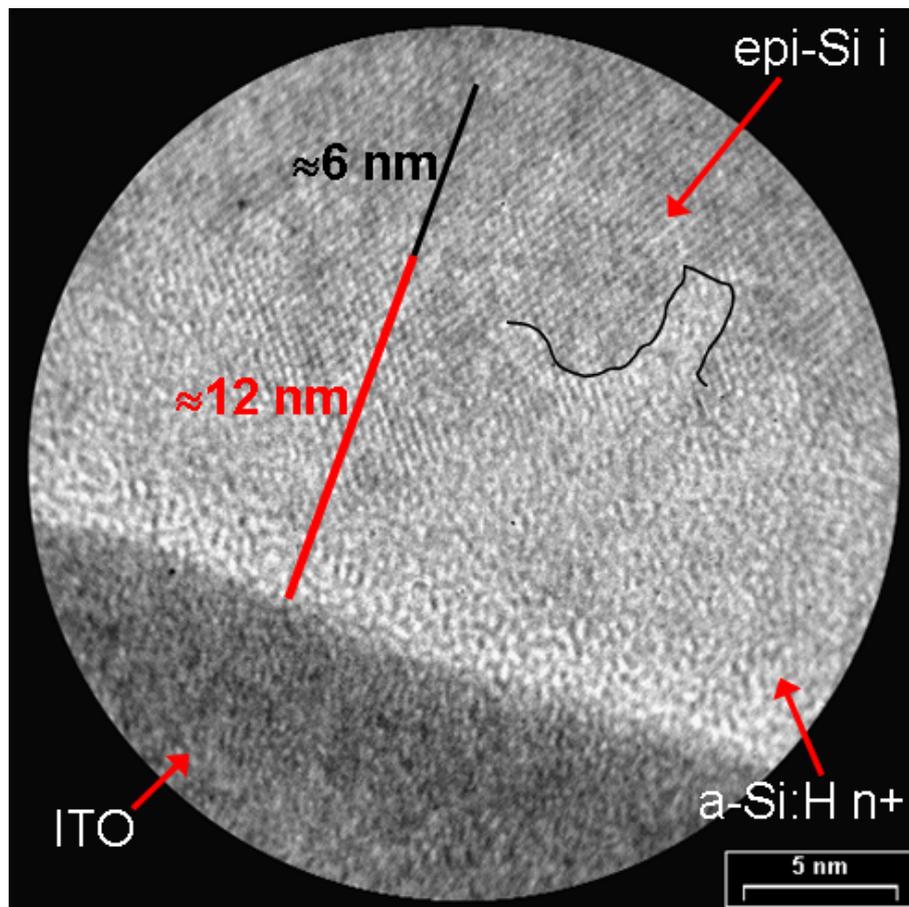


Figure 4.4 – HR-TEM de la séquence a-Si:H i / a-Si:H n+ / ITO sur c-Si sans oxyde natif. La ligne noire met en évidence l'irrégularité des phases a-Si/c-Si.

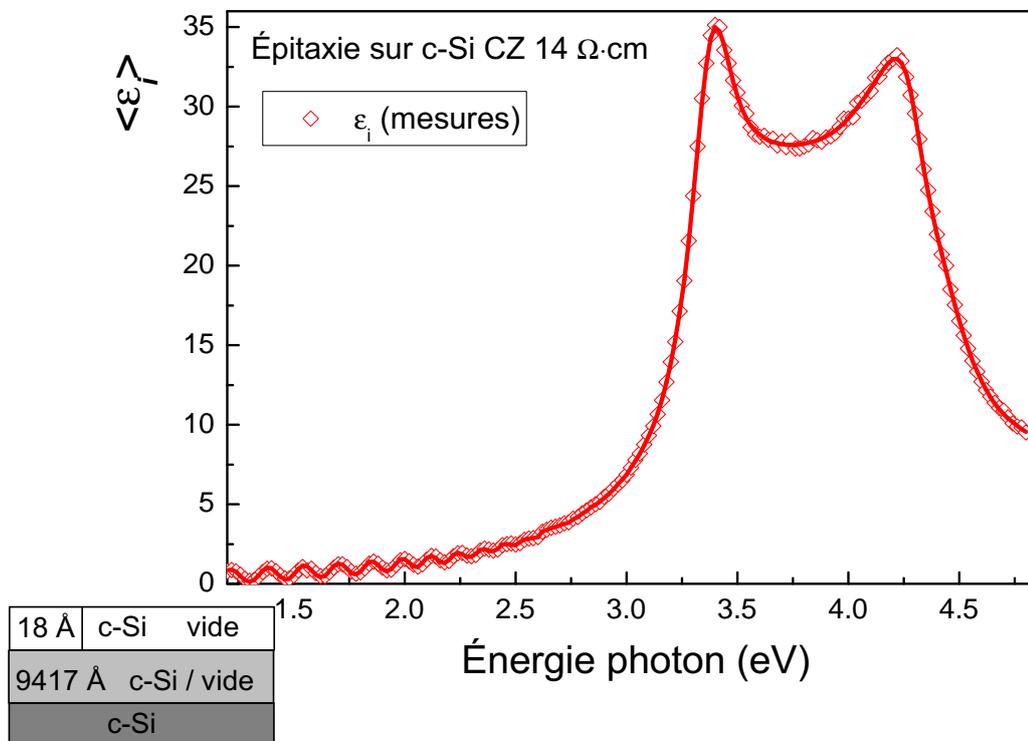


Figure 4.5 – Spectre de la partie imaginaire de $\langle \epsilon \rangle$ et ajustement correspondant d'une couche épitaxiée « épaisse » (presque 1 μm) sur c-Si.

4.1.3 Plus près de la surface du c-Si

Afin de mieux comprendre l'interaction du substrat c-Si avec le plasma H_2 , notamment en fonction de la résistivité, nous avons mené avec Fatiha Kail une série de mesures d'ellipsométrie *in situ*⁵ sur différents wafers de silicium. La procédure est la suivante : découpe d'un échantillon carré de 1 pouce par 1 pouce, trempe HF (20 s, dilué à 5 %) puis chargement immédiat dans le réacteur. Il n'y a donc *pas* de couche d'oxyde natif. On réalise des mesures ellipsométriques *in situ* sous vide, en présence du dihydrogène puis l'on démarre le plasma H_2 à une pression de 1 Torr et une densité de puissance de $125 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. On effectue des mesures ellipsométriques à différents intervalles. Le plasma est éteint pendant les mesures d'ellipsométrie. Toutes ces mesures ont été effectuées à *deux reprises* avec un autre échantillon de chaque substrat et que la reproductibilité était excellente. Nous avons utilisé 3 substrats c-Si de type p (100) de $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur : FZ $1 \Omega\cdot\text{cm}$, CZ $14 \Omega\cdot\text{cm}$, CZ $40 \Omega\cdot\text{cm}$ ainsi qu'un c-Si CZ (100) très légèrement dopé n (en fait quasi intrinsèque : $\rho > 1000 \Omega\cdot\text{cm}$) de $525 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Le graphique 4.6 représente la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique $\langle \epsilon_i \rangle$ en fonction de l'énergie pour différentes résistivités de c-Si de type p. Le spectre de départ (sous H_2 mais plasma pas encore démarré) est bien le spectre caractéristique d'une surface de c-Si sans oxyde natif. Les résultats sont nets : la cinétique est très différente pour le c-Si $1 \Omega\cdot\text{cm}$ et elle est plus rapide si la résistivité est faible. Ces différences sont d'autant plus significatives que les spectres ellipsométriques des substrats c-Si sans oxyde natif sont remarquablement identiques pour toutes les résistivités. Dans le cas du c-Si $1 \Omega\cdot\text{cm}$, il faudra étudier plus précisément la dynamique avant la première minute puisque toutes les modifications se déroulent durant ce laps de temps.

Plus la résistivité est grande, plus les modifications des spectres après 5 minutes de plasma sont importantes. Ces données sont foncièrement à rapprocher des conséquences d'un pré-plasma H_2 sur les performances des cellules solaires en fonction du dopage du substrat (cf. parties 3.4.4 et 3.4.5). Pour les deux résistivités utilisées ($1 \Omega\cdot\text{cm}$ et $14 \Omega\cdot\text{cm}$) le V_{co} baissait mais beaucoup plus dans le cas du c-Si $14 \Omega\cdot\text{cm}$. Les spectres ellipsométriques sont ajustés à l'aide d'une « surcouche » ou couche de rugosité combinant phase amorphe, cristalline et vide. Qualitativement, il est utile de savoir que l'épaisseur de cette couche de rugosité est corrélée au pic à 4,2 eV [8]. Son épaisseur augmente approximativement en racine carrée de la durée du plasma pour les c-Si $14 \Omega\cdot\text{cm}$ et $40 \Omega\cdot\text{cm}$ pour atteindre (environ) 20 \AA et 25 \AA respectivement. Elle vaut $\approx 10 \text{ \AA}$ pour le c-Si $1 \Omega\cdot\text{cm}$. À l'inverse, le pic à 3,4 eV est quasiment stable. En dessous de cette valeur, la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique est légèrement augmentée et décalée vers les basses énergies. Cela révèle une « amorphisation » de la surface qui est d'autant plus prononcée que la résistivité est grande.

Ajoutons que seul le cristallin de résistivité $1 \Omega\cdot\text{cm}$ est un **FZ**. Nous ne pensons pas que ce soit le paramètre prépondérant puisque, d'une part les résultats sont différents (et reproductibles) entre le CZ $14 \Omega\cdot\text{cm}$ et le CZ $40 \Omega\cdot\text{cm}$, et d'autre part nous avons déjà observé quelques résultats différents⁶ entre des cellules solaires **CZ** $1 \Omega\cdot\text{cm}$ et **CZ** $14 \Omega\cdot\text{cm}$. Nous voulions conserver une certaine cohérence donc nous avons utilisé pour cette série d'expériences *in situ* les mêmes

⁵ dans le réacteur Caméléon.

⁶ cf. partie 3.1 mais à l'époque nous ne pensions pas que la résistivité plus faible était le facteur expliquant cette baisse de V_{co} .

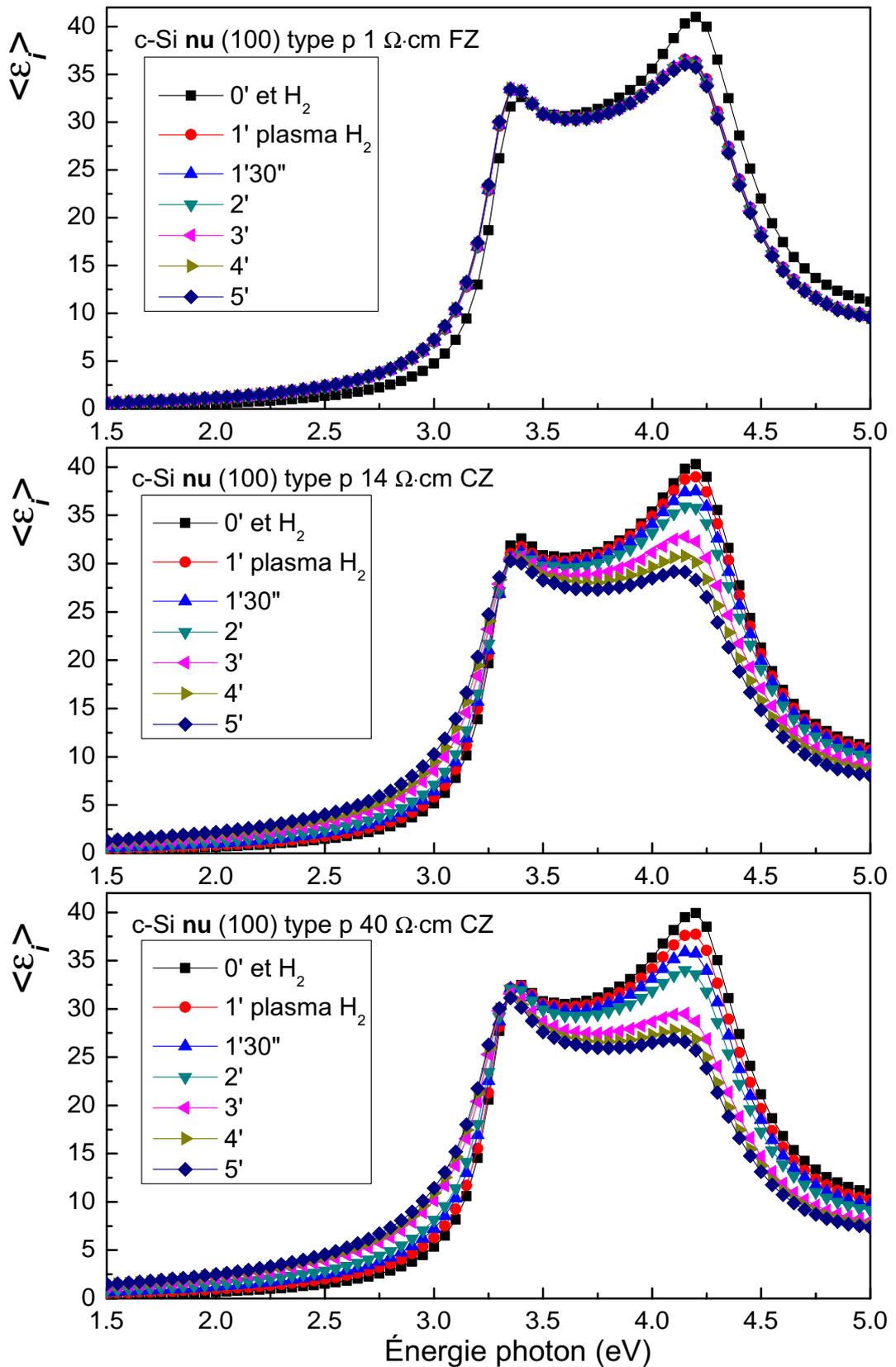


Figure 4.6 – Spectres ellipsométriques *in situ* de trois c-Si type p de différentes résistivités pour une durée croissante de plasma H₂

substrats que pour la fabrication des cellules solaires de 25 cm² pour lesquelles nous avons le plus de données. Toutefois, la concentration plus importante en oxygène⁷ dans les c-Si CZ pourrait jouer un rôle dans la physico-chimie de l'interface a-Si:H/c-Si que nous ne pouvons éluder sans expériences. Les raisons peuvent aussi se cumuler (présence d'oxygène *et* augmentation de la résistivité donc diminution de la concentration de défauts dus au bore.). Une comparaison FZ/CZ est à l'étude et servira de juge de paix⁸.

Nous présentons sur la figure 4.7 les résultats de la même expérience avec un substrat c-Si CZ quasi intrinsèque (en fait légèrement dopé n avec une résistivité supérieure à 1000 Ω·cm). Les spectres sont très proches de ceux obtenus avec un c-Si CZ p 40 Ω·cm. Contrairement aux trois autres substrats, il n'est pas certain qu'une telle résistivité (>1000 Ω·cm) puisse évacuer les charges et, dans ce cas, il sera au potentiel flottant (négatif) et non pas à la masse ce qui augmente l'énergie des ions. Il y a peut-être aussi un comportement différent selon l'orientation

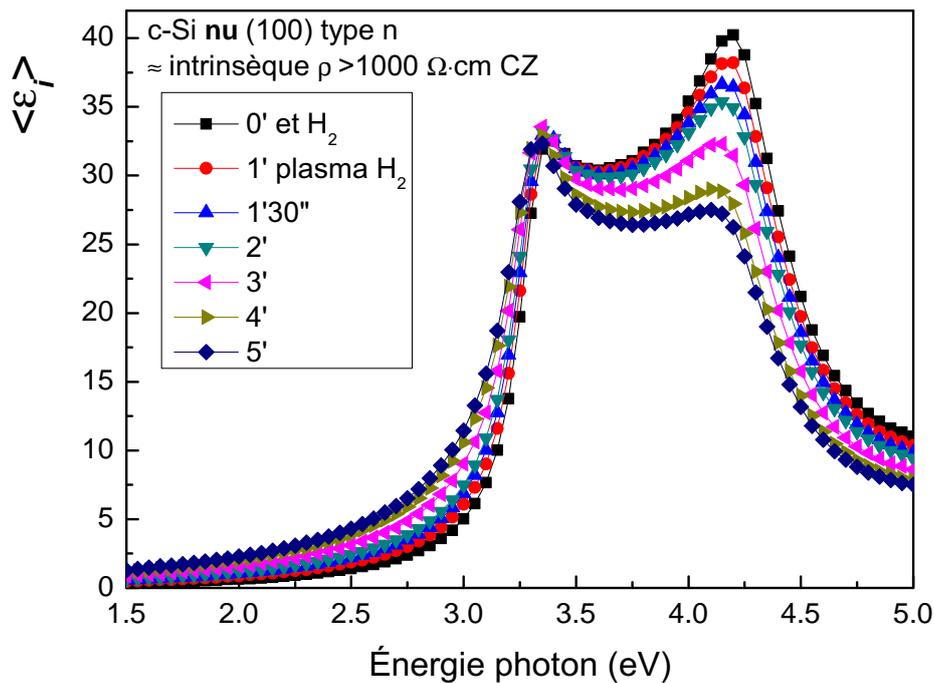


Figure 4.7 – Spectres ellipsométriques *in situ* d'un c-Si quasi intrinsèque pour une durée croissante de plasma H₂

cristalline du substrat cristallin mais nous n'avons pas de données concernant ce point.

⁷ de l'ordre de la dizaine de ppm pour les CZ et de quelques ppm pour les FZ.

⁸ ou utilisation de MCZ obtenu par croissance « magnétique ».

4.2 Passivation

4.2.1 Un peu de théorie

Wolfgang Pauli a pu écrire qu'en physique du solide, « Dieu avait créé le volume mais les surfaces étaient l'œuvre du diable ». En effet, une surface brise la symétrie et possède de nombreux défauts. Dans le monde réel, un volume est forcément fini et se termine, justement, par une surface qu'il faut pouvoir maîtriser.

Maîtriser une surface, c'est notamment la *passiver* c.-à-d. rendre ses défauts *passifs*. Nous verrons qu'il y a deux façons de passiver une surface (et donc de comprendre des mesures de passivation) : *i*) la diminution de la densité de défauts et *ii*) la déplétion d'un des types de porteurs (électrons *ou* trous). Ces méthodes ne sont pas incompatibles et peuvent se cumuler. La qualité de la passivation est caractérisée à l'aide de mesures de photoconductivité ou de capacité. Les mesures de capacité pour caractériser les défauts se sont avérées limitées à des valeurs de densité surfacique supérieures à 10^{12} cm⁻². Les mesures de photoconductivité que nous avons utilisées se divisent en QSS-PC (en fait la méthode généralisée, point expliqué ci-dessous) et μ -PCD.

Évidemment, une bonne passivation de surface (en face avant et arrière) augmente les rendements. Aussi ce point devient crucial lorsqu'on veut diminuer l'épaisseur des substrats des cellules photovoltaïques notamment en-dessous de 200 μ m. Dans le cas du c-Si de type p, la variable réduite utile est le ratio $L_n/\text{ép.}$ du substrat. Avec de très bonnes passivations de surface (par exemple $S_{\text{eff}} \lesssim 30$ cm/s) et pour certaines valeurs de longueur de diffusion, on peut même obtenir une augmentation du rendement avec l'amincissement des plaques.

Il est utile d'avoir en tête l'ordre de grandeur de la densité d'atomes de silicium sur un plan (100) donc notamment à la surface des substrats que nous avons utilisés. Cette densité est d'environ $6,8 \cdot 10^{14}$ atomes/cm². Ainsi une « bonne » passivation avec une densité de défauts surfacique de $5 \cdot 10^{11}$ cm⁻² signifie qu'il y a moins d'un millième de défauts actifs par atome de silicium.

Le terme durée de vie est utilisé pour quantifier la recombinaison de porteurs dans un semi-conducteur. Son acception est très large et parfois source de confusions (nombreux processus de recombinaisons, recombinaisons des porteurs minoritaires ou majoritaires etc.). Soulignons que la durée de vie n'est *pas* une propriété du semi-conducteur. La même remarque s'applique aux vitesses de recombinaison de surface ou durées de vie effectives. Nous n'aborderons pas ici les détails de la recombinaison en volume que l'on peut trouver notamment dans [9, chap. 1], rappelons tout de même les trois mécanismes :

1. la recombinaison radiative : un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence ce qui mène à l'émission d'un photon. Cette recombinaison est donc proportionnelle à la densité d'électrons multipliée par celle des trous. Elle est faible dans le c-Si puisque son gap est indirect (nécessité d'un phonon).
2. la recombinaison Auger : l'énergie de la recombinaison e^-/h^+ est fournie à un 3^e porteur (trou ou électron). Elle est donc proportionnelle au carré de la densité d'un des porteurs multipliée par la densité de l'autre porteur et est négligeable lorsque la densité de porteurs est « faible ». En régime de forte injection, elle peut devenir le mécanisme de recombinaison dominant.

naison principal.

3. la recombinaison assistée par centre de recombinaison ou recombinaison Shockley-Read-Hall. Il s'agit de la capture successive d'un électron et d'un trou (ou inversement) par un défaut situé dans la bande interdite. C'est le mécanisme majoritaire dans le c-Si pour nos applications et nos régimes d'injection. Ce mécanisme dépend fortement de la qualité du substrat. Ce sont les défauts situés au milieu de la bande interdite qui contribuent le plus à la recombinaison, ceux situés près des bandes agissent comme pièges.

De façon très générale, on définit donc la durée de vie τ à partir du taux de recombinaison U comme suit :

$$U = \frac{\Delta n}{\tau} \quad (4.1)$$

Les unités sont essentielles. U est un taux de recombinaison, il est donc exprimé par unité de temps et de volume soit le plus souvent en $\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. Le taux de recombinaison total en volume est la somme des taux de recombinaisons de chaque mécanisme. Dès lors, la durée de vie en volume peut être calculée à partir de la somme de l'inverse des durées de vie dues à chaque mécanisme de recombinaison ainsi :

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Aug}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} \quad (4.2)$$

La figure 4.8 illustre la dépendance de ces trois mécanismes de recombinaison en fonction de la densité de porteurs. Dans cet exemple, le substrat est un c-Si de type p avec $N_A = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et des constantes de temps de capture τ_{n0}, τ_{p0} du défaut (situé au milieu du gap) égales à 2,5 ms. C'est à partir d'une densité de porteurs d'environ $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ que la recombinaison Auger devient plus importante que la recombinaison SRH et donc limite la durée de vie.

L'oxyde natif ou la silice passivent bien le c-Si⁹ mais ces matériaux ne sont pas conducteurs. En revanche, la surface d'un c-Si nu présente une densité de défauts (par unité de surface) très importante. Le taux de recombinaison par unité de surface est défini à partir du modèle SRH (en volume) parce que la recombinaison en surface est avant tout une recombinaison par des défauts. Dès lors, avec un seul défaut situé à un niveau d'énergie E_R ce taux de recombinaison par unité de surface s'écrit :

$$U_s = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{n_s + n_i \exp\left(\frac{E_R - E_{Fi}}{kT}\right)}{S_{p0}} + \frac{p_s + n_i \exp\left(-\frac{E_R - E_{Fi}}{kT}\right)}{S_{n0}}} \quad (4.3)$$

où S_{n0} et S_{p0} sont les vitesses de recombinaison fondamentale des électrons et des trous. S_{n0} vaut $\sigma_n v_{\text{th}} N_R$ avec v_{th} la vitesse thermique des électrons ($\approx 10^7 \text{ cm/s}$) et σ_n la section efficace de capture du centre de recombinaison R de densité *surfactive* N_R (formule équivalente pour S_{p0}).

Par analogie avec l'équation 4.1 (concernant le volume), on définit un taux de recombinaison *par unité de surface* U_s (donc en $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) :

$$U_s = S \cdot \Delta n_s \quad (4.4)$$

⁹ ce qui est d'ailleurs l'une des raisons majeures du succès de ce semiconducteur en microélectronique.

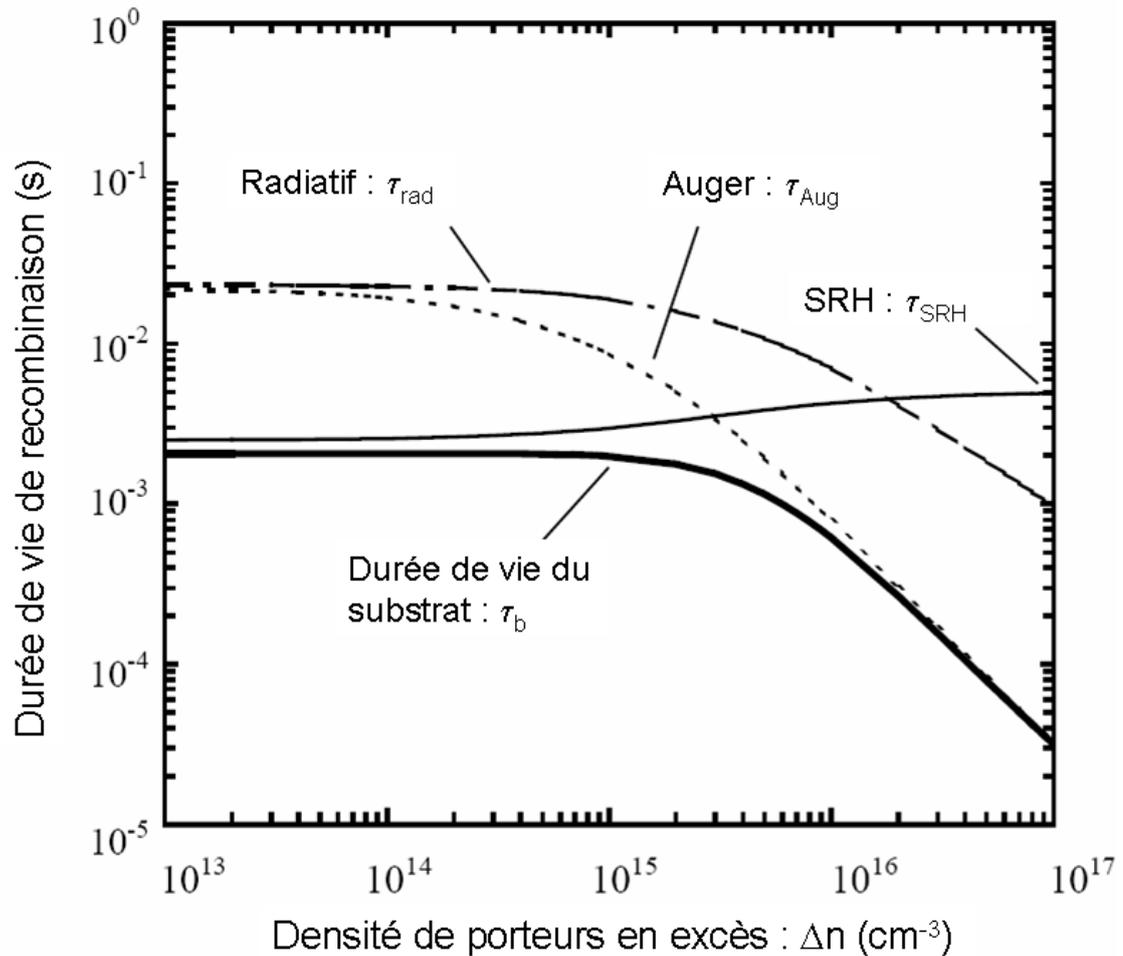


Figure 4.8 – Dépendance de la durée de vie des porteurs dans le substrat c-Si en fonction de la densité de porteurs en excès pour les trois types de recombinaison : Auger, radiatif, SRH.

où Δn_s est la densité de porteurs minoritaires en excès à la surface. Par conséquent, en tenant compte de l'unité de U_s la vitesse de recombinaison surfacique S est exprimée en cm/s unité pas forcément intuitive.

Il y a souvent une zone de charge d'espace près de la surface de sorte que Δn_s n'est pas égal à Δp_s . Lors des mesures de passivation, on préfère exprimer U_s en fonction de la densité de porteurs minoritaires en excès Δn hors de la zone de charge (on a donc $\Delta n = \Delta p$). En effet, Δn est plus simple à calculer, à contrôler, et les mesures obtenues plus aisées à interpréter. La formule la plus utile concernant la recombinaison en surface est par conséquent :

$$U_s = S_{\text{eff}} \cdot \Delta n \quad (4.5)$$

où la vitesse effective de recombinaison surfacique S_{eff} est toujours exprimée en cm/s pour les mêmes raisons que ci-dessus.

Rappelons que les durées de vie effectives τ_{eff} et les vitesses de recombinaison effectives S_{eff} ne sont pas des constantes du matériau et de sa surface mais dépendent de la densité de porteurs Δn . Dès lors, une comparaison appropriée de valeurs de recombinaison doit s'effectuer

en indiquant ces éléments. Dans la littérature, la densité de porteurs n'est parfois pas précisée. Dans le domaine des cellules solaires, on donne le plus souvent (et logiquement) des τ_{eff} pour une densité de porteurs dite à un soleil (qui correspond à un flux de photons équivalent au flux AM 1.5 intégré sur le spectre utile du c-Si). On trouve aussi des valeurs données à une densité de porteurs fixe pour l'ensemble d'une série (généralement $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ qui est proche de celle à un soleil pour des passivations « classiques »).

La densité de porteurs à un soleil n'est pas non plus constante d'un échantillon à l'autre puisqu'elle dépend de la durée de vie et du confinement optique. Plus la durée de vie effective est grande, plus la densité de porteurs à un soleil est grande. Il faut aussi tenir compte du confinement optique qui peut varier selon l'anti-reflet ou la texturation. À ce sujet, on consultera avec profit le chapitre 3 de la thèse [10]. Donnons quelques ordres de grandeur. Une plaque bien passivée ($\tau_{\text{eff}} \approx 1 \text{ ms}$) sans texturation mais avec un bon anti-reflet a une densité de porteurs Δn à un soleil d'environ $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La densité de porteurs à un soleil d'une plaque très mal passivée ($\tau_{\text{eff}} \approx 10 \text{ } \mu\text{s}$) est de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} . Sauf mention contraire, les τ_{eff} et S_{eff} de ce manuscrit sont sous-entendus à un soleil. Les courbes τ_{eff} ou S_{eff} en fonction de Δn apportent des informations supplémentaires par rapport à un seul nombre.

L'équation 4.3 repose sur un modèle avec un seul niveau de défaut qui est donc simplifié. L'équation permet cependant de comprendre les deux grandes méthodes pour réduire la recombinaison à la surface des substrats c-Si :

1. diminuer S_{n0} et S_{p0} . Il s'agit essentiellement de réduire N_R la densité de défauts surfacique. Ces défauts sont par exemple des liaisons pendantes qui peuvent être saturées (par l'hydrogène atomique).
2. déplétion à la surface d'un des type de porteurs ce qui permet de diminuer fortement le produit $n_s p_s$. Cette méthode moins intuitive peut s'avérer extrêmement efficace et être mise en place à l'aide d'un champ électrique qui repousse l'un des types de porteurs (électrons ou trous). On parle aussi de passivation par effet de champ. Ce champ électrique peut résulter d'un profil de dopage (jonctions P-N, BSF P⁺-P) ou de charges électrostatiques (par exemple SiO₂ ou SiN).

Physiquement, les discontinuités de bande des hétérojonctions sont des dipôles et créent un champ électrique (cf. chapitre 5). Les discontinuités de bande des hétérojonctions sont donc un élément essentiel de la qualité de la passivation.

À notre avis, l'intérêt fondamental des hétérojonctions a-Si:H/c-Si est justement de *cumuler* une passivation des défauts (à l'aide du matériau a-Si:H), une passivation par effet de champ dû à la jonction P-N et une passivation par effet de champ dû aux discontinuités de bande. La valeur des discontinuités de bande et le champ électrique résultant peuvent varier fortement selon le type d'hétérojonctions, point souvent négligé dans la littérature et que nous détaillerons au chapitre 5. Notons que l'extension spatiale des champs électriques dus à un profil de dopage ou à des discontinuités de bande est très différente : de l'ordre de la centaine de nanomètres pour la jonction P-N, de l'ordre du nanomètre et même plutôt de quelques angströms pour les discontinuités de bande. Quelle que soit la raison de la courbure de bandes, il faut noter que la réduction de la recombinaison est en exponentielle du potentiel définissant cette courbure de bandes.

Les mesures de durée de vie par photoconductivité reposent toutes sur le même principe :

une source lumineuse génère des porteurs en excès dans le matériau (noté de façon générale $G_{\text{ext}}(t)$). Ces porteurs diffusent et se recombinent jusqu'à atteindre un état stationnaire. Il existe une grande variété de techniques de photoconductivité selon la technique de détection du changement de conductance σ , selon le type de source lumineuse et selon le régime temporel.

Le changement de conductance peut être détecté par la modification du coefficient de réflexion d'une onde hyperfréquence¹⁰ sur le semiconducteur. On parle alors de μW (pour *microwave*) ou de TRMC (s'il y a résolution en temps pour *Time Resolved Microwave Conductivity*). La méthode de détection peut se faire par couplage inductif et c'est l'une des méthodes les plus répandues.

L'autre classification concerne le régime temporel. Dernièrement a été développée la méthode générale [11] qui permet de traiter la plupart des cas (même si elle a aussi des limitations). Deux autres méthodes sont en fait les cas limites correspondant au régime transitoire (PCD pour *PhotoConductance Decay*) et au régime quasi-stationnaire (QSS-PC pour *Quasi Steady-State PhotoConductance*). Précisons que de nombreux auteurs écrivent le terme QSS-PC dans les articles récents alors qu'ils utilisent la méthode généralisée. La raison est historique : le premier papier sur la QSS-PC a été publié dans les années 1990 et sa généralisation en 1999 [11]. Connaître cet abus de langage permet d'éviter certains malentendus. Nous avons toujours utilisé la méthode généralisée lorsque la mesure était faite par couplage inductif. Mais nous avons aussi réalisé des mesures de μW -PCD.

Toutes ces mesures donnent une durée de vie effective τ_{eff} dont on déduit une vitesse effective de recombinaison S_{eff} (on peut aussi conserver la valeur de τ_{eff} comme donnée). Avec un modèle unidimensionnel et en supposant τ_b constant, les deux surfaces identiques et une photogénération constante on peut montrer que :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + 2 \cdot \frac{S_{\text{eff}} \cdot \Delta n(W/2)}{W \cdot \Delta n_{\text{moy}}} \quad (4.6)$$

On note à nouveau que tous ces paramètres dépendent du niveau d'injection et plus précisément du rapport entre $\Delta n(W/2)$ et Δn_{moy} qui est la moyenne intégrée sur tout le wafer des porteurs en excès. Une expression simplifiée est :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + 2 \cdot \frac{S_{\text{eff}}}{W} \quad (4.7)$$

Sa validité dépend des conditions de mesures et du niveau de passivation [10].

En utilisant les mêmes hypothèses que ci-dessus ainsi qu'un échantillon en conditions de

¹⁰ appelée aussi micro-onde par attraction du terme anglais.

circuit-ouvert, Nagel *et al.* [11] ont montré que :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} &= \frac{G_{\text{ext}}(t) - \frac{\partial \Delta n_{\text{moy}}}{\partial t}}{\Delta n_{\text{moy}}} \\ &= \frac{G_{\text{ext}}(t) - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\Delta \sigma}{Wq(\mu_n + \mu_p)} \right)}{\frac{\Delta \sigma}{Wq(\mu_n + \mu_p)}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

qui permet de comprendre la relation entre les trois grandeurs : génération des photoporteurs, changement de conductance du matériau et durée de vie effective. Il est important de noter qu'aucune hypothèse sur la durée de vie du substrat ou la durée de la source lumineuse n'a été requise. L'autre intérêt de la méthode généralisée est d'obtenir une courbe de τ_{eff} en fonction de G_{ext} et par une modélisation adéquate de diminuer fortement les erreurs de calibration puisque l'ajustement se fait sur un grand nombre de points [12].

La PCD et la QSS-PC se déduisent de cette équation. Dans le cas du régime transitoire, l'échelle de temps de génération des porteurs est beaucoup plus petite que celle de la recombinaison, on a donc :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} &= - \frac{\left(\frac{\partial \Delta n_{\text{moy}}}{\partial t} \right)}{\Delta n_{\text{moy}}} \\ &= - \frac{\left(\frac{\partial \Delta \sigma}{\partial t} \right)}{\Delta \sigma} \end{aligned} \quad (4.9)$$

L'avantage immédiat est une calibration plus simple (pas de G_{ext} , même grandeur au dénominateur et au numérateur). En revanche, cette équation est d'autant moins valide que la durée de vie est faible. Dans la pratique, pour des durées de vie inférieures à 100 μs cette technique a tendance à sous-estimer la durée de vie. C'est ce type d'équations qui est utilisé avec l'appareil de μW -PCD. L'intérêt des méthodes « PCD » est de rendre aisé une cartographie de l'échantillon puisque la mesure est « rapide » *et* que l'on peut utiliser un laser avec une petite superficie balayant la surface du wafer.

Quant au cas quasi-stationnaire, il correspond à une constante de temps de la source lumineuse suffisamment grande par rapport à celle de la recombinaison. Dès lors, on déduit de l'équation 4.8 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} &= \frac{G_{\text{ext}}}{\Delta n_{\text{moy}}} \\ &= \frac{G_{\text{ext}}}{\frac{\Delta \sigma}{Wq(\mu_n + \mu_p)}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Cette méthode est de loin la plus pratique et la moins chère puisque une électronique et une lampe très simple suffisent. Évidemment, dès que la durée de vie effective devient trop grande, l'erreur de mesure augmente fortement. Dans la pratique, on peut réaliser des mesures correctes jusqu'à $\tau_{\text{eff}} \approx 200 \mu\text{s}$. Mais la généralisation théorique des mesures de photoconductivité, la baisse du coût des lampes flash et de l'électronique rapide ont rendu obsolète la QSS-PC sauf... son nom qui continue à être utilisé. Comme nous l'avons précisé, c'est bien la méthode généralisée qui a été utilisée ici.

À partir de l'équation 4.6, on peut obtenir une formule simple donnant une borne *maximale* à S_{eff} :

$$S_{\text{eff}} \leq \frac{w}{2\tau_{\text{eff}}} \quad (4.11)$$

Cette inéquation est d'autant plus précise que S_{eff} est faible et τ_b grand [10, chap. 3]. Lorsque la passivation devient excellente on doit parfois tenir compte de la durée de vie du wafer si l'on veut comparer correctement différentes surfaces. Le plus pratique est alors de connaître τ_b qui peut être déterminé par exemple grâce à la *Charge-PCD* [13]. Le CEA dispose de cette option sur son dispositif SemiLab. On peut aussi ajuster l'ensemble de la courbe τ_{eff} fonction de Δn . Indiquons qu'en-dessous de 50 cm/s on peut parler de très bonnes passivations. Aux alentours de 10 cm/s la passivation devient excellente.

Enfin, il est utile de déduire un V_{co} des mesures de photoconductivité et réaliser ainsi un lien entre les propriétés physiques et les caractéristiques technologiques du composant. Cette tension de circuit-ouvert ne peut être une prédiction exacte puisque les mesures ne sont pas réalisées sur la cellule solaire finale (on peut s'en approcher au maximum du procédé que verra la plaque en réalisant par exemple les mêmes recuits). Une formule simple est [14] :

$$V_{\text{co}} \approx \frac{k_B T}{q} \cdot \ln \left(\frac{\Delta n|_{\text{sun}} \cdot (N_A + \Delta n|_{\text{sun}})}{n_i^2} \right) \quad (4.12)$$

On trouve dans [15] une généralisation plus élaborée. Précisons que ces modèles sont fondés sur des jonctions p-n et les formules sont moins valides pour des hétérojonctions (particulièrement concernant la dépendance en N_A). L'expérience acquise montre que la corrélation entre le V_{co} prédit (*implicit value*) et le V_{co} obtenu est bonne avec des substrats de *même* résistivité. Il existe aussi un certain nombre d'exceptions. Les mesures de passivation sont un outil puissant pour comprendre et réduire le nombre cellules complètes mais elles ne peuvent se substituer totalement à la valeur finale du V_{co} .

4.2.2 Passivation de l'émetteur et effet de l'hydrogène

Dans un premier temps, la caractérisation de la passivation était effectuée par des mesures de capacité en fonction de la température et de la fréquence $C(T, \omega)$. Une mauvaise passivation est détectée lorsqu'apparaît une « marche » dans la courbe $C(T)$ à des températures supérieures à 200 K [16]. Cette marche est d'autant plus importante que la quantité de défauts est grande (et la fréquence est basse), elle correspond à un échange d'électrons entre les défauts à l'interface et le matériau a-Si:H. Cette technique a été utile pour franchir les premiers pas vers une bonne passivation. Toutefois, elle n'est sensible qu'à des densités de défauts à l'interface supérieures

à $10^{12} \text{ cm}^2\text{eV}^{-1}$ environ et ne peut donc distinguer des passivations correctes de passivations bonnes ou excellentes. La figure 4.9 montre un réseau de courbes $C(T, \omega)$ d'une cellule solaire à simple hétérojonction sans marche. La densité de défauts à l'interface est donc inférieure ou

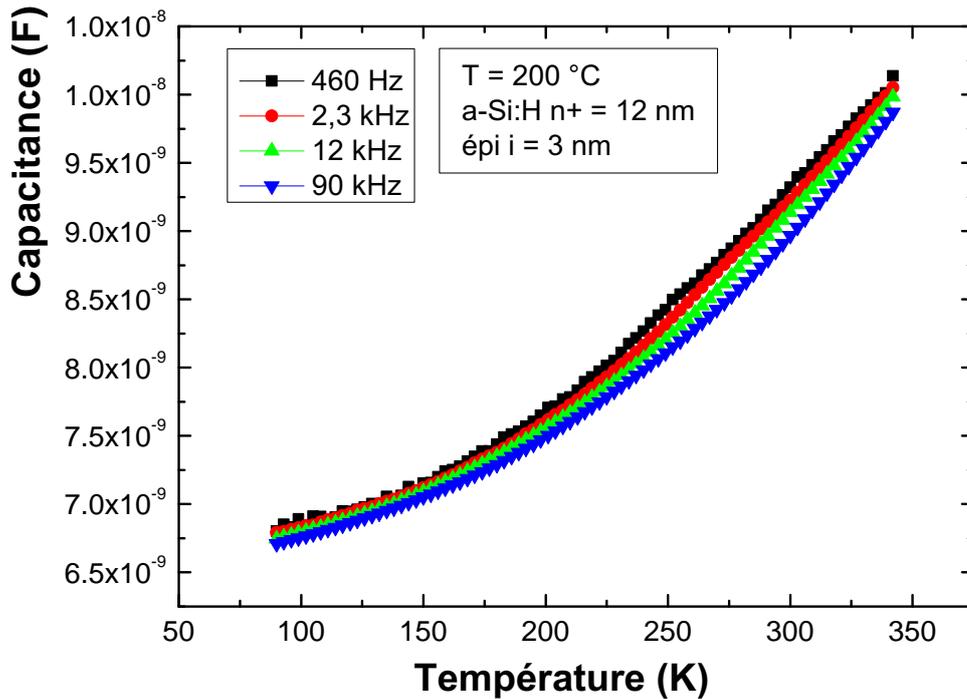


Figure 4.9 – Capacitance en fonction de la température et de la fréquence pour une cellule à simple hétérojonction « classique ».

égale à $10^{12} \text{ cm}^2\text{eV}^{-1}$ mais on ne peut pas en dire plus.

Le LGEP est en train de développer une approche originale pour surmonter cette limitation. Il s'agit de réaliser les mesures de capacité non plus à l'obscurité mais sous illumination et proches du V_{co} . Les mesures sont alors sensibles à la face avant et à la face arrière. L'avantage est que c'est bien la cellule finale qui est caractérisée et surtout la résolution est de l'ordre de $10^{10} \text{ cm}^2\text{eV}^{-1}$ [17]. Notons qu'il ne s'agit plus du tout du même régime physique : on mesure en fait la « capacité » de diffusion et non plus la capacité de la zone de charge d'espace, comme c'est généralement le cas dans l'utilisation des techniques de capacité reposant sur des sous-polarisations nulle ou inverse.

La majorité des mesures de passivation ont été réalisées par photoconductivité. Les mesures de photoconductivité par couplage inductif ont été effectuées à l'aide d'un appareil WCT-100 de l'entreprise Sinton Consulting bénéficiant notamment de la possibilité de la correction par polarisation lumineuse [18]. On peut voir une photographie de cet appareil sur la figure 4.10. Isidro Martín de l'Université polytechnique de Catalogne a effectué la grande majorité de ces caractérisations. Nous avons aussi utilisé l'appareil Sinton et réalisé quelques mesures lors d'un



Figure 4.10 – Vue de l'appareil de photoconductivité Sinton WCT-100

séjour scientifique de 15 jours à Barcelone. Les mesures de $\mu\text{W-PCD}$ ont été faites entièrement au CEA-Genec à l'aide d'un appareil WT-2000 de l'entreprise SemiLab. Sauf mention contraire, les deux faces du substrat ont été recouvertes du même matériau et dans les mêmes conditions pour obtenir des recombinaisons les plus proches possibles en face avant et arrière. La précision sur S_{eff} et τ_{eff} ne saurait excéder deux chiffres significatifs.

La passivation pour différentes conditions de dépôt de la couche intrinsèque en conservant la couche dopée varie fortement. Nous avons déposé 3 nanomètres de couche intrinsèque puis 10 nanomètres de a-Si:H n+ après HF sur du c-Si $14 \Omega\text{-cm}$ (n° 309085, 309086 et 309242). La température de dépôt est de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Une couche intrinsèque correspond à un a-Si:H i en dilution H_2 (à 100 mTorr), une autre à un a-Si:H i sans dilution et la dernière à du pm-Si:H i à 1600 mTorr. Les mesures de photoconductivité sont présentées sur la figure 4.11. Les différences sont considérables et l'on obtient une très bonne passivation avec la couche pm-Si:H i (τ_{eff} @ 1 sun d'environ $600 \mu\text{s}$) ce qui est cohérent avec les très bons V_{co} des cellules correspondantes. Rappelons que le a-Si:H intrinsèque en dilution H_2 sur c-Si est en fait une épitaxie assez inhomogène, que le a-Si:H intrinsèque sans dilution est réellement du a-Si:H et que le pm-Si:H intrinsèque est une couche épitaxiée (cf. partie 4.1.2). Dans les trois cas, il y a une couche de a-Si:H dopé n.

Nous avons ensuite étudié la passivation de l'émetteur en fonction de la résistivité du substrat et de la post-hydrogénation. Il s'agit d'approfondir les résultats surprenants en fonction de la résistivité (partie 3.4.5) et les effets d'un post-plasma H_2 (partie 3.4.6). Les mesures de photoconductivité (méthode généralisée) ont été couplées à des mesures systématiques d'ellipsométrie. On dépose de chaque côté du c-Si à $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ (n° 602092 et suivants) :

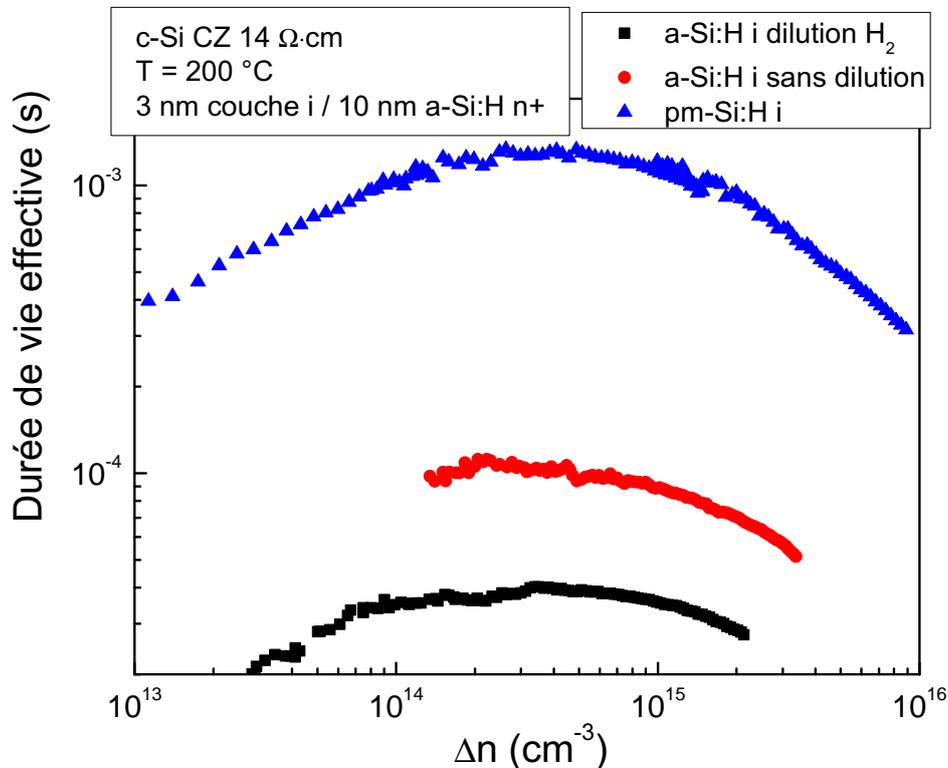


Figure 4.11 – Durée de vie effective en fonction de Δn selon le type de couche intrinsèque

- 30 Å pm-Si:H i à 1200 mTorr
- 80 Å a-Si:H n+ avec gradient de dopage.

Les dépôts sont réalisés sur des substrats FZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ de 300 μm d'épaisseur. On réalise en outre sur d'autres substrats des post-plasmas H_2 de deux durées (60 s et 150 s). L'épaisseur sur chaque face est augmentée pour tenir compte de la gravure H_2 . La vitesse de gravure du plasma H_2 dans nos conditions a été déterminée sur c-Si CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Le tableau 4.2 présente les résultats des mesures ellipsométriques après dépôt (et post-plasma H_2 le cas échéant). Ces caractéristiques correspondent à la face avant. Les ajustements pour la face arrière sont quasiment identiques. On remarque tout d'abord que les dépôts sont exactement les mêmes sur les substrats c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 14 $\Omega\cdot\text{cm}$. En revanche, les caractéristiques diffèrent d'autant plus que le post-plasma de H_2 est long. Ainsi, la vitesse de gravure est légèrement plus rapide sur CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ mais surtout le gap du matériau a-Si:H dopé n est nettement plus grand. Rappelons que le gap du a-Si:H augmente notamment avec le taux d'hydrogène atomique.

Le tableau 4.3 donne les durées de vie effectives de ces mêmes plaques. En plus, deux recuits *successifs* de 40 minutes ont été réalisés sur chaque plaque avec mesure de la passivation : à 200 °C puis 250 °C. Les durées de vie sont moins bonnes sur FZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ que sur CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ avec tous les traitements. Même si d'après l'équation 4.12, les V_{co} induits seraient

| | | FZ 1 Ω -cm | CZ 14 Ω -cm |
|-------------------------------------|--------------|---|---|
| simple dépôt | ép. émetteur | 86 Å \pm 2 Å | 86 Å \pm 2 Å |
| | E_g a-Si:H | 1,66 eV \pm 0,02 eV | 1,66 eV \pm 0,02 eV |
| dépôt + 60 s plasma H ₂ | ép. émetteur | 84 Å \pm 3 Å | 83 Å \pm 3 Å |
| | E_g a-Si:H | 1,71 eV \pm 0,03 eV | 1,72 eV \pm 0,02 eV |
| dépôt + 150 s plasma H ₂ | ép. émetteur | 82 Å \pm 2 Å | 78 Å \pm 3 Å |
| | E_g a-Si:H | 1,73 eV \pm 0,02 eV | 1,78 eV \pm 0,02 eV |

Tableau 4.2 – Caractéristiques des couches déposées en fonction de la résistivité et du post-plasma H₂ déduites par ellipsométrie.

| | Durée de vie en μ s | | |
|-------------------------------------|-------------------------|---------------|---------------|
| | <i>as-deposit</i> | recuit 200 °C | recuit 250 °C |
| | FZ 1 Ω -cm | | |
| simple dépôt | 210 | 215 | 130 |
| dépôt + 60 s plasma H ₂ | 220 | 220 | 140 |
| dépôt + 150 s plasma H ₂ | 200 | 200 | 130 |
| CZ 14 Ω -cm | | | |
| simple dépôt | 360 | 390 | 330 |
| dépôt + 60 s plasma H ₂ | 410 | 410 | 300 |
| dépôt + 150 s plasma H ₂ | 490 | 400 | 270 |

Tableau 4.3 – Durées de vie effectives mesurées avec Sinton en fonction de la résistivité, du post-plasma H₂ et du recuit.

aussi bons voire légèrement meilleurs sur FZ 1 Ω -cm avec ces durées de vie, dans la pratique les mesures obtenues sur des cellules solaires complètes (voir chapitre 3) contredisent cette équation simple fondée sur des jonctions p-n (et pas des hétérojonctions). Nous avons constaté que cette formule du V_{co} prédisait fonctionnait bien si l'on considérait un ensemble de substrat de même résistivité. Mais d'une résistivité à l'autre, cette formule a toujours surestimé les V_{co} sur substrat de faible résistivité (et/ou sous-estimé les V_{co} sur substrat de plus forte résistivité). Il existe des formules plus complexes que nous n'avons pas utilisées durant cette thèse.

Les tendances du tableau 4.3 sont très intéressantes. Le post-plasma H₂ ne change quasiment pas la passivation de la surface sur c-Si 1 Ω -cm alors qu'il améliore nettement la passivation des c-Si 14 Ω -cm. Le recuit à 200 °C ne modifie pas non plus les durées de vie sur substrat 1 Ω -cm. À l'inverse, l'évolution de la durée de vie sur c-Si 14 Ω -cm après recuit à 200 °C dépend de la durée du post-plasma H₂. Sans post-plasma, la durée de vie augmente. Avec post-plasma de 150 s la durée de vie effective diminue (tout en restant supérieure à celle du simple dépôt). Enfin, dans tous les cas (résistivité du substrat et type de dépôt) le 2^e recuit à 250 °C dégrade la passivation. Précisons que la diffusion de l'hydrogène atomique commence autour de 200 °C et « s'accélère » après 250 °C.

Nous avons expliqué au début de ce chapitre que la passivation d'un substrat était due soit à la réduction de la densité de défauts à l'interface soit à un effet de champ (lui-même induit par plusieurs facteurs comme par exemple un profil de dopage ou des discontinuités de bande).

Pour séparer, en partie, ces éléments nous avons réalisé plusieurs passivations en prenant pour point de départ notre meilleur émetteur dont les durées de vie effectives sont de l'ordre de la demi-milliseconde¹¹. Cet émetteur se compose de deux couches : le « pm-Si:H » intrinsèque (en fait une couche épitaxiée) et le a-Si:H n+ graduellement dopé. Nous avons donc déposé sur les deux faces de substrats c-Si CZ 14 Ω·cm (lot 187 et 217) :

1. 30 Å de couche intrinsèque ;
2. 80 Å de a-Si:H n+ graduellement dopé (sans dilution) ;
3. 30 Å de couche intrinsèque + 80 Å de a-Si:H n+ graduellement dopé.

Les durées de vie effectives de cette série mesurées par Sinton et μ-PCD sont données dans le tableau 4.4. La valeur par μ-PCD donnée dans ce tableau correspond à la moyenne obtenue sur la zone de 5 cm × 5 cm au centre du wafer. On remarque que les deux types de mesures donnent

| | Durées de vie effectives (μs) | |
|-------------------|-------------------------------|--------|
| | Sinton | μ- PCD |
| épi i | 6 | 11 |
| a-Si:H n+ | 280 | 310 |
| épi i + a-Si:H n+ | 480 | 530 |

Tableau 4.4 – Durées de vie effectives de l'émetteur en fonction des couches déposées

les mêmes ordres de grandeur. La passivation obtenue avec seulement une couche épitaxiée de quelques nanomètres est mauvaise, ce qui en soi n'est pas surprenant puisque il s'agit de c-Si sur du c-Si. En revanche, l'amélioration de la passivation (environ deux fois meilleure) avec l'empilement épi i + a-Si:H n+ par rapport à a-Si:H n+ est étonnant et riche d'enseignements. Seule, la couche épitaxiée ne passive que peu la surface mais tout se passe comme si sa présence permettait d'augmenter la passivation due à la couche a-Si:H n+. Rappelons que cette couche épitaxiée est déposée en forte dilution hydrogène.

On peut voir sur la figure 4.12 la cartographie μ-PCD d'un wafer de 10 cm de diamètre. Il s'agit de l'émetteur ci-dessus : couche intrinsèque + a-Si:H dopé n (une plaque du même lot mais pas la même exactement que celle du tableau 4.4). La mesure par Charge-PCD de la durée de vie du matériau cristallin donnait un τ_b de 1127 μs. La moyenne de la durée de vie effective sur le carré central de 5 cm × 5 cm est de 510 μs. En utilisant l'équation 4.7, la vitesse de recombinaison effective moyenne est de 16 cm/s soit une excellente valeur. D'autres mesures confirment cet ordre de grandeur.

L'émetteur réalisé passive donc extrêmement bien la surface du c-Si. Soulignons la singularité du rôle de la couche épitaxiée intrinsèque dans ce cas. On pourrait imaginer sa présence inutile puisque la couche épitaxiée seule ne permet d'obtenir des τ_{eff} que d'environ 10 μs. Une couche a-Si:H n+ seule passive bien la surface ($\tau_{\text{eff}} \approx 300 \mu\text{s}$) pourtant une couche épitaxiée intrinsèque plus une couche a-Si:H n+ passive encore mieux ($\tau_{\text{eff}} \approx 500 \mu\text{s}$).

Enfin, nous reportons un résultat obtenu avec du a-Si:H intrinsèque déposé en dilution hélium (3 nm) suivi de la couche a-Si:H n+ avec gradient de dopage et sans dilution (8 nm). Nous sommes toujours sur c-Si CZ 14 Ω·cm. Les durées de vie effectives ne sont que d'environ 30 μs

¹¹ sur c-Si 14 Ω·cm.

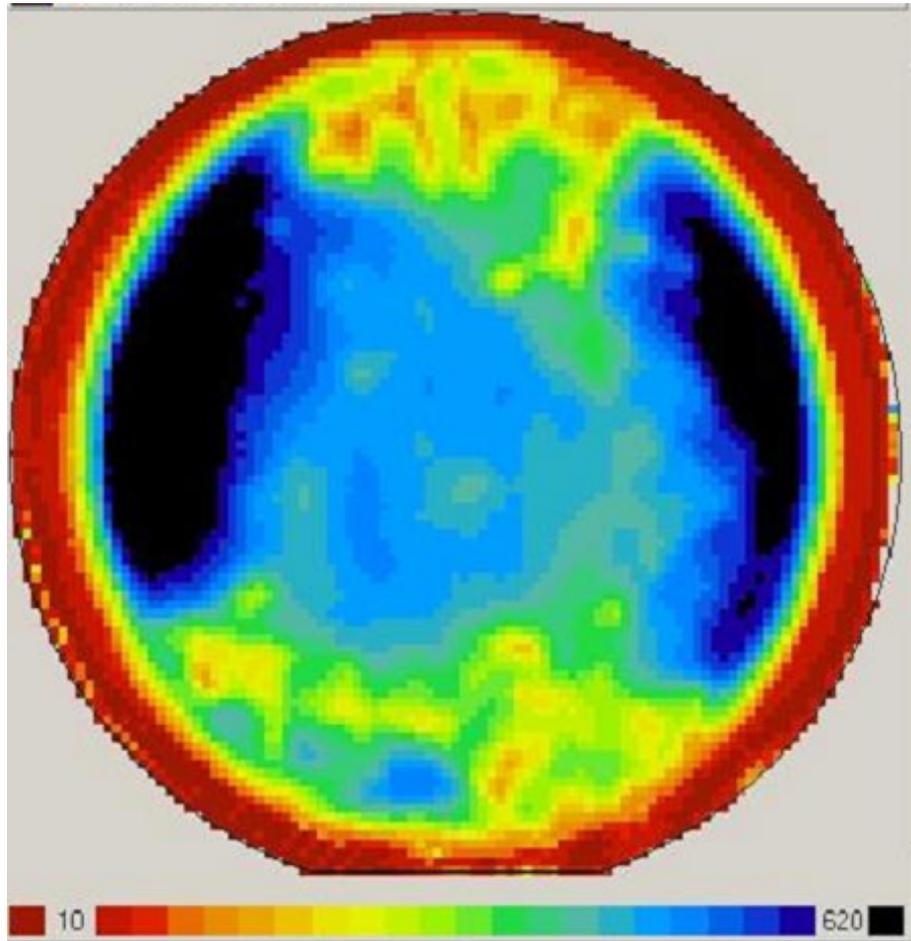


Figure 4.12 – Cartographie μ -PCD d'un wafer de 10 cm de diamètre passivé par notre émetteur standard (épi i + a-Si:H n+). L'échelle de couleurs est en μ s et s'étend de 10 à 620.

soit beaucoup moins qu'avec a-Si:H i dilution H_2 + a-Si:H n+ (lui-même moins qu'avec épi i / a-Si:H n+). On constate donc que l'absence de dilution hydrogène durant le dépôt de l'émetteur diminue la passivation, et ce, avec des couches amorphes déposées dont les épaisseurs, les dopages *et les gaps* restent identiques. Rappelons à ce propos que sur c-Si CZ 1 Ω -cm, les meilleurs V_{co} étaient obtenus à l'inverse en dilution hélium (chapitre 3).

Tous les résultats de ce dernier paragraphe sont donnés *avant* recuit. Les mesures de passivation après recuit de ces plaques (lot 217) sont en cours et apporteront sans doute d'autres informations. À notre connaissance, aucune équipe n'a étudié l'influence de la résistivité des substrats avec les mêmes dépôts et les substrats utilisés sont le plus souvent assez dopés avec des résistivités inférieures ou égales à 3,5 Ω -cm.

4.2.3 Passivation d'une couche a-Si:H intrinsèque seule

Nous avons aussi étudié la passivation d'une couche intrinsèque a-Si:H. Nous avons vu que qu'il y avait souvent une croissance épitaxiale sur c-Si sans oxyde natif. Par conséquent,

les mesures de passivation effectuées concernent bien des couches qui ont été caractérisées comme étant des couches amorphes (par ellipsométrie ou HR-TEM). Les dépôts réalisés avec un grand nombre de conditions lors des lots 187 et 217 (dilution hélium, sans dilution, variation en pression) n'ont jamais permis d'obtenir des passivations excellentes avec uniquement des couches a-Si:H intrinsèque. Les épaisseurs déposées varient de 3 nm à 10 nm. La meilleure vitesse de recombinaison est de 175 cm/s et les S_{eff} moyens tournent autour de 210 cm/s donc des valeurs très « moyennes ».

Toutefois, une bonne passivation a été obtenue avec seulement une couche de a-Si:H intrinsèque mais son épaisseur est de 20 nanomètres ce qui pourrait s'avérer trop important dans une cellule solaire réelle (absorption dans le bleu et l'UV) même si nous n'avons pas encore essayé. Les conditions de cette plaque (P34 du lot 217) sont : 20 nm de a-Si:H i sans dilution, à 63 mTorr, 4 W et 200 °C. La vitesse de recombinaison effective obtenue est de 31 cm/s soit une bonne valeur.

Le record mondial sur c-Si avec uniquement une couche intrinsèque est une excellente S_{eff} revendiquée de 3 cm/s à $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [19]. Le c-Si est un FZ type p de 1,6 $\Omega\cdot\text{cm}$. Ce résultat est obtenu après recuit et surtout avec une épaisseur de 30 nm de a-Si:H intrinsèque. Il s'agit donc aussi d'une épaisseur importante pas forcément compatible avec une cellule solaire. La même équipe [19] obtient une vitesse de recombinaison effective de 7 cm/s sur un c-Si CZ de type n (3,4 $\Omega\cdot\text{cm}$) avec une épaisseur de 60 nm de a-Si:H intrinsèque. Dans le débat c-Si de type p ou n pour les cellules à hétérojonctions, ce résultat montre d'ailleurs que les passivations peuvent être aussi bonnes sur les deux types de plaquettes¹² type n ou type p.

Au-delà de ce record, une revue bibliographique des passivations sur c-Si (type p ou n) uniquement avec des couches intrinsèques (donc sans couche a-Si:H dopées p ou n) révèle que les épaisseurs utilisées pour obtenir de bonnes passivations sont « importantes » (> 20 nm). En revanche, on peut obtenir une bonne passivation avec seulement 6 nm de couche a-Si:H dopée n sur c-Si de type p par exemple (et vice-versa). Ajoutons que ni le niveau de dopage résiduel de ces couches intrinsèques ni les détails technologiques du dépôt (réacteur monochambre ou multichambre, nettoyage ou non des parois) ne sont donnés.

Pour l'instant, dans un réacteur HWCVD et sans couche dopée, les meilleures valeurs sont une décade en-dessous avec des vitesses de recombinaison effectives de l'ordre de 60 cm/s sur c-Si de type p 3,3 $\Omega\cdot\text{cm}$ [20].

4.2.4 Passivation de la face arrière

Pour finir, nous avons étudié la passivation par des couches a-Si:H dopé p (qui servent de face arrière dans nos cellules à hétérojonctions) du c-Si. Il s'agit notamment des n° 406221 et suivants utilisant un a-Si:H p sans dilution. La conclusion est qu'au-delà de 12 nm augmenter l'épaisseur n'améliore pas la passivation (en revanche cela peut améliorer le facteur de forme).

Une autre série nous a permis d'examiner l'effet du a-SiC:H dopé p en face arrière (n° 7 et suivants du lot 217) en déposant trois empilements à 200 °C :

1. 23 nm de a-Si:H dopé p en dilution H_2 ;

¹² mais la difficulté ne se résume pas à la passivation puisque l'on peut avoir une très bonne passivation et... ne pas arriver à extraire les charges ! En un mot avoir un bon V_{co} mais un faible FF.

2. 4 nm de a-SiC:H dopé p + 19 nm de a-Si:H dopé p en dilution H₂ ;
3. 4 nm de a-SiC:H dopé p.

La moyenne des τ_{eff} entre les deux types de mesures est respectivement de 230 μs , 410 μs et 80 μs (mentionnons une disparité rare entre les mesures de Sinton et de μ -PCD pour la plaque avec 4 nm de a-SiC:H p+). L'avantage obtenu avec seulement 4 nm de a-SiC:H à l'interface (cf. page 146) se retrouve dans les mesures de passivation. Nous n'avons pas encore réalisé de mesures de passivation avec du a-SiGe:H suite aux bons résultats des cellules solaires utilisant cet alliage.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié plus précisément l'interface a-Si:H/c-Si par divers moyens : pré et post-plasmas H₂, ellipsométrie *in situ*, mesures HR-TEM, mesures de passivation par photoconductivité.

Le premier constat est que certains paramètres explicatifs ne sont pas si prépondérants :

1. l'impact négatif du « bombardement » ionique est surestimé ;
2. la croissance épitaxiale est considérée comme défavorable ou au contraire bénéfique selon les équipes.

Nous avons montré qu'il fallait bien distinguer le caractère abrupt de la transition c-Si \rightarrow a-Si:H de l'existence en soi d'une croissance épitaxiale : une épitaxie « rugueuse » est sans doute dommageable pour le V_{co} mais, d'après nos résultats, une couche épitaxiée intrinsèque est bénéfique si son interface avec la couche a-Si:H n+ est abrupte. Il nous semble que cette erreur conceptuelle dans [2, 7] explique en partie les contradictions de la littérature.

Nous avons prolongé les découvertes du chapitre 3 notamment les comportements variables en fonction du substrat c-Si (à mêmes couches déposées). Les performances différentes des cellules solaires sur c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ ou 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ (notamment le V_{co}) se retrouvent nettement dans des mesures *in situ* ou des mesures de passivation. Le rôle de l'hydrogène atomique (incorporé notamment par des pré ou post-plasmas H₂) est considérable et peut modifier fortement les résultats. En simplifiant, les modifications¹³ en fonction de l'apport en hydrogène atomique sont beaucoup plus brusques et atteignent un état stable plus rapidement sur c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ alors que les évolutions sont plus graduelles sur c-Si 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 40 $\Omega\cdot\text{cm}$ (pages 170, 183 et 183). C'est un peu comme si l'on « remplissait » plus vite un réservoir à hydrogène pour une hétérojonction sur c-Si FZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ que sur c-Si CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Pour poursuivre l'étude de la passivation du c-Si, on pourrait réaliser des expériences avec des orientations cristallines autres que (100). La référence [21] a souligné les divergences parfois nettes entre le c-Si (100) et (111). De même, les comparaisons entre c-Si de type p ou de type n sont à approfondir. Nous postulons que les conditions obtenues sur c-Si de type p pour très bien passer la surface ne seront pas les mêmes que sur c-Si de type n notamment parce que les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans ces matériaux sont très différents [22].

Nous avons obtenu une excellente vitesse de recombinaison effective de 16 cm/s moyennée sur 25 cm². La couche épitaxiale intrinsèque passive très peu seule la surface du c-Si et pourtant

¹³ souvent des dégradations sur 1 $\Omega\cdot\text{cm}$.

les passivations obtenues grâce à l'empilement épi i / $a\text{-Si:H } n^+$ sont meilleures qu'avec la couche $a\text{-Si:H } n^+$ exclusivement.

Pour obtenir de bonnes passivations uniquement avec une couche amorphe intrinsèque, il faut déposer au moins 20 nanomètres. Nous n'avons pas réalisé de cellules solaires avec cet empilement (20 nm $a\text{-Si:H } i$ + 8 nm $a\text{-Si:H } n$) mais c'est prévu¹⁴.

De manière générale, les interprétations de la littérature se focalisent trop sur la notion de couches et d'empilements en oubliant ce qui fait l'essence des hétérojonctions : les discontinuités de bande. Les interactions entre les étapes sont minimisées malgré les modifications considérables et rapides qui peuvent se produire sur des couches de quelques nanomètres. Nous allons initier dans le chapitre 5 une réflexion sur les paramètres prépondérants cachés¹⁵. Elle se fondera sur des simulations à l'aide de deux logiciels différents, de mesures SIMS, de recherches bibliographiques et de la synthèse de nos résultats notamment de l'influence de l'hydrogène atomique.

¹⁴ comme nous l'avons écrit, l'absorption dans l'UV va sûrement limiter le courant.

¹⁵ ce ne sont pas bien sûr les seuls paramètres importants mais nul besoin de s'appesantir sur les variables déjà connues.

Bibliographie

- [1] T.H. Wang, E. Iwaniczko, M.R. Page, D.H. Levi, Y. Yan, H.M. Branz, and Q. Wang. « Effect of emitter deposition temperature on surface passivation in hot-wire chemical vapor deposited silicon heterojunction solar cells ». *Thin Solid Films*, 501 :284–287, 2006.
- [2] Hiroyuki Fujiwara and Michio Kondo. « Impact of epitaxial growth at the heterointerface of a-Si:H/c-Si solar cells ». *Appl. Phys. Lett.*, 90 :013503, 2007.
- [3] T. Novikova, B. Kalache, P. Bulkin, K. Hassouni, W. Morscheidt, and P. Roca i Cabarrocas). « Numerical modeling of capacitively coupled hydrogen plasmas: Effects of frequency and pressure ». *J. Appl. Phys.*, 93(6) :3198–3206, 2003.
- [4] Y. Veschetti, J.C. Muller, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron, and E. Rolland. « Optimisation of amorphous and polymorphous thin silicon layers for formation of front side heterojunction solar cells ». *Thin Solid Films*, 511-512 :543–547, 2006.
- [5] E. Centurioni, Daniele Iencinella, Rita Rizzoli, and Flavio Zignani. « Silicon Heterojunction Solar Cell: A New Buffer Layer Concept With Low-Temperature Epitaxial Silicon ». *IEEE Trans. on Electron. Devices*, 51(11) :1818–1824, 2004.
- [6] A. Fontcuberta i Morral, H. Hofmeister, and P. Roca i Cabarrocas. « Structure of plasma-deposited polymorphous silicon ». *J. Non-Cryst. Solids*, 299-302 :282–289, 2002.
- [7] Stefaan De Wolf and Michio Kondo. « Abruptness of a-Si:H/c-Si interface revealed by carrier lifetime measurements ». *Appl. Phys. Lett.*, 90 :042111, 2007.
- [8] H.C. Neitzert, N.Layadi, P. Roca i Cabarrocas, R.Vanderhaghen, and M. Kunst. « *in situ* measurements of changes in the structure and in the excess charge carrier kinetics at the silicon surface during hydrogen and helium plasma exposure ». *J. Appl. Phys.*, 75 :1438–1445, 1995.
- [9] Henry Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, 4^e edition, 1998.
- [10] Isidro Martín García. *Silicon surface passivation by Plasma-enhanced chemical vapor deposited amorphous silicon carbide films*. PhD thesis, Universitat Politecnica de Catalunya, 2004.
- [11] H. Nagel, C. Berge, and A.G. Aberle. « Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors ». *J. Appl. Phys.*, 86(11) :6218–6221, 1999.
- [12] M. Garín, U. Rau, W. Brendle, I. Martín, and R. Alcubillas. « Characterization of a-Si:H/c-Si interfaces by effective-lifetime measurements ». *J. Appl. Phys.*, 98(9) :093711, 2005.
- [13] H.-J. Schulze, A. Frohnmeyer, F.-J. Niedernostheide, F. Hille, P. Tütto, T. Pavelka, and G. Wachutka. « Carrier Lifetime Analysis by Photoconductance Decay and Free Carrier Absorption Measurements ». *J. Electrochem. Soc.*, 148(11) :655–661, 2001.
- [14] Andrés Cuevas and Ronald A. Sinton. « Prediction of the open-circuit voltage of solar cells from the steady-state photoconductance ». *Prog. in Photovoltaics*, 5(2) :79–90, 1997.
- [15] M.J. Kerr, A. Cuevas, and R.A. Sinton. « Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements ». *J. Appl. Phys.*, 91(1) :399–404, 2002.

- [16] A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, R. Stangl, M. Schmidt, and W. Fuhs. « Interface properties of a-Si:H/c-Si heterojunctions investigated by complementary experimental techniques and modelling ». *Proc. of the 19th EU-PVSEC*, 1 :697–700, 2000.
- [17] A. S. Gudovskikh and J. P. Kleider. « Capacitance spectroscopy of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells at forward bias and under illumination ». *Appl. Phys. Lett.*, 90 :034104, 2007.
- [18] D. Macdonald, R.A. Sinton, and A. Cuevas. « On the use of a bias-light correction for trapping effects in photoconductance-based lifetime measurements of silicon ». *J. Appl. Phys.*, 89(5) :2772–2778, 2001.
- [19] S. Dauwe, J. Schmidt, and R. Hezel. « Very low surface recombination velocities on p- and n-type silicon wafers passivated with hydrogenated amorphous silicon films ». *Proc. of the 23rd IEEE PSC*, pages 1246–1249, 2002.
- [20] C. Voz, I. Martín, A. Orpella, J. Puigdollers, M. Vetter, R. Alcubilla, D. Soler, M. Fonrodona, J. Bertomeu, and J. Andreu. « Surface passivation of crystalline silicon by Cat-CVD amorphous and nanocrystalline thin silicon films ». *Thin Solid Films*, 430 :270–273, 2003.
- [21] E. Yablonovitch, D.L. Allara, C.C. Chang, T. Gmitter, and T.B. Bright. « Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces ». *Phys. Rev. Lett.*, 57(2) :249–252, 1986.
- [22] S.J. Pearton, J.W. Corbett, and J.T. Borenstein. « Hydrogen diffusion in crystalline semiconductors ». *Phys. B : Condens. Matter*, 170 :85–97, 1991.

DISCUSSION SUR LES PARAMÈTRES PRÉPONDÉRANTS

5.1 Quantification des paramètres

5.1.1 Diffusion de l'hydrogène

Il est connu que les coefficients de diffusion de l'hydrogène atomique¹ dans un c-Si de type p ou de type n diffèrent de plusieurs ordres de grandeur [1]. Nous voulions en revanche savoir *si*, pour nos substrats de même type (p) mais de résistivités différentes, la diffusion de l'hydrogène variait et, si oui, quantifier cet écart. L'hydrogène peut passiver les dopants et l'on pourrait imaginer qu'une désactivation des dopants B sur une plus grande épaisseur (dans le cas du c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$) explique les moins bons V_{co} . En un mot, savoir si la différence nette de performances des cellules à hétérojonctions² en fonction des deux types de substrats (1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 14 $\Omega\cdot\text{cm}$) pouvaient s'expliquer par la diffusion « à longue portée » de l'hydrogène.

Nous avons donc réalisé une série de dépôts (n° 6040631 et suivants) en dilution *deutérium*. Nous n'avons pas de silane deutéré donc il y a aussi classiquement du SiH_4 en dilution D_2 . Des mesures d'ellipsométrie sont réalisées après dépôt au laboratoire puis des mesures SIMS au CNRS Meudon afin d'étudier principalement la diffusion de l'hydrogène et du deutérium. La référence est :

- trempe HF sur substrat CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ et $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$;
- 30 Å de pm-Si:D en dilution D_2 ;
- 280 Å de a-Si:H en dilution D_2 (durée 7 minutes).

Les dépôts et mesures sont aussi effectués sur d'autres échantillons en modifiant un seul paramètre soit : sur un substrat FZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$, sur un substrat c-Si intrinsèque, à $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, avec deux autres durées, et sans trempe HF.

Les mesures ellipsométriques montrent que, comme en dilution H_2 , la couche intrinsèque est bien épitaxiée sauf sur le c-Si ayant conservé son oxyde natif (même résultat qu'en dilution H_2). La vitesse de dépôt est légèrement supérieure ($\approx 15\%$) en dilution D_2 qu'en dilution H_2 . La corrélation entre ces mesures et les mesures SIMS (épaisseur) est d'ailleurs très bonne (pas montré dans ce manuscrit). Nous ne présentons pas les profils SIMS renormalisés en fonction du nombre d'atomes de silicium mais en fonction du nombre de coups par seconde : les conclusions sont identiques.

La figure 5.1 présente les profils SIMS de l'hydrogène sur les premières centaines de nanomètres des échantillons pour les substrats CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ et FZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$. Ces SIMS sont réalisés avec un niveau de détection élevé mais, compromis habituel, une résolution en profondeur moyenne, notre but principal étant d'étudier la diffusion de l'hydrogène et du deutérium dans

¹ sous forme de H, H^+ ou H^- .

² et des expériences à l'interface.

le c-Si. On distingue bien entendu le a-Si:H mais la résolution en profondeur n'est pas assez bonne pour étudier correctement l'interface a-Si:H/c-Si. Le profil de diffusion dans le volume

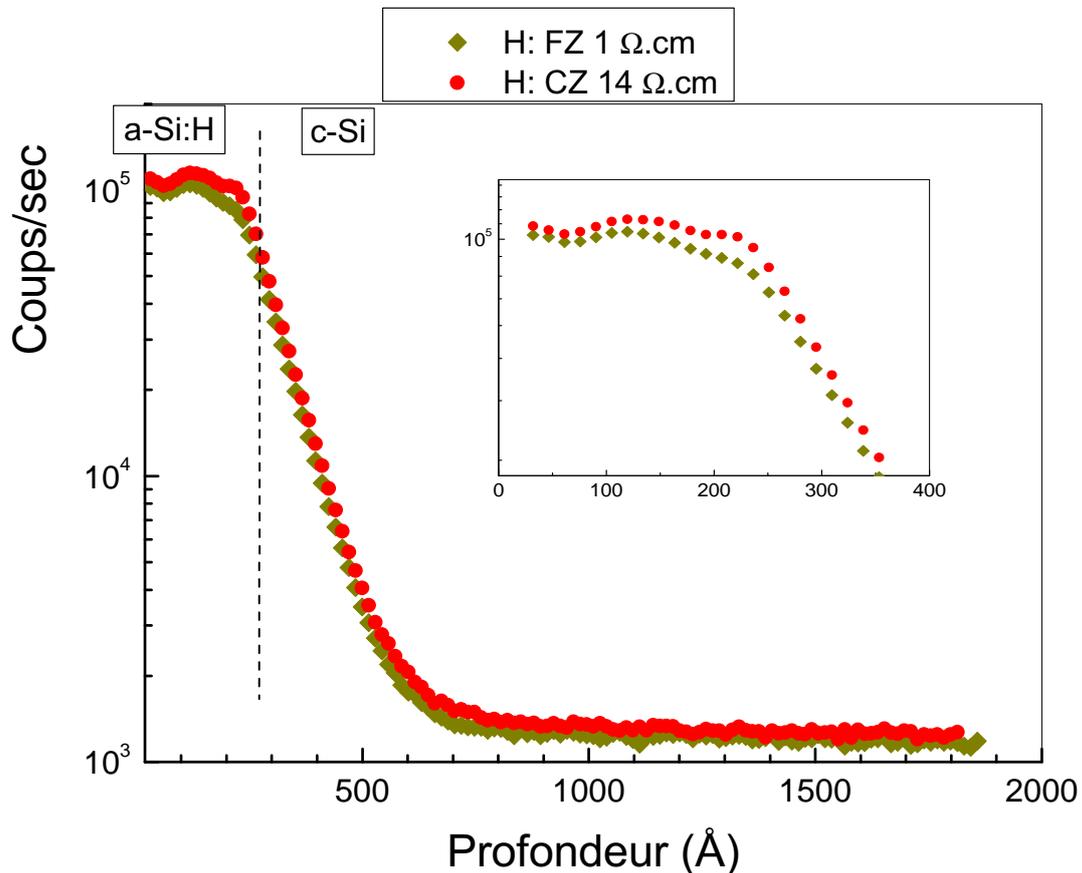


Figure 5.1 – Profils SIMS de H pour du a-Si:H déposé sur c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ (trempe HF)

(à partir d'environ 300 Å) est absolument identique (inférieur à la marge d'erreur) : la vitesse de diffusion de l'hydrogène est la même pour les substrats c-Si FZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$. En revanche, la différence de niveau d'hydrogène dans le matériau a-Si:H est sensible alors que le dépôt est identique. Il y a jusqu'à 25 % moins (en relatif) d'hydrogène dans le c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$. Cette variation du niveau d'hydrogène dans du a-Si:H déposé dans les mêmes conditions mais sur deux types de c-Si(p) est réellement remarquable d'autant que le niveau de H est en revanche identique dans le substrat.

Ajoutons (profils non présentés) et c'est essentiel que cette différence augmente en fonction du temps de dépôt et de la température. De plus, pour un dépôt court (≈ 180 s) et *sans* recuit, le niveau d'hydrogène dans les couches de a-Si:H est identique pour les deux substrats. Le niveau d'hydrogène dans les couches amorphes évolue donc différemment selon le substrat (et parfois peut être identique) alors qu'il est identique dans le volume du c-Si.

La figure 5.2 montre le profil de deutérium pour ces deux échantillons. Les conclusions sont

identiques : même profil de diffusion du D, niveau de D supérieur dans le a-Si:H déposé sur CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ par rapport au FZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$.

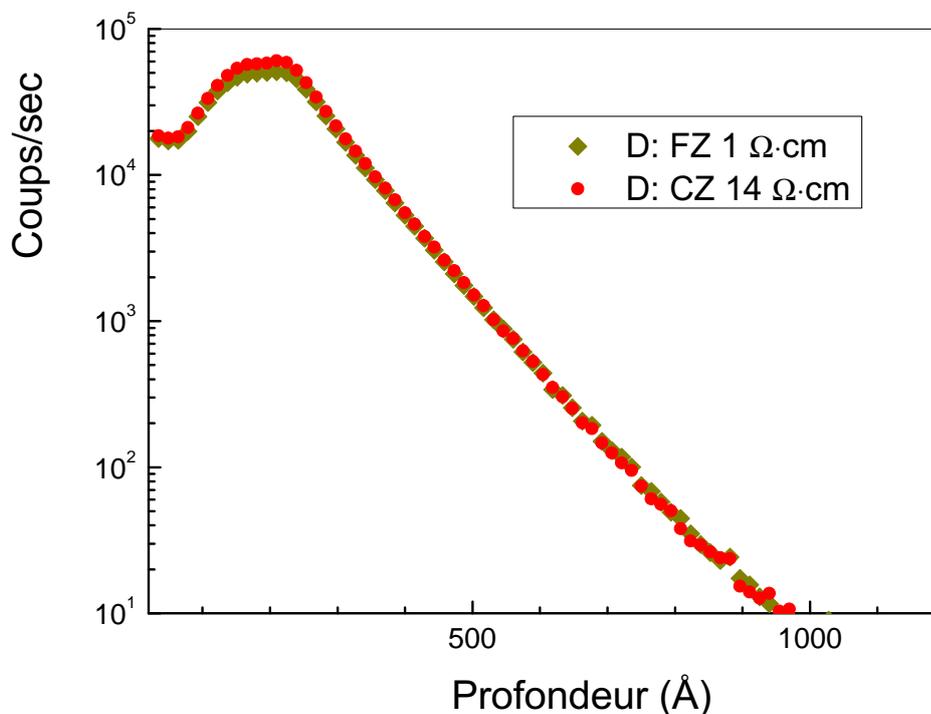


Figure 5.2 – Profils SIMS de D pour du a-Si:H déposé sur c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 14 $\Omega\cdot\text{cm}$.

Nous ne présentons pas tous les profils de diffusion de cette série, le cas sans trempe HF (donc avec oxyde natif) est instructif. On peut le consulter sur la figure 5.3. On distingue très bien la couche d'oxyde natif qui est aussi plus riche en hydrogène (les profils SIMS en O sont encore plus explicites). D'autre part, la couche d'oxyde natif n'empêche pas la diffusion d'hydrogène ou de deutérium dans le substrat, bien au contraire. De nouveau, les spectres ellipsométriques permettaient de détecter la couche d'oxyde natif (mais pas l'éventuelle diffusion d'hydrogène et de deutérium dans le volume).

Même s'il y a plus d'une décade d'écart dans la résistivité de nos substrats (1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 14 $\Omega\cdot\text{cm}$), la conclusion principale est que la diffusion de l'hydrogène dans le volume du c-Si est identique (les profils de diffusion sont en revanche très différents pour le c-Si intrinsèque même si c'est secondaire pour notre sujet). Par conséquent, ce paramètre ne peut *pas* expliquer les grandes différences observées (chapitres 3 et 4). En revanche, les contenus en H et en D mesurés par les SIMS dans le a-Si:H sont différents selon le substrat sur lequel on dépose les couches. On retrouve les conclusions de l'ellipsométrie : ce sont le matériau a-Si:H et l'interface qui varient en fonction de la résistivité du substrat.

Pour étudier plus précisément le niveau d'hydrogène à l'interface, une 2^e série de SIMS a été réalisée avec une meilleure résolution (en épaisseur). Les résultats sont présentés plus loin.

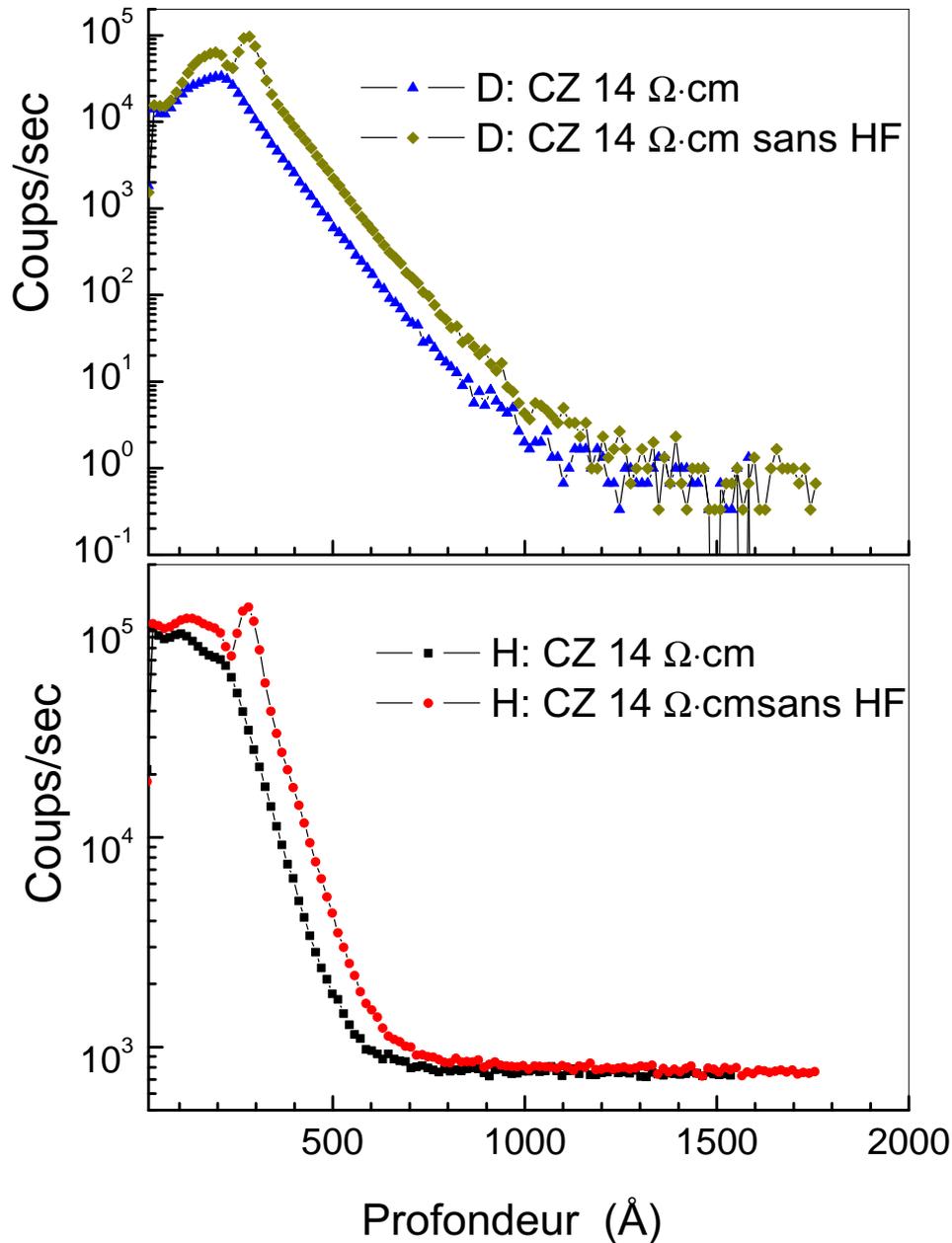


Figure 5.3 – Profils SIMS de H et de D pour du a-Si:H déposé sur c-Si CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ avec ou sans trempé HF (resp. sans ou avec oxyde natif).

5.1.2 Simulations et logiciels

La simulation permet de confronter les mesures à des hypothèses chiffrées. Nous avons utilisé deux logiciels lors de notre thèse : le logiciel libre de droit AFORS-HET développé par le HMI et un logiciel créé par Parsathi Chatterjee avec laquelle nous travaillons.

Le logiciel AFORS-HET est un logiciel qui permet de définir facilement et graphiquement des hétérojonctions, l'empilement des couches et les propriétés à l'interface. On trouvera les détails numériques dans [2]. Nous l'avons souvent utilisé notamment pour confronter les caractérisations matériaux (épaisseur des couches de a-Si:H, d'ITO, absorption, dopage) aux résultats des cellules solaires (notamment l'ajustement de la réponse spectrale). C'est un outil appréciable pour détecter des dérives.

Il a aussi été utilisé par le LGEP mais pour une autre application : confrontation des mesures de capacité et des simulations.

Par exemple et pour mémoire, l'utilisation d'AFORS-HET couplée aux nombreux outils de caractérisation nous a permis d'élucider une incompréhension dans la valeur de la densité de courant entre les lots 24 et 40 et de commencer à comprendre l'importance des températures de recuit. Les mesures d'ellipsométrie concluaient à un ITO trop épais pour le lot 40 (ce qui diminue forcément le J_{cc}) mais le logiciel permet de passer d'un avis qualitatif à un avis quantitatif. Les simulations montraient que la perte due à l'ITO était de l'ordre de $0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ce qui ne pouvait expliquer l'intégralité de la perte entre les deux lots ($1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ce que nous pensions anodin, une augmentation de la température de dépôt de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ne l'était pas. Le tir fut corrigé pour le lot suivant sans perte de courant. Sans simulations, un lot supplémentaire aurait été nécessaire.

Toutefois, AFORS-HET ne permet pas de choisir la répartition des discontinuités de bande puisque la règle d'Anderson s'applique systématiquement (voir partie 5.2.1). On peut ruser en modifiant l'affinité électronique du matériau amorphe mais ce n'est pas satisfaisant pour plusieurs raisons.

Parsathi Chatterjee a donc adapté un code spécifiquement pour les cellules à hétérojonctions. Il s'agit de GSDMP [3] qui est le prolongement de ASDMP (*Amorphous Semiconductor Device Modeling Program*) [4] et qui modélise donc bien les couches a-Si:H. Dans sa partie électrique, le modèle résout l'équation de Poisson et les équations de continuité pour les électrons et les trous à l'état stationnaire. La méthode de Scharfetter-Gummel est utilisée pour discrétiser l'équation de transport et la technique de Newton-Raphson pour la convergence.

L'intérêt principal de ce code est de pouvoir définir les interfaces et les discontinuités de bande. Les interfaces peuvent être modélisées en tant que surface avec une densité de défauts N_{ss} ou à l'aide de vitesse de recombinaison (pour les électrons et les trous) ou comme une fine couche défectueuse avec une densité de défauts volumique. On peut choisir la répartition des discontinuités de bande en fixant ΔE_c ou ΔE_v (la valeur de l'autre discontinuité étant facilement calculée à l'aide de l'équation 5.1) ou la règle d'Anderson.

Les simulations avec GSDMP ont mis à jour des effets de seuil dans les performances des cellules à hétérojonctions. Les paramètres issus de l'expérience sont (notamment) :

- 85 nm d'ITO avec spectres des indices de réfraction et d'extinction n et k ;
- 8 nm de a-Si:H n+ et 3 nm d'épi. intrinsèque ;
- c-Si poli type p $14 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ de $300 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, durée de vie en volume 1,1 ms.

La densité de défauts à l'interface est définie par N_{ss} . Dans un premier temps, la face arrière n'est modélisée que du point de vue de la recombinaison : la technologie peut correspondre à un BSF simple ou localisé ou à une hétérojonction. On définit donc en face arrière uniquement une vitesse de recombinaison pour les porteurs. On peut comparer ainsi les différentes technologies

du point de vue du V_{co} (DHJ, SHJ) même si ce choix fait surestimer le facteur de forme. Cela nous a permis de simplifier le nombre de calculs et la compréhension des résultats. Dans un second temps, des simulations de cellules à double hétérojonction ont permis de confirmer les seuils et de modéliser plus rigoureusement les cellules solaires.

Ils mettent à jour et quantifient des plateaux et des facteurs limitants ainsi :

1. lorsque $N_{ss} > 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ la recombinaison en face avant gouverne le V_{co} .
2. lorsque $10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1} < N_{ss} \leq 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ toutes les recombinaisons (face avant, face arrière, en volume) jouent un rôle.
3. lorsque $N_{ss} \leq 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ et $S_{Far} \geq 10^3 \text{ cm/s}$ (donc l'ordre de grandeur d'un BSF pleine plaque) alors le V_{co} n'augmente plus même si N_{ss} diminue et que la passivation en face avant devient très bonne (quelques $10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$) ou excellente (quelques $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$).
4. lorsque $N_{ss} \leq 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ le V_{co} augmente à nouveau si la recombinaison effective en face arrière passe en dessous des 1 000 cm/s.
5. enfin, lorsque la vitesse de recombinaison effective de la face arrière devient inférieure à environ 50 cm/s le V_{co} ne dépend plus de la face arrière.

Le 3^e point permet d'expliquer le tassement des V_{co} , que nous avons observé au fur et à mesure des nouveaux dépôts pour des cellules à simple hétérojonction avec BSF pleine plaque. Le dernier point est intéressant, il signifie qu'en dessous de 50 cm/s de vitesse de recombinaison effective *en face arrière* l'on peut favoriser l'extraction des trous (pour augmenter le FF) même si cela détériore un peu la passivation. Les courbes de courants d'électrons et de trous permettent de comprendre ce phénomène. À partir de 50 cm/s le courant de rétrodiffusion d'électrons vers la face arrière (susceptibles de se recombiner avec les trous) est nul. On ne peut donc pas faire mieux.

La durée de vie en volume du wafer joue aussi évidemment un rôle et elle a été considérée dans ces simulations comme plus ou moins fixe (en fait dans la gamme de 1 ms à 2 ms). Mais, par exemple, la sensibilité du V_{co} à la face arrière disparaît quasi totalement si cette durée de vie est inférieure ou égale à 100 μs .

D'autre part et comme mentionné dans le chapitre 4, il est essentiel de toujours bien distinguer les différents termes de *recombinaisons*. Nous avons utilisé ici la recombinaison effective S_{Far} pour la face arrière qu'il ne faut pas confondre avec la recombinaison fondamentale des porteurs en face arrière (S_{nL} ou S_{pL}) : voir notamment les équations 4.3 et 4.4 page 174.

Pour une durée de vie en volume de 1,1 ms et une épaisseur de 300 μm , donnons quelques valeurs de V_{co} correspondant aux cas extrêmes. Avec $N_{ss} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ le V_{co} ne dépasse pas 520 mV quels que soient les autres paramètres. Pour $N_{ss} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ et une vitesse de recombinaison en face arrière de 50 cm/s on calcule des V_{co} de 704 mV.

Ces seuils évoluent fortement en fonction de l'épaisseur du substrat et... des valeurs de discontinuités de bande.

Justement, nous avons modélisé l'influence de la variation de la discontinuité de bande de conduction ΔE_c de l'hétérojonction en face avant pour nos cellules standards. Le gap de mobilité du a-Si:H constituant l'émetteur est ici de 1,8 eV. Comme cette valeur est fixe, ΔE_g entre le a-Si:H et le c-Si est de 0,68 eV. Lorsque l'on augmente ΔE_c on diminue donc ΔE_v . Le

résultat est présenté sur la figure 5.4. Précisons que pour cette série de simulations la résistance série des métallisations est nulle³ et le facteur de forme est donc surestimé. Nous n'avons pas

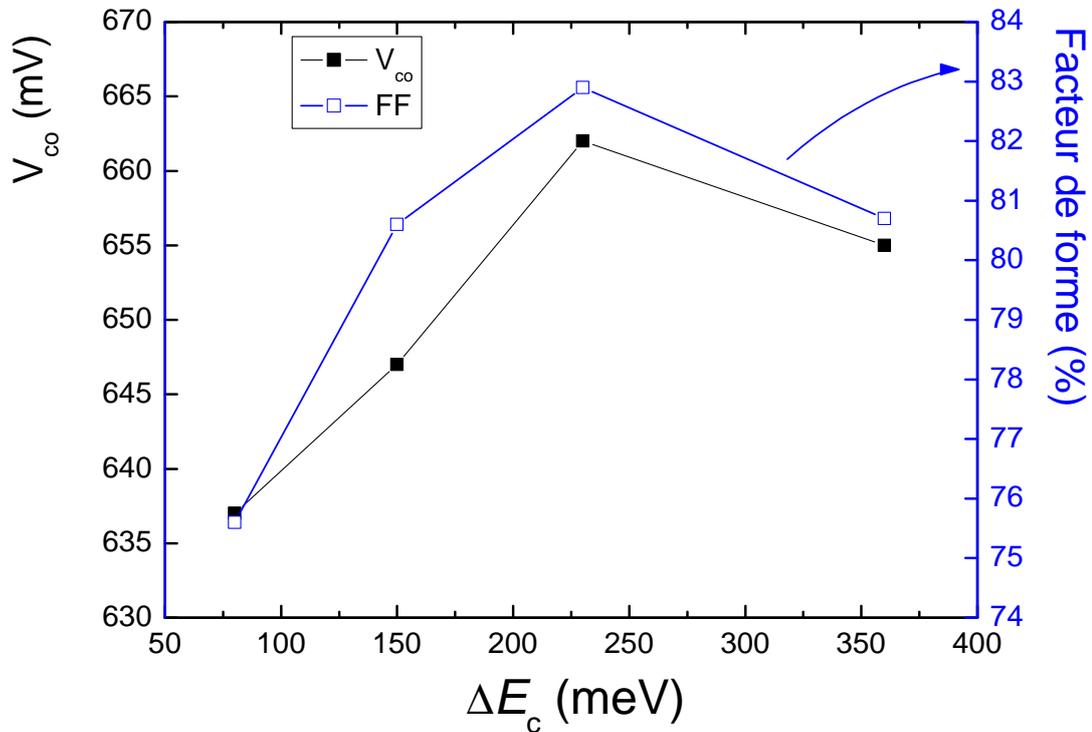


Figure 5.4 – Résultats de simulations présentant le V_{co} et le FF en fonction de ΔE_c de l'hétérojonction FAV pour des cellules sur c-Si de type p.

encore simulé pour des ΔE_c supérieurs mais les résultats ne font guère de doute puisque le V_{co} et le FF ont ensuite toutes les raisons de baisser fortement au-delà de l'optimum.

L'impact de quelques dixièmes d'électronvolt de ΔE_c est impressionnant : le V_{co} et le FF peuvent augmenter ou diminuer fortement en fonction de la discontinuité de bande de conduction ΔE_c . Les simulations numériques sont les seules façons de connaître précisément les potentiels, les champs électriques, la collecte et donc les V_{co} et FF mais l'on peut dire analytiquement que :

- en FAV un ΔE_c trop important limite l'extraction des électrons du c-Si vers l'émetteur amorphe et donc diminue le facteur de forme. Conséquemment le ΔE_v devient faible (si l'on raisonne à gap constant) et le V_{co} diminue fortement à cause de la rétrodiffusion des trous (qui se recombinent avec les électrons).
- ΔE_c doit donc être « petit » mais pas trop parce que le champ interne diminue avec ΔE_c et le V_{co} dépend grandement⁴ du V_{bi} .

³ une option a depuis été ajoutée pour en tenir compte.

⁴ mais pas uniquement.

Il y a donc un compromis pour la valeur optimale de ΔE_c en face avant sur c-Si de type p. Pour cette série de mesures et de simulations, la valeur de 0,23 eV pour ΔE_c est celle qui ajustait le mieux l'ensemble de la réponse spectrale. Notons que l'ajustement n'est pas réalisé uniquement sur les caractéristiques de la cellule (V_{co} , J_{cc}) mais sur tous les points de la réponse spectrale et sur la courbe $I(V)$. Les modélisations seraient très différentes si l'on choisissait de conserver ΔE_v constant et pas le gap du a-Si:H.

En face arrière, la situation théorique est plus simple. Un ΔE_c grand permet de diminuer le courant de rétrodiffusion des électrons et donc la recombinaison. Un ΔE_v petit favorise le courant de trous et donc le facteur de forme.

Nous venons de voir l'influence considérable de la valeur de la discontinuité de bande ΔE_c de l'hétérojonction en face avant sur les performances des cellules solaires. La spécificité principale des cellules photovoltaïques à hétérojonctions est justement les discontinuités de bande qui peuvent être un avantage ou un inconvénient. Curieusement, leurs effets sont peu étudiés dans la littérature des cellules solaires sur c-Si. De plus, il n'y a pas de consensus sur la valeur des discontinuités de bande des hétérojonctions a-Si:H/c-Si mais plutôt des contradictions. Pour finir, nous abordons la question des discontinuités de bande. Nous proposons notamment une hypothèse permettant d'expliquer les paradoxes et contradictions de la littérature.

5.2 Discontinuités de bande

La problématique des discontinuités de bande constituerait une thèse en soi. Sur ce sujet, nous invitons vivement le lecteur à lire les publications et ouvrages du théoricien Chris G. Van de Walle et notamment [5] en précisant que ce sujet est d'une grande complexité et loin d'être résolu tant théoriquement qu'expérimentalement.

5.2.1 Fondamentaux

Une hétérojonction est une jonction entre deux semiconducteurs ayant des énergies de bande interdite différentes. Une hétérojonction est définie par le gap de chaque semiconducteur et les discontinuités de bande. Les discontinuités de bande sont inséparables des hétérojonctions et sont la conséquence de la différence des gaps. Le dopage des semiconducteurs modifie les potentiels de diffusion mais quasiment pas les discontinuités de bande. Les discontinuités de bande sont appelées *band offsets* en anglais⁵. Elles se répartissent entre la discontinuité de bande de conduction ΔE_c et la discontinuité de bande de valence ΔE_v . La somme *algébrique* de ces deux discontinuités est égale à la différence des gaps ΔE_g soit :

$$\Delta E_g = \Delta E_c + \Delta E_v \quad (5.1)$$

La notation A/B signifie que le semiconducteur A est sur le semiconducteur B ; les autres notations B/A, 1/2 signifiant semiconducteur B sur semiconducteur A etc. Les signes des discontinuités sont définis conventionnellement. La valeur de la discontinuité de bande de conduction ΔE_c est positive si le minimum de la bande de conduction dans A est plus haut que dans B.

⁵ et non *band discontinuities*.

Réciproquement, la valeur de la discontinuité de bande de valence ΔE_v est positive si le maximum de la bande de valence dans A est plus bas que dans B. En fait, si les deux discontinuités de bande sont positives cela signifie que la bande interdite de A englobe la bande interdite de B (et c'est un bon moyen mnémotechnique). On parle alors d'hétérojonctions de type I. Le schéma 5.5 présente ce type d'hétérojonctions pour lequel les deux discontinuités de bande sont positives. Si la bande interdite d'un des semiconducteurs n'est contenue que partiellement dans l'autre bande interdite (du côté de la BC ou de la BV), il s'agit d'une hétérojonction de type II. Enfin, si aucune des bandes interdites ne contient l'autre, l'hétérojonction est dite de type III (cela signifie que la BC de l'un est en-dessous de la BV de l'autre, ce cas est le moins courant). Enfin, selon que le dopage soit du même signe ou non, on parle d'hétérojonctions isotopes ou hétérotypes.

Sur la figure 5.5 on note que la différence de gaps $\Delta E_g = E_g(A) - E_g(B)$ se répartit entre la discontinuité de bande de conduction ΔE_c et celle de bande de valence ΔE_v . Comme dans une homojonction, il y a des courbures de bandes dues aux différences de dopages, $\Phi(A)$ et $\Phi(B)$, dont la somme est égale au potentiel interne Φ_{bi} . Le terme de potentiel de diffusion est aussi utilisé.

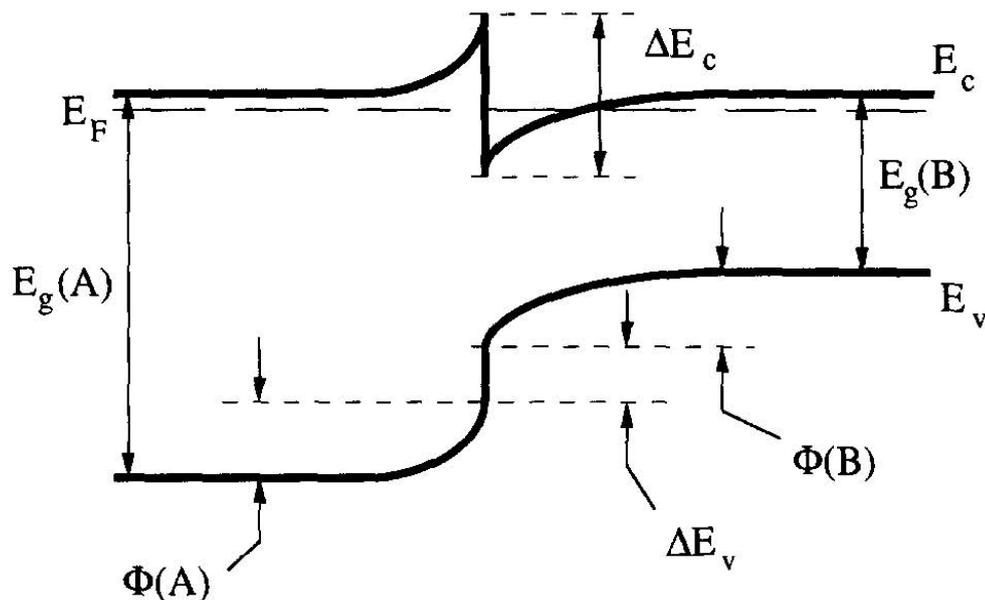


Figure 5.5 – Diagramme de bandes d'une hétérojonction isotype A/B de type I

Nous attirons l'attention sur le fait que le champ interne *et* les discontinuités de bande déterminent l'injection des porteurs ou leur confinement mais avec une différence notable d'ordre de grandeur spatial.

Le champ interne s'étend sur quelques longueurs de Debye (voir page 27) soit une centaine de Å pour des semiconducteurs très dopés et des microns pour des semiconducteurs moins dopés. Dans notre cas, la zone de charge d'espace est essentiellement dans le c-Si moins dopé

que le a-Si:H. En utilisant la formule :

$$W_p = 2L_{Dp} \sqrt{\ln\left(\frac{N_d N_a}{n_i^2}\right) \frac{1}{1 + \frac{N_a}{N_d}}} \quad (5.2)$$

plus connue sous la forme simplifiée pour des jonctions dissymétriques :

$$W_p \approx 2L_{Dp} \sqrt{\ln\left(\frac{N_d N_a}{n_i^2}\right)} \quad (5.3)$$

où L_{Dp} est la longueur de Debye du c-Si de type p définie par l'équation 2.3 et n_i la densité de porteurs intrinsèques dans le c-Si qui vaut environ 10^{10} cm^{-3} . Pour un c-Si $14 \text{ } \Omega\text{-cm}$ (resp. $1 \text{ } \Omega\text{-cm}$) la zone de charge d'espace vaut environ $1 \text{ } \mu\text{m}$ (resp. $0,3 \text{ } \mu\text{m}$). Les simulations numériques donnent des valeurs très proches. Notons bien que la courbure de bande due au potentiel de diffusion de l'hétérojonction s'étend sur une très faible distance comparée à l'épaisseur totale du c-Si⁶ de $300 \text{ } \mu\text{m}$. Ce point n'est pas spécifique aux hétérojonctions, il différencie plutôt les jonctions p-n des structures p-i-n.

Les discontinuités de bande sont en quelque sorte des courbures de bande mais à une échelle plus réduite. Elles correspondent aux forts gradients de potentiel électrostatique agissant sur les porteurs à l'interface entre les deux matériaux différents. L'existence de dipôles à l'interface des deux types de plans cristallographiques du semiconducteur A et du semiconducteur B explique ces forts gradients. Elles s'étendent sur quelques angströms ou au maximum sur un ou deux nanomètres si l'hétérojonction n'est pas abrupte [5]. Que l'effet des discontinuités soit plus localisé ne signifie pas qu'il ne soit pas considérable. Le niveau de recombinaison à l'interface (et donc le V_{co}) est fortement modifié selon la valeur des discontinuités de bande puisque la densité d'un des types de porteurs peut être, ou non, fortement réduite.

La question principale est d'arriver à connaître la répartition des discontinuités de bande : est-elle fixe ou proportionnelle ? Dépend-elle des conditions de dépôt ?

Une partie de la réponse consiste à savoir si les discontinuités de bande sont déterminées uniquement par les propriétés intrinsèques des semiconducteurs A et B ou si elles dépendent aussi de l'interface et d'autres paramètres. Dans le premier cas, les discontinuités entre matériaux seront commutatives et transitives c.-à-d. que :

$$\Delta E_v(A/B) = -\Delta E_v(B/A) \quad (5.4)$$

$$\Delta E_v(A/B) + \Delta E_v(B/C) = \Delta E_v(A/C) \quad (5.5)$$

Dès lors, de nombreuses équipes ont vérifié la commutativité et la transitivité de différents systèmes d'hétérojonctions. Précisons qu'un grand nombre de systèmes ne respecte pas ces règles et notamment la plupart des systèmes où l'un des deux semiconducteurs est amorphe et/ou les systèmes hétérovalents (ex. IV/III-V). Au contraire la plupart des systèmes isovalents et cristallins (semiconducteurs A et B cristallins) satisfont à la transitivité et la commutativité. Dans ce cas, l'on ne peut évidemment pas modifier les valeurs des discontinuités.

⁶ contrairement à certains schémas trouvés dans la littérature.

La plus ancienne théorie des hétérojonctions, la règle de l'affinité électronique, est due à R.L. Anderson⁷ et date de 1962 [6]. Elle suppose que les discontinuités de bande ne dépendent que des matériaux considérés et est même plus restrictive puisqu'elle postule que la discontinuité de bande de conduction est égale à la différence des affinités électroniques des semiconducteurs A et B soit :

$$\Delta E_c(A/B) = \chi_B - \chi_A \quad (5.6)$$

En somme, l'affinité électronique sert de référence, pourtant, l'affinité électronique dépend grandement des conditions à la surface et n'est pas un invariant. Pour cette raison, même lorsque des systèmes respectent les règles de transitivité et de commutativité, la différence des affinités ne donnent pas forcément la bonne discontinuité de bande de conduction. Bien entendu pour des systèmes dont les discontinuités ne dépendent pas que des matériaux mais aussi de l'interface, la règle d'Anderson est encore moins valide.

La mesure des discontinuités de bande n'est jamais simple et souvent indirecte. La marge d'erreur est au mieux de $\pm 0,05$ eV et plus souvent d'environ $\pm 0,07$ eV. Les discontinuités peuvent être déterminées par $C(V)$, $I(V)$ mais en ajoutant des hypothèses pour extraire ΔE_c ou ΔE_v . La photoémission interne est largement utilisée parce que l'on peut faire varier les caractéristiques de la source lumineuse qui analyse l'hétérojonction. Une spectroscopie de photoémission est aussi possible (et notamment dans le domaine des rayons X, il s'agit de la XPS). Plus rarement, des expériences de photoluminescence ou Raman servent à déterminer les discontinuités de bande. On pourra consulter le chapitre de L.J. Brillson [7] qui résume les méthodes de caractérisation.

De très nombreux exemples existent dans la littérature montrant que les discontinuités de bande peuvent dépendre fortement de l'interface (défauts, contraintes, mixage des deux semiconducteurs etc.) [5] et pas uniquement des matériaux.

5.2.2 Hétérojonction a-Si:H/c-Si

L'hétérojonction a-Si:H/c-Si est utilisée essentiellement pour réaliser des cellules photovoltaïques. C'est une hétérojonction entre un matériau amorphe (donc de gap direct) et un matériau cristallin de gap indirect. Les calculs et les mesures de discontinuités de bande sont déjà difficiles à réaliser pour deux matériaux cristallins mais le degré de complexité augmente si l'un des matériaux est amorphe. Les expériences pour mesurer les discontinuités de bande concernent les porteurs placés près des bords de mobilité. C'est donc le gap de mobilité dans le a-Si:H qu'il faut considérer.

Nous présentons un exemple de diagramme de bandes pour les deux hétérojonctions de nos cellules photovoltaïques : celle en face avant et celle en face arrière. Les V_{di} sont les potentiels de diffusion dans le semiconducteur A et B. Leur somme est égale au potentiel interne soit :

$$V_{dA} + V_{dB} = V_{bi} \quad (5.7)$$

La différence entre le niveau de Fermi et le bord de bande (le plus proche) est aussi notée δ_i dans le matériau i . Par convention, les δ sont toujours positifs.

⁷ qui n'est pas le même que le prix Nobel P.W. Anderson.

Pour une hétérojonction A/B on peut estimer le potentiel interne V_{bi} par l'une de ces deux équations simples (et équivalentes) :

$$V_{bi} = E_g^A - \delta_A - \delta_B - \Delta E_v \quad (5.8)$$

ou

$$V_{bi} = E_g^B - \delta_A - \delta_B + \Delta E_c \quad (5.9)$$

Rappelons qu'un potentiel interne important est essentiel pour avoir un bon V_{co} mais que ce lien n'est pas linéaire. Des simulations montrent qu'à partir d'un certain seuil, le potentiel interne augmente sans permettre d'augmenter plus le V_{co} .

Concernant les schémas, en face avant, il s'agit de a-Si:H n+ sur c-Si de type p comme sur la figure 5.6. En face arrière, l'hétérojonction est c-Si de type p puis a-Si:H p+ (Fig. 5.7). On remarque que les deux hétérojonctions sont ici de type II. Le gap de mobilité est d'environ 1,8 eV

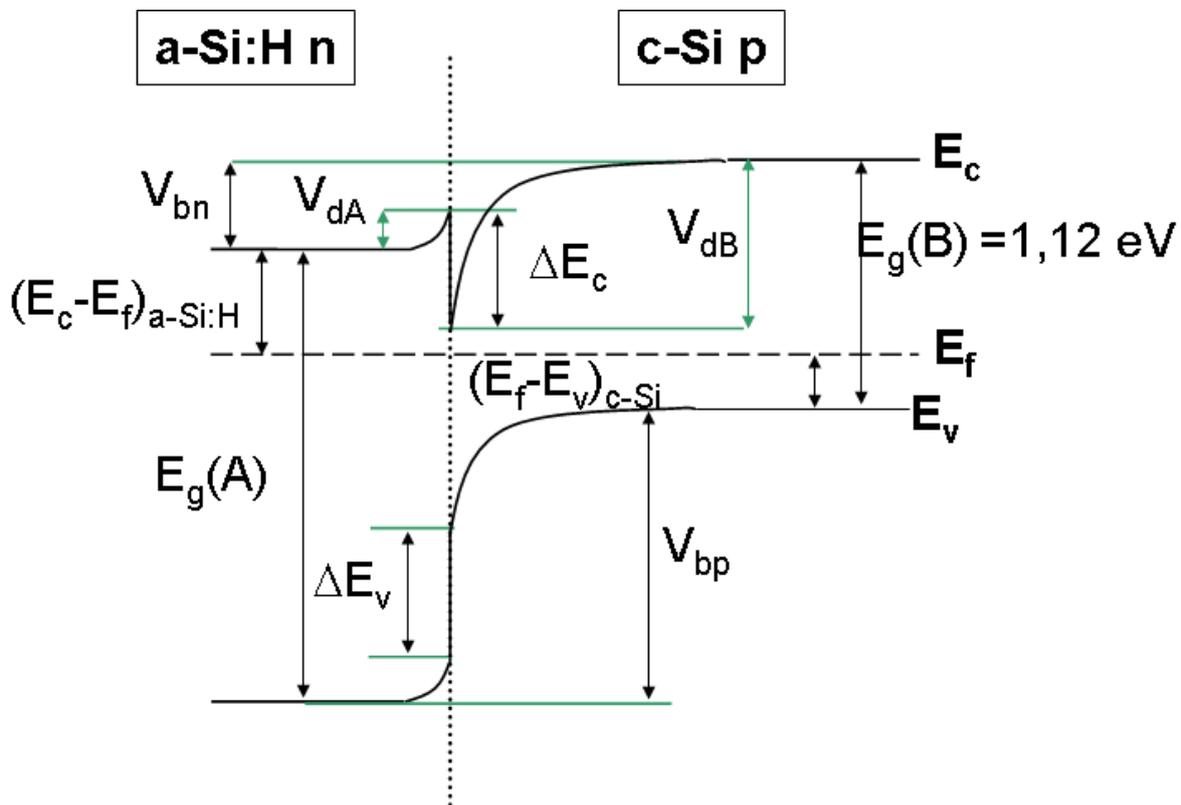


Figure 5.6 – Diagramme de bandes de la face avant des cellules : hétérojonction a-Si:H(n+) / c-Si(p)

(soit un gap optique de l'ordre de 1,65 eV), ce gap n'est pas forcément identique pour les deux matériaux en face avant ou arrière. Soulignons qu'il ne s'agit que d'exemples qui permettent de fixer les idées. Nous avons employé des valeurs de discontinuités de bande arbitraires mais probables. On note que la zone de charge d'espace s'étend essentiellement dans le c-Si.

Il est assez étonnant que dans le domaine spécifique des cellules solaires à hétérojonctions la « vieille » règle d'Anderson soit souvent considérée comme acquise et utilisée abondamment

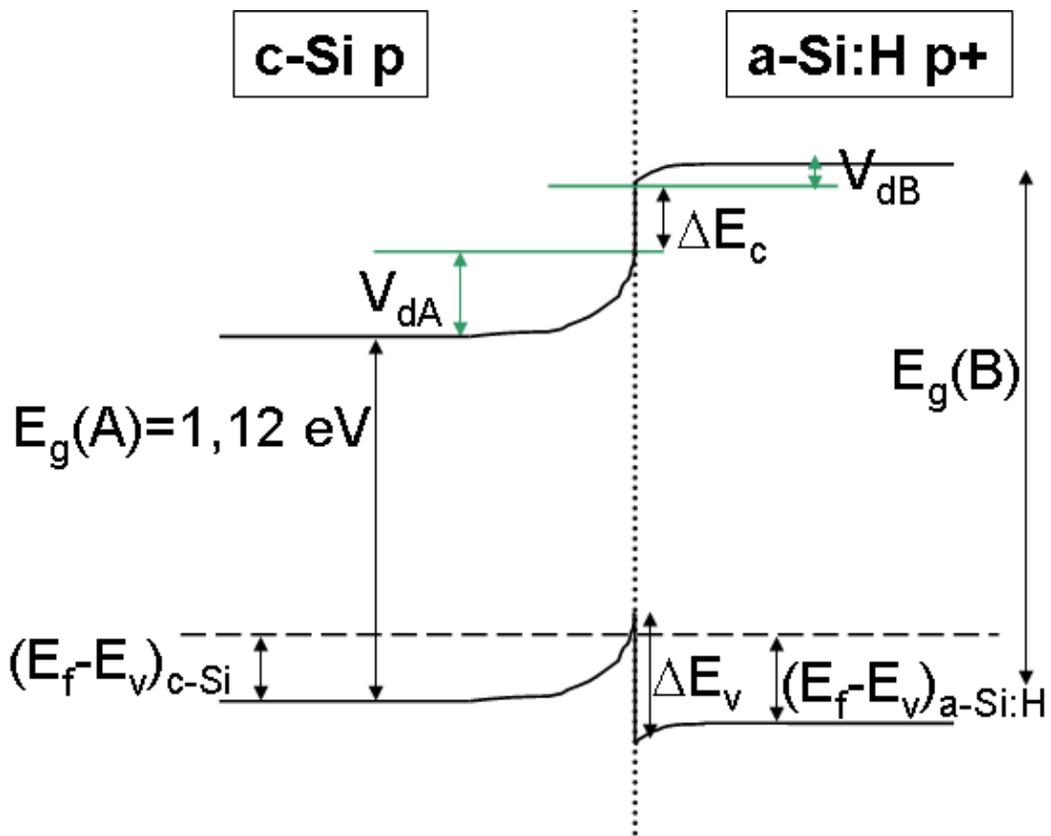


Figure 5.7 – Diagramme de bandes de la face arrière des cellules : hétérojonction c-Si(p) / a-Si:H(p+)

alors que, justement, ses limites ont été largement démontrées. D'une part, la règle des affinités est plus une exception qu'une règle, de nombreux systèmes à hétérojonctions dépendent de l'état des charges à l'interface. D'autre part, la diversité des matériaux a-Si:H ne plaide pas pour une affinité identique pour tous. Autrement dit, non seulement les discontinuités de bande d'une hétérojonction peuvent dépendre de l'interface à semiconducteurs A et B identiques mais en plus le semiconducteur a-Si:H lui-même varie grandement selon les conditions de dépôt.

À l'inverse, dans la communauté des semiconducteurs III-V, si les discontinuités ne sont pas précisément mesurées ou connues, c'est une répartition un tiers / deux tiers de la différence de gaps qui est supposée avec $\Delta E_c = 1/3 \Delta E_g$ et $\Delta E_v = 2/3 \Delta E_g$. Donc si ΔE_g augmente (dans notre cas ce ne peut être dû qu'à une augmentation du gap du a-Si:H puisque le gap du c-Si est fixe), les deux discontinuités de bande augmentent. Cette approche est aussi empirique mais s'est avérée beaucoup plus robuste que la règle d'Anderson. Bien entendu, si les valeurs exactes des répartitions sont connues, ce modèle n'est pas employé.

Nous avons donc mené une recherche bibliographique sur les valeurs des discontinuités de bande dans le système a-Si:H/c-Si. Le tableau p. 204 synthétise une partie des résultats. Un certain nombre d'auteurs postule la validité de la règle d'Anderson et ne mesure donc pas les discontinuités. Nous ne les avons pas indiqués. Il est difficile d'être précis parce que les paramètres exacts de dépôt ne sont pas toujours très explicites.

La valeur de ΔE_c de nos cellules donnée dans le tableau page 204 correspond à l'hétérojonction en face avant a-Si:H(n+) / c-Si(p). C'est la moyenne de deux méthodes. D'une part, l'ajustement des simulations (GSDMP) avec les mesures de réponse spectrale et de $I(V)$ donne des valeurs comprises entre 0,22 eV et 0,25 eV. Rappelons que cet ajustement est réalisé sur un grand nombre de points expérimentaux. D'autre part, des mesures $C(V)$ du LGEP aboutissent à des valeurs légèrement inférieures à 0,3 eV. Nous estimons donc ΔE_c de l'hétérojonction face avant pour notre émetteur dans les conditions *classiques* à 0,25 eV \pm 0,05 eV.

À ce propos, l'équipe de M. Kleider du LGEP a effectué sur nos échantillons un travail très intéressant relatif aux mesures (et simulations) des discontinuités de bande par $C(V)$ [8]. Les auteurs montrent que pour des $\Delta E_c \geq 0,3$ eV l'existence d'une couche d'inversion dans le c-Si limite la détermination des discontinuités de bande par $C(V)$.

Le tableau récapitulatif montre une très grande disparité dans les valeurs des discontinuités de bande pour le système a-Si:H/c-Si. Une telle disparité ne peut être uniquement expliquée par l'imprécision des mesures (qui joue certes un rôle) puisque les situations physiques correspondant à $\Delta E_c \gg \Delta E_v$, $\Delta E_c \approx \Delta E_v$ et $\Delta E_c \ll \Delta E_v$ sont très différentes et au-delà des erreurs de mesure. Comme pour la plupart des systèmes à hétérojonction, l'empilement a-Si:H/c-Si possède des discontinuités de bande variables. Il convient d'envisager *a priori* ces variations dans la valeur de ΔE_c et ΔE_v pouvant résulter à la fois de modifications à l'interface ou de modifications du silicium amorphe.

| | ΔE_c (eV) | ΔE_v (eV) | Dépôt | Type de mesures | Empilement |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---|--|
| Essick <i>et al.</i> [9] (1989) | 0,05 | 0,58 | PECVD | $I(V)$ sur diodes Schottky | a-Si:H/c-Si |
| Froitzheim <i>et al.</i> [10] (2004) | 0,10 | 0,50 | PECVD 210 °C | Photoémission interne sur Au/a-Si:H ^a | a-Si:H n / c-Si p 2 Ω -cm FZ (111) |
| Sebastiani <i>et al.</i> [11] (1995) | 0,15 | 0,45 | PECVD 250 °C | Spectroscopie de rendement photoélectrique | a-Si:H i / c-Si p 5 Ω -cm (100) |
| Damon-Lacoste <i>et al.</i> (2006) | 0,25 | 0,43 | PECVD 200 °C | $C(V,T)$ + comparaison simulations/mesures de RQI | a-Si:H n / épi i / c-Si p 14 Ω -cm CZ (100) |
| Unold <i>et al.</i> [12] (2000) | 0,35 ^b | 0,33 | DC glow 250 °C | $C(V,T)$ et $I(V,T)$ comparaison avec simulations | a-Si:H n / c-Si p 0,5 Ω -cm FZ (100) |
| Cuniot <i>et al.</i> [13] (1988) | 0,45 | 0,15 | pulvé. RF | Photoémission interne | a-Si:H i / c-Si p 1 Ω -cm (100) |
| Lequeux <i>et al.</i> [14] (1989) | 0,6 | 0 | ? | Photoémission interne | a-Si:H i ou a-SiGe:H i sur c-Si p |

^a la transitivity des ΔE_c est supposée *a priori* !

^b certains ΔE_c sont même mesurés à 0,4 eV par Unold.

Rappelons que les modèles théoriques de cellules à hétérojonctions du type des références

[15, 16] (que nous avons évoqués au chapitre 3) considèrent un ΔE_c fixe et calculé à partir de la différence des affinités. Ainsi, le graphique 5.8 implique une forte augmentation du V_{co} en fonction du dopage du substrat. Or, nous obtenons d'excellents V_{co} , et même meilleurs, sur un

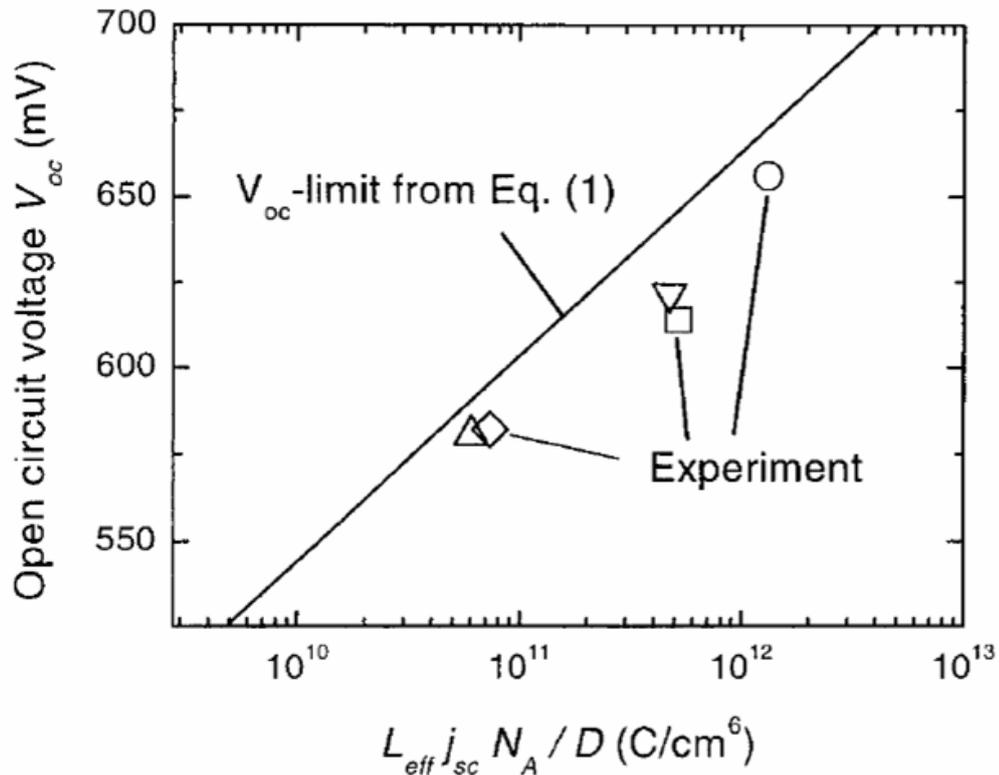


Figure 5.8 – *Maximum* théorique du V_{co} en fonction de paramètres caractéristiques de cellules à hétérojonctions sur c-Si de type p et notamment le dopage du substrat N_A (extrait de [16]).

substrat peu dopé ($14 \Omega \cdot \text{cm}$) que sur un substrat plus dopé ($1 \Omega \cdot \text{cm}$). C'est un premier paradoxe. Plus étonnant, en calculant le V_{co} à l'aide du graphique 5.8 pour nos substrats CZ $14 \Omega \cdot \text{cm}$ (avec notamment $N_A = 9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) on aboutit à un maximum théorique de 610 mV ! Il s'agit d'un maximum théorique alors que nos meilleures valeurs expérimentales pour ce substrat peu dopé sont de 664 mV (cellule à double hétérojonction) et 677 mV (cellule avec BSF localisé) : la différence est considérable.

D'autre part, l'entreprise Sanyo met en avant depuis presque deux décennies le caractère indispensable d'une couche intrinsèque pour passiver correctement leurs cellules à hétérojonctions sur c-Si de type n alors que le diagramme de bandes⁸ de ces hétérojonctions est censé diminuer la recombinaison et être moins dépendant de la qualité de la passivation en face avant que sur c-Si de type p [17, 18]. Au contraire, les équipes du HMI montrent que la couche intrinsèque n'est pas nécessaire et obtiennent d'aussi bons V_{co} sur c-Si de type p sans couche intrinsèque [19]. Dans notre travail, où nous avons notamment utilisé des substrats de résistivité différente mais toujours de type p, la situation est disparate concernant la couche intrinsèque

⁸ si l'on considère la règle d'Anderson valide.

(voir chapitres 3 et 4). Il y a là un second paradoxe. Nous avons détaillé ce point dans [3].

Enfin, les données concernant le a-SiGe:H (page 146) rentrent dans ce cadre. Nous avons obtenu un meilleur V_{co} (649 mV) et un aussi bon FF pour des cellules à double hétérojonction avec quelques nanomètres de a-SiGe:H en face arrière par rapport à un a-Si:H déposé à 225 °C. Ce résultat était étonnant puisque le gap de ce a-SiGe:H est encore plus petit (1,51 eV) que celui du a-Si:H déposé à 225 °C et d'autant plus que la conductivité et l'énergie d'activation du a-Si:H déposé à 225 °C sont un peu meilleures. Nous avons vu avec cet exemple que la modification des premiers nanomètres de la face arrière avaient des effets importants sur les performances des cellules. Comme le souligne à plusieurs reprises la référence [5], les valeurs des discontinuités de bande sont gouvernées uniquement par les quelques angströms de part et d'autre de l'hétérojonction.

Dès lors, nous pensons que les discontinuités de bande ne sont pas constantes et dépendent du gap du a-Si:H, des conditions de dépôt, du recuit et du type de substrat c-Si. Considérer cette hypothèse⁹ permet de résoudre l'intégralité des paradoxes et contradictions de nos expériences et de la littérature. Rappelons par exemple que nos simulations GSDMP (page 197) indiquent une différence de 25 mV en V_{co} et de 14 % en rendement (relatif) pour une augmentation de seulement 0,15 eV de ΔE_c . La répartition des discontinuités de bande peut être différente même avec un gap identique du a-Si:H (mais obtenu dans conditions différentes).

Si de nombreuses équipes de la communauté des cellules solaires à hétérojonctions n'en ont pas mesuré les discontinuités, même celles qui les ont caractérisées considèrent généralement les valeurs de ΔE_c et ΔE_v comme constantes et immuables. Elles font alors référence à des mesures datant de plusieurs années et obtenues dans des conditions de dépôts parfois très différentes.

Nous venons de montrer la diversité des valeurs des discontinuités de bande du système a-Si:H/c-Si. Il y a probablement une multiplicité de paramètres susceptibles de modifier ces discontinuités. L'hydrogène est, à notre avis, le principal. C'est l'objet de la partie suivante.

5.2.3 Rôle de l'hydrogène dans les discontinuités de bande

À notre connaissance, la première démonstration d'une modification massive des discontinuités de bande par l'hydrogène atomique est due à Perfetti *et al.* [20] dans un système « proche » du nôtre puisqu'il s'agit de l'hétérojonction SiO₂/Si. Une baisse importante de ΔE_v de 0,5 eV a été obtenue en utilisant une fine couche à l'interface SiO₂/Si. Il s'agit d'expériences et l'influence des dipôles à cette interface SiO₂/Si est discutée à l'aide d'un modèle simple.

Chris G. Van de Walle *et al.* ont étudié la dépendance théorique des discontinuités de bande du système correspondant à nos cellules : a-Si:H/c-Si [21]. Leurs calculs *ab initio* ont montré un effet quantitatif considérable du contenu en hydrogène du a-Si:H en contact avec le c-Si sur les discontinuités de bande. Il est précisé que c'est le contenu en hydrogène des quelques couches atomiques du a-Si:H près de l'interface qui est pertinent et à prendre en compte dans les calculs de discontinuités. Ainsi, le contenu en hydrogène du a-Si:H en volume (au sens à plusieurs nanomètres de l'interface) ne joue quasiment pas de rôle¹⁰. Plus exactement, ces calculs montrent

⁹ qui s'appuie sur tous les résultats précédents, la théorie des discontinuités et sur le tableau p. 204.

¹⁰ dans la répartition des discontinuités de bande, il joue un rôle pour d'autres paramètres bien sûr.

que les discontinuités sont très sensibles au contenu en hydrogène et que la bande de valence du a-Si:H s'abaisse en moyenne de 40 meV par pourcent supplémentaire d'hydrogène dans le a-Si:H (proche de l'interface). La figure 5.9 montre les discontinuités de bande pour du a-Si non hydrogéné et pour un a-Si:H standard dont le contenu en H est de 15 %. Nous avons alors

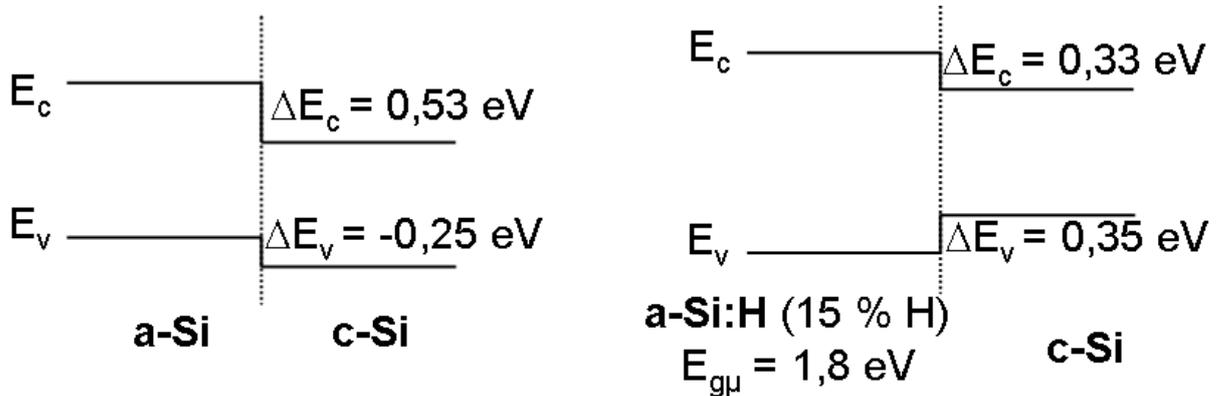


Figure 5.9 – Discontinuités de bande des hétérojonctions a-Si non hydrogéné sur c-Si et a-Si:H sur c-Si.

affaire à deux systèmes totalement différents, respectivement une hétérojonction de type II et de type I. Le confinement ou l'extraction des porteurs est fortement modifié et un composant basé sur l'une ou l'autre de ces répartitions de discontinuités aura des caractéristiques variables.

Bien entendu, il y a une incertitude dans les calculs mais un tel impact est à prendre compte et permet d'expliquer la grande disparité observée des valeurs expérimentales de discontinuités de bande des hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Les auteurs ont aussi calculé l'influence de la densité du matériau a-Si:H sur les valeurs de ΔE_c et ΔE_v : l'impact est très faible comparé à celui du contenu en hydrogène. Ils ajoutent que leur modèle ne prend pas en compte d'effets à l'interface (dipôles) qui pourraient aussi changer les valeurs des discontinuités. Nous pensons que la dépendance de la répartition des discontinuités de bande en fonction du contenu en hydrogène du a-Si:H en contact avec le c-Si permet d'expliquer la grande disparité des valeurs de discontinuités de la littérature (cf. ci-dessus) et s'accorde parfaitement avec le fil conducteur constitué par l'effet massif et polyvalent de l'hydrogène (pré ou post-plasma H_2 , dilution hélium ou dihydrogène etc.) sur nos cellules.

Plusieurs auteurs rapportent la modification du contenu en hydrogène pour des alliages de silicium-germanium amorphe [22, 23]. Pour un gap et un type de dilution identiques, le contenu en hydrogène d'un a-SiGe:H peut être plus faible qu'un a-Si:H classique. Ce sont même les courbes du contenu en hydrogène du matériau amorphe en fonction de la dilution qui sont différentes, par exemple, pour du a-Si_{0,9}Ge_{0,1}:H comparé à du a-Si:H. À température identique, le a-SiGe:H aura moins d'hydrogène en surface comme l'énergie de la liaison Ge-H est plus faible que celle de la liaison Si-H (plus facile d'éliminer l'hydrogène). Ainsi, les résultats étonnants obtenus avec quelques nanomètres de a-SiGe:H s'expliquent en considérant tous ces éléments. Le contenu en hydrogène atomique du a-SiGe:H déposé est sans doute moins important (toutes choses égales par ailleurs) que celui du a-Si:H à 225 °C donc ΔE_v est plus petit et ΔE_c plus grand ce qui favorise à la fois l'extraction des trous et la déplétion des électrons en face arrière. Les ordres de grandeur sont tout à fait compatibles. Entre un a-Si:H à 15 % d'hydrogène et un

a-SiGe:H à 8 %, la bande de valence s'abaissera de 0,28 eV et la bande de conduction s'élèvera de la même valeur ce qui modifie considérablement les performances du composant. D'autre part, le a-SiGe:H permet aussi d'obtenir de faibles gaps même à basse température ce qui est un avantage (économique et écologique) pour diminuer le budget thermique.

Nous avons aussi vu que des cellules à simple hétérojonction identiques sauf le substrat c-Si 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ ou 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ avaient des performances, notamment des V_{co} , différentes (chapitre 3). Or, des profils SIMS montrent des variations du contenu en hydrogène dans des couches a-Si:H déposées sur un c-Si CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ ou FZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ (page 192).

Nous avons donc commencé à étudier plus en détails le contenu en hydrogène de nos cellules à hétérojonctions. Nous avons choisi de réaliser des SIMS sur des émetteurs obtenus dans des conditions identiques à la fabrication des composants. Contrairement aux SIMS de la partie 5.1, les épaisseurs déposées de a-Si:H n+ sont petites. Surtout, la résolution en profondeur est bien meilleure. Des conditions d'analyse à basse énergie d'impact ont été utilisées afin d'obtenir cette résolution élevée (légèrement inférieure à 1 nanomètre, environ 7 Å). À cause du compromis résolution \times détection, les seuils de détection pour l'hydrogène sont moins bons et de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . L'objet d'étude est ici le a-Si:H, la couche épitaxiée et l'interface alors que précédemment c'était la diffusion de l'hydrogène au sein du c-Si et sur plusieurs centaines de nanomètres.

Les échantillons mesurent 2,54 cm \times 2,54 cm et on réalise systématiquement une trempe HF. Sur des substrats c-Si de type p 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ on dépose (lot 184) :

- α nm épi i / 10 nm a-Si:H n+ graduel avec $\alpha = 3$ nm ou 6 nm ou 12 nm ;
- on pulvérise ou non 85 nm d'ITO par dessus ;
- certains échantillons avec ITO sont recuits à 200 °C pendant 40 min.

De même, sur des c-Si type n 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ on dépose (lot 202) :

- α nm épi i / 10 nm a-Si:H p+ avec $\alpha = 3$ nm ou 6 nm ou 12 nm ;
- on pulvérise ou non 85 nm d'ITO par dessus ;
- certains échantillons avec ITO sont recuits à 200 °C pendant 40 min.

On a choisi de multiplier deux fois par deux l'épaisseur de la couche épitaxiée et d'étudier particulièrement l'influence de l'épaisseur de la couche épitaxiée (et donc de la durée de dépôt en conditions très hydrogénées). Sur un même échantillon, on peut découper plusieurs petits morceaux pour les mesures SIMS.

La figure 5.10 représente le profil SIMS en hydrogène correspondant à trois épaisseurs différentes de couche intrinsèque. Le c-Si est de type p. En allant de gauche à droite, on observe le profil décroissant en hydrogène dans la couche a-Si:H n+ (qui a exactement la même épaisseur pour les trois échantillons) puis un plateau toujours au même niveau (environ $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et dont l'épaisseur augmente avec l'épaisseur de la couche intrinsèque. Ce plateau correspond à la couche épitaxiée qui est en fait du silicium cristallin donc quasiment sans hydrogène (par rapport à du a-Si:H). Ensuite, on note un pic important dans la concentration en hydrogène et enfin la chute de la concentration dans le c-Si. La pente de cette chute est identique dans les trois cas. On note que les épaisseurs s'accordent bien à ce qui a été déposé avec une vitesse de croissance de la couche épitaxiale un peu supérieure à ce qui était visé. La légère décroissance dans la couche a-Si:H n+ est sans doute due au gradient de dopage. La « bosse » en hydrogène est remarquable et, dans un premier temps, surprenante. La largeur à mi-hauteur des trois pics est à peu près la même et de l'ordre de 3 nanomètres. La position et la concentration des pics

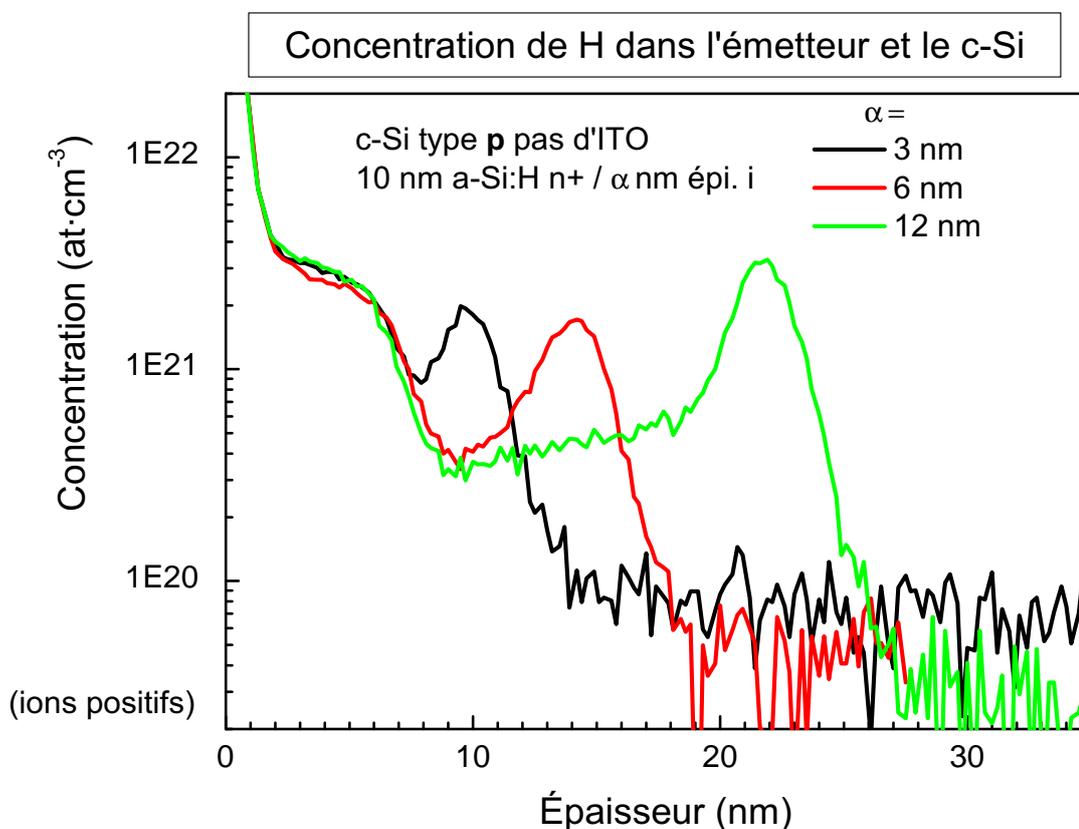


Figure 5.10 – Profils SIMS de la concentration en hydrogène d'émetteurs de 10 nm a-Si:H(n+) / α nm épi i / c-Si pour trois épaisseurs de couche intrinsèque (3 nm, 6 nm et 12 nm). Le substrat est du c-Si CZ type p 14 Ω·cm (sur la figure : à gauche l'émetteur, à droite le c-Si).

d'hydrogène est par ordre croissant :

- $2,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à 9,8 nm ;
- $1,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à 14,1 nm ;
- $3,3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à 21,8 nm.

Il y a donc une forte concentration d'hydrogène à l'interface épitaxie(i)/c-Si(p) qui est inattendue.

Ajoutons que sur l'ensemble des échantillons, la reproductibilité était très bonne. Les profils SIMS avec ITO n'ont pas été concluants car la densité de l'ITO (au sens « dureté ») a dégradé nettement la sensibilité en épaisseur (par effet de rugosité et/ou de mixage). On a alors intégralement retiré l'ITO de ces échantillons à l'aide d'une trempe HF à température ambiante. On peut voir les profils SIMS résultants sur le graphique 5.11. On retrouve (de façon étonnamment précise) les mêmes pics. Il faut bien avoir à l'esprit qu'il s'agit d'un autre échantillon sur lequel a été effectuée une pulvérisation d'ITO puis une trempe HF (opération qui n'est pas anodine) dont les profils SIMS sont pourtant très similaires à ceux de la figure 5.10. On peut donc conclure que le dépôt d'ITO ne modifie pas les concentrations en hydrogène de l'émetteur et de

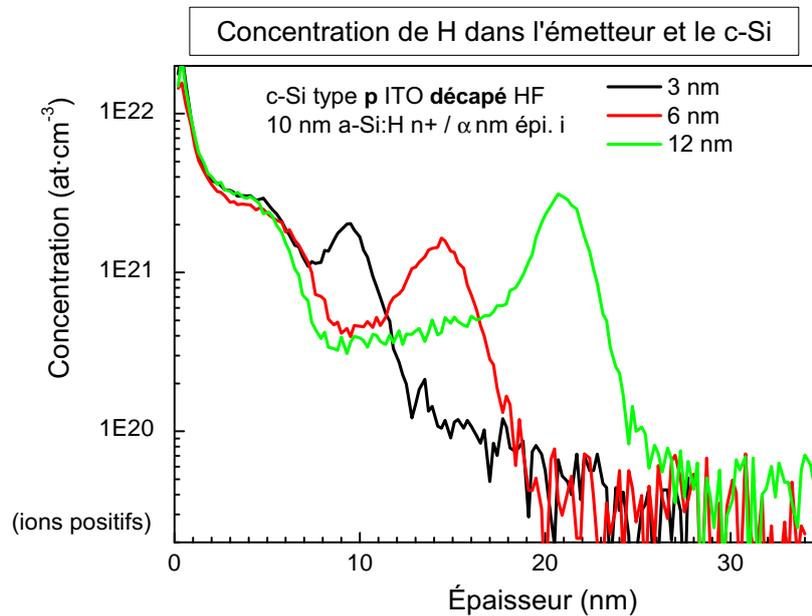


Figure 5.11 – Concentration en hydrogène pour trois échantillons sur c-Si type p 14 Ω ·cm sur lesquels a été déposé 80 nm d'ITO ensuite *décapé* au HF (à gauche l'émetteur, à droite le c-Si).

l'interface.

L'étude des recuits demandera une autre série. D'une part, le recuit durcit l'ITO qui est plus difficile à retirer, d'autre part nous n'avons pas d'échantillons sans ITO et avec recuit. En plus, la résolution des SIMS avec ITO et recuit est moins bonne et les conclusions ne sont que partielles. On peut quand même noter une légère diffusion de l'hydrogène dans l'ITO et, sans doute, un étalement des pics d'hydrogène à l'interface épi(i)/c-Si(p). Les quantifications et/ou confirmations doivent faire l'objet d'autres mesures SIMS.

La figure 5.12 montre les profils SIMS en hydrogène pour des dépôts a-Si:H(p+) / épi(i) / c-Si (n). Les épaisseurs de la couche épitaxiée sont croissantes. On note que la concentration d'hydrogène dans la couche a-Si:H p+ est tout à fait constante. La légère diminution du cas précédent correspondait donc bien au gradient de dopage de type n alors qu'ici le dopage de la couche a-Si:H p+ est fixe. On retrouve des pics importants en hydrogène à l'interface couche intrinsèque / c-Si. En revanche, il existe de nombreuses différences qualitatives et quantitatives entre ces dépôts¹¹ sur c-Si de type n et ceux sur c-Si de type p. Il n'y a pas de plateau dans la concentration en hydrogène (couche épitaxiée intrinsèque sur la figure précédente avec c-Si p) c'est particulièrement visible en comparant les échantillons d'épaisseur 12 nm de couche intrinsèque ; soit que la couche intrinsèque n'est pas épitaxiée dans ce cas¹² soit que la diffusion en hydrogène est différente. Les largeurs à mi-hauteur des pics en hydrogène augmentent très nettement en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque : elles sont d'environ 1,5 nm,

¹¹ correspondant à un éventuel émetteur.

¹² pas encore de données sur c-Si de type n.

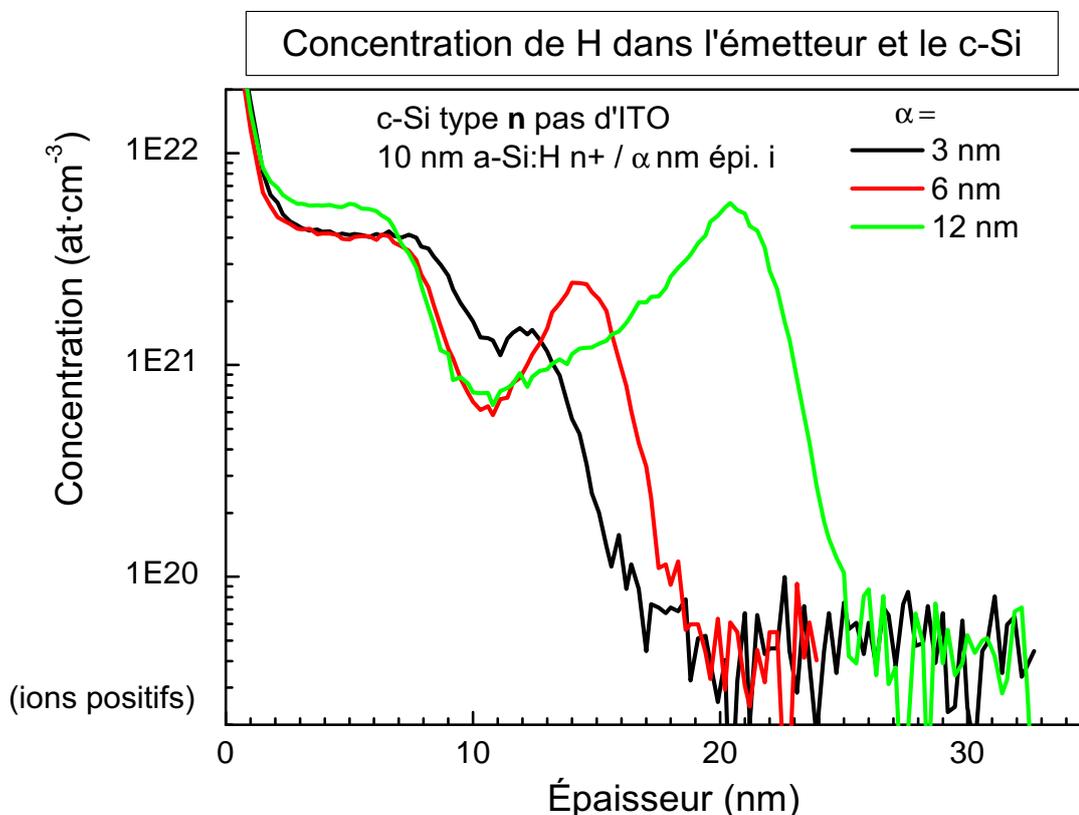


Figure 5.12 – Profils SIMS de la concentration en hydrogène d'un émetteur 10 nm a-Si:H(p+) / α nm couche i / c-Si pour trois épaisseurs de couche i (3 nm, 6 nm et 12 nm). Le substrat est du c-Si type n 3 Ω -cm (sur la figure : à gauche les couches a-Si:H et intrinsèque, à droite le c-Si).

3,5 nm et 5,5 nm. La concentration maximale en hydrogène de ces pics augmentent aussi et l'on a pour les trois épaisseurs :

- $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à 10,9 nm ;
- $2,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à 14,0 nm ;
- $5,8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à 20,4 nm.

Nous avons placé la valeur du pic d'hydrogène (la « bosse ») en fonction de la durée de dépôt de la couche intrinsèque pour les deux types de c-Si sur le graphique 5.13. On voit ainsi plus nettement la différence de comportement de ce pic d'hydrogène selon le substrat. Il s'agit ici de phénomènes se déroulant à la surface du c-Si.

Nous revenons maintenant à la question de la couche épitaxiée sur c-Si de type p. Nous avons vu que les passivations obtenues avec l'empilement a-Si:H(n+)/épi i/c-Si(p) sont encore meilleures qu'avec seulement un a-Si:H dopé et ce alors que la couche épitaxiée intrinsèque ne passive pas en soi (page 184). Ces résultats étonnants peuvent s'expliquer grâce aux mesures SIMS et à l'effet de l'hydrogène sur les discontinuités de bande. En effet, le pic d'hydrogène à l'interface montre que la couche épitaxiée intrinsèque en face avant modifie profondément la

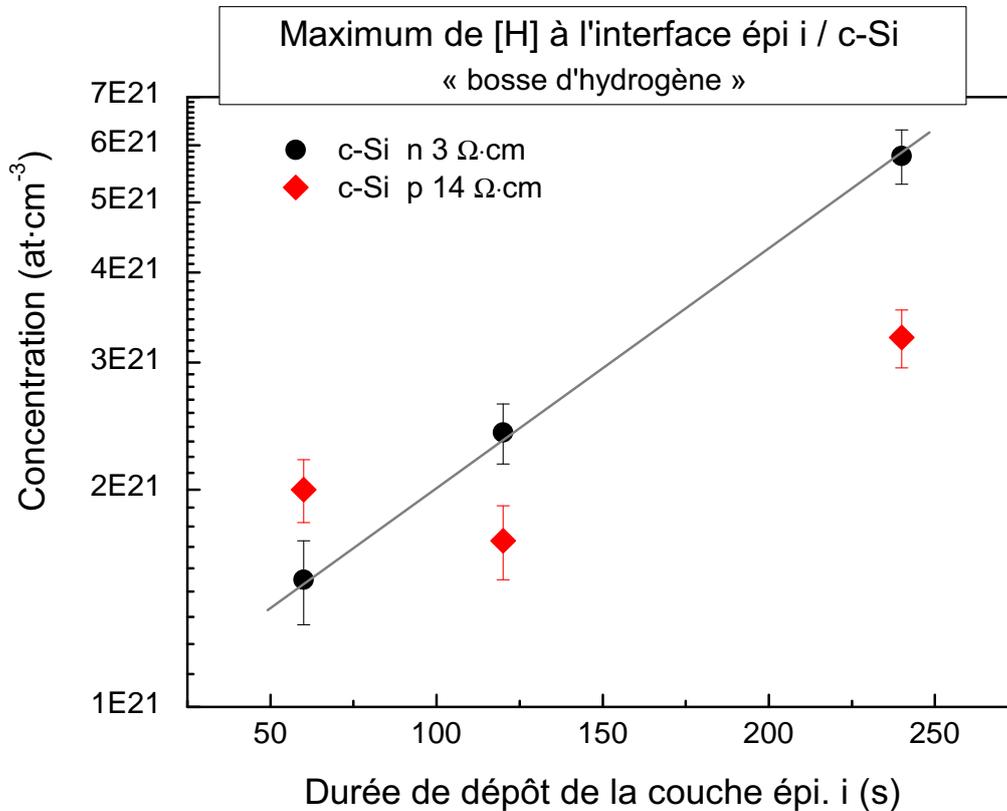


Figure 5.13 – Concentration en hydrogène du pic à l'interface intrinsèque/c-Si en fonction de la durée de dépôt pour un c-Si de type p et un c-Si de type n.

répartition de l'hydrogène dans l'émetteur.

On pourrait rapprocher ce « réservoir » à hydrogène de la formation des *platelets*¹³ à la surface du c-Si. Les platelets sont des défauts ordonnés selon un plan cristallographique. Les platelets créés par des plasmas H₂ sont majoritairement selon un plan {111}. Leur existence est corrélée avec des fortes concentrations en hydrogène [24]. Ulyashin *et al.* ont d'ailleurs montré dans des conditions très proches des nôtres (PECVD, température) que la formation des platelets est très différente selon le type du substrat (dopé n ou p) [25] ce qui corrobore cette hypothèse puisque les mesures SIMS montrent un comportement différent du maximum d'hydrogène à l'interface selon le type de dopage du substrat. D'autres méthodes de caractérisation seront nécessaires pour confirmer ce point dans nos cellules à hétérojonctions.

Concernant la transition plus ou moins abrupte du c-Si à l'amorphe (notion différente de l'existence d'une épitaxie voir page 160), signalons enfin que de nombreuses équipes¹⁴ ont montré que les discontinuités de bande entre deux matériaux A et B dépendaient aussi du caractère plus ou moins abrupt de l'hétérojonction [21, 26].

¹³ nous conservons le terme anglais : le terme de plaquette ou de petit plateau n'étant pas heureux.

¹⁴ dans d'autres domaines que les cellules photovoltaïques à hétérojonctions.

Synthèse

Nous avons montré que la diffusion en volume (échelle de plusieurs centaines de nanomètres) de l'hydrogène et du deutérium dans nos cellules était identique sur substrat p CZ 14 $\Omega\cdot\text{cm}$ ou FZ 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ et ne pouvait donc expliquer les différences d'optimisations entre ces deux substrats.

Grâce à un code créé par Parsathi Chatterjee, nous avons quantifié les divers seuils de recombinaison (face avant, arrière, en volume) et leurs influences sur les performances (page 196) ce qui explique notamment le tassement observé pour des V_{co} de cellules à simple hétérojonction même en améliorant la passivation de la face avant. Surtout, ces simulations ont montré l'énorme impact de la valeur de ΔE_c en face avant. Nous nous sommes alors intéressés plus précisément aux discontinuités de bande dans les hétérojonctions en général et dans les cellules solaires a-Si:H/c-Si en particulier.

Les théories sur les hétérojonctions, une recherche bibliographique et nos résultats concluent à la grande variété des valeurs des discontinuités de bande du système a-Si:H/c-Si. Elles ne sont donc pas constantes. Cette répartition variable des discontinuités de bande est sans doute fortement gouvernée par le contenu en hydrogène du matériau a-Si:H et de l'interface a-Si:H/c-Si. Des mesures SIMS ont révélé la présence d'un pic d'hydrogène à l'interface entre la couche épitaxiée intrinsèque et le c-Si. Ce pic dépend du type de dopage de substrat et permet d'expliquer pourquoi la couche épitaxiée intrinsèque (qui ne passive pas seule) augmente pourtant fortement la durée de vie effective.

Le contenu en hydrogène différent pour des alliages a-SiGe:H, le fort impact de pré-plasmas ou de post-plasmas H_2 , du type de dilution, les profils SIMS et les calculs théoriques mettent en avant le rôle primordial joué par l'hydrogène dans les cellules solaires à hétérojonctions.

Il faut distinguer au moins deux problématiques dans le rôle de l'hydrogène. La question plus classique (mais encore loin d'être parfaitement résolue) de la création de défauts à la surface du c-Si par des plasmas H_2 . Cette question est commune aux jonctions p-n (si la gamme de température correspond à peu près à la nôtre sinon la physique est très différente). Cet aspect densité de défauts ou passivation par des plasmas H_2 se retrouve par exemple dans [27]. L'autre problématique concerne l'hétérojonction proprement dite. La valeur des discontinuités de bande joue un rôle considérable sur les performances des cellules solaires. Ces valeurs sont souvent considérées comme fixes alors que la concentration en hydrogène dans le matériau a-Si:H et/ou à l'interface peut modifier nettement ΔE_c et ΔE_v et donc les caractéristiques de la cellule.

L'ingénierie de bandes du silicium amorphe (gaps, dopage) est déjà connue. Nous pensons qu'il est aussi possible de réaliser une *ingénierie des discontinuités de bande* des cellules à hétérojonctions a-Si:H/c-Si notamment en contrôlant le niveau d'hydrogène dans les diverses couches. C'est évidemment très complexe, d'autant que de nombreux paramètres ne sont pas indépendants et que les mesures des discontinuités de bande sont difficiles. L'utilisation d'alliages de silicium amorphe permet d'ajouter un degré de liberté dans l'ajustement de la concentration d'hydrogène.

Cette conclusion sur le rôle fondamental et multiple de l'hydrogène dans les cellules photovoltaïques a-Si:H/c-Si s'insère dans un ensemble plus vaste. Le rôle positif ou négatif de l'hydrogène dans le a-Si:H ou dans le c-Si est immense [28]. Il peut passiver les défauts à

l'interface, passiver les joints de grain du mc-Si mais aussi désactiver les dopants du silicium cristallin (de type p ou n) et créer des défauts à la surface du c-Si. L'hydrogène est essentiel dans les matériaux a-Si:H. De même, les MOSFETs d'excellente qualité ne sont obtenus qu'avec des recuits en atmosphère riche en hydrogène pour passiver les défauts à l'interface SiO₂/c-Si. Nous renvoyons aussi le lecteur à l'article passionnant [29] que l'on pourrait, avec une once d'emphase, considérer comme le tableau de Mendeleïev des diagrammes de bande et qui démontre que l'hydrogène peut servir de référence pour tous les diagrammes de bande pour des matériaux aussi différents que des semiconducteurs ou des isolants.

Bibliographie

- [1] S.J. Pearton, J.W. Corbett, and J.T. Borenstein. « Hydrogen diffusion in crystalline semiconductors ». *Phys. B : Condens. Matter*, 170 :85–97, 1991.
- [2] R. Stangl, M. Kriegel, Kv. Maydell, L. Korte, M. Schmidt, and W. Fuhs. « AFORS-HET, an open-source on demand numerical PC program for simulation of (thin film) heterojunction solar cells, version 1.2 ». *Proc. of the 31st IEEE PSC*, pages 1556–1559, 2005.
- [3] J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, Y. Veschetti, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, and P.J. Ribeyron. « About the efficiency limits of heterojunction solar cells ». *J. Non-Cryst. Solids*, 352(9-20) :1928–1932, 2006.
- [4] P. Chatterjee, F. Leblanc, M. Favre, and J. Perrin. « Global electrical-optical model of thin film solar cells on textured substrates ». *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 426 :593–598, 1996.
- [5] Alfonso Franciosi and Chris G. Van de Walle. « Heterojunction band offset engineering ». *Surf. Sci. Rep.*, 25 :1–140, 1996.
- [6] R.L. Anderson. « Band lineups theory electron affinity rule ». *Solid-State Electron.*, 5 :341, 1962.
- [7] L.J. Brillson. *Handbook on Semiconductors* P.T. Landsberg Ed., chapter Surfaces and Interfaces: Atomic scale structure, band bending and band offsets, pages 281–417. North-Holland, 1992.
- [8] A.S. Gudovskikh, S. Ibrahim, J.P. Kleider, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, Y. Veschetti, and P.J. Ribeyron. « Band discontinuities at heterojunctions between crystalline and amorphous silicon ». *Thin Solid Films*, 2007.
- [9] John M. Essick and J. David Cohen. « Band offsets and deep defect distribution in hydrogenated amorphous silicon-crystalline silicon heterostructures ». *Phys. B : Condens. Matter*, 55(12) :1232–1234, 1989.
- [10] A. Froitzheim, H. Angermann, K. Brendel, L. Elstner, W. Füssel, K. Kliefoth, J. Knechtel, M. Schmidt, N. Sinh, H. Weiser, and W. Fuhs. « Interface and transport Properties of a-Si:H(n)/c-Si(p) Solar Cells ». *Proc. of 17th EU-PVSEC*, 2 :1580–1583, 2000.
- [11] M. Sebastiani, L. Di Gaspare, G. Capellini, C. Bittencourt, and F. Evangelisti. « Low-Energy Yield Spectroscopy as a Novel Technique for Determining Band Offsets : Application to the c-Si(100)/a-Si:H Heterostructure ». *Phys. Rev. Lett.*, 75 :3352–3355, 1995.
- [12] T. Unold, M. Rösch, and G.H. Bauer. « Defects and transport in a-Si:H/c-Si heterojunctions ». *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269 :1033–1037, 2000.
- [13] M. Cuniot and Y. Marfaing. « Energy band diagram of the a-Si:H/c-Si interface as determined by internal photoemission ». *Philos. Mag. B*, 57 :291–300, 1988.
- [14] N. Lequeux and M. Cuniot. « Internal photoemission measurements on a-Si_{1-x}Ge_x:H/c-Si heterojunctions ». *J. Non-Cryst. Solids*, 114 :555–557, 1989.
- [15] N. Jensen, U. Rau, R.M. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R.B. Bergmann, and J.H. Werner. « Recombination mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells ». *J. Appl. Phys.*, 87(5) :2639–2645, 2000.

- [16] N. Jensen, R.M. Hausner, R.B. Bergmann, J.H. Werner, and U. Rau. « Optimization and characterization of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells ». *Prog. in Photovoltaics*, 10(1) :1–13, 2001.
- [17] K. Wakisaka, M. Taguchi, T. Sawada, M. Tanaka, T. Matsuyama, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, and Y. Kuwano. « More than 16% solar cells with a new 'HIT' (doped a-Si/non doped a-Si/crystalline Si) structure ». *Proc. of the 22nd IEEE PSC*, 2 :897–892, 1991.
- [18] E. Maruyama, A. Terakawa, M. Taguchi, Y. Yoshimine, D. Ide, T. Baba, M. Shima, H. Sakata, and M. Tanaka. « Sanyo's Challenges to the Development of High-efficiency HIT Solar Cells and the Expansion of HIT Business ». *Proc. of the 4th IEEE WCPEC*, 2 :1455–1460, 2006.
- [19] Kv. Maydell, M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, E. Conrad, R. Stangl, M. Scherff, and W. Fuhs. « Basic electronic properties and optimization of TCO/a-Si:H(n)/c-Si(p) hetero solar cells ». *Proc. of the 31st IEEE PSC*, pages 1225–1228, 2005.
- [20] P. Perfetti, C. Quaresima, C. Coluzza, C. Fortunato, and G. Margaritondo. « Dipole-Induced Changes of the Band Discontinuities at the SiO₂-Si Interface ». *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2065–2068, 1986.
- [21] Chris G. Van de Walle and L.H. Yang. « Band discontinuities at heterojunctions between crystalline and amorphous silicon ». *J. Vac. Sci. Technol., B*, 13 :1635–1638, 1995.
- [22] Sukti Hazra, A.R. Middy, and Swati Ray. « Low defect density amorphous silicon germanium alloy (1.5 eV) deposited at high growth rate under helium dilution in RF-PECVD method ». *J. Non-Cryst. Solids*, 211 :22–29, 1997.
- [23] Jun Xu, Seiichi Miyazaki, and Masataka Hirose. « High-quality hydrogenated amorphous silicon-germanium alloys for narrow bandgap thin film solar cells ». *J. Non-Cryst. Solids*, 208(3) :277–281, 1996.
- [24] N.M. Johnson, F.A. Ponce, R.A. Street, and R.J. Nemanich. « Defects in single-crystal silicon induced by hydrogenation ». *Phys. Rev. B*, 8 :4166–4169, 1987.
- [25] A.G. Ulyashin, R. Job, W.R. Fahrner, O. Richard, H. Bender, C. Claeys, E. Simoen, and D. Grambole. « Substrate orientation, doping and plasma frequency dependencies of structural defect formation in hydrogen plasma treated silicon ». *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :13037–13045, 2002.
- [26] D.L. Smith and C. Mailhot. « Theory of semiconductor superlattice electronic structure ». *Rev. Mod. Phys.*, 62 :173–234, 1990.
- [27] Y.L. Huang, E. Simoen, R. Job, C. Claeys, W. Dungen, Y. Ma, W.R. Fahrner, J. Versluys, and P. Clauws. « P-N Junction Diodes Fabricated Based on Donor Formation in Plasma Hydrogenated P-Type Czochralski Silicon ». *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 14, 2005.
- [28] Chris G. Van de Walle and Blair R. Tuttle. « Microscopic Theory of Hydrogen in Silicon Devices ». *IEEE Trans. on Electron Devices*, 47(10) :1779–1786, 2000.
- [29] Chris G. Van de Walle and J. Neugebauer. « Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors insulators and solutions ». *Nature*, 423 :626–628, June 2003.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'ADEME a financé notre travail dont l'objectif principal était l'augmentation du rendement des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Cet aspect recherche appliquée de notre thèse était d'autant plus prononcé qu'elle s'est insérée successivement dans le programme SINERGIES (soutenu par l'ADEME) et le projet PHARE (financé par l'ANR). Nous avons donc des objectifs et une certaine « course aux rendements » à réussir. En effet, le savoir-faire concernant les cellules photovoltaïques à hétérojonctions était inexistant en France et nous avons initié la thématique en partenariat avec le LGEP, l'InESS et le CEA-Genec. Les rendements ont progressé de 9 % fin 2003 à des valeurs supérieures à 17 %. Durant la dernière année de la thèse, nous avons fait un peu plus de « physique » et de modélisations pour explorer de diverses façons l'hétérojonction a-Si:H/c-Si. Ces expériences ainsi que tous les résultats accumulés précédemment nous ont permis de découvrir un certain nombre d'incohérences dans la littérature et de proposer des explications et un nouveau cadre.

Nos cellules photovoltaïques à hétérojonctions a-Si:H/c-Si utilisent des substrats c-Si de type p qui sont encore la norme dans l'industrie photovoltaïque. Les couches de silicium amorphe sont déposées en utilisant un réacteur RF-PECVD. L'oxyde transparent utilisé est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) réalisé par pulvérisation sur divers appareils (alimentation continue ou RF). Le contact sur l'hétérojonction en face arrière est soit de l'aluminium évaporé soit de l'ITO pulvérisé. Les métallisations sont, le plus souvent, sérigraphiées à basse température. Diverses solutions de texturation ont été testées. On peut consulter le schéma de nos cellules solaires page 137. Nous avons expliqué les bases théoriques et expérimentales de ces méthodes de fabrication, notamment en menant un parallèle entre le monde de la physique des plasmas et celui des semiconducteurs (cf. p.26).

Une attention particulière a été portée à l'ITO (caractérisation et optimisation, voir p.60 et p.99) et à la reproductibilité des plaques (cf. p.93). Pour maîtriser la variabilité et pour caractériser les différentes couches, de nombreux outils ont été utilisés : ellipsométrie *in situ* et *ex situ*, spectrophotométrie, profils SIMS, mesures de capacité, mesures de photoconductivité et bien entendu mesures des cellules solaires. Nous avons utilisé deux logiciels de simulation ayant chacun leurs avantages, AFORS-HET et GSDMP (cf. p.194).

Les résultats concernant les cellules solaires se divisent en deux, les cellules de petite taille ($< 0,2 \text{ cm}^2$) et les cellules de grande taille (25 cm^2). Pour des raisons pratiques, nous avons commencé notre travail sur des cellules de petite taille (p.77). Nos expériences et un modèle simple montrent la prépondérance des effets latéraux pour des « petites » cellules au sens où la longueur de diffusion est de l'ordre de grandeur des dimensions de la cellule. Certes, l'on peut obtenir des hauts rendements sur des cellules de petite taille (notamment parce qu'il est plus aisé d'obtenir de faibles résistances séries) mais nous déconseillons de s'appesantir trop longtemps sur ce type de surfaces pour des cellules à hétérojonctions sur substrat c-Si car les

effets latéraux peuvent nettement fausser les optimisations et les conclusions. Elles nous ont tout de même permis d'étudier l'utilisation de plasmas (H_2 , He, SiF_4) pour retirer l'oxyde natif (ce que l'on peut appeler la voie sèche). Ce serait une solution très élégante pour fabriquer les cellules mais qui nous semble, à court terme, moins robuste que la voie humide par acide.

Nous tenons à souligner le caractère industriel de nos cellules solaires à hétérojonctions. En effet, les surfaces sont importantes pour un laboratoire (25 cm^2) et les métallisations sont sérigraphiées avec des pâtes d'argent basse température. Il est plus difficile d'obtenir de bons facteurs de forme avec ce genre de métallisations comparées à des métallisations évaporées mais la sérigraphie est une technologie moins chère, plus industrialisable et avec un bon rendement d'utilisation du métal. Nous avons obtenu une excellente passivation de la surface du c-Si avec une vitesse de recombinaison effective de 16 cm/s (moyennée sur 25 cm^2). On le sait, la mesure de V_{co} est celle qui est la moins entachée d'erreurs. Nous avons atteint de très bons V_{co} avec des valeurs de 664 mV pour des cellules à double hétérojonction réalisées entièrement à basse température (toutes les étapes à moins de $200\text{ }^\circ\text{C}$) et de 677 mV pour une cellule à simple hétérojonction avec BSF pleine plaque¹⁵. Les meilleurs rendements sont de $17,1\%$ pour des cellules à double hétérojonction *sans* texturation et de $17,3\%$ pour des cellules à simple hétérojonction sur substrat texturé. Pour ces deux valeurs, le substrat est du silicium cristallin CZ $14\ \Omega\cdot\text{cm}$.

Les objectifs à court terme sont la réalisation de cellules à double hétérojonction texturées qui permettront de franchir la barre des 18% et la fabrication de cellules solaires de 100 cm^2 . Une comparaison du vieillissement des cellules à hétérojonctions et des cellules à homojonctions serait aussi intéressante. Surtout, nous allons utiliser d'autres substrats : du silicium cristallin de type n et du silicium multi-cristallin. Les optimisations pour ces autres substrats seront sans doute différentes comme l'ont montrées les fortes variations selon la résistivité du c-Si. Le substrat multicristallin ajoute une difficulté certaine concernant la variabilité entre lots (défauts cristallographiques et taille des grains variables) et exigera des outils de caractérisations du matériau précis. Afin de ne pas confondre les améliorations dues à des hétérojonctions de celles dues au matériau mc-Si lui-même, on pourra utiliser, par exemple, la technique LBIC (pour *Light-Beam-Induced-Current*) particulièrement appropriée au mc-Si (voir [2] ou plus récemment [3]). Nous pensons que les plasmas en dilution dihydrogène permettront de passiver pas seulement la surface du mc-Si mais aussi une « partie » du volume (situation très différente du c-Si, il s'agit ici de passiver les joints de grains). L'épaisseur exacte et la qualité de cette passivation en volume constituent un travail en soi d'autant que les optimisations ne seront pas forcément les mêmes que celles permettant de réaliser les meilleures hétérojonctions. Notons qu'il ne s'agit pas de la passivation par hydrogénation classique et mieux connue des mc-Si qui s'effectue à des températures bien supérieures [4]. Comme pour le c-Si, c'est le mc-Si de type p qui est le plus courant dans l'industrie photovoltaïque. Dernièrement, plusieurs recherches ont montré certains avantages indéniables du mc-Si de type n (comparé au type p) [3] mais son approvisionnement est encore délicat. Un objectif ambitieux serait la réalisation de cellules à hétérojonctions à base de mc-Si de type n, sur grande surface ($\geq 25\text{ cm}^2$) dépassant les 15% de rendement. Nous avons déjà réalisé quelques cellules à hétérojonctions sur mc-Si de type n avec le laboratoire TECSSEN mais trop peu pour tirer des conclusions.

Nous avons résumé les techniques utilisées, les meilleurs résultats obtenus et donné les perspectives expérimentales à court terme. Intéressons-nous maintenant un peu plus à la physique de

¹⁵ qui a constitué un record mondial sur c-Si de type p [1].

ces cellules. S'il fallait résumer en une seule phrase nous dirions (un peu hardiment) que, pour les cellules à hétérojonctions a-Si:H/c-Si, l'interface est encore plus importante que le matériau déposé.

Plus sérieusement, des simulations avec un logiciel *ad hoc* (GSDMP) ont précisé les influences et les seuils des niveaux de recombinaison en face avant, en volume et en face arrière pour des cellules à hétérojonctions à base de c-Si (p.196). Cette quantification est intéressante pour démêler les résultats, particulièrement de V_{co} et a élucidé le curieux tassement du V_{co} observé pour des cellules à simple hétérojonction et BSF pleine plaque même lorsque la passivation de la face avant progressait.

La physique des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si est encore mal comprise¹⁶ et nous avons découvert un ensemble de résultats originaux et de paradoxes. Nous avons notamment repéré et analysé :

1. l'impact important des types de dilution (H_2 ou hélium) et des pré-plasmas ou post-plasmas H_2 . Impact variant selon la température et la résistivité du substrat et généralement dégradation importante des performances avec des pré-plasmas H_2 (pages 125, 127, 145 et 183).
2. le rôle de la couche intrinsèque est singulièrement inextricable selon le type de substrat, la face avant ou arrière, l'épaisseur, la nature du matériau intrinsèque déposé et la température (voir par exemple les pages 119, 125, 140, 142, 184 et 186). Une recherche bibliographique a montré que les résultats de la littérature sont encore plus contradictoires.
3. les optimisations sont nettement différentes selon la résistivité du substrat (par exemple dilution hélium meilleure pour le $1 \Omega\cdot cm$ voir p.125 et p.183). L'obtention d'excellents V_{co} sur c-Si $14 \Omega\cdot cm$ (664 mV, 672 mV et 677 mV) *supérieurs* au maximum théorique de certains modèles [5] en montre les limites et la surestimation de l'influence du dopage du c-Si (p.205). De plus, les cellules à hétérojonctions sur c-Si de type n censées être moins sensibles aux recombinaisons en face avant sont pourtant celles qui profitent le plus d'une couche intrinsèque. Enfin, des expériences d'ellipsométrie *in situ* et des profils SIMS ont montré des dynamiques variables selon la résistivité du substrat (pages 170 et 211).
4. une confusion entre l'existence d'une croissance épitaxiale sur c-Si et le caractère plus ou moins abrupt de la transition cristallin/amorphe de l'hétérojonction (pages 164 et 187).

La prise en compte du 4^e point et la distinction entre ces deux notions (croissance épitaxiale et caractère de la transition) permettent déjà de résoudre certaines contradictions concernant l'utilisation de couche intrinsèque notamment épitaxiée.

Toutefois, un ou plusieurs paramètres explicatifs font clairement défaut. Les explications classiques ne concordent pas et ne parviennent pas à rendre cohérent l'ensemble de nos résultats et ceux de la littérature. Par exemple, le « bombardement ionique » est très souvent utilisé dans la littérature pour justifier qualitativement des résultats¹⁷. Des expériences utilisant de l'argon et du dihydrogène ont montré que l'impact du bombardement ionique était très largement surestimé¹⁸ et qu'il ne constituait pas un facteur prépondérant. Surtout, nous pensons qu'il ne faut pas

¹⁶ ce qui n'empêche pas de réussir la course aux rendements et d'augmenter les performances des cellules solaires.

¹⁷ à commencer par l'auteur au début de thèse voir [6].

¹⁸ dans les gammes d'énergie de la PECVD.

raisonner *uniquement* en termes d'empilements de couches. Cela suppose que les couches soient entièrement indépendantes les unes des autres, les épaisseurs de quelques nanomètres et les possibilités de diffusion des espèces (en particulier l'hydrogène atomique) contredisent cette hypothèse. D'ailleurs, cette façon unique de raisonner conduit soit à des contradictions soit à une jungle de sous-cas. De même, s'il est évident que les qualités « intrinsèques » de passivation¹⁹ de la surface du c-Si par le silicium amorphe contribuent grandement à la qualité des cellules solaires à hétérojonctions, il ne faut pas en oublier la passivation par effet de champ qui peut s'ajouter.

Nous pensons que ce qui constitue l'essence même des hétérojonctions et leur spécificité, les discontinuités de bande, sont négligées. Leur conséquence, leur impact, leur variation sont méconnus voire ignorés. Pourtant, l'obtention de V_{co} records ne peut s'expliquer que par le rôle bénéfique (mais pas toujours) des discontinuités de bande sur la passivation puisque les discontinuités de bande peuvent dépléter un type de porteurs (passivation par effet de champ, la partie 4.2 précise ces questions).

Il faut noter par exemple que le meilleur V_{co} de cellules à hétérojonctions (sur c-Si de type n) est de 730 mV et est supérieur au 706 mV des cellules à homojonctions (technologie PERL pour *Passivated Emitter Rear Locally-diffused Cell*). Pourtant, la technologie PERL (pyramide inversée, contacts en face arrière localisé) est très complexe [7] comparativement à la technologie hétérojonctions. Un tel avantage pour une technologie beaucoup plus simple (et pleine plaque en face avant et face arrière c.-à-d. sans aucune localisation) est remarquable voire déconcertant... la grande différence étant les hétérojonctions donc les discontinuités de bande. La même comparaison peut être effectuée pour nos cellules sur c-Si de type p où l'on obtient de meilleurs V_{co} que la technologie classique.

La conclusion primordiale de notre thèse est que **les discontinuités de bande du système a-Si:H/c-Si ne sont pas constantes**. Elles sont souvent considérées, à tort, comme fixes²⁰. Tenir compte de cette variation des discontinuités de bande permet de résoudre les paradoxes de nos expériences et de la littérature. Une recherche bibliographique prouve en effet la grande disparité des valeurs des discontinuités de bande ΔE_c et ΔE_v de l'hétérojonction a-Si:H/c-Si selon les conditions de dépôt et les laboratoires (tableau de la page 204).

Nos résultats de simulations montrent aussi la dépendance des performances des cellules solaires en fonction du ΔE_c de la face avant (page 197).

En plus, de l'importance des valeurs des discontinuités de bande, on aura noté qu'un élément constitue un fil conducteur de nombreux résultats étonnants ou originaux : l'hydrogène. Nos résultats prennent tout leur sens si l'on considère la référence [8]. Ils sont en fait la confirmation *expérimentale* des calculs *ab initio* de Van de Walle *et al.* qui permettent un lien quantitatif entre le contenu en hydrogène du silicium amorphe et la répartition des discontinuités de bande de l'hétérojonction a-Si:H/c-Si. La bande de valence du a-Si:H s'abaisse en moyenne de 40 meV par pourcent supplémentaire d'hydrogène. Les auteurs soulignent en plus que la structure électronique à l'interface joue sans doute un rôle (comme dans d'autres systèmes d'hétérojonctions) mais ils n'en ont pas tenu compte pour simplifier un problème théorique déjà très complexe. Évidemment, il y a une incertitude dans ces calculs mais l'impact du contenu en hydrogène sur

¹⁹ au sens réduction de la densité de défauts surfacique.

²⁰ voire obéir à la règle des affinités d'Anderson qui doit valider de nombreuses hypothèses pour pouvoir être appliquée.

la répartition des discontinuités de bande est très important et au-delà des marges d'erreur. Il est aussi crucial de comprendre que seuls les quelques angströms ou nanomètres de a-Si:H proches de l'interface comptent pour cette répartition des discontinuités de bande.

Donnons un exemple de nos expériences (parmi d'autres) qui sont explicitées grâce à ce nouveau cadre théorique. L'alliage a-SiGe:H possède un gap plus petit (à même température) qu'un a-Si:H standard et permet pourtant d'obtenir de meilleurs V_{co} . En fait, l'adjonction de germanium diminue le contenu en hydrogène dans la couche a-SiGe:H ce qui fait monter la bande de valence et la bande de conduction du a-SiGe:H par rapport au c-Si et est donc bénéfique pour le V_{co} . Un rapide calcul montre que les ordres de grandeur de ces différentes implications sont compatibles avec les résultats expérimentaux (voir pages 146 et 208).

Ce rôle important de l'hydrogène a été confirmé par des mesures conjointes de SIMS et de photoconductivité. Nous obtenions en effet une excellente passivation grâce à l'empilement a-Si:H(n+) / épi. i / c-Si(p), passivation d'ailleurs meilleure que celle obtenue avec le seul empilement a-Si:H(n+) / c-Si(p). Ce résultat était curieux car la couche épitaxiée intrinsèque ne passivait quasiment pas la surface du c-Si. En fait, les profils SIMS ont mis à jour un étonnant pic d'hydrogène à l'interface couche épitaxiée intrinsèque / silicium cristallin de type p ce qui modifie le contenu en hydrogène de l'ensemble des couches (pages 184 et 209). Citons enfin la variation du contenu en hydrogène et en deutérium de couches de a-Si:H déposées dans des conditions identiques mais sur un substrat FZ 1 Ω -cm ou CZ 14 Ω -cm (voir p.192). Or, les performances des cellules à simple hétérojonction avec émetteur identique sont dissemblables selon que le substrat soit du FZ 1 Ω -cm ou du CZ 14 Ω -cm.

Le contenu en hydrogène joue donc un rôle prépondérant dans la répartition des discontinuités de bande. Le contrôle du contenu en hydrogène par exemple à l'aide de moyens « détournés » (recuit, alliages comme a-SiGe:H, couche épitaxiée ou non) permet de modifier les discontinuités de bande et donc les performances des cellules solaires. Les valeurs préférables (pour augmenter les performances) des discontinuités de bande ΔE_c et ΔE_v ne sont pas les mêmes pour l'hétérojonction en face avant, en face arrière ou selon le type de dopage (p ou n) du substrat. Autrement dit, on ne visera pas la même répartition des discontinuités de bande selon l'hétérojonction considérée. Mais cette connaissance du lien hydrogène/discontinuités de bande permet une approche qualitative nouvelle et ouvre la porte à une véritable **ingénierie des discontinuités de bande** pour les cellules à hétérojonctions a-Si:H/c-Si.

Comme toujours après une thèse, il y aurait une multitude d'expériences à réaliser. L'objectif ultime est sans doute de maîtriser et de pouvoir modifier parfaitement la valeur des discontinuités de bande donc de réaliser une ingénierie complète des discontinuités de bande des cellules photovoltaïques a-Si:H/c-Si.

Il faut d'abord affiner les mesures des discontinuités de bande du système a-Si:H/c-Si en comparant les méthodes pour un même type de cellule (comme la spectroscopie de photoémission, *low-energy yield spectroscopy*, les $I(V,T)$, les simulations etc.) et en comparant des cellules différentes entre elles. En somme, réaliser par la même équipe et de façon cohérente et plus exhaustive, le tableau-résumé de la page 204 issu de notre recherche bibliographique. C'est un travail expérimental important car les discontinuités de bande restent difficiles à mesurer.

En parallèle, on pourrait montrer plus nettement la corrélation entre contenu en hydrogène, répartition des discontinuités de bande et performances des cellules solaires. La quantification expérimentale (éventuelle) de ce lien nécessitera des mesures de discontinuités de bande avec des marges d'erreur assez faibles, de nombreux profils SIMS et une étude plus poussée de l'interface a-Si:H/c-Si et particulièrement de la chimie de cette surface. On pourra aussi confirmer ou non l'existence de *platelets* lors de la croissance épitaxiale sur c-Si dans les conditions de dépôt du pm-Si:H. D'autres outils de caractérisation seront donc nécessaires comme l'ellipsométrie infra-rouge (spectroscopie FTIR), la spectroscopie de rayons X (XPS), la spectroscopie d'électrons Auger (AES). Mais la situation est complexe car l'hydrogène atomique ne fait pas que modifier les discontinuités de bande et a de nombreux autres effets positifs ou négatifs sur la cellule photovoltaïque à hétérojonctions.

Des études comparatives en fonction du type de dopage du c-Si (type n ou p), de l'orientation cristalline, de la méthode de cristallisation (FZ ou CZ) et du recuit (*as-deposit*, températures de recuit) permettront de résoudre certaines questions.

Un travail tout aussi fondamental, mais théorique et non expérimental, consisterait à prolonger les calculs de discontinuités de bande en fonction des propriétés de la couche a-Si:H et de l'interface a-Si:H/c-Si. Cela constitue (au moins) une thèse en soi car ce domaine théorique est très complexe et les capacités prédictives sont encore faibles.

En résumé, nous proposons de changer de paradigme et de s'intéresser plus rigoureusement à la base des hétérojonctions : les discontinuités de bande. Il y a sans doute une multiplicité de paramètres susceptibles de modifier ces discontinuités. Comme le suggèrent nos résultats, le contenu en hydrogène est, à notre avis, le paramètre principal influant sur la répartition des discontinuités de bande.

Avec une bonne ingénierie des discontinuités de bande nous pensons que les V_{co} des cellules à hétérojonctions sur c-Si de type p peuvent être aussi bons que sur c-Si de type n (à longueur de diffusion des porteurs comparable).

D'un intérêt plus fondamental, car d'un point de vue industriel délicat voire impossible à mettre en œuvre, d'autres techniques seraient passionnantes à élaborer. Leur mise en place pourraient nécessiter des implantations ioniques ou de l'épitaxie par jet moléculaire sur le c-Si (suivi du dépôt classique de a-Si:H par PECVD par exemple). Elles n'ont jamais été étudiées théoriquement ou expérimentalement sur des hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Des études théoriques ou pratiques existent en revanche sur d'autres systèmes d'hétérojonctions. Citons par ordre de complexité :

1. des couches intermédiaires métalliques (aluminium, chrome) de quelques monocouches atomiques qui peuvent modifier radicalement les discontinuités de bande [9, 10] ;
2. des dipôles à l'interface dû à des couches surdopées très fines (DID pour *doping interface dipole*) ainsi que le *delta-doping* [11, 12].

Toutefois, la méthode la moins complexe pour réussir entièrement une ingénierie des discontinuités de bande d'hétérojonctions a-Si:H/c-Si est la maîtrise du contenu en hydrogène des couches de silicium amorphe et de l'interface.

Bibliographie

- [1] J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, Y. Veschetti, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, and P.J. Ribeyron. « About the efficiency limits of heterojunction solar cells ». *J. Non-Cryst. Solids*, 352(9-20) :1928–1932, 2006.
- [2] S. Martinuzzi and M. Stemmer. « Mapping of defects and their recombination strength by a light-beam-induced current in silicon wafers ». *Mater. Sci. Eng., B.*, 24 :152–158, 1994.
- [3] S. Martinuzzi, O. Palais, and S. Ostapenko. « Scanning techniques applied to the characterisation of P and N type multicrystalline silicon ». *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 9(1-3) :230–235, 2006.
- [4] R. Einhaus, F. Duerinckx, E. Van Kerschaver, J. Szlufcik, F. Durand, P.J. Ribeyron, J.C. Duby, D. Sarti, G. Goer, G.N. Le, I. Périchaud, L. Clerc, and S. Martinuzzi. « Hydrogen passivation of newly developed EMC-multi-crystalline silicon ». *Mater. Sci. Eng., B.*, 58(1-2) :81–85, 1999.
- [5] N. Jensen, U. Rau, R.M. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R.B. Bergmann, , and J.H. Werner. « Recombination mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells ». *J. Appl. Phys.*, 87(5) :2639–2645, 2000.
- [6] J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron, and Y. Veschetti. « Plasma Treatments of the Interface in n-type a-Si:H/ p-type c-Si Heterojunction Silicon Solar Cells ». *Proc. of the 19th EU-PVSEC*, 2 :1453–1456, 2004.
- [7] M.A. Green, Jianhua Zhao, A. Wang, and S.R. Wenham. « Plasma Treatments of the Interface in n-type a-Si:H/ p-type c-Si Heterojunction Silicon Solar Cells ». *IEEE Trans. on Electron. Devices*, 46(10) :1940–1947, 1999.
- [8] Chris G. Van de Walle and L.H. Yang. « Band discontinuities at heterojunctions between crystalline and amorphous silicon ». *J. Vac. Sci. Technol., B*, 13 :1635–1638, 1995.
- [9] A. Munoz, R. Pérez, J.C. Durán, and F. Flores. « A theoretical analysis of the heterojunction band offsets as controlled by intralayer deposition ». *Surf. Sci.*, 211-212 :503–510, 1989.
- [10] R. Perez, A. Munoz, and F. Flores. « The effect of a metal intralayer on the heterojunction band offset: Extrinsic and intrinsic charge neutrality levels ». *Surf. Sci.*, 226 :371–380, 1990.
- [11] F. Capasso, A.Y. Cho, K. Mohammed, and P.W. Foy. « Doping interface dipoles: Tunable heterojunction barrier heights and band-edge discontinuities by molecular beam epitaxy ». *Appl. Phys. Lett.*, 46(7) :664–666, 1985.
- [12] T.H. Shen, M. Elliott, R.H. Williams, and D. Westwood. « Effective barrier height, conduction-band offset, and the influence of p-type δ doping at heterojunction interfaces: The case of the InAs/GaAs interface ». *Appl. Phys. Lett.*, 58(8) :842–844, 1991.

LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Communications scientifiques en rapport avec la thèse

Publications dans des revues à comité de lecture

1. M. Nath, **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas and P. Chatterjee, « Criteria for improved open-circuit voltage in a-Si:H(n) / c-Si(p) front heterojunction solar cells ». *J. Appl. Phys.*, to be published, 2007.
2. A.S. Gudovskikh, S. Ibrahim, J.P. Kleider, **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, Y. Veschetti and P.J. Ribeyron, « Determination of band offsets in a-Si:H/c-Si heterojunctions from capacitance-voltage measurements: Capabilities and limits », *Thin Solid Films*, 515 : 7481-7485, 2007.
3. D. Muñoz, C. Voz, I. Martín, A. Orpella, J. Puigdollers, R. Alcubilla, F. Villar, J. Bertomeu, J. Andreu and **J. Damon-Lacoste**, « Progress in a-Si:H/c-Si heterojunction emitters obtained by Hot-Wire CVD at 200 °C », *Thin Solid Films*, In Press, Available online 10 July 2007.
4. **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, Y. Veschetti, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider and P.J. Ribeyron, « About the efficiency limits of heterojunction solar cells », *J. Non-Cryst. Solids*, 352 :1928-1932, 2006.
5. A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, Y. Veschetti, J.C. Muller, P.J. Ribeyron and E. Rolland, « Interface properties of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells from admittance spectroscopy », *Thin Solid Films*, 511-512 :385-389, 2006.
6. Y. Veschetti, J.C. Muller, **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron and E. Rolland, « Optimisation of amorphous and polymorphous thin silicon layers for formation of front side heterojunction solar cells », *Thin Solid Films*, 511-512 :543-547, 2006.

Actes de conférences internationales

7. I. Martín, D. Muñoz, C. Voz, M. Vetter, R. Alcubilla, **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, F. Villar and J. Andreu, « Comparison of (n+) a-Si:H / (p) c-Si Heterojunction Emitters using a-Si:H Films Deposited by PECVD or HWCVD », *Proc. of the 4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion*, Hawaii, 1 :1091-1094, 2006.
8. P.J. Ribeyron, A. Vandeneynde, **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, R. Chouffot and J.P. Kleider, « Polymorphous/Crystalline Single Heterojunction and

- Double Heterojunction Solar Cells Optimisation on P type monocrystalline Silicon », *Proc. of the 21st European Photovoltaic Conference (EU-PVSEC)*, Dresden, 2006.
9. P.J. Ribeyron, **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, Y. Veschetti, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, « Polymorphous/Crystalline Heterojunction Solar Cells with Low Cost Industrial Process on P type monocrystalline Silicon », *Proc. of the 20th EU-PVSEC*, Barcelona, 2005.
 10. I. Martín, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, C. Voz, R. Alcubilla, **J. Damon-Lacoste** and P. Roca i Cabarrocas, « Electrical Characterization of Heterojunction Solar Cells with Back-Surface Passivation based on a-SiC_x:H Films », *Proc. of the 20th EU-PVSEC*, Barcelona, 2005.
 11. Y. Veschetti, **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron and E. Rolland, « Improvement of polymorphous/crystalline heterojunction solar cells using low temperature screen-printed pastes », *Conf. Record of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists*, Orlando, 1 :1131-1134, 2005.
 12. **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, P.J. Ribeyron and Y. Veschetti, « Plasma Treatments of the Interface in n-type a-Si:H / p-type c-Si Heterojunction Silicon Solar Cells », *Proc. of the 19th EU-PVSEC*, Paris, 2 :1453-1456, 2004.

Autres annales de conférences et présentations

13. « About the efficiency limits of heterojunction solar cells », **J. Damon-Lacoste**, présentation orale, International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS), Lisbonne (2005).
14. **J. Damon-Lacoste**, P. Roca i Cabarrocas, P.J. Ribeyron, J.P. Kleider, A.S. Gudovskikh et Y. Veschetti, « Réalisation de cellules à hétérojonctions c-Si/a-Si:H à haut rendement », *Annales du séminaire énergie photovoltaïque ADEME*, 2005.
15. « Collaboration research/industry in the photovoltaic field », **J. Damon-Lacoste**, présentation orale organisée par la CCI de l'Essonne et axée sur la coopération laboratoires/PME, Évry (2005).

Brevets

16. **J. Damon-Lacoste** et P. Roca i Cabarrocas, « Hétérojonction à interface intrinsèquement amorphe », demande de brevet d'invention français n° 0655711 du 20 décembre 2006.
17. P. Roca i Cabarrocas et **J. Damon-Lacoste**, « Hétérojonction à interface dopée », demande de brevet d'invention français n° 0655714 du 20 décembre 2006.

Autres publications dans des revues à comité de lecture

(réalisées lors de ma thèse mais pas liées aux cellules photovoltaïques à hétérojonctions a-Si:H/c-Si)

1. S. Kasouit, **J. Damon-Lacoste**, R. Vanderhaghen and P. Roca i Cabarrocas, « Contribution of plasma generated nanocrystals to the growth of microcrystalline silicon thin films », *J. Non-Cryst. Solids*, 338-340 :86-90, 2004.
2. R. Vanderhaghen, S. Kasouit, **J. Damon-Lacoste**, F. Liu and P. Roca i Cabarrocas, « Study of transport, trapping and recombination mechanisms in microcrystalline silicon by transient photoconductivity », *J. Non-Cryst. Solids*, 338-340 :336-340, 2004.

Résumé

Cette thèse a initié en France la thématique des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Cette technologie consiste à déposer des couches de silicium amorphe sur des substrats de silicium cristallin ce qui présente l'avantage (par rapport aux homojonctions) de fabriquer des cellules solaires à haut rendement entièrement à basse température ($< 200\text{ °C}$). Elle permet aussi de réaliser plus aisément des cellules sur substrats c-Si très minces ($< 150\text{ }\mu\text{m}$). Les substrats utilisés sont ici essentiellement des c-Si de type p. Les couches a-Si:H, pm-Si:H ou $\mu\text{c-Si}$ sont déposées par RF-PECVD. Une attention particulière est portée au dépôt d'ITO, aux étapes de nettoyage et à la reproductibilité. Les cellules solaires ont été développées dans un souci constant d'industrialisation : grande surface (25 cm^2) et métallisations bas coût sérigraphiées. Malgré cela, les rendements ont progressé de 9 % à 17 % avec les meilleurs V_{co} compris entre 660 mV et 677 mV (à l'époque un record). Une excellente passivation a été obtenue avec une vitesse de recombinaison de 16 cm/s moyennée sur 25 cm^2 .

Un travail plus théorique associant mesures ellipsométriques *in situ*, mesures HR-TEM et mesures de capacité, SIMS et simulations a permis d'obtenir plusieurs résultats originaux et de montrer que la physique des cellules à hétérojonctions a-Si:H/c-Si était encore mal comprise. Des paradoxes ont été découverts et élucidés concernant le rôle du « bombardement ionique », de la croissance épitaxiale et des discontinuités de bande. Une conclusion essentielle est que les discontinuités de bande du système a-Si:H/c-Si ne sont pas constantes et que leur valeur dépend (notamment) du contenu en hydrogène. Cela ouvre la voie à une ingénierie des discontinuités de bande des cellules solaires à hétérojonctions.

Abstract

This thesis is the first such work in France on a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. This technology is based on the deposition of amorphous silicon onto crystalline silicon substrates, thus enabling the fabrication of high efficiency solar cells entirely at low temperatures ($< 200\text{ °C}$). It also makes it possible to process very thin c-Si substrates ($< 150\text{ }\mu\text{m}$). In this work, we have dealt exclusively with p-type doped c-Si substrates, upon which a-Si:H, pm-Si:H or $\mu\text{c-Si}$ layers have been deposited by RF-PECVD. We have paid particular attention to the ITO deposition, the cleaning procedure steps, and the resulting reproducibility issues. Industrialization was one of the goals of the research; hence, solar cells with large areas (25 cm^2) and using a low-cost, screen-printed metallization step were developed. Power conversion efficiencies of the resulting cells were improved from 9 % to 17 % and record values of V_{oc} between 660 mV and 677 mV were achieved. An outstanding quality of passivation (surface recombination of 16 cm/s averaged over 25 cm^2) has been obtained.

We have carried out in-situ ellipsometric measurements, SIMS, HR-TEM, capacitance measurements, and numerical simulations in order to gain further insight in the poorly understood physics of heterojunction solar cells. Original results have been obtained, and as well, some existing paradoxes have been resolved concerning the role of “ion bombardment”, the impact of epitaxial growth, and the behaviour of band offsets. One of our major conclusions is that the band offsets of a-Si:H/c-Si heterojunctions are not constant and are especially governed by hydrogen content. This discovery opens the door to the possibility of engineering heterojunction band offsets.