

a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells: back side assessment and improvement

Sílvia Martín de Nicolás

Résumé

La diminution du coût des cellules photovoltaïques en silicium cristallin (c-Si) passe par une augmentation de leur rendement de conversion alliée à la réduction en épaisseur des tranches de silicium ($\leq 200 \mu\text{m}$). On peut espérer atteindre des rendements de 19-20% avec du très bon matériau multicristallin mais seuls des matériaux monocristallins de très bonne qualité permettront d'approcher petit à petit les limites théoriques des cellules silicium (29%). Le rendement maximum sous un soleil jamais atteint par une cellule en silicium est de 24,7% (surface 4cm^2) avec une technologie homojonction améliorée grâce à des méthodes issues de la microélectronique (émetteur sélectif, BSF localisé, passivation par SiO_2 thermique...). Ces méthodes sont cependant loin d'être industrialisables à des coûts raisonnables, et les recherches essaient d'en simplifier certains aspects afin de permettre des coûts de fabrication viables.

Parmi les technologies photovoltaïques à base de silicium, les cellules solaires à hétérojonction a-Si:H/c-Si (HJ) ont montré une attention croissante en ce qui concerne leur fort potentiel d'amélioration du rendement et de la réduction de coûts. Par rapport aux homojonctions, les HJs profitent de plus basses températures de fabrication (autour de 200°C), des procédés rentables (des couches minces sont déposées en grand échelle), un meilleur coefficient de température et une consommation plus faible du silicium (des wafers plus minces peuvent être utilisés en raison de l'excellente qualité de passivation de surface). Actuellement, la société japonaise Sanyo a déjà prouvé 23.7% de rendement de conversion avec des dispositifs à HJ de grande surface et un procédé pouvant être industriel. Cependant, malgré ces résultats excellents, le plein potentiel de cette structure n'a pas été encore complètement exploré et un vaste travail sur l'architecture HJ est conduit par plusieurs groupes.

Dans cette thèse, des investigations sur les cellules solaires à hétérojonction a-Si:H/c-Si de type (n) développées à l'Institut National de l'Énergie Solaire (INES) sont présentées. Les aspects technologiques et physiques du dispositif à HJ ont été revus, en mettant l'accent sur la compréhension du rôle joué par la face arrière.

L'influence de paramètres de processus de la technique de dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PECVD) sur les propriétés des couches de silicium amorphe est examinée dans le but d'améliorer leurs caractéristiques électriques. Il a

été mis en évidence que les propriétés de couches d'a-Si:H, aussi bien que leur qualité de passivation résultant, sont extrêmement sensibles aux conditions de dépôt. On montre que plus la pression de dépôt et la distance inter électrodes sont grandes, meilleure est la qualité passivation des couches (n)a-Si:H déposées à bas débits de PH₃.

À travers le développement et la mise en œuvre des films de a-Si:H intrinsèques et dopés (n) de haute qualité des cellules solaires à HJ, les conditions requises en face arrière des dispositifs ont été établies. Une comparaison entre plusieurs types de champ surface arrière (BSF), avec et sans l'introduction d'une couche buffer, est présentée et les caractéristiques des cellules solaires résultants sont discutées. Si aucune couche buffer n'est utilisée en face arrière, un BSF fortement dopé est nécessaire pour créer une courbure de bandes adéquate permettant de collecter efficacement les porteurs de charge. Cependant, le rendement de conversion est limité puisque la densité de défauts n'est pas optimisée à l'interface. Alors, on montre que la minimisation des pertes de recombinaison à l'arrière de l'interface a-Si:H/c-Si a aussi une importance capitale.

Une discussion autour du contact arrière de cellules solaires à HJ est aussi présentée. Une nouvelle approche d'oxyde transparent conducteur (TCO) en face arrière basé sur les couches d'oxyde de zinc dopé au bore (ZnO:B) est étudié. Cette partie du travail se concentre sur le dépôt des films minces de ZnO par la technique de dépôt chimique en phase gazeuse aux organométalliques à basse pression (LPCVD). Dans le but de développer des couches de ZnO:B de haute qualité bien adaptées à leur utilisation dans des dispositifs à HJ, différents paramètres de dépôt sont étudiés et leur influence sur des cellules solaires est évaluée. Il est montré que des valeurs plus hautes de mobilité électrique peuvent être obtenues sur des couches possédant de plus grandes tailles de grain, car les phénomènes de dispersion des électrons aux joints de grains sont réduits. En plus, dans ce travail une dégradation de la conduction latérale des films de ZnO en contact à l'air est mise en évidence. Comme voie alternative pour améliorer les caractéristiques du ZnO ainsi que sa stabilité, des traitements après dépôt comme le post plasma d'hydrogène ou le recuit laser sont examinés.

Au cours de ce travail il est montré que la face arrière des cellules solaires à HJ joue un rôle important sur l'accomplissement de hauts rendements. Cependant, l'augmentation de la performance globale du dispositif dû à l'optimisation de la face arrière de la cellule est toujours dépendante des phénomènes ayant lieu en face avant des dispositifs. L'utilisation des films optimisés pour la face arrière des HJs développées dans cette thèse, associée à des couches améliorées pour la face avant et une nouvelle approche de métallisation nous a permis d'atteindre un rendement de conversion record de plus de 22%, démontrant ainsi le grand potentiel de cette technologie à HJ de a-Si:H/c-Si.

Cellules solaires à hétérojonction a-Si:H/c-Si

La possibilité d'utiliser le silicium amorphe avec un substrat cristallin pour former une hétérojonction fut pour la première fois envisagée par W. Fuhs en 1974, qui ont montré que cette structure pouvait générer un photocourant. Néanmoins, la première véritable cellule est due à Okuda et al en 1983 avec un rendement de 12.4%. L'entreprise japonaise Sanyo a ensuite apporté une avancée fondamentale à la structure en 1991 en insérant un film a-Si:H non dopé (intrinsèque) entre le substrat et la couche a-Si:H dopée. Cette technologie HITTM (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) permet d'améliorer considérablement la passivation de surface, et donc la tension de circuit ouvert (V_{OC}) des cellules. Ce film mince (≤ 5 nm) de a-Si:H intrinsèque (couche « buffer ») permet en effet de garder un champ électrique élevé tout en diminuant la densité de défauts à l'interface.

Aujourd'hui, les cellules à hétérojonctions de Sanyo permettent d'obtenir sur des cellules de grande surface (≥ 100 cm²) des rendements supérieurs à 23.7% en laboratoire et 20% en production industrielle. Les cellules hétérojonctions silicium sont donc une des technologies les plus prometteuses pour l'obtention de très hauts rendements sur silicium cristallin. Ce type de cellules utilise du silicium monocristallin type (n) de haute qualité, sur lequel on vient déposer des couches de silicium amorphes hydrogéné d'épaisseur nanométrique en face avant et arrière pour créer la jonction, le BSF, et ainsi assurer une passivation de surface excellente. On dépose également des oxydes transparents conducteurs qui assurent la conduction latérale des charges et permettent un meilleur confinement optique. Ensuite, un composé métallique sur les deux faces est déposée afin d'assurer une collection efficace des charges générées.

Le cœur de la technologie est donc le dépôt à basse température ($< 200^\circ\text{C}$) de couches de silicium amorphe hydrogéné sur un substrat de silicium monocristallin. Cela permet d'obtenir des passivations de surface excellentes et d'atteindre des valeurs de tension de circuit ouvert supérieures à 730 mV. L'INES développe cette technologie dans un équipement cluster semi-industriel construit par la société Jusung, qui permet de déposer à la fois les couches de silicium amorphe par PECVD, les oxydes transparents conducteurs (TCO) mais aussi de l'aluminium utilisé comme contact en face arrière. La structure de la cellule à HJ fabriquée à INES est représentée dans la Figure 1 ci-dessous.

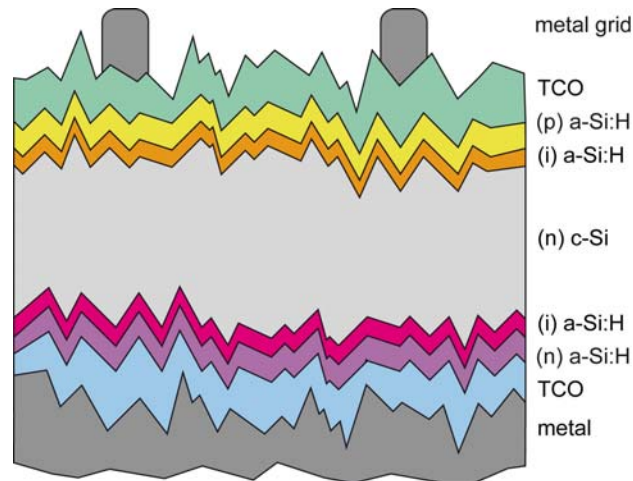


Figure 1. Cellule à hétérojonction fabriquée à INES.

Les couches de silicium amorphe hydrogéné appliquées en face arrière des hétérojonctions

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'optimisation des couches (n) a-Si:H utilisées en face arrière des cellules solaires à hétérojonction (HJ) afin d'améliorer les performances de ces dispositifs sur substrats type (n). L'optimisation des couches de a-Si:H a été réalisée sur substrats polis de silicium cristallins FZ de type (n) (<100>; 30 μm ; 1-5 Ωcm) pour simplifier le processus de caractérisation. De plus, les cellules solaires à HJ résultant de l'incorporation des dites couches sont aussi évaluées.

La passivation des couches a été évaluée en utilisant la mesure de *Quasi-Steady-State Photoconductance* (QSSPC). L'épaisseur et la microstructure des films ont été évaluées par Ellipsométrie Spectroscopique (SE). Des mesures complémentaires de conductivité (à partir desquelles l'énergie d'activation des films a été déterminée), *Secondary Ion Mass Spectrometry* (SIMS) et *Fourier-Transform InfraRed spectroscopy* (FTIR) ont été faites.

Dans le but d'augmenter la passivation des couches amorphes dopées (n), les paramètres de dépôt étudiés sont les suivants: (i) pression du processus (p_{dep}) – de 0.5 T à 2.0 T-, (ii) distance inter-électrode (d_e) – 35 mm, 23 mm ou 18 mm-, (iii) dopage des couches – de 0 à 215 sccm de PH_3 dans le mélange de gaz-, et (iv) dilution d'hydrogène -ratio H_2/SiH_4 -.

Des mesures de QSSPC et de SE montrent que les couches déposées en régime de basse pression (0.5 T) sont épitaxiées, quel que soit la concentration de dopage utilisée dans la couche. Cependant, une diminution du contenu épitaxié dans les couches est observée pour les forts débits de PH_3 au fur et à mesure que la pression de dépôt augmente (voir Figure 2).

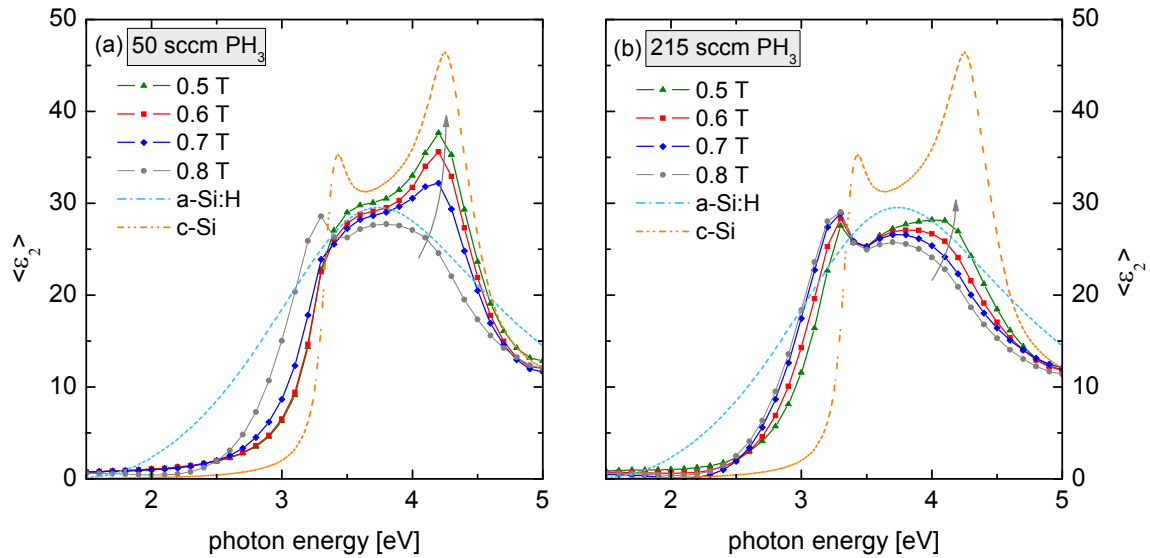


Figure 2. Partie imaginaire de la fonction pseudo-diélectrique des couches déposées à (a) 50 sccm et (b) 215 sccm de PH_3 à différentes pressions de dépôt.

Pour 0.8 T et plus, la qualité de passivation des couches utilisées dans cette étude varie selon la quantité de PH_3 ajoutée au mélange gazeux, comme on pouvait s'y attendre à cause de l'effet de champ. Comme indiqué dans la Figure 3, on peut se rendre compte que les faibles concentrations de PH_3 donnent une meilleure qualité de passivation à plus grande pression.

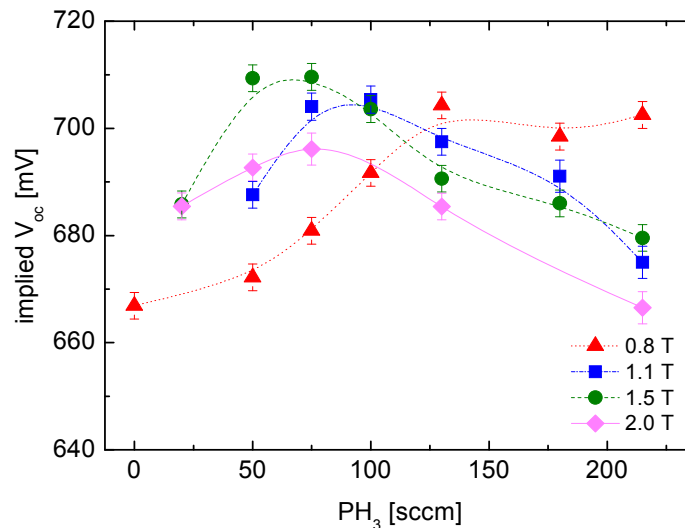


Figure 3. V_{oc} implied à 1 soleil en fonction du contenu de PH_3 à différentes pressions. La distance inter-électrode est fixée à 23mm.

En ce qui concerne la distance inter électrodes, il a été vu qu'une distance de 35 mm est plus favorable lorsque de faibles débits de phosphine sont utilisés. Avec la d_e

minimale (18 mm) on obtient de meilleurs résultats à plus forts débits de PH_3 . Néanmoins, cette condition de dépôt crée un plasma instable. Conformément aux études réalisées, il est conseillé d'utiliser une d_e à 35 mm pour les fortes pressions (qui vont être utilisées pour les dépôts de couches (n) à faibles débits de PH_3), et une d_e à 23 mm pour les faibles pressions (qui vont être utilisées pour les dépôts de couches (n) à forts débits de PH_3).

Quand on regarde l'influence de la concentration du PH_3 dans les couches amorphe, il a été vu qu'à 1.5 T de pression et une distance inter-électrode de 35 mm, les valeurs de V_{OC} des couches se dégradent au fur et à mesure que le contenu de PH_3 augmente. Comme indiqué dans la Figure 4, la charge fixe (Q_f) des couches fortement dopées augmente, ainsi que la densité de défauts à l'interface (D_{it}), ce qui engendre en une qualité de passivation inférieure.

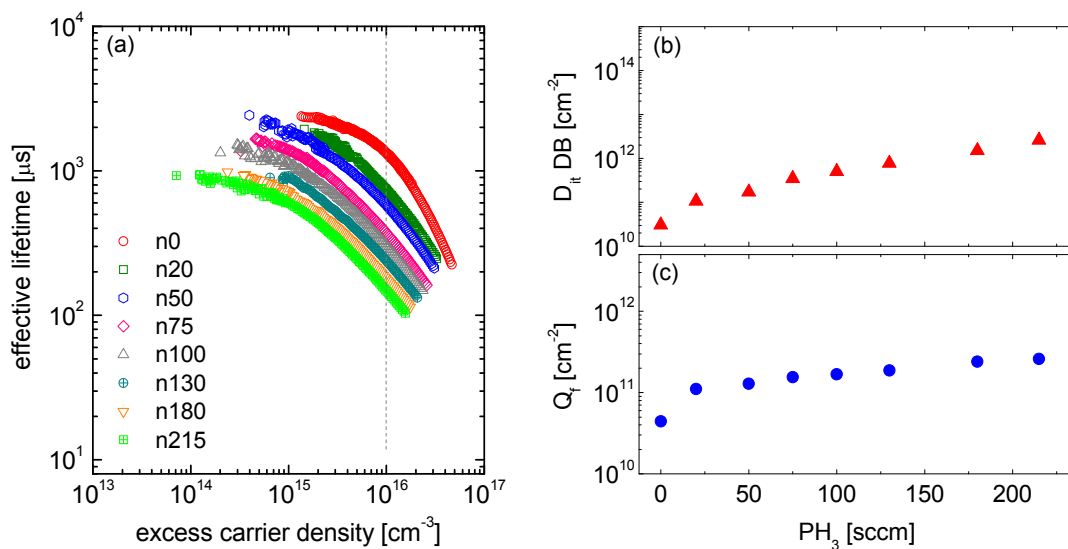


Figure 4. (a) Mesures de durée de vie des échantillons avec plusieurs dopages de PH_3 ($p_{\text{dep}} = 1.5$ T et $d_e = 35$ mm). (b), (c) Paramètres extraits de données de durée de vie en fonction du dopage avec le modèle de recombinaison des structures a-Si:H/c-Si développé par C. Leendertz et al: densité de défauts à l'interface et charge fixe effective.

Dans la Figure 5, l'énergie d'activation des couches est comparée avec la concentration totale de phosphore mesurée par SIMS, qui augmente fermement avec le débit PH_3 . Comme on peut remarquer à partir des résultats de E_a , la couche non-dopée a un léger comportement de type (n), car dans la même chambre de PECVD, des dépôts (i) et (n) sont faits. Jusqu'à 50 sccm de débit PH_3 , l'énergie d'activation diminue en raison du dopage du a-Si:H. Au-dessus de 50 sccm, l'énergie d'activation augmente. Ce fait est attribué à la création de défauts à haute concentration de dopage, en accord avec les résultats présentés dans la Figure 4.

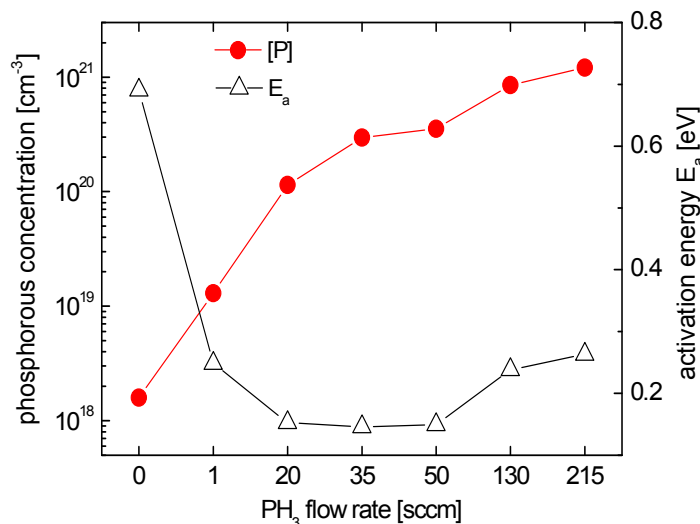


Figure 5. Concentration totale de phosphore déterminée à partir de mesures SIMS des échantillons de 10 nm d'épaisseur, comparée avec l'énergie d'activation des couches.

Pour évaluer l'impact de l'utilisation de ces couches (n)a-Si:H dans des cellules solaires, quelques couches dopées (n) ont été incorporées en face arrière de dispositifs avec une face avant identique. Les résultats sont montrés dans la Figure 6.

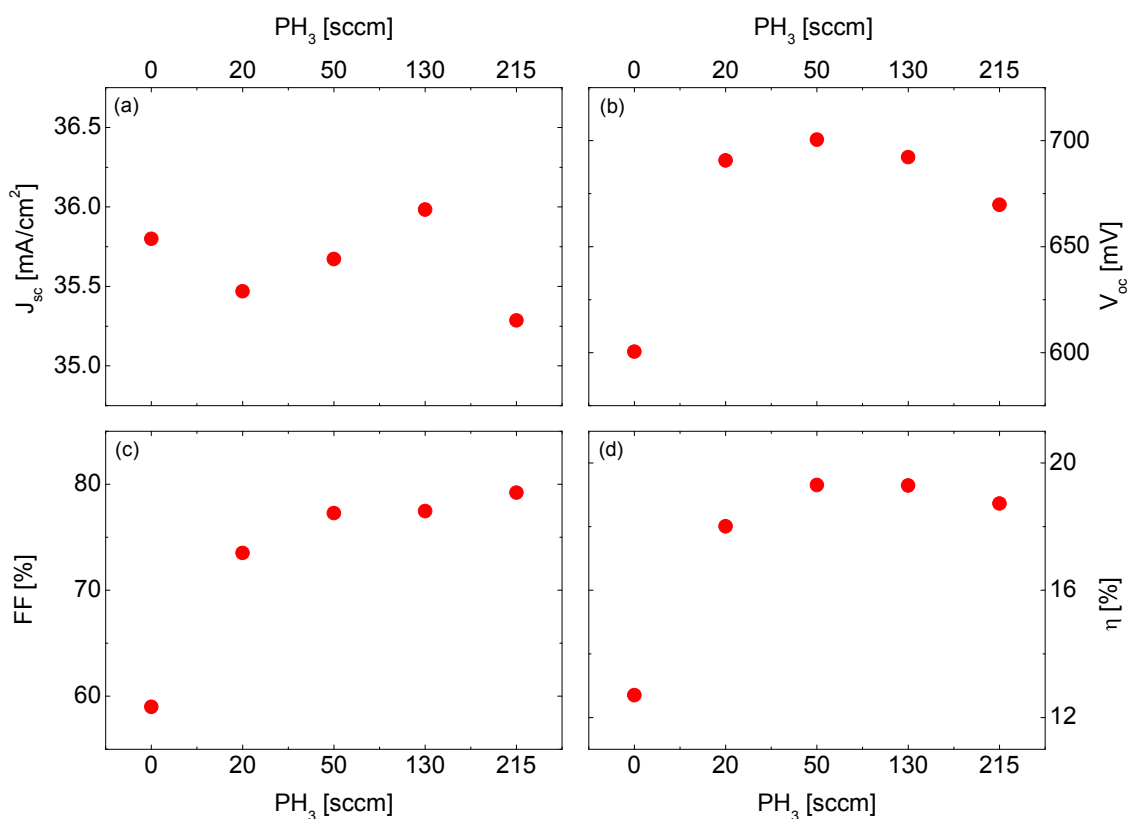


Figure 6. Caractéristiques des cellules solaires à hétérojonction en fonction du dopage de la couche n utilisée en face arrière (BSF simple).

On peut voir que la tendance de V_{OC} est bien corrélée avec les résultats d' E_a présentés précédemment. Pour l'échantillon avec un BSF simple intrinsèque (n0), la plus faible V_{OC} est obtenue pour la plus grande E_a , tandis que l'échantillon n50 a la plus haute V_{OC} et plus petite E_a . En accord avec l'augmentation de l'énergie d'activation, au-delà de 50 sccm de PH_3 (Figure 5), la V_{OC} des échantillons n130 et n215 diminuent.

L'augmentation du D_{it} dans la couche n215 (Figure 4) n'a pas d'effet nuisible dans les résultats de FF. La grande quantité de charges fixes induit l'effet de champ nécessaire et compense les mécanismes de recombinaison au BSF. Comme attendu, les couches non-dopées ou légèrement dopées présentent un niveau du dopage trop faible pour créer une courbure de bandes suffisante, en bloquant ainsi le transport des porteurs vers l'arrière de la cellule. Le logiciel AFORS-HET a été utilisé pour simuler le diagramme de bandes d'énergie de dispositifs avec un BSF dopé à 0 sccm- et 215 sccm de PH_3 . Les résultats sont présentés dans la Figure 7(a). En effet, l'augmentation d' E_a dans l'échantillon n0 crée une bande se courbant dans le mauvais sens, établissant une barrière pour les électrons. En conséquence, la mesure expérimentale de ces dispositifs (n0) donne des courbes $J(V)$ en forme de S qui indiquent clairement que ces couches ne peuvent être incorporées en cellule, même si elles présentaient des propriétés intéressantes (voir Figure 7(b)).

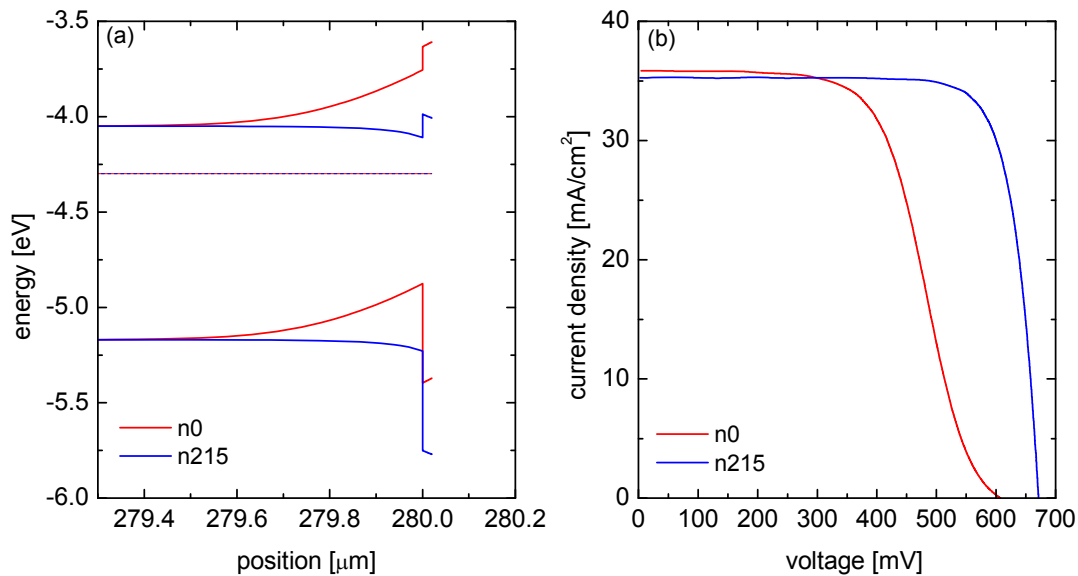


Figure 7. (a) Diagramme de bandes d'énergie de la jonction n/n^+ avec un BSF dopé à 0 sccm et 215 sccm de PH_3 , simulé avec AFORS-HET. (b) Courbe $J(V)$ expérimentale des cellules avec un BSF dopé à 0 sccm et 215 sccm de PH_3 .

Pour attendre des rendements très élevés avec les cellules solaires à HJ, il est nécessaire d'avoir (même en face arrière des dispositifs) une densité de défauts à l'interface très basse avec un fort champ électrique pour pouvoir collecter les porteurs de charge et créer assez une courbure de bandes. La combinaison de ces deux

mécanismes de passivation différents dans une seule couche est extrêmement difficile à cause des pauvres propriétés de conduction des couches intrinsèques. En plus, si on améliore la conductivité des couches d'a-Si:H en augmentant le dopage, la densité de défaut est aussi augmentée. En accord avec ces contraintes, il semble donc nécessaire de créer un empilement de couches pour pouvoir combiner les deux mécanismes de passivation et assurer une V_{OC} élevée ainsi qu'un haut FF.

Pour poursuivre l'étude et améliorer la performance des couches (n) appliquées en face arrière des cellules à hétérojonction, des doubles couches ont été évaluées en BSF des dispositifs. Plusieurs paramètres comme le dopage, l'épaisseur ou le ratio H_2/SiH_4 de la couche intermédiaire (couche buffer) ainsi que de la couche n+ ont été étudiés.

À titre d'exemple, ci-dessous sont présentés les résultats obtenus dans l'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche buffer. Une couche intrinsèque de 1 nm, 4 nm et 10 nm d'épaisseur a été insérée entre le c-Si et la couche n⁺. Des dispositifs sans couche buffer ont été aussi fabriqués pour pouvoir comparer la configuration de BSF simple couche versus double couche. La face avant des cellules et les autres couches utilisées en face arrière n'ont pas été modifiées entre les différents échantillons testés.

La Figure 8 présente les paramètres des cellules étudiés. L'insertion d'une couche (i)a-Si:H de haute qualité réduit la vitesse de recombinaison superficielle à l'arrière de l'interface a-Si:H/c-Si, améliorant ainsi les propriétés de jonction. La V_{OC} est notamment améliorée avec l'augmentation de l'épaisseur de couche (i). Néanmoins, l'échantillon avec la couche (i) plus épaisse montre une grande diminution du FF, ceci étant principalement attribué à une augmentation de la résistance série.

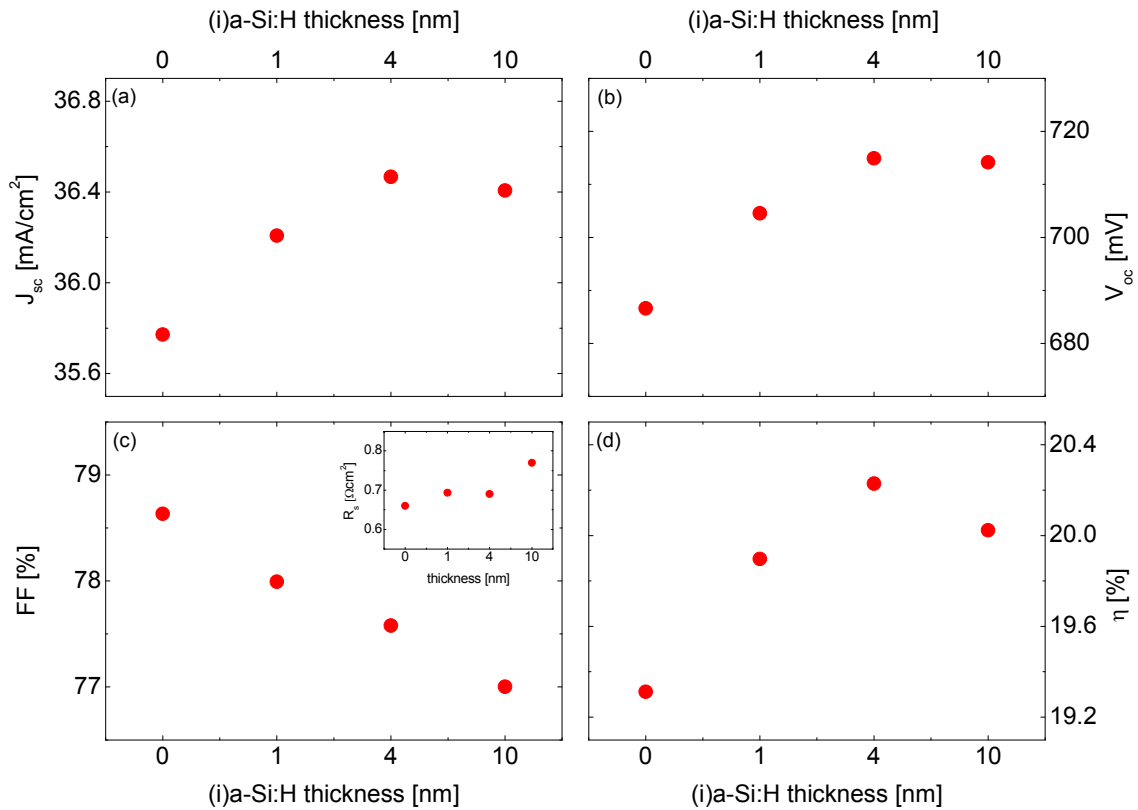


Figure 8. Caractéristiques des cellules solaires en fonction de l'épaisseur de la couche buffer utilisé en face arrière.

Avec l'utilisation d'un BSF simple couche (la couche n^+ est en contact direct avec le c-Si. Il n'y a donc pas d'utilisation de couche buffer ; épaisseur égale à 0), le FF est maximisé en raison de la conductivité plus élevée de la couche n^+ dopée à 215 sccm (la R_s du dispositif est réduit). Cependant, cette configuration de BSF aboutit à un rendement dégradé en raison de la pauvre passivation des défauts à l'interface n/n^+ . Quand la couche (i)a-Si:H est utilisée, le rendement global de la cellule est maximisée lorsque les couches sont suffisamment épaisses pour passiver correctement le c-Si. Dans cette étude, un optimum d'épaisseur de couche intrinsèque à 4 nm a été trouvée.

Le contact en face arrière des hétérojonctions : utilisation de l'oxyde transparent conducteur

Différents schémas pour réaliser le contact en face arrière des hétérojonctions existent. Le métal peut être déposé directement sur le c-Si. Néanmoins, dans ce cas il n'existe pas de BSF et la V_{oc} atteignable est donc faible. Au contraire, si des couches de a-Si:H sont utilisées, les pertes de recombinaison en face arrière sont minimisées, et l'électrode à l'arrière est déposée par dessus. Néanmoins, l'insertion d'une couche d'oxyde transparent conducteur (TCO) est aussi généralement utilisée dans des cellules avec métallisation pleine plaque. En effet, un meilleur rendement a été

démontré avec ce type de structure de contact arrière TCO/métal. Comme en face avant des HJs, l'oxyde d'indium dopé à l'étain est le choix le plus étendu en face arrière des cellules. Cependant, dans cette thèse, une nouvelle approche de TCO en face arrière basée sur des couches d'oxyde de zinc dopé au bore (ZnO:B) a été étudiée. L'utilisation du ZnO:B ne sera pas étendue à la face avant de la cellule, car comme il sera présenté plus tard, des contraintes de stabilité ont été mises en évidence.

L'oxyde de zinc déposé en face arrière de nos cellules est fait par la technique de dépôt LPCVD, qui dans certaines conditions, donne des films naturellement rugueux avec d'excellentes propriétés diffusives et électriques. Pour l'optimisation de la performance de nos dispositifs, il faut trouver la bonne combinaison de paramètres qui résultera en l'amélioration de la diffusion de la lumière dans la cellule et aussi dans le transport de porteurs.

Des efforts ont été faits pour examiner la corrélation entre les paramètres de dépôt et les propriétés optiques et de conduction des couches. Ainsi, des couches de ZnO ont été déposées dans une gamme de pression inférieure à 1 Torr. Le diethylzinc (DEZ) et la vapeur d'eau (H_2O) ont été utilisés comme gaz précurseurs et évaporés directement dans le système. Le Diborane (B_2H_6) a été utilisé comme gaz dopant. Pour optimiser les propriétés électriques et optiques des couches de ZnO, différents paramètres de dépôt du système MOCVD ont été étudiés, parmi lesquels: (i) introduction de dopage dans le processus (ratio B_2H_6/DEZ), (ii) influence de flux de précurseur (ratio H_2O/DEZ), (iii) influence du temps de dépôt (épaisseur du ZnO), (iv) influence de la température du substrat. La pression totale a été maintenue à 0.4 T et la température du substrat a été fixé à 180°C si le contraire n'est pas spécifié.

Pour déterminer les caractéristiques électriques du ZnO, la résistivité ρ , la mobilité de Hall μ et la concentration de porteurs N ont été mesurés. Pour évaluer les propriétés optiques des films, la transmission totale et diffuse (TT et DT, respectivement) et des mesures d'ellipsométrie ont été faites. De plus, le haze factor a été défini comme la proportion DT/TT mesurée à 600nm et permet d'évaluer quantitativement la lumière dispersée par les couches ZnO. D'autres techniques d'analyse ont été mises en œuvre pour bien caractériser les propriétés du matériau : la microscopie électronique à balayage (SEM) et la réflectivité des rayons X (XRD).

L'effet de l'incorporation du bore dans les couches de ZnO est représenté dans la Figure 9. Une augmentation de la concentration des porteurs de charge (N) est observée. En conséquence, la mobilité (μ) augmente mais un maximum est atteint à un niveau de dopage de 0.1. Ensuite, une dégradation de μ est observée aux ratios plus hauts.

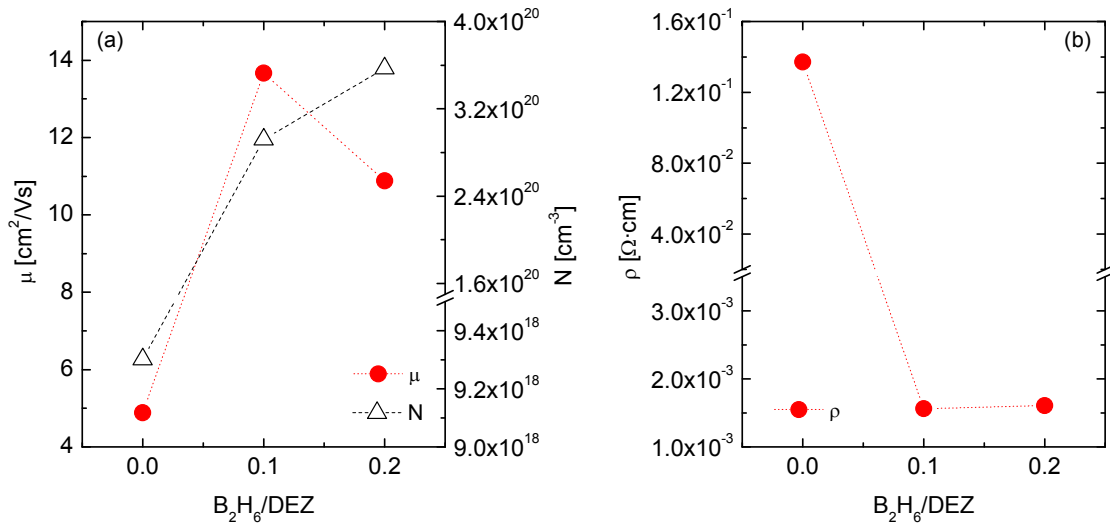


Figure 9. Propriétés électriques des couches de ZnO:B déposées à différents niveaux de dopage ($p_{dep} = 0.4$ T, $T = 180^\circ C$) : mobilité Hall, concentration de porteurs et résistivité.

Les images SEM des échantillons de ZnO et ZnO:B, présentées dans la Figure 10, montrent que la taille de grains en surface des films dopés se réduit quand le ratio de dopage augmente. Ainsi, la densité de joints de grains dans le matériau est majeure. La dégradation de mobilité observée dans la Figure 9 peut être donc attribuée à une augmentation de la diffusion des porteurs de charge libres dans le matériau. Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis, et donc plus leur mobilité est réduite.

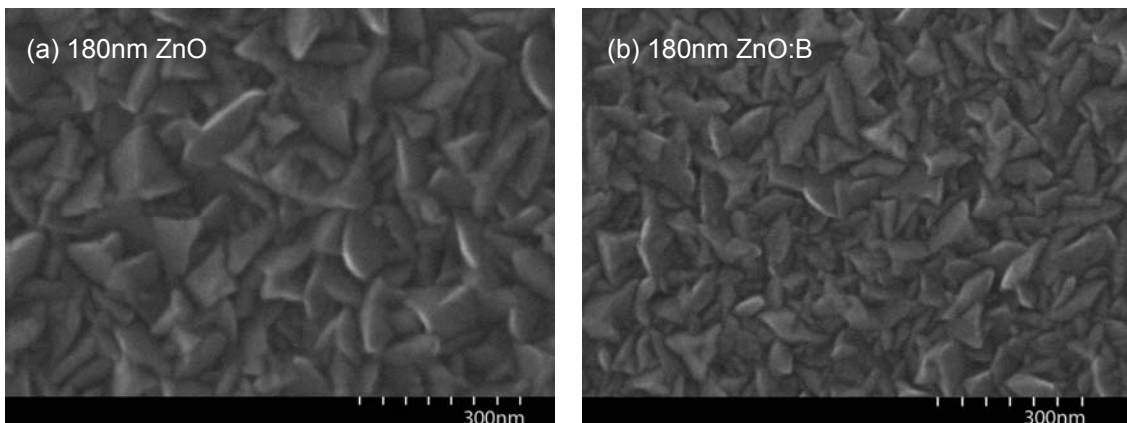


Figure 10. Images SEM des échantillons de 180 nm d'épaisseur déposés à un ratio de (a) $B_2H_6/DEZ = 0$, et (b) $B_2H_6/DEZ = 0.2$.

Les épaisseurs des échantillons étudiés ont été adéquatement ajustées et l'on peut donc comparer les courbes de transmission et les mesures du facteur de haze sans

être trop influencé par les variations de l'épaisseur entre les échantillons de la série. Les spectres de transmission totale et diffuse sont très similaires et ne semblent donc pas être très influencés par la variation du rapport B_2H_6/DEZ . La transmission totale des échantillons reste constante, légèrement au-dessus de 80%, pour des longueurs d'onde supérieures au gap optique. Dans la gamme d'épaisseur étudiée, la transmission diffuse n'existe pas.

Les effets de la variation des rapports des flux de gaz précurseurs (ratio H_2O/DEZ) utilisés pour le dépôt du ZnO, sur ses propriétés électriques (résistivité, concentration de porteurs de charge, et mobilité de ces porteurs) et optiques (transmission totale et diffuse, TT et TD, et facteur de haze), a été évalué. Pour cette étude, le rapport ratio B_2H_6/DEZ a été gardé constant. Il a été vu que la vitesse de dépôt diminue considérablement avec un ratio H_2O/DEZ croissant. Comme on peut l'observer sur la Figure 11, N et μ diminuent légèrement quand le rapport de flux de gaz précurseur augmente. Par conséquent, ρ augmente. Ce comportement laisse suggérer qu'une augmentation de la quantité d'eau n'améliore pas l'incorporation du dopage effectif dans la couche de ZnO:B et donc une petite diminution de N est observée entre $H_2O/DEZ = 0.125$ et 1. La quantité croissante d'hydrogène introduite dans la couche pourrait probablement interdire l'effet de dopage d'atomes de bore. Des mesures de transmission totale et diffuse ont été réalisées et aucune variation remarquable n'a été observée avec l'augmentation du flux d' H_2O , à l'épaisseur étudiée (250nm). Par rapport aux résultats obtenus, on a trouvé un point optimal qui coïncide à 0.4T de pression, 180°C et 0.1 de ratio de B_2H_6/DEZ et 0.125 de ratio H_2O/DEZ .

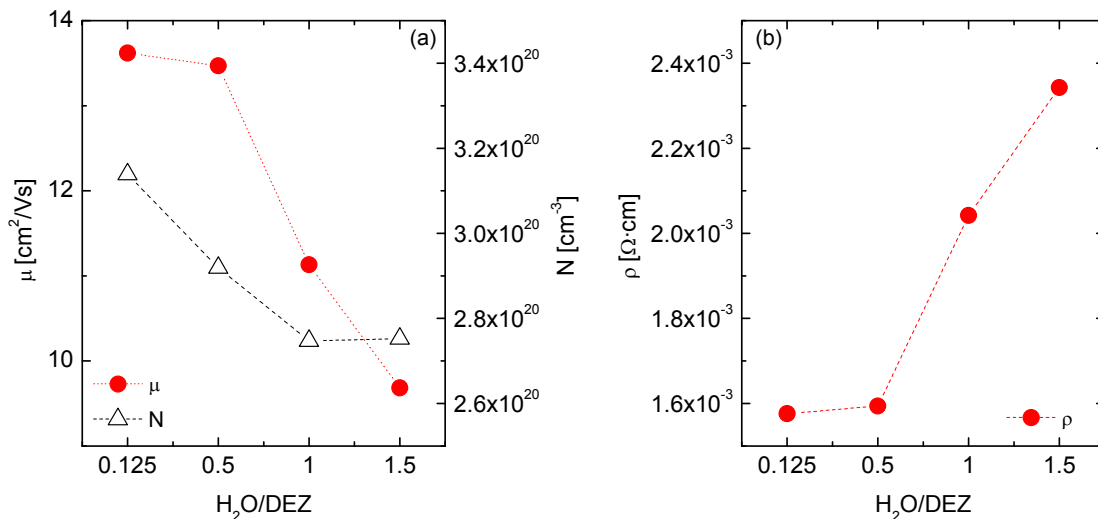


Figure 11. Propriétés électriques des couches de ZnO:B déposées à différents rapports H_2O/DEZ ($p_{dep} = 0.4$ T, $T = 180^\circ C$) : mobilité Hall, concentration de porteurs et résistivité.

Une série en épaisseur a été déposée, en appliquant les conditions "améliorées" de

dépôt, et en augmentant progressivement le temps de dépôt. L'épaisseur des échantillons augmente de façon quasi linéaire lorsque le temps de dépôt est augmenté.

Les micrographies SEM des surfaces de deux échantillons de cette série en épaisseur, ainsi que les spectres XRD correspondants, sont représentés à la Figure 12. La surface des couches a un aspect « pyramidal » et, comme on peut l'observer la taille de grains dans le matériau polycristallin augmente légèrement avec l'épaisseur de film, ainsi que la rugosité naturelle des couches de ZnO déposées par LPCVD (responsable du pouvoir diffusant de la lumière). Cependant, comme l'on verra après, des couches très épaisses ($> 1 \mu\text{m}$) sont nécessaires pour profiter de cette capacité de dispersion de la lumière. Les spectres XRD montrent un changement de l'orientation cristalline en fonction de l'épaisseur des couches. Pour la couche plus fine, le ZnO est orienté selon trois directions perpendiculaires aux plans $(10 \bar{1}0)$, (0002) et $(10 \bar{1}1)$. À 1200nm, par contre, les grains commencent à être préférentiellement orientés selon la direction perpendiculaire aux plans $(11 \bar{2}0)$. Nettement, une orientation préférentielle se dégage, l'oxyde de zinc croît avec l'axe c orienté parallèlement au plan de la surface. Les grains observés en MEB pour l'épaisseur de 1200nm ont donc de fortes chances d'être constitués de cristallites hexagonales dont la base est perpendiculaire à la surface, ce qui pourrait expliquer la formation des pyramides en surface.

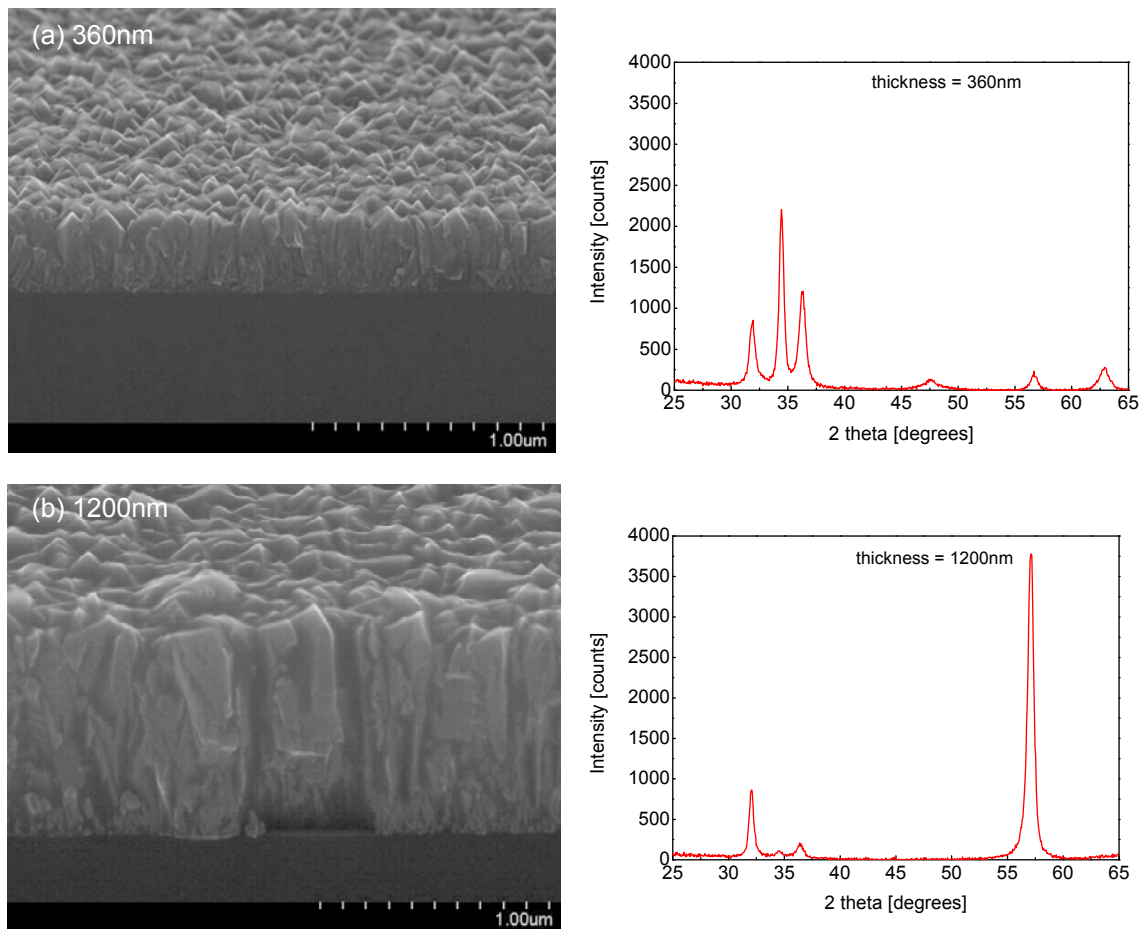


Figure 12. Micrographies SEM et spectres XRD correspondants, pour des couches de

ZnO de deux épaisseurs différentes. Les mêmes conditions de dépôt ont été utilisées pour ces couches.

La résistivité, la concentration de porteurs, et leur mobilité, sont représentées dans la Figure 13 en fonction de l'épaisseur. Tant la mobilité comme la concentration de porteurs augmentent avec l'épaisseur du film. Cependant, la mobilité commence à diminuer après avoir atteint un maximum de $22\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ qui coïncide avec une concentration de porteurs de charge relativement haute. L'augmentation de la mobilité peut être attribuée à la plus grande taille de grains, qui réduit la contribution des phénomènes de dispersion des électrons induits par les joints de grain. La diminution de la mobilité aux concentrations de porteurs de charge élevées met en évidence le rôle de dispersion par la présence d'impuretés. L'effet net de cela est une diminution de la résistivité des films, déterminé tant par N comme μ .

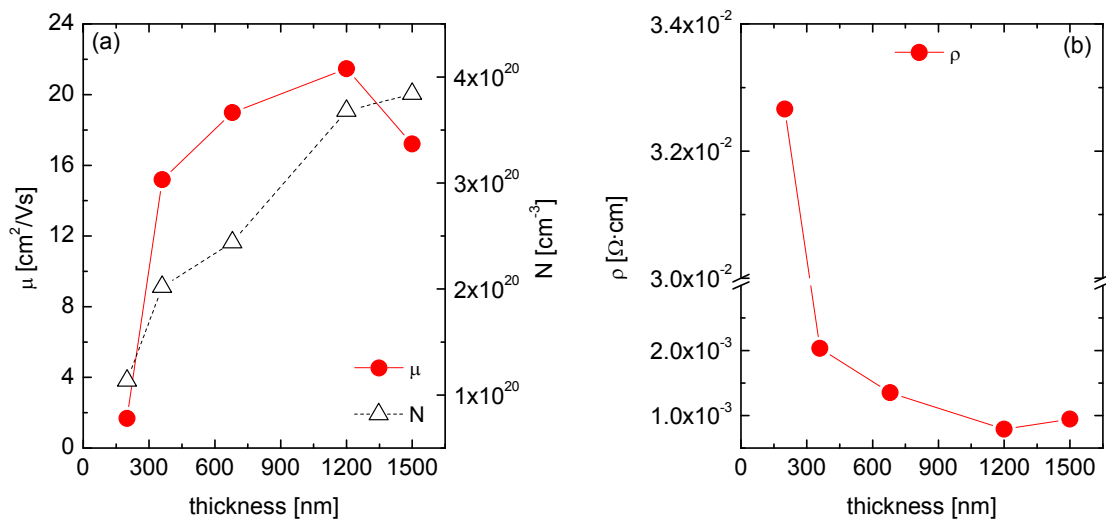


Figure 13. Propriétés électriques des couches de ZnO:B déposées à différentes épaisseurs ($p_{\text{dep}} = 0.4 \text{ T}$, $T = 180^\circ\text{C}$): mobilité Hall, concentration de porteurs et résistivité.

Les spectres de transmission totale et diffuse, ainsi que le facteur de haze mesuré à 633nm et 1000nm, sont représentés à la Figure 14. Comme on peut l'observer, la transmission totale des couches plus épaisses est inférieure. En plus, au-dessus de 900nm, dans le proche infra-rouge, la transmission totale chute, en raison de l'absorption par les porteurs libres. Les couches de ZnO, ayant une épaisseur inférieure à 680nm, ne diffusent pas la lumière. Par contre, à partir de cette épaisseur, le pouvoir de diffusion de la lumière des couches de ZnO augmente avec leur épaisseur, comme l'indique la variation de la transmission diffuse. Néanmoins, la dispersion de la lumière n'est pas existant dans l'infrarouge, fait qui complique l'amélioration de la performance optique des couches de ZnO:B utilisées en face

arrière des HJs. En accord avec cela, le facteur de haze est quasiment constant à 1000nm.

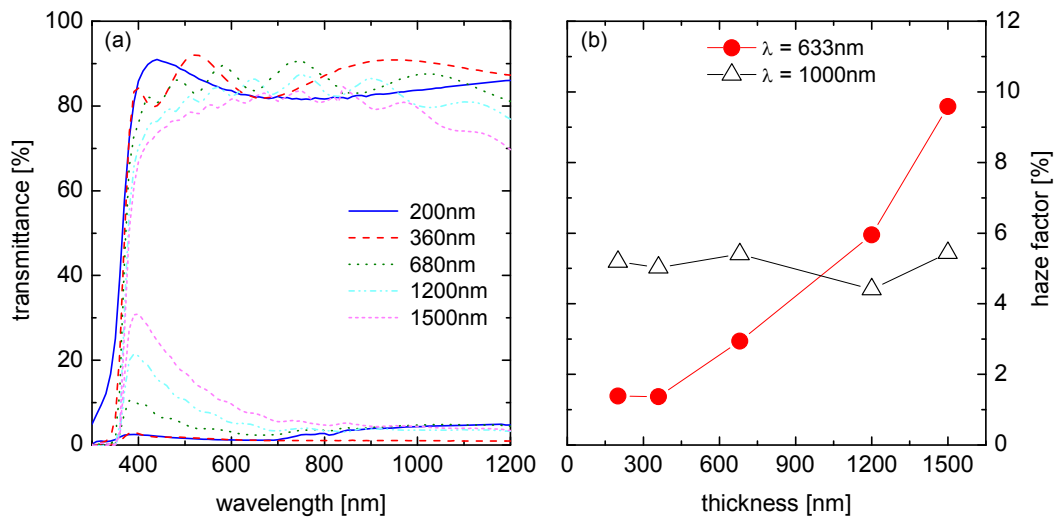


Figure 14. (a) Spectres de transmission totale et diffuse en fonction de la longueur d'onde. (b) Facteur de haze mesuré à 633nm et 1000nm, en fonction de l'épaisseur des couches de ZnO.

Pour évaluer l'effet de l'épaisseur de ZnO, des cellules solaires ont été fabriquées. Comme indiqué dans la Figure 15, le maximum de rendement s'obtient avec une épaisseur intermédiaire de ZnO autour de 340nm (meilleur compromis entre la résistance des films et la recombinaison du dispositif). À partir de cette épaisseur, le rendement des cellules diminue à cause de la détérioration du facteur de forme, car la couche de ZnO devient trop épaisse, ce qui pourrait altérer le transport des charges.

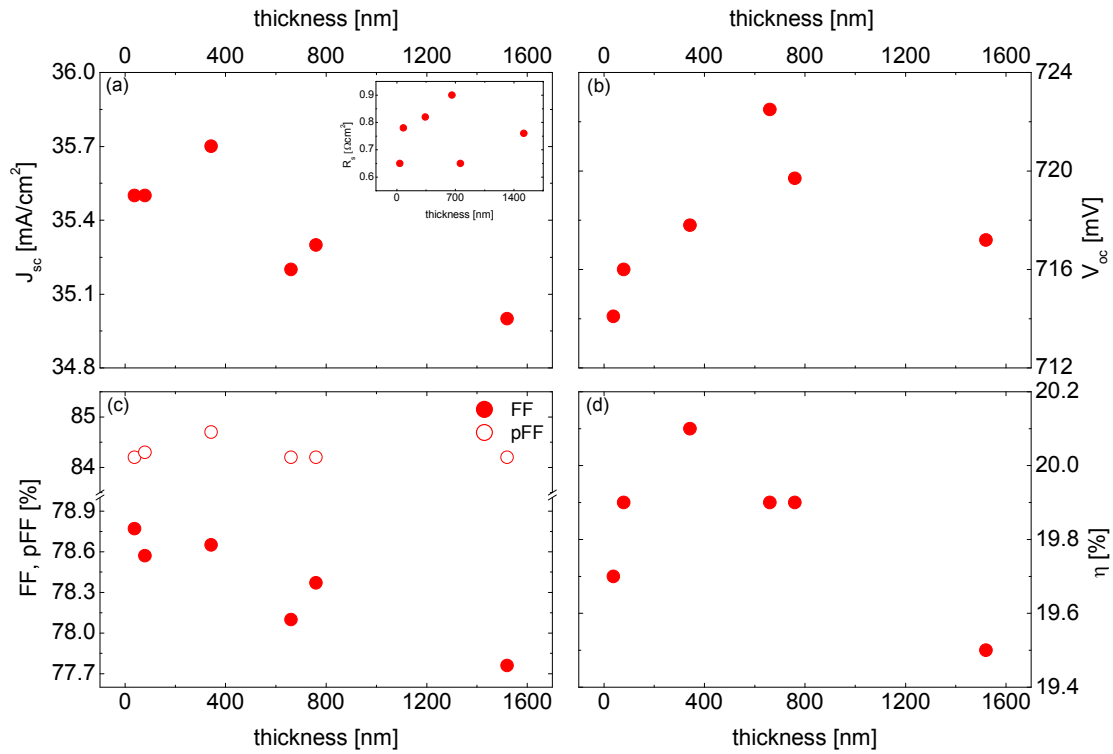


Figure 15. Caractéristiques des cellules solaires en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO:B utilisé en face arrière.

Du fait que la température est l'un des paramètres les plus sensibles dans le dépôt de ZnO par LPCVD, l'effet de la variation de la température du substrat a été étudié entre 120°C to 200°C. Les autres paramètres de dépôt ont été gardés constants. On a constaté que la vitesse de dépôt augmente régulièrement en fonction de la température du substrat. Des vitesses de dépôt élevées sont atteignables à haute température (mais à cause des contraintes des HJs on est aussi limité). En plus, on a observé une forte influence de la température du substrat sur la structure des couches de ZnO, provoquant d'importantes variations des propriétés électriques de ces couches. Les micrographies SEM des échantillons de cette série en température ont montré une augmentation de la taille de grains : à 120°C la surface de ces couches de ZnO est composée de tout petits grains arrondis, tandis que à 200°C des grains de forme pyramidal apparaissent à la surface. Le spectre XRD des couches de ZnO:B déposées à cette haute température de dépôt montrent une orientation de cristallites plus aléatoire. Les propriétés électriques des films représentés dans la Figure 16 montrent que μ et N dépendent fortement de la température du substrat. Une augmentation des deux paramètres est observée, particulièrement jusqu'à 180°C. En conséquence, la résistivité est rapidement diminuée quand la température passe de 120°C à 150°C. Ensuite, ρ se stabilise aux températures plus hautes.

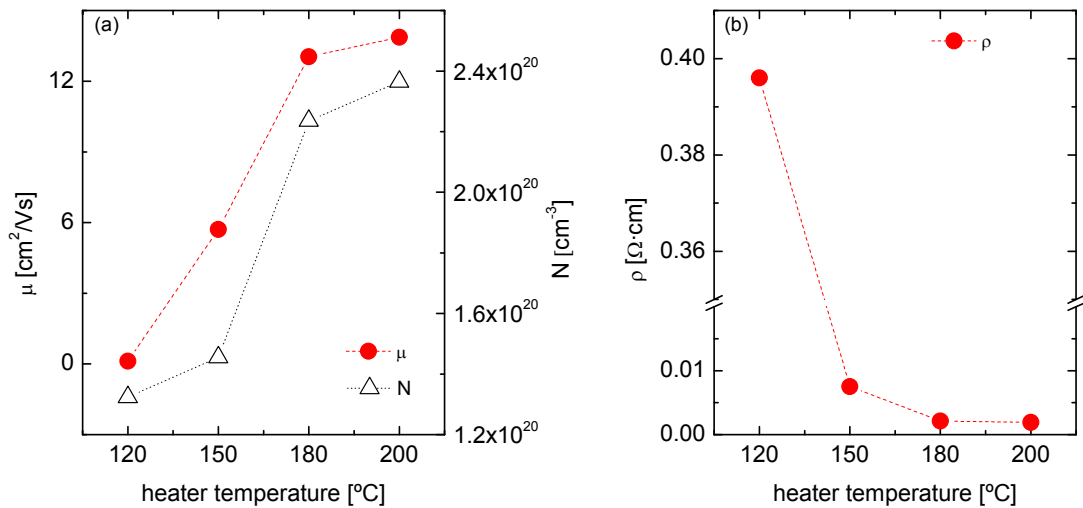


Figure 16. Propriétés électriques des couches de ZnO:B déposées à différentes températures ($p_{\text{dep}} = 0.4 \text{ T}$) : mobilité Hall, concentration de porteurs et résistivité.

Dans ces travaux de thèse, l'évolution des propriétés électriques du ZnO dans le temps a été étudiée. Comme montré dans la Figure 17, des instabilités du matériau ont été mises en évidence. Les différentes caractérisations réalisées sur les échantillons étudiés suggèrent que l'origine de la dégradation de la résistance carrée des couches peut être attribuée à une diffusion d'hydrogène vers les joints de grains, tendant à renforcer la barrière de potentiel qui peut limiter la mobilité des électrons et donc aussi la conductivité de la couche. L'impact du vieillissement des couches minces de ZnO:B sur les cellules à HJ a été aussi étudié sur des substrats de silicium polis.

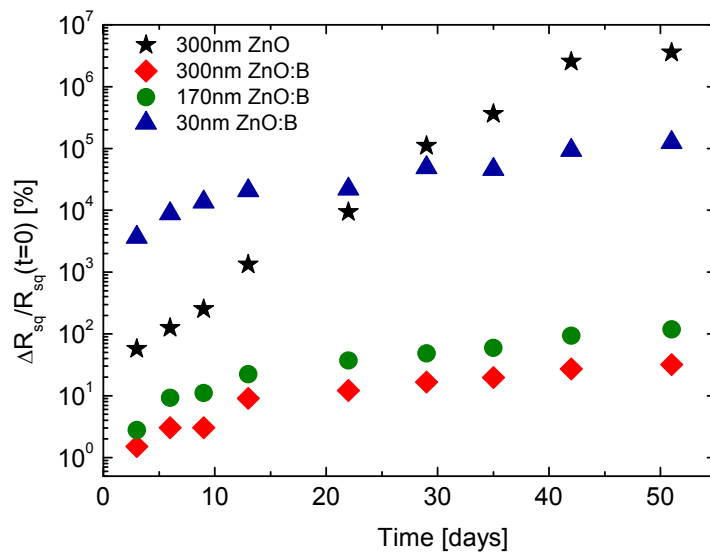


Figure 17. Variation relative de la résistance carrée avec le temps, sous conditions atmosphériques pour différents échantillons de ZnO.

Comme voie alternative pour améliorer les caractéristiques du ZnO ainsi que sa stabilité, des traitements après dépôt comme le post plasma d'hydrogène ou le recuit laser ont été examinés. Plusieurs paramètres comme le temps d'exposition au plasma ou la densité d'énergie du laser ont été évalués et des améliorations de résistance carrée ont été obtenues dans certaines conditions de procès. L'effet de ces post-traitements a été aussi testé en cellule.

L'intégration technologique : cellules et modules photovoltaïques

Du fait de sa structure symétrique, la cellule à HJ est particulièrement adaptée à une utilisation en configuration bifaciale. Par rapport aux cellules monofaciales standards, celle-ci se différencie ainsi de manière relativement importante au niveau de la face arrière.

Ainsi, le remplacement du ZnO:B/Alu par un empilement ITO/grill sérigraphie a un impact fort sur tous les paramètres de la cellule. Si le courant et la tension de la cellule sont légèrement dégradés, la cellule bifaciale (HJ-BF) se caractérise principalement par une augmentation forte de la résistance série globale du dispositif (dégradation du FF). La perte moyenne constatée sur cellule finale comparée à une cellule monofaciale (HJ-MF) peut atteindre -1% sur le rendement, avec une structure non particulièrement optimisée.

La principale différence entre le structure HJ-BF et le structure HJ-MF est l'impossibilité d'utiliser du ZnO:B en face arrière car il ne permet pas une bonne conduction latérale (faible conductivité et vieillissement). C'est pour cela qu'une couche d'ITO adaptée pour la face arrière de la cellule a dû être optimisée.

L'intégration de l'architecture HET-BF en configuration module a été validée, avec des pertes plus faibles en module $\Delta\eta < 0.8\%$ que la configuration standard (face arrière ZnO:B/Al). Les modules réalisés ont passés les tests de cyclage usuels recommandés par la norme (IEC 61215 - perte de rendement inférieure à 5% relatif après 200 cycles -40/+85°C). L'intérêt de la structure HJ-BF a ainsi pu être particulièrement mis en évidence. En effet, le gain en courant lié à la conversion de photons supplémentaires réfléchis sur la face arrière permet de limiter la perte de rendement constatée entre le rendement cellule par rapport au rendement final en module (voir Figure 18). Ces premiers résultats prometteurs peuvent encore être améliorés en continuant à travailler sur l'environnement de la cellule encapsulée (fond blanc réfléchissant, par exemple), mais également sur la transparence des couches de la face arrière pour pouvoir ainsi mieux profiter la lumière récupérée à l'arrière de la cellule.

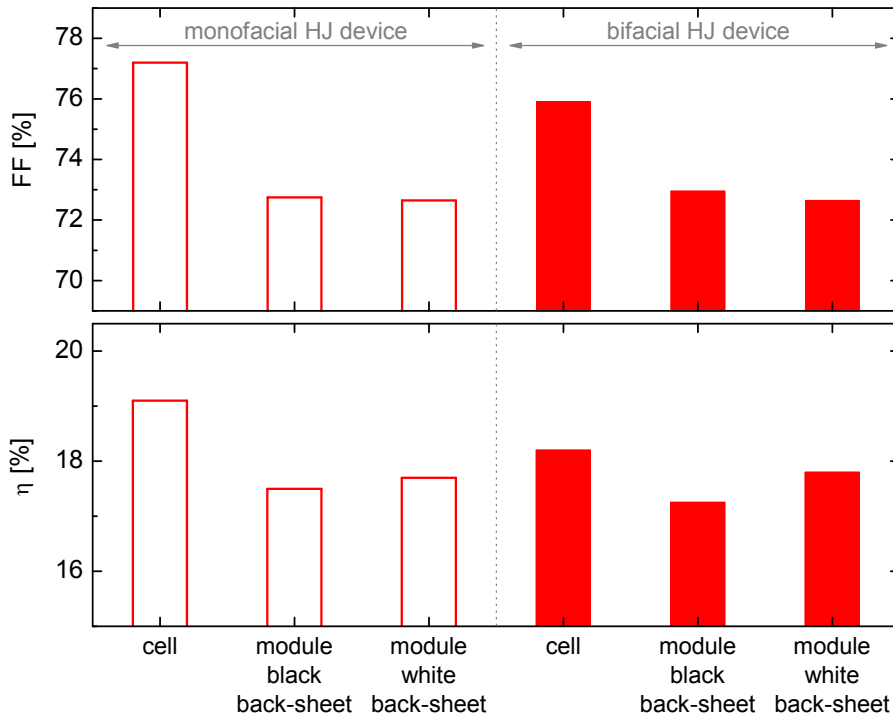


Figure 18. Résultats de FF et rendement des modules fabriqués à partir de cellules HJ-MF et HJ-BF avec différents encapsulants en face arrière des modules.

Conclusions

L'objet du présent travail était de fournir une meilleure compréhension du rôle du BSF dans les cellules à hétérojonction de type (n). Les aspects clés de la face arrière des cellules ont été abordés. Les propriétés des couches amorphes (couches buffer ainsi que couches fortement dopées) et des films de ZnO:B ont été étudiés et la faisabilité de fabrication des dispositifs à HJ de rendements élevés sur grande surface avec un procédé industrialisable a été démontrée.

Il a été montré que les propriétés des couches de a-Si:H ainsi que leur qualité de passivation sont extrêmement sensibles aux conditions de dépôt. Des fines couches de silicium amorphe ont été déposées par PECVD et une vaste caractérisation a été faite. Leurs propriétés morphologiques et structurales ont été déterminées, ainsi que leur conductivité, énergie d'activation et qualité de passivation.

La performance des cellules à HJ est déterminée par les propriétés de leurs couches et des interfaces correspondantes. Diverses configurations de BSF ont été examinées et les caractéristiques des cellules solaires ont été corrélées aux propriétés des couches individuelles pour mieux comprendre les principaux mécanismes impliqués dans la haute performance de dispositifs à HJ.

Dans une deuxième partie de cette thèse, le contact arrière des cellules solaires à hétérojonction a été examiné. Une nouvelle approche basée sur le ZnO:B déposé par LPCVD a été étudiée comme une alternative aux films de ITO largement utilisés. La recherche a été focalisée sur l'optimisation des conditions de dépôt, l'étude des propriétés des films pour leur application comme TCO en face arrière des dispositifs et l'évaluation de leur impact sur la performance des cellules solaires à HJ.

Les propriétés des films de ZnO:B sont fortement dépendants de leur structure polycristalline. Il a été démontré que la taille des grains peut être augmentée en déposant des films de ZnO plus épais ou en diminuant leur niveau de dopage. En plus il a été vu que la température de dépôt est l'un des paramètres les plus sensibles dans le ZnO:B et le facteur limitant pour son applicabilité sur les cellules à HJ. Des problèmes de stabilité de l'oxyde de zinc ont été mis en évidence et le vieillissement de ce matériau sous air a été analysé. Comme voie alternative pour améliorer les caractéristiques du ZnO ainsi que sa stabilité, des traitements après dépôt comme le post plasma d'hydrogène ou le recuit laser ont été examinés. Il a été aussi démontré que l'application du ZnO en face arrière des cellules est compétitive face à l'ITO, en termes de performance ; l'alternative bas coût que présente cet oxyde de zinc est donc très intéressante.

Pendant le cours de ce travail, il a été souligné l'importance de considérer les propriétés de couches du BSF aussi bien que les interfaces correspondantes pour bien comprendre les nombreux aspects impliqués lors la conversion d'énergie dans les cellules solaire à HJ. Il a été montré que la face arrière des HJs joue un rôle important pour atteindre des hauts rendements. En effet, un certain nombre de conditions doivent être accompli pour créer un BSF d'haute qualité. Cependant, l'amélioration de la performance du dispositif globale liée à la face arrière est difficile à quantifier comparé aux changements induits par la face avant de la cellule.

L'utilisation des couches optimisées pour la face arrière pendant ces travaux de thèse, des couches améliorées en face avant et une nouvelle approche de métallisation ont permis d'obtenir un rendement de conversion record à plus de 22%. Toutes les cellules à HJ développées pendant cette thèse ont été fabriquées avec un procédé compatible industriellement.