Procédés de dopage et de recuit laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques au silicium cristallin

Bertrand Paviet-Salomon

▶ **To cite this version:**

Bertrand Paviet-Salomon. Procédés de dopage et de recuit laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques au silicium cristallin. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2012. Français. NNT : 2012STRAD022 . tel-00969033

HAL Id: tel-00969033

https://theses.hal.science/tel-00969033

Submitted on 2 Apr 2014

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.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

N° d'ordre :

École Doctorale Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur

UdS – INSA – ENGEES

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Électronique, Microélectronique, Photonique

Spécialité : Physique et technologie des composants

par

Bertrand Paviet-Salomon

Procédés de dopage et de recuit laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques au silicium cristallin

Soutenue publiquement le 12 septembre 2012

Membres du jury

Directeur de thèse :	Dr. Abdelillah Slaoui
Rapporteur externe :	Pr. Mustapha Lemiti
Rapporteur externe :	Dr. Denis Mencaraglia
Examinateur :	Pr. Daniel Mathiot
Examinateur :	Dr. Thierry Emeraud
Encadrant CEA :	Dr. Samuel Gall

Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes (UMR CNRS-UDS 7163)
Institut National de l'Énergie Solaire (CEA, LITEN, INES)

Remerciements

Avant de plonger dans la thèse proprement dite, soit plusieurs dizaines de pages d'une rigueur scientifique quelque peu aride, commençons par un chapitre plus léger, celui des remerciements. L'exercice promet d'être assez long, car j'ai eu la chance, durant ces trois années, d'être aidé et conseillé par de nombreuses personnes. Le moment est venu, je pense, de les en remercier.

À tout seigneur tout honneur, j'ouvre ces remerciements en exprimant toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Abdelillah Slaoui. Mille mercis pour vos conseils avisés tout au long de ces trois années, pour vos relectures rapides et soignées, et pour avoir toujours su vous rendre disponible malgré vos multiples obligations professionnelles.

Mustapha Lemiti et Denis Mencaraglia m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse, et je les en remercie vivement. Je souhaite également remercier Daniel Mathiot, qui a accepté d'en être l'examinateur et de présider le jury. Merci aussi à Thierry Emeraud d'avoir accepté de faire partie du jury en qualité d'invité-examinateur.

Merci à Jean-Paul Garandet qui a accepté de m'apporter son œil critique lors de la préparation de la soutenance.

Pour une thèse, il faut des moyens techniques. La majorité des travaux présentés dans ce mémoire a été réalisée grâce aux équipements offerts par la plateforme Restaure du Laboratoire des Composants Photovoltaïques (LCP), entité du CEA-INES. Durant les trois années que j'ai passées au LCP, deux chefs de laboratoire s'y sont succédés : Pierre-Jean Ribeyron et Dick Heslinga. Je souhaite les remercier pour leur accueil, leurs conseils et leur suivi régulier et scrupuleux de l'avancement de mes travaux.

Samuel Gall et Rémi Monna ont assuré l'encadrement de cette thèse « sur le terrain ». Un grand merci à vous deux pour votre enthousiasme communicatif autour du laser en général et de l'émetteur sélectif en particulier. Merci également pour la confiance que vous m'avez accordée en me laissant conduire librement mes travaux, tout en les aiguillant et en vérifiant leur cohérence.

Pour les heures passées en salle blanche autour d'un laser capricieux, à respirer des pâtes de sérigraphie ou à attendre en croisant les doigts la fin d'une mesure I(V), mais aussi et surtout pour les bons souvenirs que laissent ces moments, merci à Sylvain Manuel, Frédéric Barbier et Julien Diaz.

D'autres résidents du bâtiment Puma 2 m'ont également apporté leur aide durant cette thèse. Tout d'abord, un grand merci à toute l'équipe « homojonction » pour son dynamisme : Yannick Veschetti, Marc Pirot, Armand Bettinelli, Fabien Ozanne et Jérôme Le Perchec. J'ai beaucoup appris à vos côtés. Merci à Sébastien Dubois et Nicolas Enjalbert pour leur humour pince-sans-rire. Merci à Bernadette

Grange pour sa bonne humeur inégalable. Merci à Nicolas Auriac pour sa tendresse. Merci à Vincenzo Sanzone et Guillaume d'Alonzo pour leur amour du beau verbe. Et un petit coucou à nos confrères et néanmoins amis des hétérojonctions (bouh !). Merci à Delfina Muñoz pour nos échanges fructueux. Merci à Florent Souche, qui a su garder son calme devant mes sculptures basées sur la déformation à chaud des paniers de chimie. Merci à Frédéric Jay pour... oh ! mais que voilà ? Merci à Thibault Desrues qui m'a apporté son soutien et m'a prodigué force conseils et encouragements durant ma thèse. Mais grave !

Une thèse, c'est parfois (assez souvent, en fait, dans mon cas), des expériences ratées. Face à ces situations, merci à Sébastien Gaillard et Alexandre Vachez pour leur disponibilité et leur flegme face aux catastrophes : « Euh, oui, alors en fait j'essayais de faire un dépôt quand le PECVD a explosé ; j'ai essayé d'éteindre le feu en y jetant du HF, mais ça a fait fondre le bâti... Tu crois que c'est réparable avant midi ? ». Merci à vous deux pour votre travail toujours impeccable. Sans vous Restaure ne tournerait pas bien longtemps...

Trois ans de thèse, c'est également plusieurs centaines d'articles de référence à trouver, lire et classer. Merci donc à Evelyne Parrens pour ses conseils précieux lors de ces recherches bibliographiques intenses et les quelques deux mille (si si !) brevets à trier lors de l'étude Célise.

Des gens d'autres horizons m'ont également apporté leur soutien. Merci à Pierre Mur pour son aide précieuse dans les relations Liten-Leti. Merci à Raphaël Lachaume de m'avoir initié au joie du C(V) à goutte de mercure. Merci à Gilles Poulain de l'INL pour nos échanges argumentés sur la supériorité des procédés laser. Merci à Thierry Emeraud et Jean-François Lerat pour leur enthousiasme concernant les applications des lasers excimères pour le photovoltaïque.

Merci également à Christine Mir qui m'a guidé dans la jungle administrative : « Alors, c'est pas compliqué, tu prends le formulaire SPAS/BAP n° 426A, tu y ajoutes le numéro chrono... ».

La thèse, c'est également de nombreux moments passés à exploiter les données face à son ordinateur. Et quel meilleur environnement pour cela que le bouillonnant *melting-pot* de l'open-space du bâtiment Alouette 3 ? Ce microcosme, peuplé de gens étranges, est très certainement l'endroit que je regretterai le plus à l'avenir - quoi que cela soit peut-être mieux pour ma santé, tant physique que mentale. À ces personnes que j'ai croisées de près (trop parfois), je souhaite exprimer toute mon amitié - et le mot est faible sans doute. Merci donc à Sylvain De Vecchi pour ses dissertations sans fin sur les mérites respectifs de Marseille (nombreux) et du reste du monde (évidemment fort peu nombreux). Merci à Lotfi Bounaas pour les nombreux pseudonymes dont il s'est laissé gratifier et pour nos discussions politico-religio-économiques à travers la cloison séparant nos deux bureaux. Merci à Jordi Veirman et Thomas Schutz-Kuchly, duo infernal anciennement sis juste derrière mon bureau, de faciliter ma concentration en me faisant bénéficier des rediffusions de divers monuments du septième art. Merci à Florent Tanay pour sa connaissance pointue des arts (les vrais ceux-ci). Merci à Julien Singer et Jean Coignus de m'avoir fait partager leur passion pour la simulation numérique et la photographie (l'une étant sans doute plus forte que l'autre). Merci à Anthony Favier dont le rire tonitruant a égayé certaines fins de journée difficiles. Et je souhaite une bonne route à Anthony Valla et Wilfried Favre : attention, l'open-space nuit gravement à la santé au-delà de trois ans. Enfin, un grand merci aux deux

jolies représentantes de la gente féminine, Silvia Martin de Nicolas et Adeline Lanterne, qui parviennent à apporter un peu de douceur dans ce monde de brutes.

Il est un personnage singulier qui a désormais quitté les espaces insondables de l'open-space pour s'exiler dans un bureau exigu du Puma 2. Néanmoins, il reste tellement marqué par son passage à Alouette 3 qu'il ne peut s'empêcher de revenir y faire un tour régulièrement. Je veux bien entendu parler de Raphaël Cabal, grand pourvoyeur de sosies devant l'éternel, avec qui j'ai partagé beaucoup de moments durant cette thèse. Merci de m'avoir fait partager une partie de tes connaissances scientifiques ; ton aide m'aura été précieuse durant ces trois années. Voilà pour l'aspect professionnel. Pour le reste (et surtout pour ça) : merci pour l'escapade sicilienne. « Whatever happens in Erice remains in Erice ». Merci pour tes sosies toujours flatteurs, surtout à mon égard. Merci pour ton regard désabusé sur le monde qui nous entoure. Merci pour nos *clashs* tennistiques enragés à la mobilité de trous dans du silicium compensé.

Enfin, la thèse ce n'est pas que du boulot, il y a aussi les à-côté. À l'INES, il est difficile de s'intégrer sans prouver avec éclats sa valeur de montagnard : ascensions en solitaire pour les uns, hivernale des Grandes Jorasses pour les autres, en passant par tous les moyens de descendre une piste verglacée (à skis, en luge, sous une avalanche...) Je me suis donc retrouvé entrainé, parfois involontairement, dans des expéditions de plus ou moins grande envergure. Pour cela, merci à mes compagnons de cordée, Sébastien Dubois, Julien Singer, Benoît Martel et Stéphane Butte, pour les *taquets* sur les parois de Technolac et d'ailleurs. Dans le même registre, merci à Jordi Veirman pour sa via ferrata « ludique ». Merci à vous tous de m'avoir fait partager votre passion de la montagne. Rappelez-moi quand même de vérifier ma police d'assurance la prochaine fois que je pars avec vous.

Merci à Guillaume Lecamp, mon tuteur de stage à Saint-Gobain Recherche, de m'avoir aiguillé sur les rails de la thèse il y a trois ans de cela.

Un grand merci à mes « chers potes » de Lyon et d'ailleurs : Pierre, Jérémy, Alexandra, Lucie, Fabio, Coraly et Julien. Grâce à vous j'ai pu décompresser régulièrement, merci pour votre amitié qui m'est tellement précieuse.

Un grand merci à toute ma famille, ainsi qu'à ma belle-famille, pour votre soutien au quotidien.

Je souhaite remercier de tout cœur mes parents et ma petite sœur : merci de m'avoir soutenu et encouragé durant mes (longues) études, je ne serais sans doute pas arrivé jusque-là sans vous.

Enfin, merci à ma jeune et ravissante épouse d'être là pour moi tous les jours.

Chambéry, le 9 octobre 2012

Bertrand Paviet-Salomon

Table des matières

Introduction **13**

I Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin **21**
I.1 La cellule standard : structure et procédé de fabrication 21
I.2 Limites de la structure standard 22
I.3 Principales améliorations de la structure standard 24
I.4 Défis à relever pour la réalisation de surdopages 29

II Les procédés laser au service du photovoltaïque **37**
II.1 Utilisations du laser pour le photovoltaïque 37
II.2 Interaction entre le rayonnement laser et le semiconducteur 38
II.2.1 Mécanismes d'absorption 38
II.2.2 Interactions des porteurs de charges photogénérés avec le réseau cristallin . . . 41
II.2.3 Diffusion des atomes dopants en phase liquide 43
II.2.4 Bilan des interactions laser/semiconducteur 48
II.3 Procédés de dopage assistés par laser 48
II.3.1 Dopage laser sous atmosphères solide, liquide et gazeuse 48
II.3.2 Recuit laser de jonctions implantées 50
II.4 Réalisation de cellules solaires à l'aide du dopage laser 51
II.5 Pertinence des procédés de dopage laser pour le photovoltaïque 52
Objectifs de la thèse 53

III Procédés expérimentaux **61**
III.1 Lasers utilisés 61
III.2 Sources dopantes 62
III.3 Structures étudiées 64
III.4 Outils de caractérisation 66
III.4.1 Caractérisation des émetteurs dopés par laser 66
III.4.2 Caractérisation des cellules solaires 68
III.5 Simulations numériques 72
III.5.1 Structures $n^+/p/n^+$ et $p^+/n/p^+$ 72
III.5.2 Cellules solaires 74

IV Réalisation d'émetteurs par dopage laser **79**
IV.1 Étude structurale des émetteurs réalisés par dopage laser . . . 79
IV.2 Dopage laser à l'aide du verre de phosphore . . . 81
IV.2.1 Influence de la puissance laser sur les profils de dopage . . . 81
IV.2.2 Influence du taux de recouvrement et du nombre de passages successifs . . . 85
IV.2.3 Courants de saturation et vitesses de recombinaison surfacique . . . 88
IV.2.4 Bilan : dopage laser à partir du verre de phosphore . . . 93
IV.3 Dopage laser à l'aide des nitrures de silicium dopés . . . 93
IV.3.1 Propriétés des films de SiN(X) . . . 93
IV.3.2 Dopage à l'aide des films de SiN(P) . . . 94
IV.3.3 Dopage à l'aide des films de SiN(B) . . . 97
IV.3.4 Bilan : dopage laser à l'aide des nitrures de silicium dopés . . . 98
IV.4 Recuit laser de jonctions implantées . . . 99
IV.4.1 Implantation de phosphore . . . 99
IV.4.2 Implantation de bore . . . 99
IV.4.3 Bilan : recuit laser de jonctions implantées . . . 105
IV.5 Prise de contact sur les émetteurs réalisés par dopage laser . . . 105
IV.5.1 Influence de la topographie de surface . . . 105
IV.5.2 Influence des profils de dopage . . . 105
IV.5.3 Mesures expérimentales . . . 107
IV.6 Discussion . . . 109

V Application du dopage laser aux cellules solaires **115**
V.1 Émetteurs sélectifs par dopage laser à l'aide du PSG . . . 115
V.1.1 Optimisation numérique des cellules à émetteur sélectif . . . 115
V.1.2 Cellules solaires à émetteur sélectif par dopage laser . . . 120
V.1.3 Comportement sous faible éclairement . . . 127
V.1.4 Encapsulation des cellules à émetteur sélectif . . . 130
V.1.5 Synthèse : émetteurs sélectif à partir du verre de phosphore . . . 132
V.2 Émetteurs sélectifs à l'aide des films de SiN(P) . . . 132
V.2.1 Procédé expérimental . . . 132
V.2.2 Résultats et discussion . . . 133
V.2.3 Synthèse : émetteurs sélectifs à l'aide des films de SiN(P) . . . 135
V.3 Cellules à BSF au bore par recuit laser de jonction implantée . . . 135
V.3.1 Simulations numériques des cellules à BSF au bore . . . 135
V.3.2 Procédé expérimental . . . 137
V.3.3 Résultats et discussion . . . 138
V.3.4 Synthèse : cellules à BSF au bore par recuit laser . . . 140
V.4 Bilan et voies d'amélioration . . . 140

Conclusion générale et perspectives **147**

Publications de l'auteur **153**

Liste des symboles

Symboles grecs

Symbole	Unité	Signification ..... Voir en page
α_λ	m^{-1}	Coefficient d'absorption 39
β	%	Taux d'activation des dopants 67
δ_λ	m	Longueur de pénétration optique 39
Δn_{av}	m^{-3}	Niveau d'injection moyen 67
$\Delta\sigma$	S	Conductivité cumulée 73
η	%	Rendement de conversion 22
θ_{rec}	%	Taux de recouvrement des spots laser 64
λ_0	m	Longueur d'onde dans le vide 38
λ	m	Longueur d'onde dans le matériau 39
$\mu_{n/p}$	$m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	Mobilité des électrons/trous 66
$\rho_{\text{c, macro}}$	$\Omega \cdot m^2$	Résistivité *macroscopique* spécifique de contact 70
$\rho_{\text{c, micro}}$	$\Omega \cdot m^2$	Résistivité *microscopique* spécifique de contact 70
τ_{Auger}	s	Durée de vie Auger des électrons/trous 68
τ_{diff}	s	Temps de diffusion des atomes dopants 46
τ_{eff}	s	Durée de vie effective des électrons/trous 67
$\Phi_{\text{AM1.5}}$	$eV \cdot nm^{-1} \cdot m^{-2}$	Spectre solaire AM1.5 131
ω	s^{-1}	Fréquence du rayonnement lumineux 41

Symboles latins

Symbole	Unité	Signification ..... Voir en page
A_{spot}	m^2	Surface du spot laser 65
D	m^2/s	Coefficient de diffusion des atomes dopants 46
E_d	J/m^2	Densité d'énergie ou fluence laser 65
E_{gap}	J ou eV	Énergie de gap 40
$f_{\text{rép}}$	Hz	Cadence du laser 65
FF	%	Facteur de forme 23
g	$m^{-3} \cdot s^{-1}$	Taux d'absorption des photons 40

G	$m^{-3} \cdot s^{-1}$	Photogénération	73
$\hbar$	J·s	Constante de Planck réduite	40
$\mathcal{I}$	W/m^2	Densité de puissance lumineuse	38
$J_{01/2}$	A/m^2	Densité de courant de saturation de la $1^{ère}/2^{ème}$ diode	69
J_{0b}	A/m^2	Densité de courant de saturation de la base	23
J_{0e}	A/m^2	Densité de courant de saturation de l'émetteur	23
J_{cc}	A/m^2	Densité de courant de court-circuit	22
J_{ph}	A/m^2	Densité de courant photogénéré	69
k	sans	Coefficient d'extinction	38
k_B	J/K	Constante de Boltzmann	68
n	sans	Facteur d'idéalité de la diode	68
n	sans	Indice de réfraction	38
$\bar{n}$	sans	Indice optique complexe	38
n_i	m^{-3}	Densité intrinsèque du silicium	68
N	m^{-3}	Concentration de dopants	66
N_{sun}	soleil	Nombre de soleils (éclairement)	127
PFF	%	Pseudo facteur de forme	69
P_m	W	Puissance moyenne laser	65
q	C	Charge élémentaire	68
$\mathcal{Q}$	m^{-2}	Dose	66
$\mathcal{Q}_{active}$	m^{-2}	Dose active	67
$\mathcal{Q}_{tot}$	m^{-2}	Dose totale	67
$\mathcal{R}$	%	Coefficient de réflection en intensité	41
R_{ligne}	Ω ou $\Omega \cdot m^2$	Résistance des lignes métalliques	70
$R_{série}$	Ω ou $\Omega \cdot m^2$	Résistance série	69
R_{sh}	$\Omega/\square$	Résistance carrée	66
R_{shunt}	Ω ou $\Omega \cdot m^2$	Résistance de shunt	69
SRV	m/s	Vitesse de recombinaison surfacique	25
T	K	Température	68
$\mathcal{T}$	%	Coefficient de transmission en intensité	39
V_{co}	V	Tension en circuit ouvert	23
$V_{co,\ implicite}$	V	Tension en circuit ouvert implicite	67
W_b	m	Épaisseur de la base	68
x_j	m	Profondeur de jonction	67
$\mathcal{Z}_{diff}$	m	Longueur de diffusion des atomes dopants	46

Liste des acronymes

Acronyme	Signification	Voir en page
BSG	borosilicate glass	30
BSF	back-surface field	22
Cz	Czochralski	28
EQE	external quantum efficiency	68
ES	émetteur sélectif	124
EVA	ethylene-vinyl acetate	130
EWT	emitter wrap-through	27
FSF	front-surface field	51
FWHM	full-width at half-maximum	61
FZ	float-zone	28
GILD	gas immersion laser doping	48
IBC	interdigitated back-contacts	28
IC-PCD	inductively coupled photoconductance decay	67
IQE	internal quantum efficiency	68
LCP	laser chemical processing	48
LIMPID	laser induced melting of predeposited impurities	50
mc	multicristallin	117
MEB	microscope électronique à balayage	79
MWT	metalization wrap-through	27
PECVD	plasma-enhanced chemical vapour deposition	21
PERC	passivated emitter and rear contacts	26
PERL	passivated emitter rear locally diffused	26
PERT	passivated emitter rear totally diffused	26
PSG	phosphosilicate glass	62
PSQ	pseudo square	26
QssPC	quasi-steady-state photoconductivity	68
SIMS	secondary ions mass spectroscopy	66
SoG-Si	solar grade silicon	117
SRH	Shockley-Read-Hall	23
SRP	sheet resistance profiling	66
TEM	transmission electron microscope	79

TLM	transmission line model	109
ZCE	zone de charge d'espace	22

Introduction

Bilan énergétique mondial

La demande énergétique mondiale croît de façon continue depuis la révolution industrielle du XVIII$^{\text{ème}}$ siècle [1]. Les quelques sept milliards d'habitants de la planète ont consommé en 2008 l'équivalent de quinze térawatts [a], et cette demande pourrait doubler d'ici 2050, principalement du fait de l'industrialisation des pays émergents [3]. Le « défi du térawatt », d'après les mots du Prix Nobel de chimie Richard E. Smalley [b], consistera alors à trouver les sources d'énergie permettant de fournir ces quinze térawatts supplémentaires.

Cette recherche d'énergies est de plus en plus importante pour de nombreux pays, dont la France, car il s'agit d'assurer leur indépendance énergétique. En effet, la forte hausse de la demande des pays émergents (Chine et Inde en tête, cf. [3]), ainsi que les crises politiques ou militaires avec les principaux pays producteurs d'énergies fossiles ont conduit à une insécurité énergétique pour la majorité des pays européens. Cela conduit à une plus grande difficulté pour les pays non-producteurs à assurer leurs importations de combustibles fossiles, ou tout du moins à une incertitude quant aux prix et aux volumes disponibles dans le futur. Rappelons que la France dépend à plus de 98 % des importations pour le gaz et le pétrole [5]. Dans ce contexte, l'indépendance énergétique d'un pays passe nécessairement par la recherche de nouvelles sources d'énergie, *a priori* autres que fossiles.

Prise de conscience écologique

D'un autre côté, les années 2000 ont vu l'émergence d'une prise de conscience citoyenne des multiples impacts de nos modes de vie sur l'environnement. L'origine anthropique de l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère semble en effet établie par différents comités d'experts indépendants [6]. Si ses effets à long terme sont plus difficiles à évaluer, ils n'apparaissent en tout cas pas encourageants [1, 6] : augmentation de la fréquence des évènements climatiques violents (ouragans, tsunamis, inondations, sécheresses...), montée et acidification des océans, sans oublier toutes les conséquences sanitaires et sociales qui en découleraient. Derrière ces changements climatiques, c'est notre consommation outrancière de sources d'énergie fortement émettrices de gaz à effet

a. Il s'agit bien là de la *puissance* consommée, c'est-à-dire du taux moyen auquel *l'énergie* est consommée par l'humanité sur un an. Quinze térawatts sur un an correspondent à une énergie de $1{,}3 \times 10^{14}$ kWh, soit 130 milliers de milliards de kilowatt-heure. Pour une explication approfondie sur l'emploi des unités de puissance ou d'énergie dans les calculs de la consommation mondiale, cf. [2, pp. 15-31].

b. Co-récipiendaire avec Robert F. Curl Jr. et Sir Harry W. Kroto du Prix Nobel de chimie 1996 pour leur découverte des fullerènes [4].

de serre qui est pointée du doigt. De nombreux gouvernements se sont donc engagés à augmenter la part des énergies décarbonées dans leur panier énergétique. Ici encore, le besoin de nouvelles sources d'énergie « propres » se fera sentir pour suppléer les traditionnelles énergies fossiles.

La réponse commune à ces deux aspects de la crise énergétique pourrait bien alors résider dans les énergies renouvelables.

Les énergies renouvelables

Définir une énergie renouvelable n'est pas aussi aisé qu'il n'y parait. De manière rigoureuse, une source d'énergie est renouvelable si sa consommation ne diminue pas sa ressource, tout au moins à l'échelle de vision de l'humanité [7]. Le rythme de consommation joue donc un rôle crucial. Ainsi, le bois est une énergie renouvelable si sa consommation se fait plus lentement que le temps nécessaire à la croissance de nouveaux arbres [8, chap. 3] ; dans la cas contraire, cela s'appelle la déforestation.

Les sources d'énergie renouvelables sont nombreuses, et il n'est pas question d'en faire ici la liste exhaustive [c]. Le paramètre essentiel dans le contexte de crise énergétique évoqué plus haut est la quantité d'énergie que ces sources sont susceptibles de fournir, sans précision sur la manière dont cette énergie pourrait être récupérée et indépendemment de toutes considérations politiques ou financières. À ce titre, la puissance potentiellement générable par différentes sources d'énergies renouvelables, ramenée à la consommation annuelle de l'humanité (15 TW en 2008), est représentée sur la FIGURE 1.

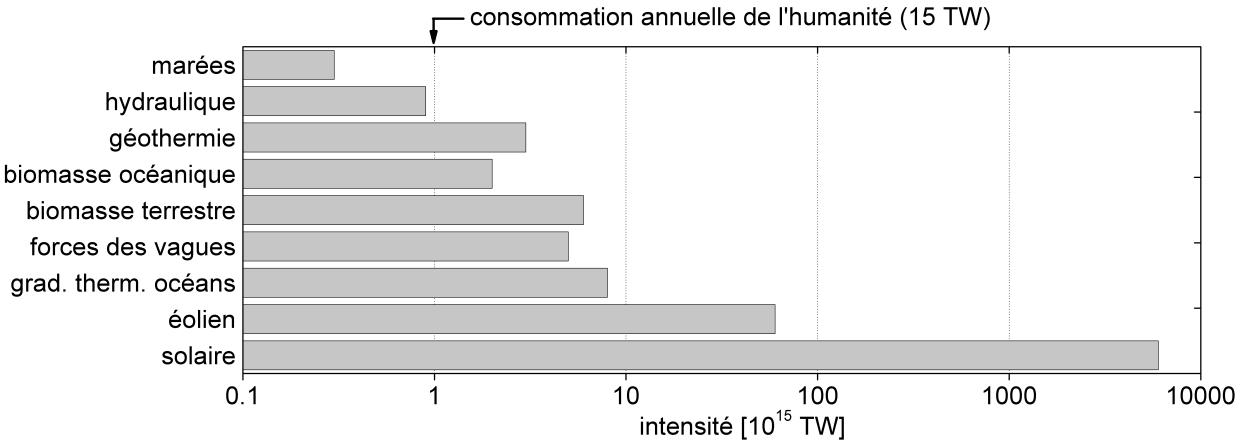


FIGURE 1 – Puissance potentiellement générable par différentes sources d'énergies renouvelables, comparée à la consommation annuelle de l'humanité (15 TW en 2008) (d'après [10, 11]).

L'énergie solaire possède un immense potentiel : cette dernière pourrait fournir à elle seule près de six mille fois la consommation annuelle actuelle de la planète. Aujourd'hui, l'énergie solaire est utilisée de deux façons : sous forme d'énergie solaire thermique, c'est-à-dire en utilisant l'énergie solaire pour se chauffer ou chauffer quelque chose ; ou bien sous forme d'énergie solaire photovoltaïque, qui consiste à utiliser l'énergie solaire pour générer de l'électricité.

L'énergie solaire photovoltaïque possède de nombreux atouts pour répondre à la crise énergétique

c. Le lecteur intéressé consultera avec profit [7] et [9] (vulgarisation, en français), ou encore [10] (scientifique, en anglais).

et environnementale. Elle est inépuisable à l'échelle de vision de l'humanité : le Soleil devrait briller pendant encore quelques cinq milliards d'années. Elle est abondante et disponible pour tous dans le monde entier, à la différence des ressources fossiles dont le stock est limité et les gisements concentrés dans un très petit nombre de pays.

D'autre part, c'est une énergie fortement décarbonée : en prenant en compte le cycle de vie complet des panneaux solaires [d], un kilowatt-heure photovoltaïque génère entre quinze et vingt-cinq grammes d'équivalent-CO_2 [e], à comparer avec les six cents grammes émis (moyenne mondiale) pour produire le même kilowatt-heure à partir de ressources conventionnelles [12, chap. 6].

En outre, cette énergie produit peu de déchets et est très flexible d'utilisation (l'électricité peut être produite en site isolé ou réinjectée dans le réseau). Depuis quelques années, on assiste ainsi logiquement à un engouement croissant et mondial pour l'énergie solaire photovoltaïque. La capacité photovoltaïque totale installée dans le monde a connu ces dix dernières années une évolution exponentielle, passant de 1,4 mégawatts installé en 2000 à plus de 37 gigawatts en 2010 [12, chap. 5], avec des taux de croissance annuelle à deux voire trois chiffres [13]. Ce changement est avant tout porté par les politiques de rachat désormais pratiquées par de nombreux pays européens, Allemagne en tête.

Le photovoltaïque : technologies et enjeux associés

Transformer l'énergie solaire en électricité peut se faire de plusieurs façons et avec des matériaux variés. Il est de coutume de regrouper les nombreuses technologies du photovoltaïque en différentes « générations » de cellules [12, chap. 2]. Toutes les architectures à base de silicium cristallin font ainsi partie des cellules dites de « première génération ». La « seconde génération » concerne toutes les technologies faisant appel à des couches minces : le silicium amorphe bien sûr [14], mais également le tellurure de cadmium [15] ou encore les quaternaires cuivre-indium-gallium-sélénium [16]. Enfin, la « troisième génération » regroupe des technologies variées : systèmes à concentration [17], cellules organiques [18, 19] et de nombreux concepts avancés de conversion photovoltaïque [20].

De toutes ces technologies, ce sont les cellules au silicium cristallin qui se taillent la part du lion, avec près de 80 % des parts de marché en 2010 [12, chap. 2]. Ce quasi-monopole s'explique principalement par la maturité technologique des cellules de première génération.

Cependant, bien que progressant rapidement vers la parité réseau, l'électricité d'origine photovoltaïque reste deux à cinq plus onéreuse que l'électricité produite à partir des ressources conventionnelles [12, chap. 3], ce qui pénalise son développement. Si les politiques de rachat ont permis de dynamiser la production d'électricité photovoltaïque malgré son prix, de telles aides financières sont appelées à disparaitre à plus ou moins brève échéance : l'électricité photovoltaïque doit donc parvenir à être compétitive sans faire appel à des subventions, et donc diminuer drastiquement ses coûts de production.

Pour ce faire, plusieurs leviers peuvent être actionnés. Le plus pertinent actuellement est l'amélioration du rendement de conversion des cellules [12, 21]. Le rendement record pour une cellule au silicium cristallin est de 24,7 % sur un dispositif de laboratoire [22]. Au niveau industriel, les panneaux

d. C'est-à-dire leur fabrication, leur installation et leur recyclage, en tablant sur une durée de vie de vingt-cinq ans.

e. La notion d'*équivalent-CO_2* permet d'évaluer la virulence d'un gaz à effet de serre donné (par exemple le méthane, les oxydes nitreux...) par comparaison avec le dioxyde de carbone.

commercialisés offrent des rendements s'échelonnant entre 16,0 et 19,6 % [23]. Un effort de recherche considérable doit donc être fourni pour réduire l'écart entre le rendement des dispositifs de laboratoire et ceux produits industriellement.

Pistes de recherche

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans cette logique d'augmentation du rendement des cellules solaires au silicium cristallin. Grâce à l'excellente qualité des substrats de silicium disponibles aujourd'hui, les cellules photovoltaïques de première génération sont majoritairement limitées par leurs surfaces (avant et arrière) et les recombinaisons qui s'y produisent. Aussi de nombreuses techniques sont-elles à l'étude pour limiter ces recombinaisons surfaciques et ainsi améliorer le rendement de conversion. De nombreuses architectures comportant des structures innovantes en face avant ou arrière sont ainsi proposées par l'état de l'art et offrent des rendements élevés. Plus précisément, les cellules à émetteur sélectif et à champ arrière au bore apparaissent particulièrement intéressantes. Cependant, leur réalisation s'avère complexe et est difficilement compatible avec une production à large échelle. Cette thèse se propose ainsi d'étudier les procédés de dopage et de recuit laser comme outils pour remédier à ces problèmes. Au-delà de l'aspect technologique, il est important de comprendre l'interaction de la radiation laser avec la surface du silicium et d'en évaluer les conséquences sur les propriétés de surface et de volume du silicium. Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le chapitre I dresse l'état de l'art des différents phénomènes limitant le rendement de conversion des cellules solaires au silicium cristallin, ainsi que les architectures proposées pour remédier à ces limitations. En particulier, la nécessité de différencier les profils de dopage sous les zones métallisées et entre celles-ci est fortement soulignée. Les structures de cellules intégrant cette adaptation du dopage sont ensuite présentées. Parmi celles-ci, la cellule à émetteur sélectif par dopage phosphore ainsi que la cellule à champ arrière par dopage au bore semblent très prometteuses. Les problématiques relatives à leur réalisation sont mises en lumière. Les nombreux atouts du dopage et du recuit laser pour y faire face sont alors détaillés.

Le chapitre II est consacré à la présentation des procédés de dopage et de recuit laser. Les bases théoriques de l'interaction laser/semiconducteur et de la diffusion des dopants en phase liquide qui en résulte sont tout d'abord exposées. Nous détaillons ensuite les différentes techniques de dopage et de recuit laser. Leurs avantages et inconvénients respectifs pour une application au photovoltaïque sont largement discutés. Ce chapitre propose également l'état de l'art des applications du laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques et présente les performances obtenues.

Les systèmes lasers étudiés dans le cadre de cette thèse sont présentés au chapitre III. Il s'agit d'un laser vert nanoseconde, d'un laser excimère présentant un spot de très grande surface, et d'un laser ultraviolet à très haute cadence. Trois sources dopantes sont également utilisées : le verre de phosphore issu d'une diffusion gazeuse $POCl_3$, des couches de nitrure de silicium dopées au bore ou au phosphore, et des implantations ioniques de bore ou de phosphore. Dans ce chapitre sont également décrits les outils de caractérisations et de simulation employés dans cette thèse.

Le chapitre IV est consacré à la réalisation et à la caractérisation des zones surdopées à l'aide des

différents lasers et sources dopantes mentionnés au chapitre précédent. Pour chaque couple laser/source dopante, la zone surdopée est caractérisée par la mesure de sa résistivité et de son profil de dopants. La qualité de l'émetteur réalisé par dopage ou recuit laser est également déterminée en mesurant son courant de saturation. Des observations optiques sont ensuite effectuées pour s'assurer de la bonne recristallisation du silicium après dopage laser. Enfin, la qualité du contact sur les zones dopées par laser est étudiée. Tous les résultats expérimentaux sont interprétés à l'aide de modèles qualitatifs et de simulations numériques simples.

Dans le chapitre V sont proposés différents procédés de réalisation de cellules solaires à émetteur sélectif ou à champ arrière au bore à l'aide des techniques de dopage et de recuit laser développées dans le chapitre IV. Dans un premier temps, des cellules solaires à émetteur sélectif sont fabriquées en utilisant le verre de phosphore issu d'une diffusion $POCl_3$ pour la réalisation des surdopages. Des simulations numériques sont tout d'abord menées afin de déterminer les paramètres maximisant le rendement des cellules. Basé sur ces résultats, un procédé expérimental est mis en place et des cellules sont réalisées sur différentes qualités de substrats. Le comportement sous faible éclairement des cellules à émetteur sélectif, ainsi que les problématiques relatives à leur encapsulation, sont ensuite abordés. Dans un second temps, des émetteurs sélectifs sont réalisés en remplaçant le verre de phosphore par une couche de nitrure de silicium dopée au phosphore. Cette source dopante permet de réaliser l'émetteur mince par diffusion thermique, puis les zones surdopées par laser, sans recourir à une diffusion $POCl_3$. Les limitations de ce procédé sont analysées, et des voies d'amélioration sont proposées. Enfin, dans un dernier temps, la technique du recuit laser est utilisée pour réaliser des cellules avec un champ arrière au bore. Les profils les plus adaptés sont tout d'abord sélectionnés grâce à des simulations numériques, puis des cellules sont réalisées.

Bibliographie

[1] M. Bourg et G. L. Rayssac : *Le développement durable, maintenant ou jamais.* Gallimard, 2006.

[2] D. Clément et P. Papon : *Vers une énergie durable ?* Universcience - Le Pommier, 2010.

[3] *International Energy Outlook 2011.* U. S. Energy Information Administration (EIA), 2011. Consultable sur http ://205.254.135.7/forecasts/ieo/world.cfm.

[4] www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/, consulté le 23 décembre 2011.

[5] *Chiffres clés de l'énergie, Édition 2010.* Commissariat Général au Développement Durable, Service de l'observation et des statistiques, 2010. Consultable sur www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/energie-climat/966.html.

[6] R. Kandel : *Le réchauffement climatique.* Que sais-je ?, Presses Universitaires de France, 2010.

[7] P. Mathis : *Les énergies renouvelables ont-elles un avenir ?* Les Petites Pommes du Savoir, Éditions Le Pommier, 2004.

[8] J. M. Jancovici et A. Grandjean : *Le plein s'il vous plaît !* Éditions du Seuil, 2006.

[9] J. L. Bobin, E. Huffer et H. Nifenecker : *L'énergie de demain : techniques - environnement - économie.* EDP Sciences, 2005.

[10] W. A. Hermann : Quantifying global exergy resources. *Energy*, 31(12):1349–1366, 2006.

[11] L. Orr, « Energy, Greenhouse Gases and Climate Change », présentation orale lors de l'école d'été "Materials for Renewable Energy", 47$^{\text{th}}$ EMRS International School of Solid State Physics, Erice, Sicile, 28 mai - 2 juin 2010.

[12] *Solar Generation 6.* European Photovoltaic Industry Association (EPIA), 2011. Consultable sur www.epia.org/publications/epia-publications/solar-generation-6.html.

[13] G. Hering : Year of the tiger. *Photon International*, 03 March:186–218, 2011.

[14] S. Guha, J. Yang et A. Banerjee : Amorphous silicon alloy photovoltaic research - present and future. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 8(1):141–150, 2000.

[15] P. V. Meyers et S. P. Albright : Technical and economic opportunities for CdTe PV at the turn of the millennium. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 8(1):161–169, 2000.

[16] H. W. Schock et R. Noufi : CIGS-based solar cells for the next millennium. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 8(1):151–160, 2000.

[17] M. Yamaguchi et A. Luque : High efficiency and high concentration in photovoltaics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46(10):2139–2144, 1999.

[18] J. K. J. Van Duren, J. Loos, F. Morrissey, C. M. Leewis, K. P. H. Kivits, L. J. Van Ijzendoorn, M. T. Rispens, J. C. Hummelen et R. A. J. Janssen : In-situ compositional and structural analysis of plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 12(10):665–669, 2002.

[19] B. O'Regan et M. Grätzel : A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 353(6346):737–740, 1991.

[20] M. A. Green : Third generation photovoltaics : Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 9(2):123–135, 2001.

[21] V. Cassagne, D. N. Bui, « Analyse technico-économique des technologies PV », présentation orale lors des Solar Meetings 2011, 29-30 novembre 2011, Chambéry, France.

[22] J. Zhao, A. Wang et M. A. Green : 24.5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 7(6):471–474, 1999.

[23] « Top 10 efficiency solar PV modules », Renewable Energy Focus, 6 juillet 2011, www.renewableenergyfocus.com/view/19202/top-10-efficiency-solar-pv-modules/, consulté le 6 janvier 2012.

Chapitre I

Les cellules photovoltaïques au silicium cristallin

I.1 La cellule standard : structure et procédé de fabrication

Une cellule photovoltaïque « standard » au silicium cristallin est composée des éléments suivants :

- un substrat de silicium de type p, appelé *base* ;
- un émetteur homogène n^+ ;
- une couche anti-reflet ;
- des contacts métalliques pour collecter les charges.

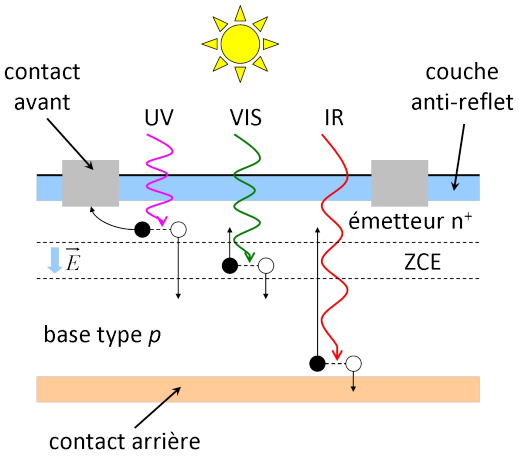


FIGURE I.1 – Structure d'une cellule standard au silicium cristallin de type p.

La structure d'une telle cellule est présentée sur la FIGURE I.1. Son procédé de réalisation comporte six étapes principales, schématisées sur la FIGURE I.2. Après une première étape de texturation chimique, l'émetteur n^+ est réalisé par diffusion $POCl_3$. Le verre de phosphore résiduel est ensuite retiré grâce à une solution de HF diluée, puis une couche anti-reflet de nitrure de silicium (SiN) est déposée par PECVD en face avant de la cellule. Les contacts sont ensuite déposés par sérigraphie : lignes et *busbars* en argent en face avant, pleine plaque en aluminium en face arrière. Les métallisations sont alors recuites dans un four infrarouge. Lors de cette étape, un alliage aluminium-silicium se forme en

face arrière de la cellule, permettant de créer un champ répulsif p^+ (appelé BSF, de l'anglais *Back Surface Field*). La création de cet alliage a pour effet de lisser la texturation en face arrière, comme schématisé à l'étape (6) sur la FIGURE I.2. Enfin, la jonction est ouverte à l'aide d'un laser, c'est-à-dire que l'émetteur n^+ est isolé de la base de type p : sans cette étape, la cellule serait en situation de court-circuit.

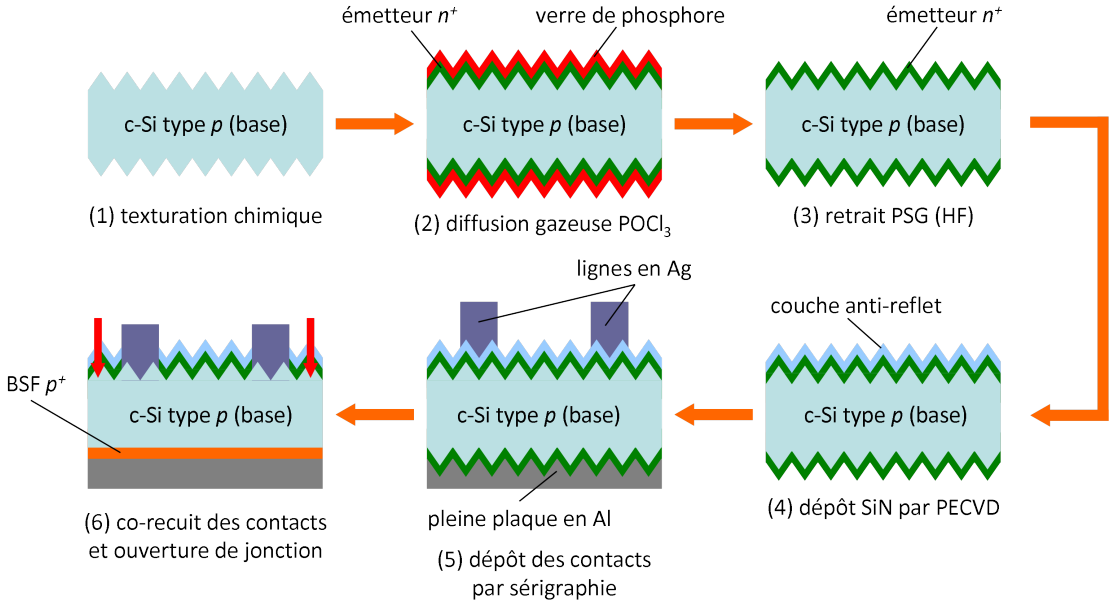


FIGURE I.2 – Procédé de fabrication d'une cellule standard au silicium cristallin de type p.

I.2 Limites de la structure standard

La question de l'efficacité (η) maximale d'une cellule solaire au silicium cristallin a agité la communauté scientifique dès le début de l'ère du photovoltaïque. L'approche la plus rigoureuse, initiée par les travaux réalisés par Shockley et Queisser en 1961 [1], consiste à utiliser un traitement thermodynamique. Cette approche permet de calculer le rendement maximum d'une cellule solaire basée sur une *unique* jonction pn en fonction de l'énergie de gap du matériau utilisé. Sous un spectre AM1.5, l'efficacité maximale est ainsi de 33,2 % pour un gap de 1,15 eV [2]. À partir de cette efficacité maximale [a], de nombreux phénomènes limitant le rendement vont intervenir, ce qui conduira *in fine* à une cellule réelle dont le rendement sera bien inférieur à la limite thermodynamique. Ces phénomènes limitants sont de deux natures.

Les premiers sont liés aux propriétés physiques *intrinsèques* du silicium. Tout d'abord, le gap du silicium n'est que de 1,12 eV : cette légère différence avec le gap optimum de 1,15 eV abaisse l'efficacité maximale que l'on pourra obtenir en pratique à 32,7 %. D'autre part, les recombinaisons radiatives et Auger dans la base de la cellule font baisser l'efficacité maximale à 29 %, pour une épaisseur optimale de la base de 80 micromètres [2]. Une telle cellule aurait une densité de courant de court-circuit (J_{cc})

a. Notons bien qu'il s'agit de l'efficacité maximale d'une cellule solaire basée sur une *seule* jonction pn : des structures plus compliquées (multijonctions par exemple, cf. [3, chap. 4]) peuvent évidemment avoir une efficacité supérieure.

de 42,5 mA/cm², une tension en circuit ouvert (V_{co}) de 769 mV et un facteur de forme (FF) de 89 % [2, 4]. Il faut bien être conscient qu'il s'agit là de *limites intrinsèques*, fixées par l'emploi du silicium en tant que matériau pour réaliser la jonction *pn* : en aucun cas la technologie ne peut nous venir en aide pour dépasser ces valeurs.

D'un autre côté au contraire, de nombreux phénomènes qui affectent les paramètres de la cellule et abaissent son efficacité sont *extrinsèques* au matériau utilisé. Ils sont liés aux technologies employées pour réaliser la cellule solaire, et il est donc possible de minimiser leur influence néfaste. Ces limitations, que nous appelerons *limites technologiques*, sont multiples, mais peuvent être regroupées en trois catégories distinctes :

(1) Les pertes optiques. Les pertes optiques résultent de l'absorption imparfaite des photons par la cellule. En effet, un certain nombre de photons incidents est réfléchi sur la face avant du dispositif, et une autre partie non-négligeable est perdue car le recyclage des photons au sein de la base (par réflectivité sur la face arrière notamment) n'est pas parfaite. Ces pertes optiques, parce qu'elles limitent la quantité de photons disponibles pour la photogénération, limitent donc en pratique la densité de courant de court-circuit de la cellule à des valeurs comprises entre 34 et 36 mA/cm² [5, 6, 7]. Il s'agit clairement d'une limite technologique : en développant de nouveaux matériaux anti-reflet ou de nouvelles structures de cellules, il est possible de minimiser les pertes optiques de la cellule, et partant d'approcher la limite théorique de la densité de courant de court-circuit.

(2) Les recombinaisons aux interfaces et en volume. Toutes les pertes liées aux recombinaisons des porteurs dans le volume de la base ou aux différentes interfaces de la cellule entrent dans cette catégorie. Les recombinaisons dans le volume de la base sont majoritairement de type SRH, et affectent la densité de courant de saturation de la base (J_{0b}). Néanmoins, avec les progrès des techniques de cristallisation (réduction de la densité des défauts cristallins), ces recombinaisons volumiques ne sont plus un facteur technologique limitant le rendement de la cellule [2].

Il en va tout autrement des recombinaisons aux interfaces. Elles peuvent être le fait d'une passivation de surface limitée ou de la présence d'une interface fortement recombinante telle qu'une interface métal/silicium. Les recombinaisons aux interfaces ont une influence considérable sur le courant de saturation (J_{0e} côté émetteur, J_{0b} côté base) : ce sont elles qui limitent en pratique la tension en circuit ouvert autour de 625 mV pour une cellule standard [5, 6, 7]. Ici encore, le développement de nouvelles couches de passivation ou de solutions de métallisation innovantes permettront de réduire l'écart entre la tension en circuit ouvert réelle du dispositif et la tension en circuit ouvert maximale.

(3) Les pertes résistives. Les pertes résistives constituent la dernière catégorie des limites technologiques du rendement. Elles résultent souvent de compromis dictés par la nécessité de minimiser les pertes optiques en face avant (réduire l'ombrage des lignes de métallisation) et les recombinaisons en face arrière, tout en conservant une bonne collecte des charges (minimiser la résistance série). Elles dépendent bien évidemment des technologies de métallisation employées. Les pertes résistives limitent le facteur de forme de la cellule à 76-79 % [5, 6, 7].

La FIGURE I.3 résume l'origine (intrinsèque ou technologique) des différentes limites au rendement. Il apparait que ce sont principalement les facteurs technologiques qui limitent le rendement maximal

de la cellule. Les recombinaisons aux interfaces et les problématiques liées aux métallisations jouent à cet égard un rôle de premier plan.

Le Tableau I.1 rassemble quant à lui les valeurs maximales qu'il est possible d'atteindre théoriquement pour une cellule solaire au silicium cristallin à simple jonction et les compare aux valeurs obtenues expérimentalement. Comme nous le constatons, les écarts sont importants pour chacun de ces paramètres : d'une cellule dont le rendement théorique atteint 29 %, nous obtenons une cellule dont le rendement réel se situe entre 16 et 18 %. La marge de progression est donc conséquente, aussi nous allons dans le paragraphe suivant détailler les axes de recherche les plus prometteurs pour améliorer l'efficacité de la cellule standard, ainsi que les architectures de cellules associées.

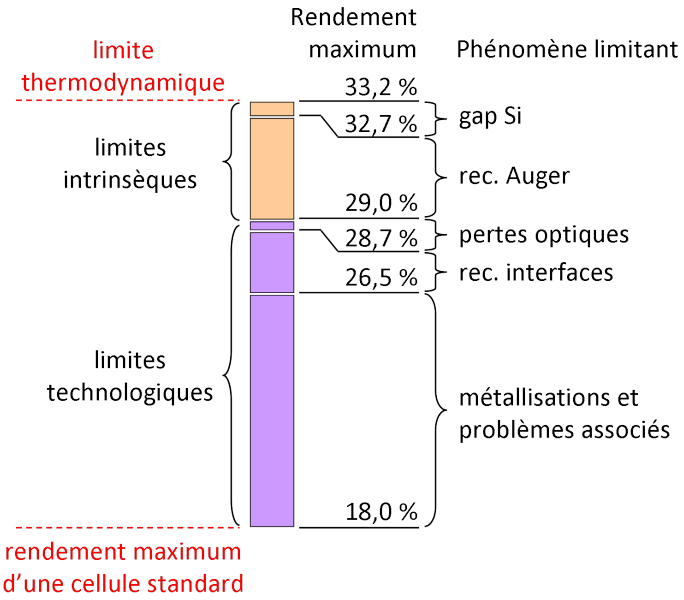


Figure I.3 – Phénomènes limitant le rendement d'une cellule solaire au silicium cristallin de type p (simple jonction).

Paramètre	**Limite théorique**	**Valeurs expérimentales**	**Phénomène limitant**
J_{cc} (mA/cm²)	42,5	34,0 - 36,0	Pertes optiques
V_{co} (mV)	769	615 - 625	Recombinaisons aux interfaces
FF (%)	89	76 - 79	Pertes résistives
η (%)	29,0	16,0 - 18,0	

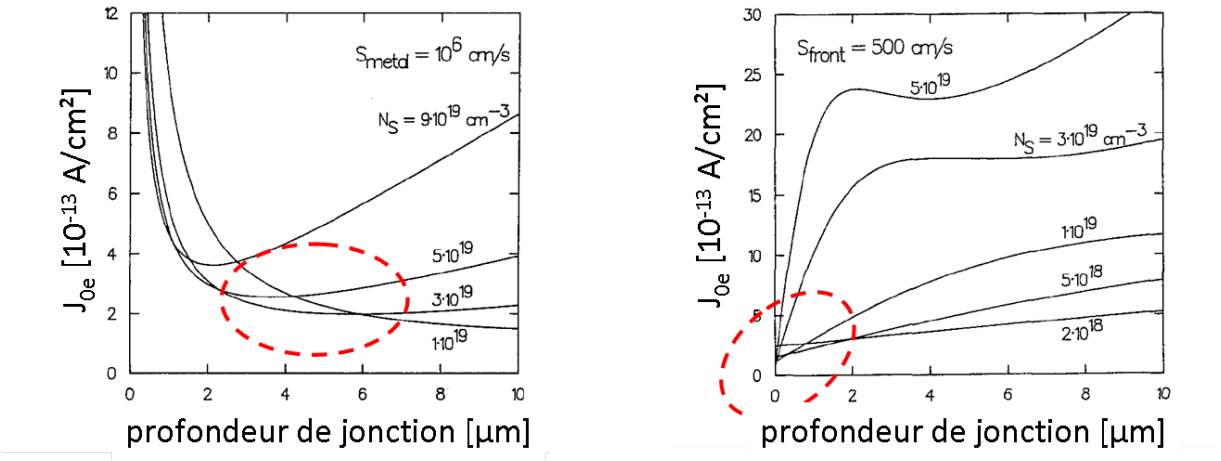
Tableau I.1 – Comparaison entre les performances théoriques [2, 4] et réelles [5, 6, 7] d'une cellule solaire standard au silicium cristallin de type p.

I.3 Principales améliorations de la structure standard

Comme nous l'avons évoqué, la tension en circuit ouvert est liée aux recombinaisons des porteurs aux interfaces de la cellule. Or, les zones métallisées ont une très forte activité recombinante, avec des

vitesses de recombinaison surfacique (SRV) supérieures à 10^6 cm/s, tandis que la vitesse de recombinaison surfacique des zones non-métallisées peut descendre sous la barre des 10^3 cm/s avec une couche de passivation appropriée [b]. De nombreux auteurs ont donc souligné l'importance de réaliser une balance judicieuse entre zones métallisées et zones non-métallisées, et d'adapter en conséquence les propriétés du profil de dopage sous-jacent.

Dans le cas d'un émetteur n^+ par exemple, il a été démontré [9] que la densité de courant de saturation (J_{0e}) suit des tendances opposées selon que la surface de l'émetteur est métallisée ou non. Ceci est illustré sur la FIGURE I.4. Dans le cas d'une surface métallisée (pour laquelle la vitesse de recombinaison surfacique est de l'ordre de 10^6 cm/s), le courant de saturation est minimum lorsque le profil de l'émetteur est profond (profondeur de jonction supérieure à 2 μm) et assez fortement dopé en surface (concentration de surface supérieure à 10^{19} cm^{-3}). À l'inverse, dans le cas de surfaces non-métallisées et relativement bien passivées (pour lesquelles la vitesse de recombinaison surfacique est inférieure à 500 cm/s), le courant de saturation est minimum lorsque le profil de l'émetteur est mince (inférieur au micromètre) et très déplété en surface (concentration de surface inférieure à 10^{19} cm^{-3}). Une tendance similaire est également observée dans le cas d'émetteur p^+ [10] et de BSF [11].



(a) (b)

FIGURE I.4 – Évolution du courant de saturation d'un émetteur n^+ en fonction de sa profondeur de jonction et de sa concentration de surface N_S pour (a) une zone métallisée fortement recombinante (SRV = 10^6 cm/s) et (b) une zone passivée par un oxyde thermique (SRV = 500 cm/s). Les ellipses rouges délimitent les conditions pour lesquelles J_{0e} est minimum [9].

Ainsi, nous voyons qu'une *différenciation spatiale* de l'émetteur ou du BSF est nécessaire afin d'améliorer la tension en circuit ouvert de la structure standard. Les profils de dopages devront alors être adaptés en fonction de leur rôle (zone de contact ou zone passivée).

Principales architectures améliorées

En face avant, l'application de ces exigences à l'émetteur n^+ a donné naissance au concept d'*émetteur sélectif* [9]. Un émetteur sélectif, à la différence de l'émetteur homogène d'une cellule standard, possède

b. Par exemple un oxyde thermique, cf. [8].

deux profils de dopage différents, dont les caractéristiques sont basées sur les conclusions de l'étude ci-dessus. Sous les contacts, le profil est donc profond et très dopé, tandis qu'entre les contacts le profil de l'émetteur est le plus mince et le plus déplété possible.

La structure à émetteur sélectif, présentée sur la FIGURE I.5, offre de nombreux avantages, dont les deux principaux sont (i) un gain important en tension en circuit ouvert grâce à l'adaptation des profils de dopage entre zones métallisées et zones non-métallisées et (ii) un gain additionnel en densité de courant de court-circuit grâce aux recombinaisons Auger réduites dans l'émetteur mince. D'un autre côté cependant, l'émetteur mince présente une résistivité accrue, ce qui augmente les pertes résistives et peut donc avoir une influence négative sur le facteur de forme.

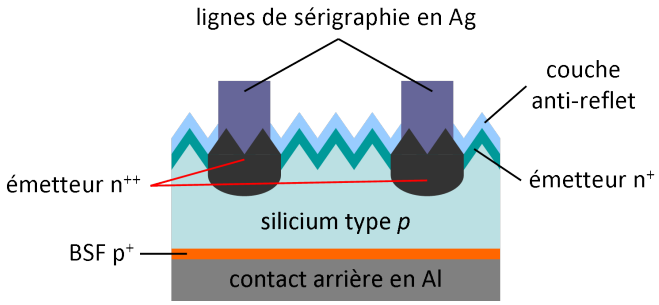


FIGURE I.5 – Schéma d'une cellule à émetteur sélectif. Remarquez la différenciation spatiale de l'émetteur : zones n^{++} sous les contacts, zones n^{+} entre les contacts.

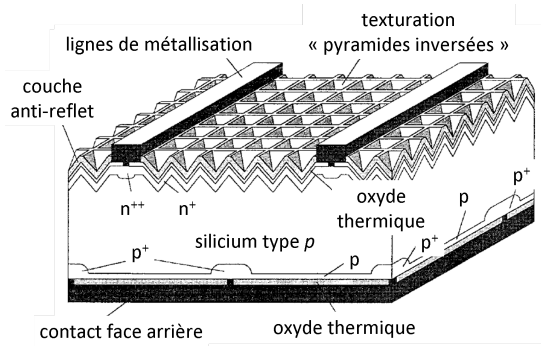


FIGURE I.6 – Schéma d'une cellule PERT [12]. Notez les dopages p^{+} sous les contacts en face arrière, le BSF localisé ainsi que l'émetteur sélectif en face avant.

Le TABLEAU I.2 présente les performances des principales technologies de réalisation de cellules à émetteur sélectif sur substrats de dimensions industrielles (156 PSQ, soit une surface de 239 cm^2). Il s'agit du dopage laser à partir du verre de phosphore, des masques de diffusion (à base d'oxyde), de l'implantation ionique, des encres de sérigraphie dopées au phosphore et des gravures chimiques[c]. Remarquons que grâce à la différenciation spatiale de l'émetteur en face avant, les tensions en circuit ouvert sont largement supérieures à celles d'une cellule standard (cf. TABLEAU I.1). Des gains importants en densité de courant de court-cicuit sont également visibles. Les rendements obtenus sont ainsi supérieurs à 18,5 % quelle que soit la technologie employée, soit un gain de 0,5 $\%_{abs}$ au minimum par rapport à la structure standard. Précisons également que ces quatre technologies de réalisation d'émetteurs sélectifs ont été transférées sur des lignes de production ou des lignes *pilotes* [13], ce qui illustre la grande maturité de la technologie « émetteur sélectif ».

En face arrière, la différenciation spatiale du BSF a engendré la famille des cellules PERC et leurs nombreux dérivés (PERL et PERT à BSF au bore particulièrement, cf. [8, chap. 7]). Ici encore, le principe consiste à adapter les profils de dopage afin de minimiser l'influence des zones métallisées (dopages p^{+} sous les contacts) et de tirer pleinement partie de la passivation sur les zones non-métallisées. On obtient alors un *BSF localisé*. L'architecture d'une cellule PERT à BSF au bore est présentée sur la FIGURE I.6. De manière assez similaire à l'émetteur sélectif, les structures PERL et PERT permettent des gains appréciables en tension en circuit ouvert et en densité de courant de court-circuit, avec les

c. Pour plus de détails sur ces technologies, voir [13].

Technologie	$\mathbf{J_{cc}}$ **(mA/cm²)**	$\mathbf{V_{co}}$ **(mV)**	**FF (%)**	η **(%)**
dopage laser	37,0	637	78,9	18,6
masque de diffusion	37,2	634	79,2	18,7
implantation ionique	37,3	643	78,4	18,8
encres dopées	37,5	637	79,0	18,9
gravure chimique	37,9	640	78,4	19,0

TABLEAU I.2 – État de l'art des technologies de réalisation de cellules à émetteur sélectif sur substrats de silicium de type p 156 PSQ (239 cm²) [13].

mêmes limitations concernant le facteur de forme. Notons que les cellules PERL et PERT possèdent toujours le record du monde de l'efficacité pour une cellule solaire au silicium cristallin : respectivement 24,7 % et 24,5 % sous AM1.5G (surface de 4 cm²), record à battre depuis 1999 [12] !

Le TABLEAU I.3 présente les performances des principales technologies de réalisation de cellules à BSF au bore [d] sur des substrats de taille industrielle. Les technologies de BSF bore homogène présente un important gain en courant de court-circuit ainsi qu'un léger gain en tension en circuit ouvert, permettant un gain de 0,3 à 0,4$\%_{abs}$ par rapport à la cellule standard. La réalisation de BSF bore localisé doit quant à elle encore faire ses preuves, aucun gain n'étant constaté.

Technologie	**BSF**	$\mathbf{J_{cc}}$ **(mA/cm²)**	$\mathbf{V_{co}}$ **(mV)**	**FF (%)**	η **(%)**	**Ref.**
diffusion BCl_3	homogène	37,0	625	79,5	18,4	[14]
co-diffusion	homogène	37,2	624	78,7	18,3	[15]
diffusion BBr_3 et dopage laser	sélectif	34,7	608,5	75,4	15,9	[16]

TABLEAU I.3 – État de l'art des technologies de réalisation de cellules à BSF bore sur substrats de silicium de type p 125 PSQ (148 cm²).

Concernant l'amélioration de la densité de courant de court-circuit, les efforts se sont tournés vers la réduction de l'ombrage engendré par la grille de métallisation avant. À cette fin, l'architecture MWT [17] propose ainsi de ramener les *busbars* d'argent en face arrière de la cellule. Les connexions avec les doigts de métallisation sont assurées par des *vias* métallisées. Le principe de la cellule MWT peut être facilement combiné avec d'autres architectures améliorées, particulièrement l'émetteur sélectif ou des faces arrières de type PERC. À titre d'exemple, la structure d'une cellule MWT-PERC est présentée sur la FIGURE I.7.

La technologie EWT [20] utilise quant à elle des *vias* surdopées qui traversent tout le volume de la base afin de connecter l'émetteur par la face arrière. L'émetteur est donc « replié » à travers la base. Ainsi, toutes les métallisations (doigts et *busbars*) sont ramenées en face arrière de la cellule, offrant une suppression totale de l'ombrage en face avant. La technologie EWT offre en outre l'avantage d'être compatible avec des matériaux ayant une faible longueur de diffusion, les *vias* permettant de collecter les charges dans le volume. Cette technologie est appliquée aussi bien sur type p que sur type n. La

d. C'est-à-dire des cellules PERT mais sans émetteur sélectif en face avant.

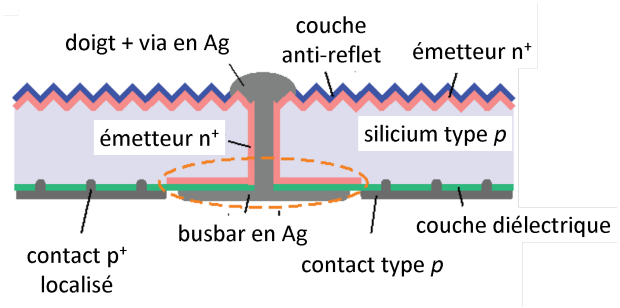


FIGURE I.7 – Schéma d'une cellule MWT-PERC [18]. Les busbars en argent sont ramenés en face arrière grâce à des *vias* métallisées. Notez que la face arrière est celle d'une PERC.

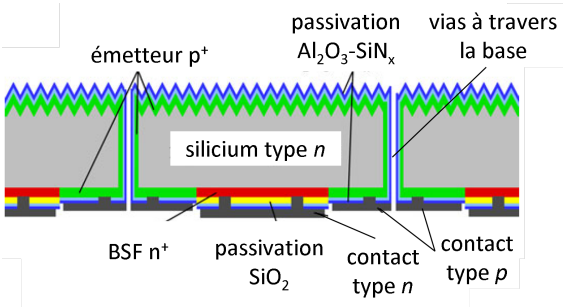


FIGURE I.8 – Schéma d'une cellule EWT [19]. L'émetteur p^+ est « replié » à travers la base, permettant son contact en face arrière.

FIGURE I.8 présente ainsi la structure d'une cellule EWT de type *n*.

Enfin, dans les cellules IBC [21], l'émetteur, le BSF ainsi que leurs contacts respectifs sont situés en face arrière. De manière similaire aux cellules EWT, les cellules IBC offrent donc une suppression totale de l'ombrage en face avant. Néanmoins, les cellules IBC demandent un matériau offrant une bonne longueur de diffusion, car les porteurs doivent diffuser jusqu'à la face arrière pour être collectés. C'est la raison pour laquelle les cellules IBC sont souvent réalisées sur silicium de type *n*. Notons par ailleurs que cette dernière architecture utilise une combinaison de dopages n^+/n^{++} et p^+/p^{++} afin d'atteindre des tensions en circuit ouvert élevées. À l'échelle industrielle, la technologie IBC est le fer de lance de la société américaine SunPower [22].

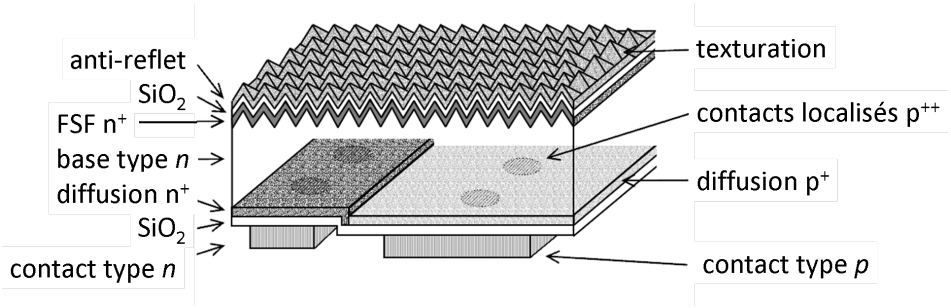


FIGURE I.9 – Schéma d'une cellule IBC [22]. Notez l'alternance de zones n^+ et p^+, ainsi que les surdopages localisés sous les contacts.

Bilan des architectures améliorées

Les performances typiques des architectures améliorées discutées dans ce paragraphe sont rassemblées dans le TABLEAU I.4 et sont comparées à celles d'une cellule standard. Comme évoqué plus haut, les structures PERL et IBC tiennent le haut du pavé, avec une densité de courant de court-circuit extrêmement proche de la limite théorique et une tension en circuit ouvert dépassant les 650 mV. Notons que les performances des architectures proposées dans ce tableau sont obtenues sur des substrats de taille industrielle ($\geq$ 148 cm²) et de qualité standard (Cz ou FZ), avec des moyens technologiques proches de ceux d'une ligne de production.

Structure	J_{cc} (mA/cm²)	V_{co} (mV)	FF (%)	η (%)	Surface (cm²)	Ref.
standard	36,2	623	79,7	18,0	239	[6]
émetteur sélectif	37,9	640	78,4	19,0	239	[13]
EWT	38,5	633	78,2	19,0	148	[23]
MWT	39,6	644	77,2	19,7	239	[17]
PERL	40,9	665	74,4	20,3	155	[24]
IBC	40,5	721	82,9	24,2	155	[22]

TABLEAU I.4 – État de l'art comparant les performances d'une cellule « standard » et celles de cinq architectures améliorées : l'émetteur sélectif, l'EWT, la MWT, la PERL et l'IBC.

La comparaison des performances des architectures améliorées avec la cellule standard révèle l'importance de l'adaptation du dopage à la fonction souhaitée (contact ou zone passivée). Cette logique est valable aussi bien dans le cas d'un émetteur que d'un BSF : zones profondément dopées (n^{++} ou p^{++}) sous les contacts, dopages plus légers entre ceux-ci. L'application de ce principe permet des gains très appréciables en tension en circuit ouvert et en densité de courant de court-circuit. Nous voyons également que la réalisation des surdopages n^{++} et p^{++} est la brique de base à l'origine de ces gains.

En conclusion, l'amélioration des performances des cellules solaires au silicium cristallin passe nécessairement par une *ingénierie* des profils de dopage, en face avant comme en face arrière, associée à des couches de passivation et des procédés de métallisation adéquats. Il se pose désormais la question de la réalisation pratique de ces différents profils de dopage.

I.4 Défis à relever pour la réalisation de surdopages

La méthode la plus simple pour réaliser des surdopages localisés consiste à utiliser plusieurs diffusions gazeuses combinées à des étapes de masquage. Par exemple, pour obtenir une structure de type émetteur sélectif, une première diffusion gazeuse permettant d'obtenir un émetteur mince est réalisée. Une barrière d'oxyde est alors déposée, puis ouverte localement au niveau des emplacements des futurs contacts. Une seconde diffusion gazeuse est alors réalisée, cette fois avec des paramètres adéquats pour obtenir un émetteur épais. Si l'épaisseur de la barrière d'oxyde est bien adaptée, seules les zones ouvertes seront affectées par cette seconde diffusion. Il ne reste alors plus qu'à retirer la barrière d'oxyde pour obtenir l'émetteur sélectif. Ces étapes sont schématisées sur la FIGURE I.10. Sur le même principe, il est possible de réaliser un BSF sélectif pour une cellule PERT ou encore une cellule IBC.

Bien qu'ayant été appliqué à de nombreuses reprises[e], ce mode de réalisation des surdopages présente certains inconvénients. Le premier est sa complexité. Comme nous le voyons, il faut six étapes rien que pour réaliser une structure n^+/n^{++}, qui s'ajoutent aux six autres étapes nécessaires à la réalisation d'une cellule standard. Or un trop grand nombre d'étapes peut s'avérer incompatible avec une production à large échelle.

D'autre part, la mise en forme de la barrière d'oxyde n'est pas aisée. Dans ce domaine, la photolithographie [27, chap. 4] est très performante, mais elle demande des cycles d'insolation et de dé-

e. La réalisation des cellules PERL en est la meilleure illustration [12]. On consultera aussi [26].

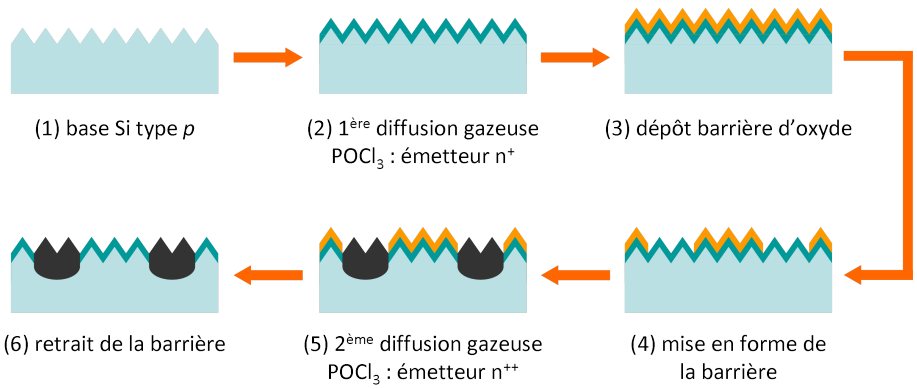


FIGURE I.10 – Procédé de fabrication d'un émetteur sélectif par double diffusion et masquage grâce à une barrière d'oxyde (cf. par exemple [25]).

veloppement qui complexifient encore plus le procédé. Des méthodes alternatives ont cependant été proposées : parmi elles, les ouvertures par pâte gravante ou à l'aide d'un laser semblent prometteuses [25], mais demandent à être étudiées plus précisément.

Enfin, la diffusion $POCl_3$ possède elle-même certaines limitations. En premier lieu, il s'agit d'une étape à haute température qui affecte la totalité du substrat : la succession de plusieurs de ces étapes à fort budget thermique peut s'avérer dommageable pour la durée de vie des porteurs dans la base [28, 29]. D'autre part, les profils obtenus par diffusion $POCl_3$ possèdent l'inconvénient d'avoir une concentration de surface très importante (près de 10^{21} cm^{-3}). Si cette valeur n'est pas problématique pour l'émetteur n^{++}, elle l'est beaucoup plus pour l'émetteur mince : en effet, nous avons vu dans le § I.3 (cf. FIGURE I.4) que l'émetteur mince devait avoir une concentration de surface de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}. De fait, il est difficile de réaliser par diffusion $POCl_3$ un émetteur mince qui réponde aux exigences des zones passivées.

De plus, si la solubilité limite du phosphore dans le silicium est dépassée [f], il se créé sur les premières dizaines de nanomètres de l'émetteur une zone remplie de phosphore inactif électriquement, sous la forme de précipités [30, 31]. Dans cette zone, appelée *zone morte*, les porteurs minoritaires ont une durée de vie extrêmement faible (inférieure à 100 ps, cf. [31]), ce qui conduit à des émetteurs avec une densité de courant de saturation élevée. Si cette zone peut être réduite en adaptant les conditions de la diffusion gazeuse (flux de gaz et température), elle ne peut pas être totalement éliminée. La réalisation d'émetteur p^+ par diffusion gazeuse (grâce aux gaz BCl_3 ou BBr_3) souffre de problèmes similaires.

Pour remédier aux limitations des diffusions gazeuses, d'autres modes de réalisation des émetteurs ou des BSF peuvent être envisagés. On peut par exemple utiliser des verres de phosphore (PSG) ou des verres de bore (BSG) déposés en phase vapeur [32, 33]. L'avantage de cette technique est que la quantité d'atomes dopants (bore ou phosphore) incorporée dans le verre peut être facilement variée, ce qui offre un meilleur contrôle de la concentration de surface des profils obtenus [34]. Néanmoins, si le dépôt de ces couches peut se faire à basse température, la diffusion des atomes dopants exige toujours un budget thermique élevé, avec les mêmes effets potentiels sur la durée de vie volumique du substrat que pour la diffusion gazeuse. D'autre part, pour la réalisation de surdopages n^{++} ou p^{++}, ces

f. La solubilité limite du phosphore dans le silicium est de 10^{21} cm^{-3} à 1000°C [27, chap. 1].

techniques demandent elles aussi des étapes de masquage ou de mise en forme du dépôt *in situ*.

L'implantation ionique [27, chap. 8] peut également s'avérer intéressante pour la réalisation de profils aux caractéristiques variées. Ses nombreux degrés de liberté (via notamment la dose et l'énergie d'implantation) permettent de découpler la concentration de surface de la profondeur de jonction, offrant ainsi un vaste choix de profils. Une mise en forme des zones implantées peut également être effectuée *in situ* [35], ce qui permet par exemple de réaliser facilement des surdopages n^{++} au milieu d'un émetteur n^{+}. L'activation des atomes implantés exige cependant des budgets thermiques élevés, dont les effets potentiellement néfastes pour la durée de vie volumique des porteurs ont déjà été évoqués.

Enfin, la technique du *dopage laser* [36] peut représenter une alternative intéressante. La zone fondue par le traitement laser étant peu profonde, le volume du substrat est épargné. D'autre part, des profils très variés peuvent être obtenus en ajustant les propriétés du laser (longueur d'onde, puissance, taille du spot...) ou celles de la source dopante. De plus, la petite taille des spots laser permet de localiser aisément les surdopages. Enfin, la robustesse et la simplicité d'utilisation des lasers facilitent leur intégration sur une ligne de production.

Technique	**Mise en forme**	**Budget thermique**	**Degrés de liberté**	**Simplicité**
Diffusion gazeuse	non	élevé	peu nombreux	grande
Sources PECVD	possible *in situ*	élevé	assez nombreux	grande
Implantation ionique	possible *in situ*	élevé	très nombreux	faible
Dopage laser	oui	faible	très nombreux	grande

TABLEAU I.5 – Points forts et faibles de quatre techniques de dopage dans un contexte de réalisation de surdopages localisés pour le photovoltaïque.

En résumé, nous voyons qu'une méthode de réalisation de surdopages (n^{++} ou p^{++}) doit, pour être intégrée avec succès dans un procédé cellule, répondre aux exigences suivantes :

(1) être localisée, d'une part afin de ne pas affecter la durée de vie volumique de la totalité du substrat, et d'autre part afin de permettre la réalisation de zones surdopées de tailles variables sans technique de masquage ;

(2) posséder de nombreux degrés de libertés, afin de pouvoir obtenir des profils avec des caractéristiques très différentes (concentration de surface, profondeur de jonction) ;

(3) être simple à mettre en œuvre, afin de pouvoir être intégrée facilement sur des lignes de production déjà existantes.

Des quatre techniques de surdopage que nous venons d'évoquer, le dopage laser semble réunir la majorité des atouts nécessaires. Dans le chapitre suivant, nous allons décrire plus en détails cette méthode et discuter ses avantages et ses inconvénients quant à la réalisation de surdopages.

Bibliographie

[1] W. Shockley et H. J. Queisser : Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.

[2] R. M. Swanson : Approaching the 29 % limit efficiency of silicon solar cells. *In Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 889–894, 2005.

[3] A. Luque et S. Hegedus : *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering.* John Wiley & Sons, 2003.

[4] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J. F. Nijs, R. P. Mertens et R. Van Overstraeten : Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. *Proceedings of the IEEE*, 85(5):711–730, 1997.

[5] A. Esturo-Breton, F. Binaie Masouleh, M. Breselge, T. Friess, M. Geiger, E. Holbig, J. Isenberg, S. Keller, T. Kühn, J. Maier, A. Münzer, R. Schlosser, A. Schmid, C. Voyer, P. Winter, K. Bayer, J. Krümberg, S. Henze, I. Melnyk, M. Schmidt, S. Klingbeil, F. Walter, R. Kopecek, K. Peter et P. Fath : Crystalline Si solar cells with selective emitter for industrial mass production. *In Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1068–1071, 2009.

[6] M. L. Terry, A. Meisel, E. Rosenfeld, S. Shah, E. Tai, X. Chen et T. Du : All screen-printed 18 % homogeneous emitter solar cells using high volume manufacturing equipment. *In Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 3618–3622, 2010.

[7] J. Isenberg, C. Ehling, A. Esturo-Breton, T. Friess, M. Geiger, M. Hanke, S. Keller, T. Kühn, I. Melnyk, J. Olkowska-Oetzel, S. Sterk, A. Teppe, K. Varner, P. Winter, C. Finck, B. Bopp, R. Hendel, R. Mayerhofer, S. Geiger, W. Zhang, L. Huang et P. Fath : Laser diffused selective emitters with efficiencies above 18.5 % in industrial production. *In Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 890–894, 2011.

[8] Armin G. Aberle : *Crystalline Silicon Solar Cells : Advanced Surface Passivation and Analysis.* National Library of Australia, 1999.

[9] A. Aberle, W. Warta, J. Knobloch et B. Voss : Surface passivation of high efficiency silicon solar cells. *In Photovoltaic Specialists Conference, 1990., Conference Record of the Twenty First IEEE*, pages 233 –238 vol.1, 1990.

[10] R. R. King et R. M. Swanson : Studies of diffused boron emitters : Saturation current, bandgap narrowing, and surface recombination velocity. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 38(6): 1399–1409, 1991.

[11] A. Das, V. Meemongkolkiat, D. S. Kim, S. Ramanathan et A. Rohatgi : 20 % efficient screen-printed cells with spin-on-dielectric-passivated boron back-surface field. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(10):2462–2469, 2010.

[12] J. Zhao, A. Wang et M. A. Green : 24.5 % efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7 % efficiency PERL cells on FZ substrates. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 7(6):471–474, 1999.

[13] G. Hahn : Status of selective emitter technology. *In Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 1091–1096, 2010.

[14] N. Auriac, B. Grange, R. Cabal, A. Maris-Froelich et P. J. Ribeyron : High efficiency bifacial solar cell developped on monocrystalline Si and transferred to multicrysralline Si. *Energy Procedia*, 8:427 – 434, 2011.

[15] R. Cabal : *Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.

[16] C. Duran, S. J. Eisele, T. Buck, R. Kopecek, J. R. Köhler et J. H. Werner : Bifacial solar cells with selective B-BSF by laser doping. *In Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1775–1778, 2009.

[17] N. Guillevin, B. J. B. Heurtault, L. J. Geerligs et A. W. Weeber : Development toward 20 % efficient Si MWT solar cells for low-cost industrial production. *Energy Procedia*, 8:9–16, 2011.

[18] B. Thaidigsmann, F. Clement, A. Wolf, E. Lohmüller, F. Fertig, D. Biro et R. Preu : HIP-MWT : a simplified structure for metal wrap through solar cells with passivated rear surface. *Energy Procedia*, 8:498–502, 2011.

[19] F. Kiefer, C. Ulzhofer, T. Brendemuhl, N. P. Harder, R. Brendel, V. Mertens, S. Bordihn, C. Peters et J. W. Muller : High efficiency n-type emitter-wrap-through silicon solar cells. *à paraître dans IEEE Journal of Photovoltaics*, 2011.

[20] J. M. Gee, W. K. Schubert et P. A. Basore : Emitter wrap-through solar cell. *In Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 265–270, 1993.

[21] F. Granek : *High efficiency back-contact back-junction silicon solar cells.* Thèse de doctorat, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg Im Breisgau, 2009.

[22] P. J. Cousins, D. D. Smith, H. Luan, J. Manning, T. D. Dennis, A. Waldhauer, K. E. Wilson, G. Harley et W. P. Mulligan : Generation 3 : Improved performance at lower cost. *In Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 275–278, 2010.

[23] S. Hermann, A. Merkle, C. Ulzhfer, S. Dorn, I. Feilhaber, M. Berger, T. Friedrich, T. Brendemhl, N. P. Harder, L. Ehlers, K. Weise, R. Meyer et R. Brendel : Progress

in emitter wrap-through solar cell fabrication on boron doped Czochralski-grown silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(4):1069–1075, 2011.

[24] Z. Wang, P. Han, H. Lu, H. Qian, L. Chen, Q. Meng, N. Tang, F. Gao, Y. Jiang, J. Wu, W. Wu, H. Zhu, J. Ji, Z. Shi, A. Sugianto, L. Mai, B. Hallam et S. Wenham : Advanced PERC and PERL production cells with 20.3 % record efficiency for standard commercial p-type silicon wafers. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(3):260–268, 2012.

[25] F. Book, B. Raabe et G. Hahn : Two diffusion step selective emitter : comparison of mask opening by laser or etching paste. *In Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 1546–1549, 2008.

[26] K. Shirasawa, H. Yamashita, K. Fukui, M. Takayama, K. Okada, K. Masuri et H. Watanabe : Large area high efficiency multicrystalline silicon solar cell. *In Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, volume 1, pages 668–673, 1990.

[27] S. M. Sze : *VLSI Technology*. McGraw-Hill, 1988.

[28] K. H. Yang, H. F. Kappert et G. H. Schwuttke : Minority carrier lifetime in annealed silicon crystals containing oxygen. *Physica Status Solidi (A) Appl Res*, 50(1):221–235, 1978.

[29] R. Imai, T. Ishiwata, H. Sai, N. Yamamoto, K. Arafune, V. Ohshita et M. Yamaguchi : Surface passivation of crystalline silicon solar cells by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *In Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC-4*, volume 1, pages 1152–1155, 2007.

[30] Martin A. Green : *Solar Cells : Operating Principles, Technology and System Applications*. National Library of Australia, 1998.

[31] J. Lindmayer et J. F. Allison : The violet cell : An improved silicon solar cell. *Solar Cells*, 29(2-3):151–166, 1990.

[32] S. Sivoththaman, W. Laureys, P. De Schepper, J. Nijs et R. Mertens : Selective emitters in Si by single step rapid thermal diffusion for photovoltaic devices. *IEEE Electron Device Letters*, 21(6):274–276, 2000.

[33] B. Bazer-Bachi, C. Oliver, B. Semmache, Y. Pellegrin, M. Gauthier, N. Le Quang et M. Lemiti : Co-diffusion from boron doped oxide and POCl3. *In Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1155–1159, 2011.

[34] R. Cabal, J. Jourdan, B. Grange, Y. Veschetti et D. Heslinga : Investigation of the potential of boron doped oxide deposited by PECVD - Application to advanced solar cells fabrication processes. *In Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1605–1608, 2009.

[35] N. Bateman, P. Sullivan, C. Reichel, J. Benick et M. Hermle : High quality ion implanted boron emitters in an interdigitated back contact solar cell with 20% efficiency. *Energy Procedia*, 8:509 – 514, 2011.

[36] T. Sameshima et S. Usui : Analysis of dopant diffusion in molten silicon induced by a pulsed excimer laser. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 : Letters*, 26(7), 1987.

Chapitre II

Les procédés laser au service du photovoltaïque

II.1 Utilisations du laser pour le photovoltaïque

Les utilisations du laser dans le domaine des cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin sont nombreuses, et peuvent intervenir à chaque étape du procédé de réalisation de la cellule [a]. Elles peuvent être rangées en trois catégories :

(1) Usinage du silicium. Les lasers peuvent être utilisés pour des travaux de découpe, de gravure ou de perçage du substrat de silicium. Parmi les applications les plus courantes, citons l'ouverture de la jonction (cf. FIGURE I.2) ou le perçage des *vias* dans les technologies MWT et EWT (cf. FIGURE I.7 et I.8). Les lasers de type Nd:YAG, émettant dans l'infrarouge, sont particulièrement adaptés à ce type d'utilisation.

(2) Ablation de diélectriques. L'ablation localisée de diélectriques (SiO_2, SiN, Al_2O_3, etc.) est nécessaire dans de nombreuses technologies de cellules, telles que la PERC ou l'IBC. Les lasers pulsés en régime picoseconde et émettant dans l'ultraviolet s'avèrent particulièrement efficaces pour ce type d'application.

(3) Diffusion, dopage et recuit par laser. Les procédés de diffusion induite par laser (au sens large) permettent la réalisation de surdopages localisés n^{++} ou p^{++}, dont l'importance a été soulignée au chapitre I. Les lasers pulsés en régime nanoseconde et émettant dans le visible ou l'ultraviolet sont les plus utilisés pour cette application.

Cette thèse est consacrée à l'étude des procédés de dopage et de recuit laser, ainsi qu'à leurs applications pour les cellules solaires au silicium cristallin.

Le recuit laser et le dopage laser ont la même finalité. Il s'agit, à l'aide du rayonnement lumineux issu d'un laser, d'activer ou de faire diffuser de manière contrôlée des atomes dopants au sein d'un substrat de silicium afin d'en modifier les propriétés électriques. Les atomes dopants les plus couramment utilisés dans le cas du silicium sont le bore, le phosphore et l'aluminium. Ces méthodes mettent à profit la

a. D'autres utilisations sont possibles dans le domaine des cellules « couches minces », notamment pour la séparation des couches entre elles, la cristallisation du silicium amorphe et le recuit des défauts.

capacité du rayonnement laser à fournir une quantité importante d'énergie lumineuse sur des surfaces réduites, permettant ainsi d'atteindre localement des densités d'énergie élevées sur le substrat. Cette énergie, initialement fournie sous forme d'énergie lumineuse, est ensuite convertie sous forme de chaleur lors de l'interaction entre la lumière laser et le semiconducteur irradié. Sous certaines conditions, cette énergie permet la fusion d'une certaine épaisseur du substrat de silicium (de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres) pendant des durées de quelques centaines de nanosecondes.

Or, la diffusion des atomes dopants dans le silicium liquide est bien plus rapide que dans le silicium solide. En effet, le coefficient de diffusion de la majorité des atomes dopants est d'environ 10^{-12} $cm^2 \cdot s^{-1}$ dans le silicium solide, contre 10^{-4} $cm^2 \cdot s^{-1}$dans le silicium liquide [1]. Tout l'avantage des procédés de dopage assistés par laser est de pouvoir obtenir des concentrations de dopants supérieures à la solubilité solide de l'élément considéré, sur de grandes profondeurs et beaucoup plus rapidement qu'avec des méthodes de diffusion des dopants en phase solide.

Les termes de recuit et de dopage laser se différencient alors par la manière dont les atomes dopants sont fournis, c'est-à-dire par la *source dopante* considérée. Nous verrons ainsi que trois grandes familles de sources dopantes peuvent être distinguées : les sources implantées, les sources « humides » (gazeuses et liquides) et les sources dites « sèches ».

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux mécanismes permettant, grâce à l'interaction entre le rayonnement laser et le silicium, d'obtenir la diffusion en phase liquide des atomes dopants.

II.2 Interaction entre le rayonnement laser et le semiconducteur

L'interaction entre une impulsion laser et un semiconducteur conduit à un échauffement, voire à une fusion partielle de ce dernier. Cet échauffement correspond à un transfert d'énergie du rayonnement laser vers la maille cristalline. Trois étapes distinctes peuvent être identifiées. Les deux premières sont l'absorption des photons incidents d'une part, et l'interaction entre les porteurs de charge photogénérés et le réseau cristallin d'autre part, ce dernier phénomène conduisant à une élévation extrêmement rapide de la température du substrat. La dernière étape est la diffusion de la chaleur au sein du réseau cristallin et les effets qui en résultent, plus particulièrement la fusion partielle du substrat et la diffusion des atomes dopants en phase liquide.

II.2.1 Mécanismes d'absorption

Imaginons un flux monochromatique de photons d'intensité $\mathcal{I}_{inc}$ et de longueur d'onde dans le vide λ_0 rencontrant perpendiculairement une interface entre l'air et un semiconducteur, comme illustré sur la FIGURE II.1. En raison de la différence entre les indices optiques [b] de ces deux milieux, une partie du flux de photons va être réfléchie, tandis que l'autre va être transmise à l'intérieur du semiconducteur, dans des proportions déterminées par les coefficients de Fresnel [2, pp. 40-41]. Le flux de photons transmis va ensuite être absorbé au fur et à mesure de sa propagation au sein du semiconducteur. Le taux d'absorption du flux de photons au sein du semiconducteur est décrit par l'ÉQ. II.2.1 [2, p. 614].

b. L'indice optique d'un matériau est un nombre complexe $\bar{n}$, composé d'une partie réelle n appelée *indice de réfraction* et d'une partie imaginaire k appelé *coefficient d'extinction*, ces deux termes étant reliés par $\bar{n} = n - ik$ [2, p. 613].

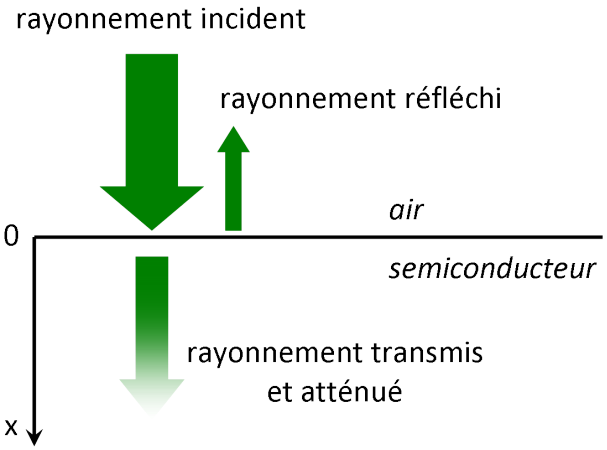


FIGURE II.1 – Flux monochromatique de photons rencontrant une interface entre l'air et un semiconducteur en incidence normale. Une partie du rayonnement incident est réfléchie, l'autre est transmise et est absorbée au fur et à mesure de sa propagation au sein du semiconducteur.

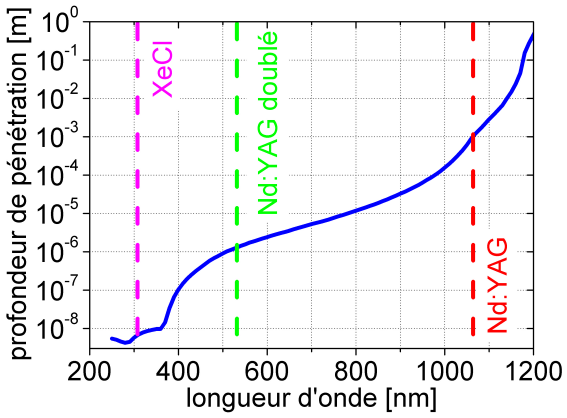


FIGURE II.2 – Évolution de la longueur de pénétration optique du silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde du rayonnement [3]. À titre d'illustration, quatre longueurs d'onde correspondant aux lasers les plus utilisés dans le domaine du photovoltaïque sont représentées.

$$\mathcal{I}(x) = \mathcal{I}_0 \cdot \exp(-\alpha_\lambda \cdot x) \qquad \text{(ÉQ. II.2.1)}$$

L'ÉQ. II.2.1 est une loi de type Beer-Lambert, dans laquelle $\mathcal{I}_0$ est l'intensité transmise à l'interface entre l'air et le semiconducteur (c'est-à-dire $\mathcal{I}_0 = \mathcal{T} \cdot \mathcal{I}_{inc}$, où $\mathcal{T}$ est le coefficient de transmission) et α_λ est le *coefficient d'absorption* du semiconducteur à la longueur d'onde du rayonnement au sein du semiconducteur[c]. Ce coefficient est homogène à l'inverse d'une longueur et est souvent exprimé en cm^{-1}. Pour plus de lisibilité, on emploie également fréquemment la notion de *profondeur de pénétration optique*, notée δ_λ, et qui est tout simplement l'inverse de α_λ (cf. ÉQ. II.2.2). Le coefficient δ_λ est ainsi homogène à une longueur, et détermine directement la profondeur sur laquelle le flux de photons est absorbé. En effet, d'après l'ÉQ. II.2.1, l'intensité du rayonnement incident sera atténuée de $1/e$ (soit 63 %) après avoir parcouru une distance δ_λ. Les coefficients α_λ et δ_λ sont également reliés à la partie imaginaire de l'indice optique (k), comme le montre l'ÉQ. II.2.2 [2, p. 614].

$$\alpha_\lambda = \frac{1}{\delta_\lambda} = \frac{4\pi k}{\lambda} \qquad \text{(ÉQ. II.2.2)}$$

La FIGURE II.2 présente les variations de la longueur de pénétration optique du silicium cristallin en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Observons que globalement, la profondeur de pénétration optique est d'autant plus importante que la longueur d'onde du rayonnement incident est grande. Prenons l'exemple de quatre lasers utilisés très fréquemment dans le domaine du photovoltaïque : la fondamentale d'un laser Nd:YAG ($\lambda_0 = 1064$ nm), la seconde ($\lambda_0 = 532$ nm) et la troisième harmonique ($\lambda_0 = 355$ nm) de ce même laser Nd:YAG, et la fondamentale d'un laser excimère XeCl ($\lambda_0 = 308$ nm). À l'aide la FIGURE II.2, nous constatons que les profondeurs de pénétration optique associées à ces

c. La longueur d'onde du rayonnement au sein du semiconducteur est reliée à la longueur d'onde du rayonnement dans le vide par l'équation $\lambda = \lambda_0/n$ [2, p. 614].

quatre lasers couvrent près de six décades. Ainsi, tandis que la majeure partie du rayonnement du laser XeCl et de la troisième harmonique du laser Nd:YAG sera absorbée sur moins de 10 nm, il faudra 1 μm pour la seconde harmonique du laser Nd:YAG, et près de 1 mm pour la fondamentale du Nd:YAG. Nous voyons donc que la longueur d'onde du rayonnement incident conditionne de manière très forte le volume du matériau au sein duquel ce rayonnement sera absorbé.

Les coefficients α_λ et δ_λ et l'Éq. II.2.1 permettent de traduire macroscopiquement le phénomène d'absorption de la lumière par un semiconducteur. Microscopiquement, cinq mécanismes d'absorption de la lumière par un semiconducteur sont traditionnellement identifiés [4, chap. 4] :

(1) Excitation directe des vibrations du réseau. Ce phénomène, impliquant des évènements à plusieurs phonons, n'est important que pour des photons d'énergie très inférieure à l'énergie de gap du matériau considéré. Par exemple, un laser à CO_2 émettant à 10,6 μm permet un couplage très efficace aux vibrations du réseau pour de nombreux semiconducteurs, tels que le silicium, le germanium ou l'arséniure de gallium [4, chap. 9]. À l'inverse, pour les paramètres laser pertinents dans le cas du recuit ou du dopage laser du silicium (lasers émettant dans l'ultraviolet ou le visible), ce mécanisme n'est pas très important.

(2) Excitation des porteurs libres. Ce mécanisme est présent à toutes les longueurs d'onde mais revêt une importance particulière dans le cas des semiconducteurs à gap indirect et fortement dopés (comme le silicium) pour les longueurs d'onde telles que $\hbar\omega_{laser} \leq E_{gap}$.

(3) Absorption métallique induite par les porteurs photogénérés. Ce mécanisme d'absorption, semblable à celui existant dans les métaux (tels que l'aluminium ou l'argent), conduit à un coefficient d'absorption dépendant de l'intensité du rayonnement laser, c'est-à-dire $\alpha_\lambda = f\left(\mathcal{I}_{laser}\right)$.

(4) Création de paires électron-trou. Ce processus n'est possible que pour les photons tels que $\hbar\omega_{laser} \geq E_{gap}$. Il peut être direct ou nécessiter l'assistance de phonons [5, chap. 3]. C'est le mécanisme dominant dans le cas des semiconducteurs intrinsèques à gap indirect soumis à une impulsion nanoseconde.

(5) Absorption par rupture de symétrie du réseau cristallin. Dans ce cas, ce sont les défauts générés par l'introduction d'impuretés ou de dopants qui créent des états au sein de la bande interdite, ce qui augmente l'absorption. Ce mécanisme est relativement important si des zones du réseau sont endommagées (par exemple dans le cas du recuit laser d'implantation ionique, cf. § II.3.2).

La Figure II.3 résume les différents mécanismes d'absorption possibles pour les semiconducteurs et les domaines de fréquences associés.

Dans le cas du silicium, l'énergie laser incidente est préférentiellement absorbée de deux façons [d] : soit en créant une paire électron-trou, soit en excitant un porteur libre [6]. Au tout début de l'interaction du laser avec le semiconducteur, il y a peu de porteurs libres : l'absorption par création de paires électron-trou est donc dominante. L'absorption est alors décrite par le taux d'absorption des photons en surface g :

$$g = \frac{\mathcal{I}_{laser}\left(1-\mathcal{R}\right)}{\delta_\lambda \cdot \hbar\omega_{laser}} \qquad \text{(Éq. II.2.3)}$$

d. Dans le cas de l'implantation ionique, le phénomène d'absorption par rupture de symétrie du réseau cristallin est également présent.

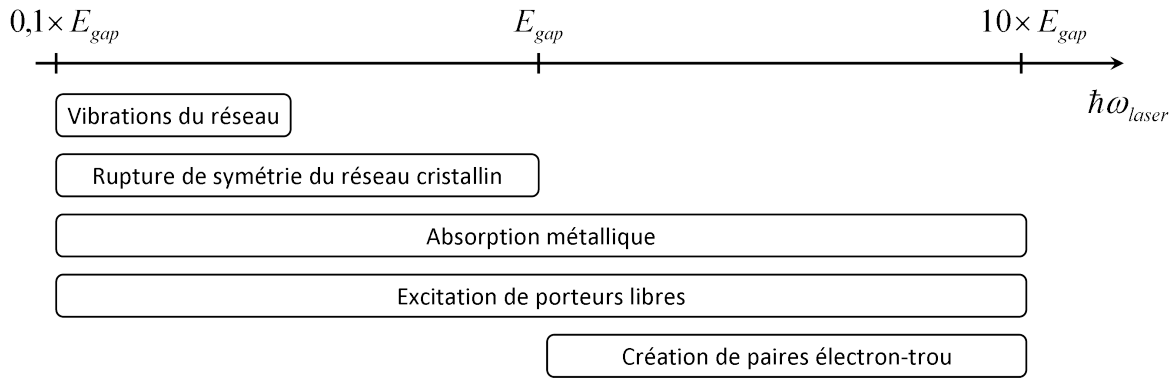


FIGURE II.3 – Mécanismes d'absorption du rayonnement laser par un semiconducteur et domaines de fréquences associés.

Dans l'ÉQ. II.2.3, $\mathcal{I}_{laser}$ est la densité de puissance incidente fournie par le rayonnement laser, $\mathcal{R}$ et δ_λ sont respectivement le coefficient de réflexion du matériau et la profondeur de pénétration optique considérés à la longueur d'onde du laser, et ω_{laser} est la fréquence du laser. Avec un laser possédant une longueur d'onde de 532 nm et une durée d'impulsion de 10 ns (typique des laser utilisés pour le recuit comme pour le dopage laser), et dans le cas du silicium, $\mathcal{I}_{laser} \approx 10^8$ W·cm^{-2}, $\mathcal{R} \approx 0{,}5$, $\delta_\lambda \approx 10^{-5}$ cm et $\hbar\omega_{laser} \approx 2{,}3$ eV, soit un taux d'absorption surfacique des photons d'environ 10^{31} photons·cm^{-3}·s^{-1}. Ce taux conduit à des concentrations de porteurs supérieures à 10^{19} cm^{-3} en quelques picosecondes.

Notons bien que dans le silicium, la création d'une paire électron-trou se fait par absorption indirecte, via l'émission ou l'absorption de phonons [5, chap. 3]. En toute rigueur, ces phonons devraient donc pouvoir transmettre leur énergie à la maille. Cependant, comme l'énergie de ces phonons est très inférieure à celle des photons, l'énergie transférée à la maille durant le processus d'absorption est considérée comme négligeable [6].

L'augmentation rapide de la densité de porteurs conduit à son tour à une augmentation de l'absorption par les porteurs libres. Encore une fois, l'énergie transférée à la maille par les porteurs libres est négligeable. Le résultat de ces deux processus d'absorption est la création de plasmas d'électrons et de trous « chauds », très énergétiques. Ces plasmas vont ensuite se thermaliser, c'est-à-dire relaxer leur énergie par le biais de différents processus que nous allons maintenant décrire.

II.2.2 Interactions des porteurs de charges photogénérés avec le réseau cristallin

Une fois créés par l'un ou l'autre des mécanismes d'absorption précédemment décrits, les porteurs de charges vont interagir, tout d'abord entre eux, puis avec le réseau cristallin, ce qui conduira *in fine* à un transfert d'énergie (sous forme de chaleur) des porteurs de charge vers le réseau. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux mécanismes d'interactions des porteurs de charge, ainsi qu'à leur temps caractéristique par rapport à la durée de l'impulsion laser.

Après absorption des photons, les porteurs de charge sont dans un état excité. Ils peuvent alors redistribuer leur énergie par l'un des cinq mécanismes suivants [6] :

(1) Collisions entre porteurs de charges. Il peut s'agir par exemple des collisions d'un électron avec l'ensemble des autres électrons composant son plasma. Dans ce cas, l'énergie perdue par

l'électron incident est partagée par l'ensemble des électrons du plasma. Ces collisions permettent de relaxer l'énergie au taux de 10^{14} eV·s^{-1} [6].

(2) Production de plasmons. Les plasmons sont les particules associées aux oscillations des plasmas d'électrons ou de trous [7, p. 25]. La relaxation d'énergie via l'excitation de plasmons est possible si l'énergie des porteurs est supérieure à l'énergie des plasmons. Dans ce cas, l'énergie est relaxée au taux de 10^{13} eV·s^{-1} [6]. Les plasmons excités peuvent eux-mêmes se relaxer via la création d'une paire électron-trou (si $\hbar\omega_{plasmon} \geq E_{gap}$) ou par excitation d'une particule.

(3) Recombinaison d'une paire électron-trou par mécanisme Auger. Le mécanisme Auger est un processus de recombinaison à trois corps, impliquant un électron, un trou et un troisième porteur de charge qui emporte l'excès d'énergie libéré dans la recombinaison. Le taux auquel s'effectue les recombinaisons Auger est proportionnel au cube de la densité de porteurs. Aux concentrations obtenues dans le cas du recuit et du dopage laser ($\geq 10^{19}$ cm^{-3}), c'est donc le mécanisme de recombinaison dominant [5, p. 52].

(4) Création d'une paire électron-trou par ionisation par impact. Il s'agit du mécanisme inverse de la recombinaison Auger : un porteur de charge présentant un excès d'énergie (sous forme d'énergie cinétique) peut initier la création d'une paire électron-trou. Par exemple, un électron énergétique peut percuter un électron de la bande de valence et le faire passer dans la bande de conduction.

(5) Émission de phonons. Les phonons sont produits lors de l'interaction entre les porteurs de charge des plasmas et le réseau cristallin. L'énergie est relaxée via ce processus au taux de 10^{11} eV·s^{-1}.

Lors des cinq processus décrits ci-dessus, l'énergie n'est pas redistribuée entre les mêmes acteurs. Clairement, les collisions entre porteurs de charge, les recombinaisons Auger et les ionisations par impact se contentent de redistribuer l'énergie au sein des populations de porteurs composant les plasmas, sans transférer d'énergie à la maille cristalline. La décroissance des plasmons au contraire peut s'accompagner d'une émission de phonons importante, et donc d'un transfert d'énergie conséquent vers la maille cristalline. Néanmoins, en raison des densités de porteurs très élevées atteintes dans le cas du dopage laser, l'énergie des plasmons est très supérieure à celle des phonons. En conséquence, le couplage plasmons-phonons est faible et la création de phonons lors de la décroissance des plasmons est négligeable [6, 7]. De ce fait, seule l'émission de phonons lors des interactions directes entre les porteurs de charge et le réseau cristallin transfère effectivement de l'énergie à la maille, et contribue donc à une augmentation de la température de cette dernière.

Dans le cas du recuit et du dopage laser, les mécanismes de relaxation dominants au sein des plasmas immédiatement après l'absorption des photons sont les collisions entre porteurs et la production de plasmons [6]. De ce fait, au sein de leur plasma respectif, les populations d'électrons et de trous atteignent des distributions thermiques à l'équilibre en environ 10^{-14} s : on parle de thermalisation des porteurs. Dès lors, chaque population peut être décrite par sa température $T_{électron}$ ou T_{trou}, où initialement $T_{électron} \neq T_{trou}$.

Sur la même échelle de temps de 10^{-14} s, les populations d'électrons et de trous sont mises à l'équilibre l'une avec l'autre via les recombinaisons Auger et les ionisations par impact, sans transfert

d'énergie au réseau. À la fin de ce processus, les populations d'électrons et de trous sont à la même température d'équilibre $T_{éq}$, c'est-à-dire $T_{électron} = T_{trou} = T_{éq}$. Les mécanismes d'interaction s'étant produits sans émission de phonons (comme nous l'avons mentionné plus haut), cette température $T_{éq}$ est initialement très supérieure à la température de la maille cristalline T_{maille} [6], c'est-à-dire $T_{éq} \gg T_{maille}$.

Ce n'est qu'ensuite que l'énergie est transférée au réseau par émission de phonons. Ce processus est réalisé en 10^{-12} s. Ce transfert d'énergie chauffe la maille cristalline, éventuellement jusqu'au point de fusion, en quelques picosecondes.

En conclusion, pour une impulsion laser dans le domaine nanoseconde ou picoseconde, on peut considérer que l'énergie est couplée instantanément au réseau cristallin, car tous les phénomènes mis en jeu depuis l'absorption des photons jusqu'au transfert de l'énergie à la maille cristalline se font pendant des temps inférieurs ou égaux à la picoseconde. La FIGURE II.4 synthétise les mécanismes mis en jeu depuis l'absorption du rayonnement incident jusqu'au transfert d'énergie à la maille, ainsi que les échelles de temps associées.

Précisons enfin pour être complet qu'en toute rigueur, l'extension maximale sur laquelle la maille sera chauffée dépend de la distance sur laquelle les porteurs ont diffusé avant que l'émission de phonons n'intervienne. En d'autres termes, la diffusion des porteurs peut également jouer un rôle important dans la redistribution de l'énergie [8]. Néanmoins, nous venons de voir que le transfert d'énergie à la maille est réalisé en quelques picosecondes : la diffusion des porteurs sur des durées aussi brèves est donc marginale. Aussi, pour des impulsions laser dans le domaine nanoseconde ou picoseconde, tout se passe comme si la couche superficielle du semiconducteur, dans laquelle le rayonnement laser est absorbé, se comporte comme une source de chaleur instantanée [9, chap. 2]. L'évolution future du processus est alors purement thermique et est uniquement contrôlée par la diffusion de la chaleur au sein du substrat, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

II.2.3 Diffusion des atomes dopants en phase liquide

L'énergie du rayonnement laser étant couplée au réseau cristallin, les distributions temporelle et spatiale de la température sont régies par les équations de conduction thermique [10, chap. 2]. Ces équations permettent, analytiquement pour des situations simples et numériquement dans le cas général, de déterminer la température d'un point du substrat à un instant donné connaissant les conditions initiales (paramètres du matériau, puissance et longueur d'onde du laser...). Or, il apparait que la température peut excéder localement la température de fusion du silicium. Dans ce cas, il se produit un *changement de phase* : une partie du substrat fond, créant ainsi une phase liquide [10, chap. 10]. L'interface entre la phase solide et la phase liquide du silicium est appelée *front de fusion* lorsque le silicium passe de l'état solide à l'état liquide, et *front de solidification* dans le cas contraire. La cinétique du front de fusion, c'est-à-dire l'étude de sa position dans le substrat au cours du temps, est extrêmement complexe et ne peut être la plupart du temps obtenue que numériquement [11]. Néanmoins, son comportement global est assez simple. La position du front de fusion (mesurée à partir de la surface du substrat) en fonction du temps est ainsi représentée sur la FIGURE II.5, accompagnée des illustrations de la FIGURE II.6.

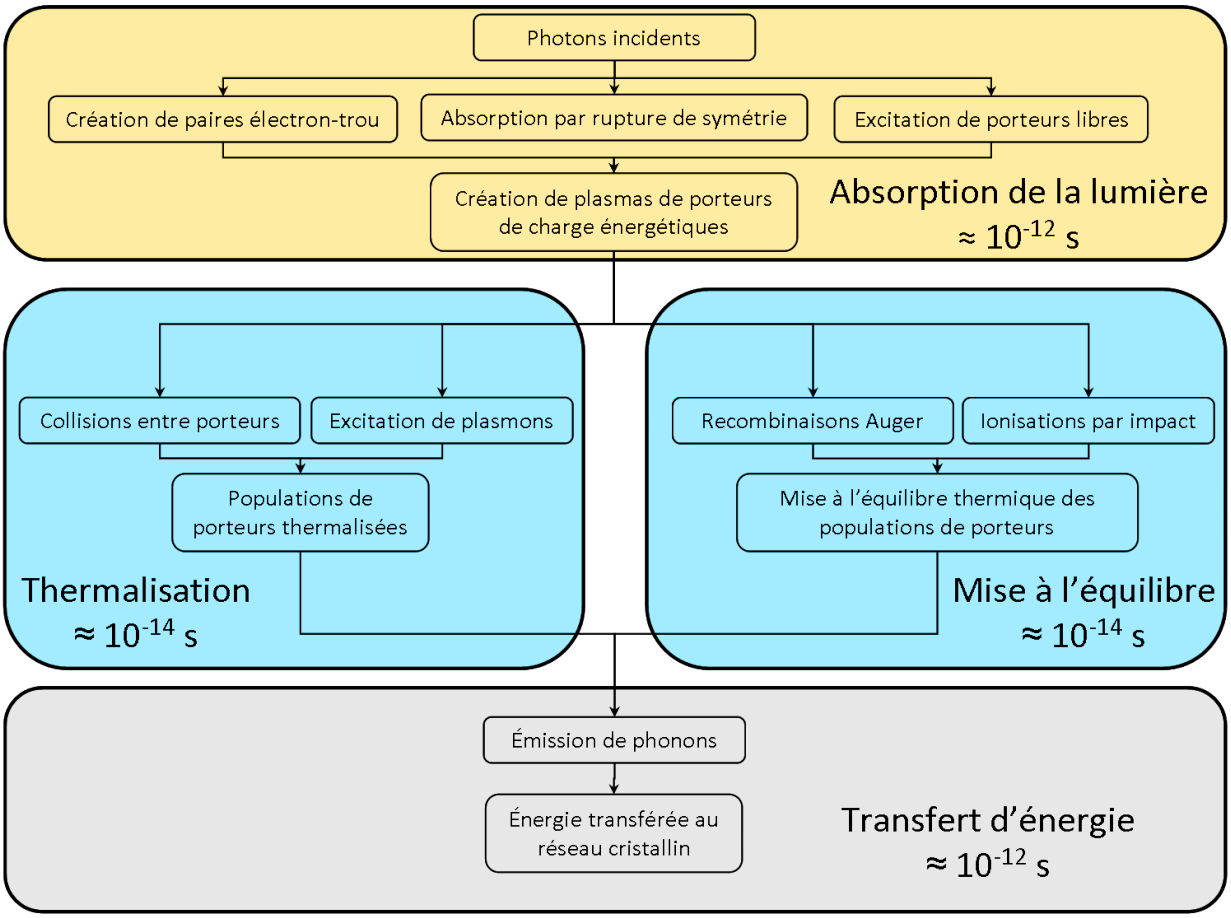


FIGURE II.4 – Mécanismes mis en jeu depuis l'absorption du rayonnement incident jusqu'au transfert d'énergie à la maille et échelles de temps associées.

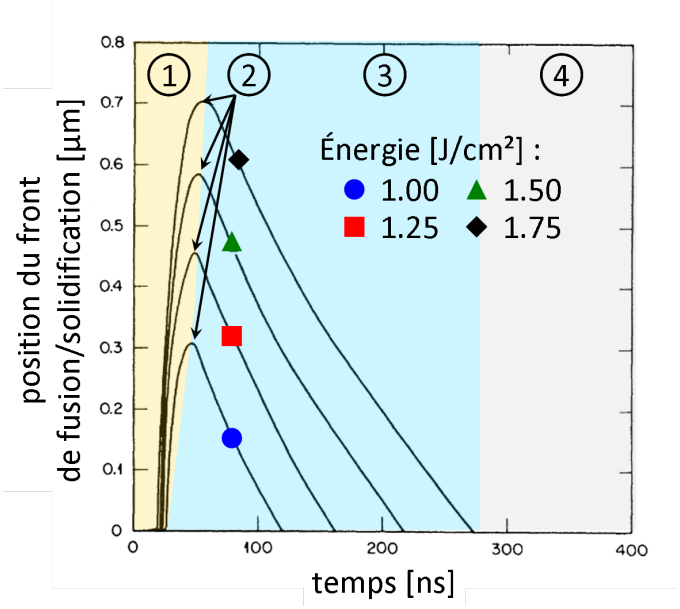


FIGURE II.5 – Position du front de fusion en fonction du temps dans le cas de l'interaction entre une impulsion laser de 25 ns et un substrat de silicium, obtenue par simulations numériques pour différentes valeurs d'énergie de l'impulsion [11]. Les chiffres encerclés renvoient aux illustrations de la FIGURE II.6.

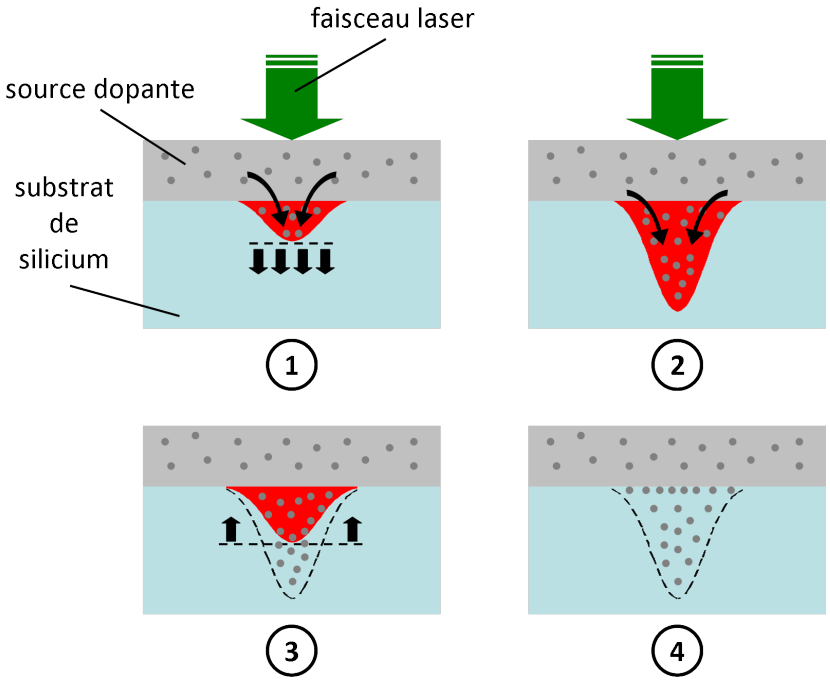


FIGURE II.6 – Illustrations des différents phénomènes mis en jeu lors de la progression du front de fusion au sein du substrat de silicium. ① Au début de l'interaction entre le laser et le silicium, seule une partie proche de la surface est fondue. Le front de fusion progresse alors en profondeur. Les atomes dopants commencent à diffuser au sein de la phase liquide. ② À l'instant $t = t_{max}$ (fixé par les conditions laser), le front de fusion atteint sa profondeur maximale. La zone fondue est importante, les atomes dopants diffusent en profondeur. ③ Lorsque le système ne possède plus suffisamment d'énergie pour maintenir la phase liquide, le front de solidification commence à remonter vers la surface, entrainant avec lui une partie des atomes dopants si le phénomène de ségrégation est important. ④ Lorsque le front de solidification a atteint la surface du substrat, les atomes dopants qui ont diffusé en phase liquide se retrouvent piégés au sein de la maille de silicium. Notez le phénomène de ségrégation qui conduit à une concentration importante d'atomes près de la surface.

Deux régimes peuvent être identifiés. D'abord localisé au voisinage de la surface, le front de fusion va progresser en profondeur dans le substrat, jusqu'à atteindre une profondeur maximale qui dépend en premier lieu de la longueur d'onde du laser, de la durée de l'impulsion et de son énergie. Cela signifie qu'au cours de cette phase, le silicium fond sur une profondeur de plus en plus grande. Le front de fusion progresse alors à une vitesse assez élevée, de l'ordre de quelques dizaines de mètres par seconde. Ce régime correspond à la zone orangée de la FIGURE II.5 et aux illustrations ① et ② de la FIGURE II.6. C'est justement dans cette phase liquide que les atomes dopants (fournis par une source dopante dont nous parlerons plus en détails dans le § II.3) vont pouvoir diffuser extrêmement rapidement. En effet, la distance $\mathcal{Z}_{\text{diff}}$ sur laquelle les atomes diffusent peut être estimée via l'ÉQ. II.2.4 [12, p. 45] :

$$\mathcal{Z}_{\text{diff}} = \sqrt{D \times \tau_{\text{diff}}} \qquad \text{(ÉQ. II.2.4)}$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée et τ_{diff} le temps pendant lequel la diffusion est possible. Prenons l'exemple du bore et du phosphore, principaux atomes dopants étudiés dans le cadre de cette thèse, et dont les coefficients de diffusion sont très proches. En phase solide, ils valent $D_{\text{solide}} \approx 10^{-12}$ cm²·s^{-1}, tandis qu'en phase liquide, ils sont beaucoup plus élevés : $D_{\text{liquide}} \approx 10^{-4}$ cm²·s^{-1} [1]. En se basant sur la FIGURE II.5, nous voyons que la durée typique pendant laquelle le silicium est fondu est de l'ordre de 100 ns. En appliquant l'ÉQ. II.2.4, nous trouvons $\mathcal{Z}_{\text{diff}} \approx 30$ nm en phase liquide. Par comparaison, si les atomes devaient diffuser en phase solide, ils ne parcoureraient que $\mathcal{Z}_{\text{diff}} \approx 0.003$ nm (soit quelques picomètres seulement) dans le même temps.

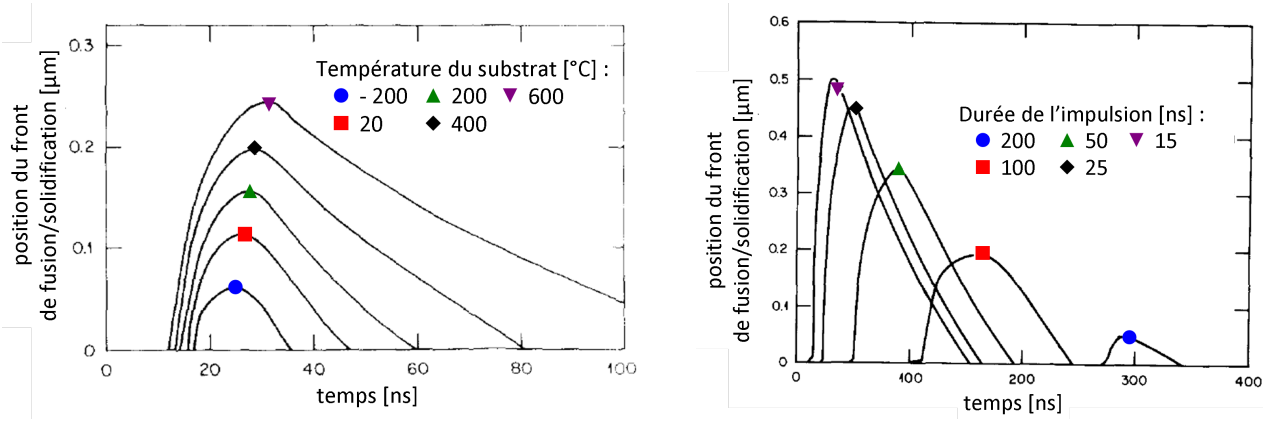
Nous voyons donc qu'en dépit de la durée extrêmement brève durant laquelle la phase de silicium liquide existe, les atomes dopants peuvent diffuser grâce à un seul cycle de fusion/solidification sur des profondeurs déjà très intéressantes pour réaliser des jonctions dans une cellule photovoltaïque. Cette capacité à engendrer des profondeurs de diffusion importantes sur des temps très courts grâce au passage en phase liquide est l'avantage indéniable des procédés laser.

Dans un second temps, le front de fusion remonte vers la surface lorsque l'énergie du système n'est plus suffisante pour maintenir le silicium à l'état liquide. On observe alors une solidification du silicium partiellement fondu. Cette étape correspond aux zones bleue et grise de la FIGURE II.5, ainsi qu'aux illustrations ③ et ④ de la FIGURE II.6. Observons que cette solidification se fait plus lentement que la phase initiale de fusion : ici, la vitesse du front de solidification est de l'ordre de quelques mètres par seconde seulement. Notons d'ailleurs que la vitesse du front de solidification conditionne la qualité du silicium qui se solidifiera à son passage. Pour des vitesses inférieures à 15 m·s^{-1}, le silicium recristallise par épitaxie à partir de sa base solide, tandis que pour des vitesses supérieures un silicium amorphe est obtenu [13].

Ajoutons enfin que la vitesse du front de solidification joue un rôle important dans la distribution finale des atomes dopants au sein du silicium par le biais de la *ségrégation*. La ségrégation est le phénomène selon lequel les atomes dopants s'accumulent à l'interface entre la phase liquide et la phase solide du silicium, et sont ainsi repoussés vers la surface du substrat lorsque le front de solidification « remonte », comme illustré sur la FIGURE II.6 ③-④. Les atomes n'y sont pas tous sensibles dans la même mesure : ainsi, le bore et le phosphore ségrègent peu, à la différence de l'aluminium et du gallium par exemple, qui ont une tendance plus forte à la ségrégation [12]. D'une manière générale,

le phénomène de ségrégation est d'autant moins marqué que la vitesse du front de solidification est importante [1]. Remarquons que cette tendance est opposée à celle décrite précédemment, qui veut que la qualité du matériau recristallisé soit meilleure quand le front de solidification est lent. Le contrôle de la vitesse du front de solification est donc une des problématiques majeure du dopage laser, afin de trouver le meilleur compromis entre une bonne qualité de matériau recristallisé et une ségrégation peu marquée en fonction des applications recherchées.

Différents paramètres permettent de contrôler la vitesse du front de solidification. Les plus facilement accessibles expérimentalement sont la température du substrat, et dans une moindre mesure la durée de l'impulsion laser [14]. La FIGURE II.7 (a) présente la variation de la position du front de fusion en fonction du temps pour différentes températures du substrat, et la FIGURE II.7 (b) illustre l'influence de la durée de l'impulsion laser. Les vitesses du front de solidification correspondantes sont rassemblées dans le TABLEAU II.1.



(a) (b)

FIGURE II.7 – Variation de la position du front de fusion en fonction du temps pour (a) différentes températures du substrat et (b) différentes durées de l'impulsion laser [14]. Notez que la température du substrat ainsi que la durée de l'impulsion ont une influence non négligeable sur la vitesse du front de solidification (cf. TABLEAU II.1).

Nous voyons donc que la vitesse du front de solidification peut être contrôlée dans des proportions intéressantes par l'intermédiaire de la température du substrat ou de la durée de l'impulsion laser choisie, voire d'une combinaison des deux.

Température du substrat [°C]	-200	20	200	400	600
Vitesse du front de solidification [m/s]	5,3	5,6	4,8	3,9	2,7

Durée de l'impulsion laser [ns]	15	25	50	100	200
Vitesse du front de solidification [m/s]	4,3	4,2	3,3	2,3	1,0

TABLEAU II.1 – Vitesse du front de solidification en fonction de la température du substrat et de la durée de l'impulsion laser [14].

II.2.4 Bilan des interactions laser/semiconducteur

Nous venons de voir dans les paragraphes précédents comment, à l'aide des phénomènes de couplage entre le rayonnement laser et un semiconducteur, nous pouvions obtenir une phase de silicium liquide pendant des durées suffisamment longues pour permettre à la plupart des atomes dopants utilisés habituellement dans le domaine du photovoltaïque (bore et phosphore) de diffuser sur des profondeurs intéressantes pour réaliser des jonctions *pn*. Nous avons également souligné le fait que les paramètres du laser, principalement sa longueur d'onde, la durée de son impulsion et l'énergie utilisée, parce qu'ils régissent la profondeur sur laquelle le rayonnement est absorbé (§ II.2.1) et la vitesse du front de fusion (§ II.2.3), avaient une influence primordiale sur l'extension maximale de la phase liquide (et donc la profondeur de jonction maximum), ainsi que sur la qualité du matériau recristallisé (et donc la qualité de la jonction).

Néanmoins, nous ne nous sommes pas intéressés jusqu'à présent à la manière dont les atomes dopants étaient disponibles, c'est-à-dire à la *source dopante* utilisée. C'est l'objet du § II.3.

II.3 Procédés de dopage assistés par laser

Tous les procédés de dopage assistés par laser étudiés dans le cadre de cette thèse reposent sur la diffusion accélérée des atomes dopants au sein d'une phase de silicium liquide créée grâce à l'énergie apportée par une impulsion laser. *Stricto sensu*, ce sont donc des techniques de *diffusion induite par laser*. Néanmoins, les termes plus spécifiques de *dopage laser* et de *recuit laser* sont volontiers employés. Ce paragraphe a pour but de présenter les caractéristiques propres à chacune de ces techniques de dopage assisté par laser.

II.3.1 Dopage laser sous atmosphères solide, liquide et gazeuse

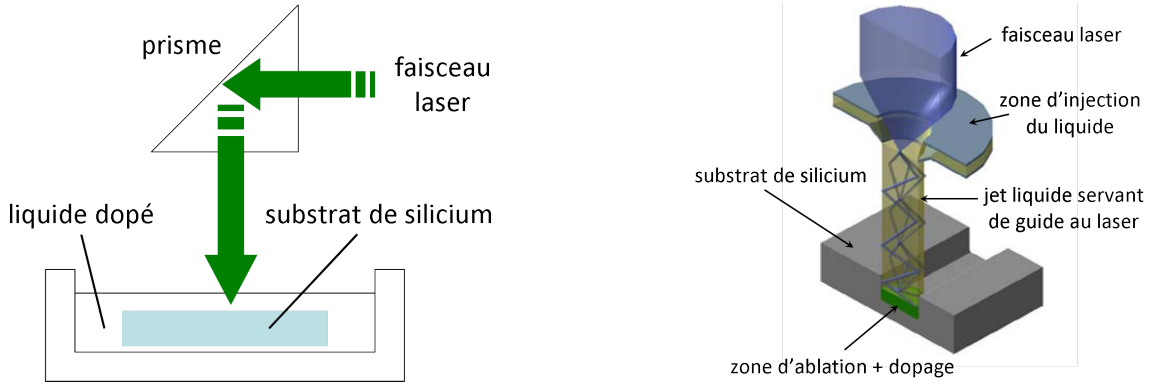
Dans les procédés de *dopage laser*, les atomes dopants que l'on souhaite faire diffuser ne sont pas présents initialement au sein du substrat de silicium. Ils sont disposés en surface dans une *source dopante*. Cette source dopante peut prendre différentes formes : solide, liquide ou gazeuse.

Dopage laser sous atmosphère liquide

Les procédés sous atmosphère liquide utilisent des dopants contenus dans un liquide. Deux variantes sont utilisées. Dans la première [15], l'échantillon est complètement immergé dans un bain contenant les dopants, puis irradié par laser, comme illustré sur la FIGURE II.8 (a). La seconde variante est le procédé LCP mis au point par Kray *et al* [16]. Dans cette méthode, un jet liquide contenant les atomes dopants est envoyé à haute pression sur l'échantillon et sert de guide pour le faisceau laser, comme schématisé sur la FIGURE II.8 (b).

Dopage laser sous atmosphère gazeuse

Dans le procédé GILD, les atomes dopants sont fournis par une source gazeuse. Cette technique consiste à placer l'échantillon dans une chambre sous vide, dans laquelle est injecté un gaz comportant



(a) (b)

FIGURE II.8 – Méthodes de dopage laser sous atmosphère liquide. (a) : immersion de l'échantillon dans un liquide dopé [15]. (b) : procédé LCP [16].

les précurseurs dopants. L'échantillon est ensuite irradié par un faisceau laser à travers un hublot ménagé dans les parois de la chambre, comme illustré sur la FIGURE. II.9. L'énergie apportée par le faisceau laser a deux buts. Elle permet d'une part d'engendrer une fusion partielle du substrat de silicium (afin de faciliter la diffusion des atomes dopants, cf. § II.2.3), et d'autre part de dissocier les molécules gazeuses en atomes dopants pouvant diffuser au sein du silicium. De nombreux gaz précurseurs ont été utilisés avec succès, comme par exemple le diborane B_2H_6 [10, 17], le pentafluorure de phosphore PF_5 [18] ou encore le triméthylaluminium $Al(CH_3)_3$ [19]. Dans le cas particulier du photovoltaïque, quelques équipes ont adopté le procédé GILD pour réaliser des cellules solaires : le TABLEAU II.2 donne l'état de l'art des gaz et des lasers utilisés.

Précurseur gazeux	**Laser**	**Référence**
PH_3	alexandrite, pulsé	[20]
$B(CH_3)_3$	ArF, pulsé	[19]

TABLEAU II.2 – Gaz et lasers utilisés pour la réalisation de cellules solaires selon le procédé GILD.

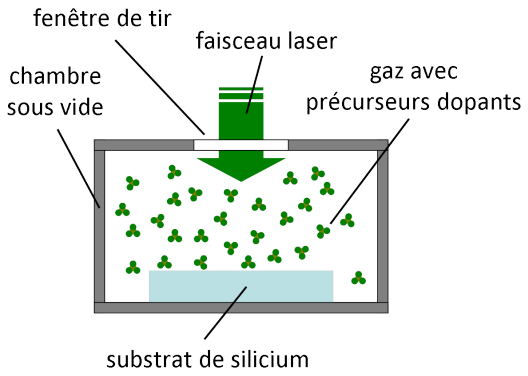


FIGURE II.9 – Dispositif experimental utilisé dans le procédé GILD.

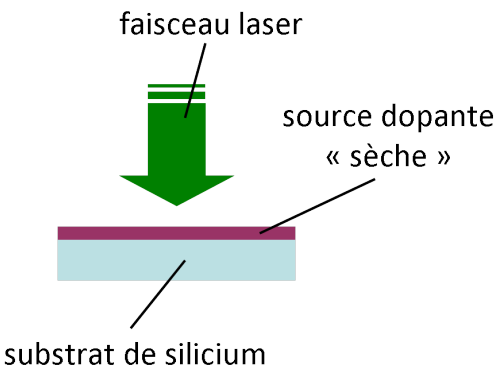


FIGURE II.10 – Dispositif expérimental utilisé pour le dopage laser sous atmosphère sèche.

Dopage laser sous atmosphère sèche

Les sources « sèches » sont des sources dopantes solides, déposées à la surface du substrat par différentes méthodes. L'ensemble est alors irradié par un faisceau laser pulsé, comme illustré sur la FIGURE II.10. Ce procédé a été initialement proposé en 1987 par T. Sameshima et S. Usui sous le nom de LIMPID [21] ; la couche dopante était alors déposée par décharge radio-fréquence. Depuis, différentes variantes ont été imaginées et combinées avec différents lasers.

La couche dopante peut ainsi être déposée par spin-on [22, 23] ou par pulvérisation [24]. D'autres équipes utilisent la couche résiduelle de verre de phosphore comme source dopante [25, 26] : cette technique a l'avantage de se passer du dépôt de couche dopante supplémentaire. D'autres encore proposent de déposer la couche dopante par spin-on sur la couche anti-reflet, puis de réaliser l'ablation de la couche anti-reflet et le dopage laser en une seule étape [27].

Enfin, une idée originale imaginée dès 2000 par S. Wenham et M. A. Green [28] et reprise par d'autres équipes [29] consiste à utiliser un diélectrique dopé (nitrure de silicium ou carbure de silicium, souvent dopés au phosphore ou au bore). L'intérêt de cette technique est de pouvoir disposer d'une source dopante possédant de nouvelles propriétés : couche anti-reflet ou couche de passivation par exemple. L'état de l'art de ces différentes techniques de dopage laser sous atmosphère sèche ainsi que des lasers utilisés est proposé dans le TABLEAU II.3.

Précurseur solide	**Laser**	**Référence**
spin-on phosphore	Nd:YAG doublé, pulsé	[23]
pulvérisation phosphore	Nd:YAG doublé, pulsé	[24]
verre de phosphore	Nd:YVO_4 doublé, pulsé	[25]
verre de phosphore	Nd:YAG triplé, pulsé	[30]
verre de bore	Nd:YAG triplé, pulsé	[31]
pulvérisation bore	Nd:YAG doublé, pulsé	[32]
SiC dopé phosphore	Yb:YAG, pulsé	[29]

TABLEAU II.3 – Précurseurs dopants et lasers utilisés pour le dopage laser sous atmosphère séche.

Remarquons que les lasers solides de type Nd:YAG, pulsés et opérant sur la deuxième ou la troisième harmonique ont les faveurs des équipes de recherche et des industriels en ce qui concerne le dopage laser en atmosphère sèche. Notons également que de nombreuses sources dopantes au phosphore sont disponibles, tandis que les sources dopantes au bore sont plus restreintes.

II.3.2 Recuit laser de jonctions implantées

Le terme de *recuit laser* est employé lorsque qu'il s'agit d'utiliser le rayonnement laser pour activer ou faire diffuser des atomes dopants déjà introduits au sein de la maille de silicium par implantation ionique.

On distingue deux variantes du recuit laser [33, chap. 8]. Dans la première, l'énergie laser est choisie de manière à ne pas engendrer de fusion du substrat de silicium. Le but ici est uniquement d'apporter

de l'énergie thermique au substrat pour activer les atomes implantés, en limitant les phénomènes de diffusion. On parle de *recuit laser en phase solide*.

Dans la seconde variante du recuit laser au contraire, on cherche à engendrer une phase de silicium liquide afin de bénéficier de la diffusion très rapide des dopants. Dans ce cas, l'énergie apportée par le laser permet à la fois d'activer les atomes implantés et de les faire diffuser jusqu'à obtenir une profondeur de jonction intéressante. C'est cette variante du recuit laser, appelée *recuit laser en phase liquide*, qui est la plus employée dans le photovoltaïque [34]. Le Tableau II.4 présente un état de l'art des différents dopants et lasers utilisés pour le recuit laser de jonctions implantées.

Dopant implanté	**Laser**	**Référence**
B	rubis, pulsé	[34]
P	Ar^+, continu	[35]
B	XeCl, pulsé	[36]
P et As	rubis, pulsé	[37]

Tableau II.4 – Dopants et lasers utilisés pour le recuit laser de jonctions implantées.

II.4 Réalisation de cellules solaires à l'aide du dopage laser

Le dopage laser a été appliqué à de nombreuses reprises afin de réaliser des cellules solaires au silicium cristallin. Les architectures réalisées sont illustrées page 55 sur la Figure II.11. Nous pouvons distinguer :

- les émetteurs homogènes réalisés par laser, permettant d'obtenir des architectures « standard » sur des substrats de type p ou n (structures ① et ②) ;
- la réalisation de surdopages n^{++} au sein d'un émetteur n^+ afin d'obtenir un émetteur sélectif sur substrat de type p (structure ④) ;
- les surdopages n^{++} ou p^{++} afin d'obtenir un BSF localisé pour une PERT de type p (structure ③) ou une PERL de type n (structure ⑥), ou bien un FSF sélectif pour structure en « type n inversé » (structure ⑤).

Le Tableau II.5 présente les paramètres électriques des cellules solaires ainsi réalisées.

Cet état de l'art illustre le potentiel très intéressant du dopage laser pour obtenir des cellules solaires à haut rendement : en effet, quatre des six architectures proposées dépassent 18 % de rendement. La structure PERL de type n (structure ⑥) atteint même un rendement de 22,4 %. Les tensions en circuit ouvert obtenues sont également très bonnes, pouvant dépasser les 700 mV, ce qui démontre que le dopage laser est adéquat pour réaliser des surdopages n^{++} ou p^{++} dont l'importance a été soulignée dans le § I.3.

Remarquons que la réalisation d'émetteurs homogènes par laser est uniquement menée sur des cellules de très petite taille (4 cm^2 au maximum), en raison des temps de procédé très longs. Au contraire, les surdopages localisés n^{++} ou p^{++} peuvent être appliqués sur des cellules de tailles industrielles, tout en conservant des performances élevées.

Notons également que les dopages laser p^{++} sont peu représentés dans l'état de l'art, et que les cellules qui y font appel présentent des performances limitées : par exemple, l'émetteur homogène p^+ par laser (structure ②) peine à dépasser les 600 mV en tension en circuit ouvert, tandis que près de 680 mV sont atteints par son homologue n^+ (structure ①). De même, le BSF avec surdopages laser p^{++} (structure ③) ne présente qu'une tension en circuit ouvert de 609 mV, quand plus de 700 mV sont obtenus par un BSF avec des surdopages laser n^{++} (structure ⑥).

Enfin, précisons que toutes les cellules présentées dans le TABLEAU II.5 utilisent une source dopante solide. Seule la cellule standard de type *n* (structure ②) fait exception à la règle, utilisant une implantation ionique de bore. Ce déséquilibre peut s'expliquer par le manque d'intérêt pour l'implantation ionique dans le photovoltaïque, en raison des coûts associés et de sa faible productivité supposée [38]. Néanmoins, grâce aux efforts des équipementiers pour répondre aux exigences du photovoltaïque en ces domaines, l'implantation ionique connait un réel regain d'intérêt depuis 2010 [39, 40, 41]. Dans ce contexte, les procédés de recuit laser de jonctions implantées pourraient revenir sur le devant de la scène.

II.5 Pertinence des procédés de dopage laser pour le photovoltaïque

Nous venons de décrire dans ce chapitre différents procédés de dopage et de recuit laser, ainsi que leurs applications spécifiques pour le photovoltaïque. Il s'agit maintenant de discuter leurs avantages et leurs inconvénients, tant d'un point de vue scientifique qu'industriel.

Tous les procédés de dopage et de recuit laser possèdent des avantages communs. Le premier est la localisation spatiale (latérale et volumique) du dopage. En effet, grâce aux très petites tailles des spots laser (parfois inférieures à quelques dizaines de micromètres), des dopages extrêmement localisés peuvent être réalisés. D'autre part, le rayonnement étant absorbé sur les premiers micromètres du substrat, les procédés laser n'impactent pas les propriétés du volume du silicium. Rappelons que ces dopages localisés jouent un rôle de première importance dans la majorité des architectures de cellules dites « à haut rendement », telles que les émetteurs sélectifs, les BSF localisés ou encore les cellules IBC, comme nous l'avons vu dans le § I.3. L'état de l'art du § II.4 a montré le potentiel du laser pour réaliser de telles cellules, avec des rendements pouvant dépasser 22 %.

Le second avantage est la très grande flexibilité de ces méthodes. En effet, il existe aujourd'hui une immense variété de lasers, couvrant un vaste domaine de longueurs d'onde, de durées d'impulsion, d'énergies et de cadences. Il est donc aisé pour l'utilisateur de trouver le laser spécifiquement adapté à ses besoins : profondeur de jonction souhaitée, compatibilité du laser avec la source dopante, réalisation de dopage seul ou combinaison avec de l'ablation... En d'autres termes, les technologies de dopage laser permettent une ingénierie des profils de dopage en toute simplicité.

D'autre part, quoique ces lasers soient issus de technologies diverses, la plupart d'entre eux est parvenue à un stade de maturité suffisant pour en autoriser l'utilisation dans un contexte industriel. Par exemple, les lasers actuels offrent des cadences allant de quelques KiloHertz à quelques MégaHertz, garantissant une bonne productivité dans un domaine où un tel paramètre est de première importance. Leur robustesse et leurs faibles coûts de maintenance ont également été soulignés [42].

De manière plus spécifique enfin, parmi les procédés de dopage et de recuit laser décrits dans ce

chapitre, deux semblent particulièrement à même de jouer un rôle important dans les futures technologies de cellules. Il s'agit du recuit laser de jonction implantée et du dopage laser sous atmosphère séche. Ils offrent en effet un vaste choix de sources dopantes, tout en se dispensant de l'utilisation de gaz ou de liquides en grandes quantités, dont on imagine difficilement l'intégration sur des lignes de production.

Néanmoins, les technologies de dopage laser possèdent également des limitations. Tout d'abord, l'avantage procuré par la faible taille du spot laser n'en est un que si la zone à irradier est petite. Si les surfaces à traiter deviennent importantes, les procédés de dopage laser ne peuvent rivaliser en termes de productivité avec les méthodes de dopage de type « batch » (par exemple diffusion gazeuse $POCl_3$) ou « en ligne » (technique spray-on [43] par exemple).

D'autre part, bien que le dopage laser permette de déposer l'énergie thermique dans un volume très faible et donc de ne pas impacter les propriétés de l'ensemble du matériau, la qualité du silicium recristallisé peut s'avérer médiocre si les paramètres du laser sont mal choisis. Or, un silicium de mauvaise qualité peut se révéler très préjudiciable pour le bon fonctionnement de la jonction, et conduire à un courant de saturation de l'émetteur élevé. La réalisation d'émetteurs ou de BSF de bonne qualité par dopage laser reste donc encore un défi, particulièrement en ce qui concerne les dopages p^+.

Nous nous attacherons donc dans cette thèse à garder à l'esprit ces différents points forts et faibles, afin de cibler les meilleures applications potentielles pour les techniques de dopage laser.

Objectifs de la thèse

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en lumière la nécessité de disposer d'un outil permettant de réaliser des surdopages n^{++} et p^{++} de manière localisée, avec des profils aux caractéristiques très différentes et sans impacter les propriétés volumiques du substrat. Nous avons également souligné les atouts des techniques de dopage laser dans ce domaine, mais également leurs limitations.

Dans ce contexte, cette thèse se propose de développer des procédés de dopage laser satisfaisants aux exigences du photovoltaïque (propriétés des profils, qualité des émetteurs obtenus, simplicité et robustesse) et de les intégrer au sein de nouvelles architectures de cellules (particulièrement l'émetteur sélectif et la PERT à BSF bore). Dans ce but, cette thèse sera construite autour de trois objectifs :

(1) étudier les propriétés électriques et structurales des émetteurs réalisés par dopage laser, à partir de différentes sources dopantes et de différents lasers ;

(2) élargir la palette de sources dopantes disponibles et étudier leurs propriétés, et ce particulièrement afin de proposer une source dopante au bore.

(3) intégrer ces briques technologiques au sein d'architectures de cellules améliorées, particulièrement pour les cellules à émetteur sélectif mais également pour des BSF bore localisés.

Pour mener à bien ces objectifs, de nombreuses sources dopantes et de nombreux lasers s'offrent à nous. En accord avec l'état de l'art, notre choix s'est porté sur (i) des lasers solides et excimères, pulsés et émettant respectivement dans le visible et dans l'ultraviolet et (ii) des sources « sèches » ou implantées. Les avantages de ces lasers et de ces sources dopantes en ce qui concerne le photovoltaïque ont été évoqués dans les paragraphes précédents.

Ce manuscrit s'articule autour de ces trois objectifs. Ainsi, le chapitre IV sera dévolu à l'étude des propriétés des dopages n^{++} et p^{++} réalisés par dopage laser, ainsi qu'à la recherche de nouvelles sources dopantes. Dans le chapitre V, nous détaillerons l'intégration de ces « briques de base » au sein d'architectures de cellules améliorées, et particulièrement l'émetteur sélectif et le BSF au bore. Nous conclurons enfin avec le chapitre « Conclusion générale et perspectives » (cf. page 147) sur le potentiel des procédés laser pour le photovoltaïque et leurs améliorations à venir.

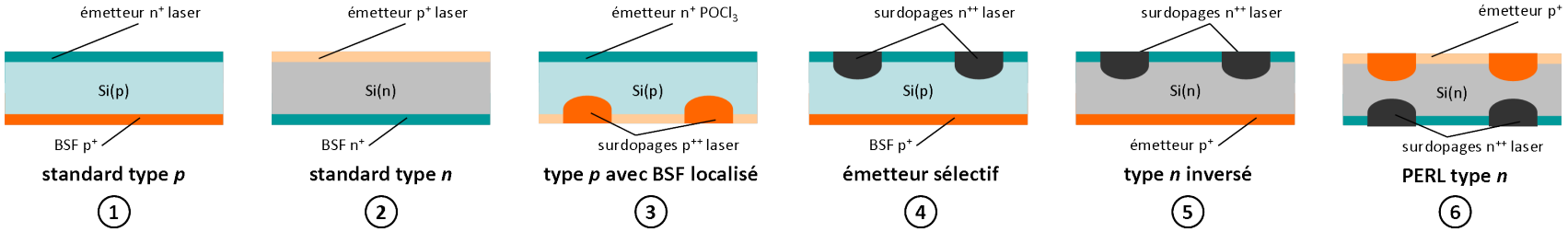


FIGURE II.11 – Structures des cellules solaires utilisant le dopage laser dans leur procédé de fabrication.

Structure	Usage du laser	Dopant	J_{cc} (mA/cm²)	V_{co} (mV)	FF (%)	η (%)	Surface (cm²)	Ref.
①	émetteur homogène n^+	pulv. P	35,2	677	79,1	18,9	4,0	[24]
②	émetteur homogène p^+	impl. B	34,3	605	80,0	16,6	2,0	[34]
③	surdopages p^{++} du BSF	BSG	34,7	609	75,4	15,9	148,6	[44]
④	surdopages n^{++}	PSG	37,0	637	78,9	18,6	239,0	[45]
⑤	surdopages n^{++} du FSF	spin-on P	35,9	642	79,1	18,2	148,6	[23]
⑥	surdopages n^{++} du BSF	SiC(P)	39,8	701	80,1	22,4	4,0	[46]

TABLEAU II.5 – État de l'art des performances des cellules solaires au silicium cristallin utilisant le dopage laser pour au moins une des étapes de leur procédé de fabrication. Les architectures de cellules sont illustrées sur la FIGURE II.11.

Bibliographie

[1] R. F. Wood : Macroscopic theory of pulsed-laser annealing-III-Nonequilibrium segregation effects. *Physical Review B*, 25(4):2786–2811, 1982.

[2] M. Born et E. Wolf : *Principles of Optics.* Pergamon Press Ltd., 1986.

[3] M. A. Green et M. J. Keevers : Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progress in photovoltaics*, 3(3):189–192, 1995.

[4] R. F. Wood, C. W. White et R. T. Young : *Semiconductors and Semimetals, Vol. 23, Pulsed Laser Processing of Semiconductors.* Academic Press Inc., 1984.

[5] Martin A. Green : *Solar Cells : Operating Principles, Technology and System Applications.* National Library of Australia, 1998.

[6] E. J. Yoffa : Dynamics of dense laser-induced plasmas. *Physical Review B*, 21(6):2415–2425, 1980.

[7] M. von Allmen et A. Blatter : *Laser Beam Interaction with Materials.* Springer, 1987.

[8] E. J. Yoffa : Role of carrier diffusion in lattice heating during pulsed laser annealing. *Applied Physics Letters*, 36(1):37–38, 1980.

[9] P Siffert et J. J. Grob : *Emploi de faisceaux d'énergie en microélectronique.* Rapport interne, 1987.

[10] D. Bauerle : *Laser Processing and Chemistry.* Springer, 2000.

[11] R. F. Wood et G. E. Giles : Macroscopic theory of pulsed-laser annealing-I-Thermal transport and melting. *Physical Review B*, 23(6):2923–2942, 1981.

[12] Miguel Hernandez : *Procédé laser de réalisation de jonctions ultra-minces pour la microélectronique silicium : étude expérimentale, modélisation et test de faisabilité.* Thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11, 2005.

[13] M. O. Thompson, J. W. Mayer, A. G. Cullis, H. C. Webber, N. G. Chew, J. M. Poate et D. C. Jacobson : Silicon melt, regrowth, and amorphization velocities during pulsed laser irradiation. *Physical Review Letters*, 50(12):896–899, 1983.

[14] R. F. Wood et G. E. Giles : Control of melt-front velocity during pulsed laser annealing. *Applied Physics Letters*, 38(6):422–423, 1981.

[15] R. Stuck, E. Fogarassy, J. C. Muller, M. Hodeau, A. Wattiaux et P. Siffert : Laser-induced diffusion by irradiation of silicon dipped into an organic solution of the dopant. *Applied Physics Letters*, 38(9):715–717, 1981.

[16] D. Kray, A. Fell, S. Hopman, K. Mayer, G. P. Willeke et S. W. Glunz : Laser Chemical Processing (LCP)-A versatile tool for microstructuring applications. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 93(1):99–103, 2008.

[17] A. Slaoui, F. Foulon, R. Stuck et P. Siffert : Boron doping of silicon by excimer laser irradiation in a reactive atmosphere - The incorporation mechanism. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 50(5):479–484, 1990.

[18] A. Slaoui, F. Foulon et P. Siffert : Excimer laser induced doping of phosphorus into silicon. *Journal of Applied Physics*, 67(10):6197–6201, 1990.

[19] T. F. Deutsch, J. C. C. Fan, G. W. Turner, R. L. Chapman, D. J. Ehrlich et R. M. Osgood Jr. : Efficient Si solar cells by laser photochemical doping. *Applied Physics Letters*, 38(3):144–146, 1981.

[20] G. B. Turner, D. Tarrant, G. Pollock, R. Pressley et R. Press : Solar cells made by laser-induced diffusion directly from phosphine gas. *Applied Physics Letters*, 39(12):967–969, 1981.

[21] T. Sameshima et S. Usui : Analysis of dopant diffusion in molten silicon induced by a pulsed excimer laser. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 : Letters*, 26(7), 1987.

[22] K. Horiuchi, Y. Nishihara, A. Ogane, Y. Takahashi, A. Kitiyanan, Y. Uraoka et T. Fuyuki : Profile controlled laser doping for n-type silicon solar cells. *In Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milan, Italie*, 2007.

[23] L. Mai, Z. Hameiri, B. S. Tjahjono, S. R. Wenham, A. Sugianto et M. B. Edwards : Rear junction laser doped solar cells on Cz n-type silicon. *In Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1811–1815, 2009.

[24] S. Eisele, T. Röder, M. Ametowobla, G. Bilger, J. R. Köhler et J. H. Werner : 18.9 % efficient silicon solar cell with laser doped emitter. *In Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, 2009.

[25] C. Carlsson, Esturo-Breton A., M. Ametowobla, J. R. Köhler et J. H. Werner : Laser doping for selective silicon solar cell emitter. *In Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresde, Allemagne*, 2006.

[26] T. Röder, P. Grabitz, S. Eisele, C. Wagner, J. R. Köhler et J. H. Werner : 0.4 % absolute efficiency gain of industrial solar cells by laser doped selective emitter. *In Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 871–873, 2009.

[27] B.S. Tjahjono, J.H. Guo, Z. Hameiri, L. Mai, A. Sugianto, S. Wang et S.R. Wenham : High efficiency solar cell structure through the use of laser doping. *In Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milan, Italie*, 2007.

[28] S. Wenham et M. A. Green : A self aligning method for forming a selective emitter and metallization in a solar cell. *brevet n^o WO 00/01019*, 2000.

[29] U. Jäger, D. Suwito, J. Benick, S. Janz et R. Preu : A laser based process for the formation of a local back surface field for n-type silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 519(11):3827–3830, 2011.

[30] U. Jäger, M. Okanovic, M. Hörteis, A. Grohe et R. Preu : Selective emitter by laser doping from phosphosilicate glass. *In Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1740–1743, 2009.

[31] G. Poulain, D. Blanc, A. Focsa, J. Gibier, E. Fourmond, B. Bazer-Bachi, B. Semmache, Y. Pellegrin et M. Lemiti : Selective laser doping from boron silicate glass. *Energy Procedia*, 27:455 – 459, 2012.

[32] M. Dahlinger, S. J. Eisele, J. R. Köhler et J. H. Werner : Laser doped boron emitters with sputtered precursor. *In Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1152–1154, 2011.

[33] S. M. Sze : *VLSI Technology*. McGraw-Hill, 1988.

[34] R. T. Young, R. F. Wood et W. H. Christie : Laser processing for high-efficiency Si solar cells. *Journal of Applied Physics*, 53(2):1178–1189, 1982.

[35] S. Matsumoto, J. F. Gibbons et F. C. Wu : CW-laser annealed solar cells. *Journal of Applied Physics*, 53(10), 1982.

[36] D. H. Lowndes, J. W. Cleland, W. H. Christie, R. E. Eby, G. E. Jellison Jr., J. Narayan, R. D. Westbrook, R. F. Wood, J. A. Nilson et S. C. Dass : Pulsed excimer laser annealing of ion implanted silicon : Characterization and solar cell fabrication. *Applied Physics Letters*, 41(10):938–940, 1982.

[37] P. Ostoja, S. Solmi et A. Zani : Optical and electrical characterization of high-dose ion implanted, laser-annealed silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 52(10):6208–6213, 1981.

[38] A. Rohatgi et D. Meier : Developing novel low-cost, high-throughput processing techniques for 20%-efficient monocrystalline silicon solar cells. *Photovoltaics International*, 10:87–93, 2010.

[39] N. Bateman, P. Sullivan, C. Reichel, J. Benick et M. Hermle : High quality ion implanted boron emitters in an interdigitated back contact solar cell with 20 % efficiency. *Energy Procedia*, 8:509 – 514, 2011.

[40] V. Yelundur, B. Damiani, V. Chandrasekaran, A. Adedokun, A. Payne, X. Wang, D. Meier, B. McPherson, A. Rohatgi, A. Gupta, R. J. Low, P. Sullivan et J. Mullin : First implementation of ion implantation to produce commercial silicon solar cells. *In Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 831–834, 2010.

[41] R. Low, A. Gupta, J. Mullin, V. Yelundur, B. Damiani, V. Chandrasekaran, D. Meier, B. McPherson et A. Rohatgi : High efficiency selective emitter enabled through patterned ion implantation. *In Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, USA*, 2011.

[42] F. Colville : Laser-assisted selective emitters and the role of laser doping. *Photovoltaics International*, 5, 2010.

[43] M. Mrcarica, J. Zhao, K. Halim, E. van Vugt, S. Donkers, F. Uhlig, R. Hayn et E. Vetter : Dopant deposition techniques and their impact on emitter formation in high efficiency and

high throughput in-line doping/diffusion system. *In Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 2034–2037, 2011.

[44] C. Duran, S. J. Eisele, T. Buck, R. Kopecek, J. R. Köhler et J. H. Werner : Bifacial solar cells with selective B-BSF by laser doping. *In Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 2348–2352, 2010.

[45] G. Hahn : Status of selective emitter technology. *In Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 1091–1096, 2010.

[46] D. Suwito, U. Jäger, J. Benick, S. Janz, M. Hermle et S. W. Glunz : Industrially feasible rear passivation and contacting scheme for high-efficiency n-type solar cells yielding a V_{oc} of 700 mV. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(8):2032–2036, 2010.

Chapitre III

Procédés expérimentaux, moyens de caractérisation et simulations numériques

III.1 Lasers utilisés

Au cours de cette thèse, trois systèmes laser ont été évalués. Leurs caractéristiques principales sont présentées dans le Tableau III.1. En accord avec les contraintes formulées dans le § II.3 pour la réalisation de surdopages par laser, les longueurs d'onde ont été choisies dans l'ultraviolet ou le visible, et tous les lasers opèrent en régime nanoseconde ou picoseconde. Ces paramètres permettent de réaliser des surdopages avec des profondeurs de jonction intéressantes sans endommager le substrat.

	Laser A	**Laser B**	**Laser C**
Type de laser	Yb:YAG doublé	Nd:YAG triplé	XeCl
Longueur d'onde	515 nm	355 nm	308 nm
Durée de l'impulsion	10-20 ns	15 ps	150 ns
Cadence de répétition	variable, $\leq$ 300 kHz	fixe, 80 MHz	variable, $\leq$ 10 Hz
Forme du faisceau	circulaire	circulaire	carré
Taille du spot FWHM	40 μm	15 μm	15 mm
Profil spatial du faisceau	gaussien	gaussien	top-hat

Tableau III.1 – Principales caractéristiques des lasers utilisés dans le cadre de cette thèse.

Les lasers choisis sont de types différents. A et B sont des lasers solides pompés par diode, tandis que C est un laser excimère. Ils présentent également des cadences de répétition différentes et leurs faisceaux ont des propriétés variées. Ainsi, le laser B est de type « quasi-continu », et offre une cadence de répétition (fixée) de plusieurs dizaines de MégaHertz. Au contraire, la cadence des lasers A et C est librement ajustable, mais elle n'est que de quelques centaines de KiloHertz au maximum.

D'autre part, les lasers A et B présentent un spot circulaire de petite taille (15 ou 40 micromètres de diamètre) avec un profil gaussien, tandis que le laser C présente un spot carré de très grande surface (supérieure à un centimètre de côté) avec un profil « top-hat ».

En conclusion, les lasers choisis dans le cadre de cette thèse présentent des caractéristiques très différentes, permettant de réaliser des profils de dopage aux caractéristiques variées, tout en minimisant les dégâts dans le substrat.

III.2 Sources dopantes

Trois sources dopantes ont été utilisées au cours de cette thèse. Elles ont été choisies pour leur compatibilité au regard des contraintes évoquées dans le § II.5 (ce sont des sources « sèches » ou implantées). Dans les paragraphes qui suivent nous détaillerons les caractéristiques essentielles de ces sources dopantes ainsi que leur protocole de dépôt.

Verre de phosphore

Le verre de phosphore (PSG) est un oxyde de silicium dopé au phosphore, de formule chimique SiO_2:P_2O_5. Le PSG utilisé dans le cadre de cette thèse se forme à la surface du substrat lors du processus de réalisation des émetteurs n^+ par diffusion gazeuse $POCl_3$ (cf. § I.1). Cette diffusion comporte une étape de dépôt de 15 min à 830°C, suivie d'un court *drive-in*. Elle produit un émetteur n^+ avec une résistance d'environ 120 Ω/□. Nous appelerons cette diffusion « diffusion 120 Ω/□ » dans la suite de ce manuscrit. L'épaisseur de la couche de PSG résiduelle est d'environ 75 nm. Une image MEB montrant la couche de PSG sur le substrat de silicium est proposée sur la FIGURE III.1.

La stœchiométrie du PSG est guidée par les ratios et les flux de gaz utilisés durant la diffusion [1]. En raison des contraintes de réalisation de l'émetteur n^+ (concentration de surface, profondeur de jonction), l'épaisseur de la couche de PSG et la quantité de phosphore disponible ne peuvent pas être changées aisément, contrairement aux verres de phosphore déposés par CVD. Ainsi, pour des températures de diffusion entre 820 et 880°C, l'épaisseur de la couche de PSG obtenue oscille entre 50 et 100 nm, la concentration surfacique de phosphore se situe entre 10^{21} cm^{-3} et 10^{22} cm^{-3}, soit une dose d'environ 5 à 10 × 10^{15} cm^{-2}. La FIGURE III.2 montre la répartition des atomes de phosphore dans la couche de PSG et dans le substrat de silicium obtenue avec la « diffusion 120 Ω/□ ».

Les propriétés optiques du PSG restent très proches de celle d'un oxyde de silicium. Les indices optiques n et k mesurés par ellipsométrie aux longueurs d'onde des trois lasers utilisés sont rassemblées dans le TABLEAU III.2.

Nitrures de silicium dopés

Les nitrures de silicium dopés sont des couches de SiN au sein desquelles sont incorporés des atomes de phosphore ou de bore. Ces couches sont déposées à 300°C dans un réacteur PECVD à la fréquence de 13,56 MHz. Les gaz précurseurs sont le silane SiH_4 et l'ammoniaque NH_3, ainsi que la phosphine PH_3 pour le dopage au phosphore et le triméthyle de bore (TMB) $B(CH_3)_3$ pour le dopage au bore. Le ratio NH_3/SiH_4 varie entre 1 et 20, tandis que les flux de phosphine et de TMB sont choisis entre 0 et 100 sccm.

Dans ce manuscrit, le nitrure de silicium dopé sera désigné par l'acronyme SiN(X), où X vaut P lorsque la phosphine est utilisée (nitrure de silicium dopé au phosphore, SiN(P)), et B lorsque le TMB

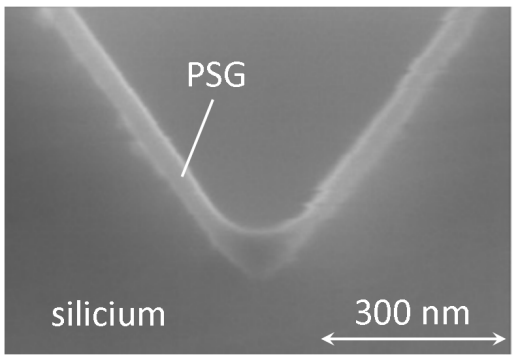


FIGURE III.1 – Image MEB montrant la couche de PSG obtenue après une diffusion gazeuse $POCl_3$ (d'après [2]).

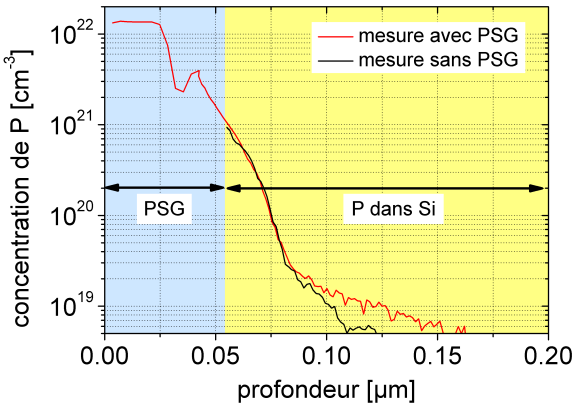


FIGURE III.2 – Répartition des atomes de phosphore dans la couche de PSG et dans le substrat de silicium obtenue avec la « diffusion 120 Ω/□ ».

est utilisé (nitrure de silicium dopé au bore, SiN(B)).

Les propriétés optiques des films de SiN(X) dépendent de leur composition ; cet aspect sera développé plus en détails dans le § IV.3.1. Néanmoins, des valeurs typiques des indices optiques de ces couches sont proposées dans le TABLEAU III.2.

En plus des expériences de dopage laser, la diffusion des atomes dopants contenus dans les couches de SiN(X) a été obtenue par diffusion thermique « classique ». Cette diffusion est réalisée dans un tube en quartz sous atmosphère d'azote. La température choisie varie entre 800 et 950°C, et le temps de diffusion est fixé à 30 min. Le but est de disposer d'un point de comparaison entre la diffusion thermique et le dopage laser lorsque les films de SiN(X) sont utilisés comme source dopante.

	n			k		
Source dopante	à 308 nm	à 355 nm	à 515 nm	à 308 nm	à 355 nm	à 515 nm
PSG	1,52	1,53	1,50	29×10^{-3}	22×10^{-3}	15×10^{-3}
SiN(P)	2.20	2.15	2.04	130×10^{-3}	65×10^{-3}	12×10^{-3}
SiN(B)	2.00	1.96	1.89	4×10^{-3}	1×10^{-3}	$\leq 1 \times 10^{-3}$

TABLEAU III.2 – Caractéristiques optiques des sources dopantes utilisées dans le cadre de cette thèse.

Sources implantées

Les implantations de bore et de phosphore sont réalisées sur un implanteur ionique Varian. Les énergies d'implantation se situent entre 3 et 30 keV et les doses implantées entre 1×10^{14} et 1×10^{16} cm^{-2}.

De la même manière qu'avec les films de SiN(X), un recuit d'activation thermique « classique » des jonctions implantées peut être réalisé. Il est effectué dans un tube en quartz sous atmosphère de dioxygène et d'azote. Le but est ici encore de disposer d'un point de comparaison entre l'activation thermique de la jonction implantée et son recuit laser. Nous avons utilisé deux recettes de recuit. Pour les implantations de phosphore, le recuit consiste en une étape d'oxydation à 840°C pendant

10 min, suivi d'un *drive-in* sous azote de 30 min à la même température (activation thermique n° 1). L'activation thermique des implantations de bore comprend les mêmes étapes, mais elle est réalisée à la température de 1000°C (activation thermique n° 2).

III.3 Structures étudiées

Une fois la source dopante déposée ou implantée, le dopage ou le recuit laser est effectué avec l'un des trois lasers présentés dans le § III.1. L'irradiation laser est menée sur une surface de taille et de forme variable, par exemple un carré de cinq centimètres de côté, en déplaçant le spot laser sur l'échantillon grâce à une tête galvo, comme illustré sur la FIGURE III.3.

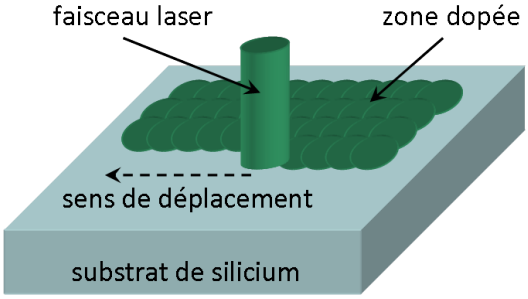


FIGURE III.3 – Dispositif expérimental permettant la réalisation de zones dopées par laser : la surface à traiter est balayée par le faisceau laser grâce à une tête galvo (non représentée). La puissance ainsi que le taux de recouvrement des spots peuvent être réglés indépendamment.

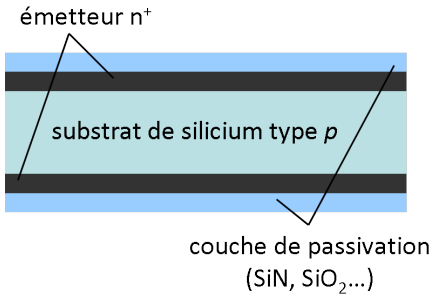


FIGURE III.4 – Structure symétrique $n^+/p/n^+$ où les émetteurs n^+ ont été réalisés par dopage laser. Cette structure permet d'évaluer les caractéristiques électriques de l'émetteur laser, telles que J_{0e} ou $V_{co,\ implicite}$. Une structure similaire $p^+/n/p^+$ est utilisée dans le cas du dopage bore.

Le taux de recouvrement des spots laser peut être ajusté en agissant sur la cadence du laser et la vitesse de déplacement de la tête galvo. Nous définissons le taux de recouvrement des spots laser (θ_{rec}) via l'ÉQ. III.3.1, où ΔL est la distance séparant deux spots successifs et $\varnothing_{spot}$ est la taille caractéristique du spot laser (diamètre dans le cas d'un spot circulaire, côté dans le cas d'un spot carré). Cette distance ΔL est elle-même donnée par le ratio entre la vitesse de déplacement de la tête galvo (notée v_{galvo}) et la cadence du laser.

$$\theta_{rec} = 1 - \frac{\Delta L}{\varnothing_{spot}} = 1 - \frac{v_{galvo}}{f_{rép} \times \varnothing_{spot}} \qquad \text{(ÉQ. III.3.1)}$$

La vitesse de déplacement de la tête galvo se situe typiquement autour de 10 m/s pour tous les lasers, alors que leurs cadences sont très différentes, ce qui conduit à des taux de recouvrement variés. Prenons l'exemple des lasers A et B, dont les spots présentent des caractéristiques assez similaires : ils sont tous deux circulaires, avec un diamètre de 15 ou 40 micromètres. La cadence du laser A est de 300 kHz : ainsi, pour une vitesse $v_{galvo} = 10$ m/s, le taux de recouvrement obtenu sera d'environ 17 %. Avec la même vitesse mais dans le cas du laser B dont la cadence est de 80 MHz, le taux de recouvrement obtenu est supérieur à 99 %. Le taux de recouvrement a une influence non-négligeable sur le dopage laser, comme nous le verrons au § IV.2.2. Notons par ailleurs que pour le laser C, le taux

de recouvrement utilisé est très faible en raison de la grande surface du spot et de son profil « top-hat » permettant d'obtenir des zones surdopées homogènes sans avoir besoin de recouvrir les spots. Les taux de recouvrement utilisés pour chacun des lasers sont rassemblés dans le TABLEAU III.3.

La puissance moyenne délivrée par le laser (notée P_m) est réglée grâce à un atténuateur optique placé entre l'oscillateur laser et la tête galvo. Pour les lasers pulsés dont la fréquence de répétition est variable (comme A et C), la notion de *densité d'énergie* (E_d), également appelée *fluence*, est volontiers employée [3, 4]. Dans le cas de faisceaux régulièrement pulsés, E_d est calculée à partir de P_m, de la cadence du laser $f_{rép}$ et de la surface de son spot A_{spot}, grâce à l'ÉQ. III.3.2.

$$E_d = \frac{P_m}{f_{rép} \times A_{spot}} \qquad \text{(ÉQ. III.3.2)}$$

La fluence est préférée à la puissance moyenne dans le cas des lasers pulsés car pour une même valeur de la puissance moyenne, plusieurs valeurs de fluences sont possibles selon la cadence utilisée (voir l'ÉQ. III.3.2), ce qui peut conduire à des ambiguités dans l'interprétation des résultats. Par contre, la puissance moyenne reste le paramètre adéquat dans le cas de lasers continus ou quasi-continus tel que le laser B.

Les gammes de puissances moyennes et de fluences utilisées dans le cadre de cette thèse pour les trois lasers[a] sont résumées dans le TABLEAU III.3. Ces paramètres ont été choisis afin de ne pas engendrer d'ablation du substrat de silicium.

	Laser A	**Laser B**	**Laser C**
Fluence ou puissance moyenne	≤ 2 J/cm^2	≤ 8 W	≤ 7 J/cm^2
Taux de recouvrement	50 %	99 %	≤ 1 %

TABLEAU III.3 – Puissance moyenne, fluence et taux de recouvrement utilisés pour chacun des lasers dans le cadre de cette thèse.

En fonction du type d'expérience à effectuer, différentes stuctures sont réalisées. Pour estimer les caractéristiques électriques de l'émetteur réalisé par dopage laser, et particulièrement sa résistance carrée (R_{sh}), sa densité de courant de saturation (J_{0e}) et sa tension en circuit ouvert implicite ($V_{co,\ implicite}$), des structures symétriques sont réalisées, comme proposé par [5]. Dans ce cas, la source dopante est déposée ou implantée sur les deux faces du substrat et le dopage laser est effectué sur l'intégralité de ces deux faces. Le substrat est choisi de polarité opposée à celle du dopage étudié et avec une résistivité élevée afin de minimiser son influence lors de la mesure de la résistance carrée. Nous avons ainsi utilisé des substrats de type *p* avec une résistivité de 14-22 Ω·cm pour les dopages au phosphore, et des substrats de type *n* avec une résistivité de 3-6 Ω·cm pour les dopages au bore. Les structures obtenues sont donc de type $n^+/p/n^+$ ou $p^+/n/p^+$, comme illustré sur la FIGURE III.4. Pour minimiser le temps de procédé tout en tenant compte des contraintes de taille imposées par les équipements, nous avons réalisé ce type de structures sur des échantillons de cinq centimètres de côté. Après le dopage laser, les deux faces de ces structures symétriques sont recouvertes d'une couche de passivation adaptée, le plus souvent un nitrure de silicium pour les surfaces de type n^+ et un oxyde thermique pour les surfaces de

a. Sauf mentions contraires explicites.

type p^+.

Pour l'intégration du dopage laser comme outil pour la production de cellules solaires, le protocole expérimental dépend du type de cellules que l'on souhaite réaliser. Deux structures ont été étudiées dans le cadre de cette thèse : l'émetteur sélectif et le BSF bore. Pour l'émetteur sélectif, les surdopages laser sont réalisés en face avant de la cellule sous forme de zones n^{++} de 200 micromètres de large. Pour le BSF bore, l'irradiation est effectuée sur la totalité de la face arrière de la cellule. Les procédés de fabrication de ces deux cellules seront décrits plus en détails au chapitre V.

III.4 Outils de caractérisation

Dans ce paragraphe sont décrits les outils de caractérisation utilisés dans le cadre de cette thèse. Ils sont regroupés en deux catégories distinctes. Tout d'abord, le § III.4.1 présente les moyens permettant de caractériser les structures symétriques $n^+/p/n^+$ ou $p^+/n/p^+$: mesure de la résistance carrée, des profils de dopants et des durées de vie. Ensuite, le § III.4.2 décrit les méthodes utilisées pour étudier les cellules solaires complètes.

III.4.1 Caractérisation des émetteurs dopés par laser

a) Résistance carrée

La résistance carrée (R_{sh}) des émetteurs est mesurée par la méthode « quatre pointes » [6]. Afin d'évaluer l'homogénéité du dopage, une cartographie de neuf mesures est effectuée sur la zone dopée au laser. L'homogénéité ε est alors calculée selon la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{2\sigma}{\bar{m}} \qquad \text{(Éq. III.4.3)}$$

où $\bar{m}$ est la moyenne et σ l'écart-type des neuf mesures.

La résistance carrée est reliée au profil de concentration des dopants dans le substrat $N(x)$ et à leur mobilité $\mu_n(x)$ par l'Éq. III.4.4 [6], où x_j est la profondeur de jonction :

$$R_{sh} = \left(q \int_0^{x_j} \mu_n(x)\ N(x)\ dx \right)^{-1} \qquad \text{(Éq. III.4.4)}$$

b) Profils de dopants

Les profils des dopants sont déterminés soit par spectrométrie de masse à ionisation secondaire [b] [7] , soit par mesure de la résistance d'étalement [c] [6, 8, 9].

La méthode SIMS est une mesure de la concentration totale d'atomes dopants, tandis que la technique SRP donne accès à la concentration active uniquement.

À partir des profils SIMS ou SRP, nous calculons grâce à l'Éq. III.4.5 la dose incorporée, notée $\mathcal{Q}$:

$$\mathcal{Q} = \int_0^{x_j} N(x)\ dx \qquad \text{(Éq. III.4.5)}$$

b. Méthode SIMS, de l'anglais *Secondary Ion Mass Spectrometry*.
c. Méthode SRP, de l'anglais *Spreading Resistance Profiling*.

où $N(x)$ est la concentration de dopants et x_j la profondeur de jonction. Dans le cas de l'intégration d'un profil SIMS, $\mathcal{Q}$ correspond donc à la dose totale de dopant (notée par la suite $\mathcal{Q}_{\text{tot}}$). Par contre, avec un profil SRP, $\mathcal{Q}$ est la dose active électriquement (notée par la suite $\mathcal{Q}_{\text{active}}$).

Nous définissons alors le taux d'activation β comme le ratio entre $\mathcal{Q}_{\text{active}}$ et $\mathcal{Q}_{\text{tot}}$:

$$\beta = \frac{\mathcal{Q}_{\text{active}}}{\mathcal{Q}_{\text{tot}}} \qquad \text{(ÉQ. III.4.6)}$$

c) Tension en circuit ouvert implicite et courant de saturation

La tension en circuit ouvert implicite ($V_{\text{co, implicite}}$) et la densité de courant de saturation de l'émetteur (J_{0e}) sont déterminées grâce à une mesure de la durée de vie effective (τ_{eff}). Cette durée de vie effective est mesurée par la méthode de la décroissance de la photoconductivité grâce à un couplage inductif[d] [10].

Cette méthode s'appuie sur un flash lumineux dont l'intensité varie avec le temps. Cette impulsion lumineuse permet de générer rapidement de fortes densités de porteurs excédentaires (Δn_{av}), conduisant ainsi à une variation de la conductivité ($\Delta\sigma$) de l'échantillon. Cette variation de la conductivité est elle-même mesurée grâce à un circuit RLC placé sous l'échantillon. D'autre part, la photoconductivité (G) engendrée par le flash lumineux est également mesurée grâce à une cellule de référence placée à côté de l'échantillon. L'évolution typique de la photogénération et de la photoconductivité dans le cas d'une mesure à l'aide de la méthode IC-PCD est proposée sur la FIGURE III.5. L'appareil de mesure utilisé dans le cadre de cette thèse est présenté sur la FIGURE III.6. Remarquez sur cette image le flash au sommet de l'appareil, ainsi que la cellule de mesure de la photogénération. Le circuit RLC n'est pas visible, mais est placé sous le socle destiné à supporter l'échantillon.

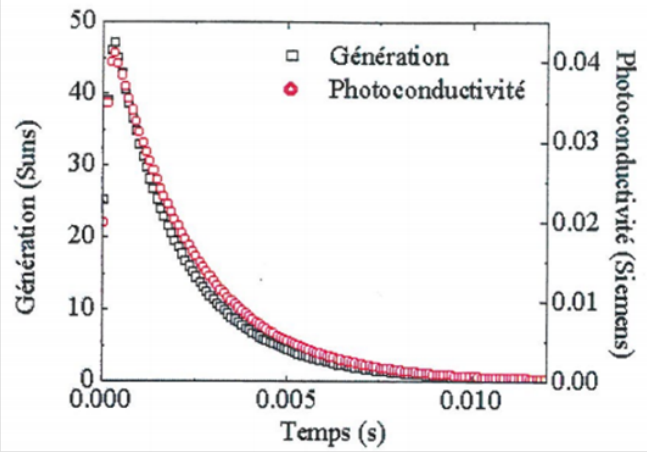


FIGURE III.5 – Exemple d'évolution de la photogénération et de la photoconductivité de la cas de le technique IC-PCD.

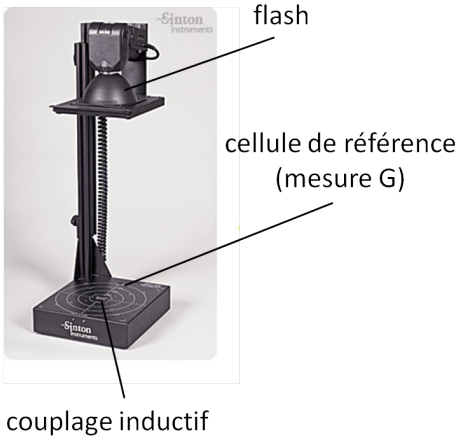


FIGURE III.6 – Appareil Sinton WCT-120 permettant la mesure de la durée de vie effective par la méthode IC-PCD.

d. Méthode IC-PCD, de l'anglais *Inductively Coupled Photoconductance Decay*.

Le niveau d'injection moyen Δn_{av} est alors calculé en utilisant l'ÉQ. III.4.7 [10] :

$$\Delta n_{\text{av}} = \frac{\Delta\sigma}{q\ (\mu_n + \mu_p)\ W_b} \qquad \text{(ÉQ. III.4.7)}$$

où W_b est l'épaisseur de l'échantillon et $\mu_n + \mu_p = 1825$ cm²·V^{-1}·s^{-1} est la mobilité des porteurs.

La durée de vie effective est alors donnée par l'ÉQ. III.4.8 :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n_{\text{av}}}{G - \frac{d\Delta n_{\text{av}}}{dt}} \qquad \text{(ÉQ. III.4.8)}$$

Dans le cas où la cinétique de décroissance du flash lumineux est lente devant la durée de vie des porteurs[e], ces derniers sont considérés à l'état de quasi-équilibre. L'ÉQ. III.4.8 peut alors être simplifiée :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n_{\text{av}}}{G} \qquad \text{(ÉQ. III.4.9)}$$

On parle de mesure de photoconductivité en régime de quasi-équilibre (appelée méthode QssPC, de l'anglais *Quasi Steady State Photoconductance*).

Le courant de saturation de l'émetteur J_{0e} est ensuite obtenu en calculant la pente α de la courbe $1/\tau_{\text{eff}} - 1/\tau_{\text{Auger}} = f(\Delta n_{\text{av}})$ pour un niveau d'injection moyen de 5×10^{15} cm^{-3} et en utilisant l'ÉQ. III.4.10 (théorie développée dans [5]) :

$$J_{0e} = \frac{1}{2}\,\alpha\, q\, W_b\, {n_i}^2 \qquad \text{(ÉQ. III.4.10)}$$

où W_b est l'épaisseur du substrat et n_i la densité intrinsèque de porteurs du silicium. La paramétrisation utilisée pour les recombinaisons Auger (τ_{Auger}) est donnée dans [11].

La tension en circuit ouvert implicite est quant à elle extraite pour un niveau d'injection de 1 soleil. Elle est donnée par l'ÉQ. III.4.11, et est reliée à la densité de courant de saturation de l'émetteur par l'ÉQ. III.4.12.

$$V_{\text{co, implicite}} = n\,\frac{k\,T}{q}\,\ln\left(\frac{\Delta n_{\text{av}}\,(\Delta n_{\text{av}} + p_0)}{{n_i}^2}\right) \qquad \text{(ÉQ. III.4.11)}$$

$$V_{\text{co, implicite}} = n\,\frac{k\,T}{q}\,\ln\left(\frac{J_{cc}}{J_{0e}} + 1\right) \qquad \text{(ÉQ. III.4.12)}$$

III.4.2 Caractérisation des cellules solaires

a) Réponse spectrale

Les rendements quantiques interne (IQE) et externe (EQE) des cellules sont mesurés sur un équipement de réponse spectrale Aescusoft, sous un *bias* (éclairement) de 0,3 soleil.

e. C'est le cas pour des durées de vie de l'ordre de 200 μs.

b) Courbes I-V sous illumination et sous obscurité

Les cellules sont mesurées sous illumination sur un simulateur solaire Aescusoft de classe AAA, avec un spectre AM1.5G et à la température de 25°C. De la courbe I-V sous illumination sont extraites les valeurs de J_{cc}, V_{co}, FF et du rendement de conversion η. La courbe I-V sous obscurité permet de déterminer la résistance de shunt de la cellule (R_{shunt}) et les paramètres de la première et de la seconde diode (facteurs d'idéalité n_1 et n_2, densités de courant de saturation J_{01} et J_{02}), en résolvant numériquement l'ÉQ. III.4.13 (cf. par exemple [13]).

$$J = J_{01}\left\{\exp\left(\frac{q\,(V - J \times R_{série})}{n_1 kT}\right) - 1\right\} + J_{02}\left\{\exp\left(\frac{q\,(V - J \times R_{série})}{n_2 kT}\right) - 1\right\} + \frac{V - J \times R_{série}}{R_{shunt}} - J_{ph} \quad \text{(ÉQ. III.4.13)}$$

Les paramètres (n_1, J_{01}) sont associés aux recombinaisons dans l'émetteur et la base, tandis que (n_2, J_{02}) sont associés aux recombinaisons dans la zone de charge d'espace. Précisons enfin que la valeur de la résistance série peut également être extraite à l'aide de l'ÉQ. III.4.13 [13]. Néamoins, nous lui avons préféré une autre méthode, basée sur la comparaison entre les courbes I-V et pseudo-I-V (voir § (d) ci-dessous).

c) Courbe pseudo-I-V

La courbe pseudo-I-V est déterminée à l'aide d'un appareil Suns-V_{oc}. De cette courbe sont extraits la tension en circuit ouvert implicite de la cellule ($V_{co,\,implicite}$) ainsi que son pseudo-facteur de forme (PFF) [12]. Cette courbe permet également de déterminer la résistance série totale de la cellule, comme expliqué au § (d).

d) Résistance série

La résistance série totale ($R_{série}$) de la cellule est déterminée par comparaison des courbes I-V et pseudo-I-V. En effet, contrairement à la courbe I-V, la courbe pseudo-I-V n'est pas impactée par la résistance série. La valeur de $R_{série}$ peut ainsi être extraite grâce à l'ÉQ. III.4.14, comme décrit dans [13].

$$R_{série} = \frac{\Delta V}{J_{ppm}} \quad \text{(ÉQ. III.4.14)}$$

Dans l'ÉQ. III.4.14, ΔV est la différence entre la tension mesurée sur la courbe pseudo-I-V et sur la courbe I-V au point de puissance maximale de cette dernière. J_{ppm} est la densité de courant de court-circuit mesurée au point de puissance maximale de la courbe I-V. Cette méthode est illustrée sur la FIGURE III.7.

e) Résistances de ligne

La résistance des lignes de métallisation (R_{ligne}) est déterminée en mesurant la chute de potentiel entre deux *busbars* [14], comme illustré sur la FIGURE III.8. Pour cela, des pointes métalliques sont appliquées le long des deux *busbars*. Un courant (I) est alors injecté dans le circuit ainsi formé ; la chute de potentiel (U) est alors mesurée entre les deux *busbars*. Connaissant I et U, nous pouvons déterminer la résistance totale ($R_{totale,\ busbars}$) formée par les lignes de métallisation entre les deux *busbars*.

Cette résistance totale $R_{totale,\ busbars}$ est composée de N_{lignes} résistances élémentaires R_{ligne} associées en parallèle, N_{lignes} étant le nombre de lignes de métallisation en face avant et R_{ligne} la résistance d'une de ces lignes. La valeur de R_{ligne} (en Ω) est alors donnée par l'ÉQ. III.4.15 :

$$\frac{1}{R_{totale,\ busbars}} = \frac{N_{lignes}}{R_{ligne}} \Rightarrow R_{ligne} = N_{lignes}\frac{U}{I} \qquad \text{(ÉQ. III.4.15)}$$

Connaissant la distance entre les deux *busbars* ($\mathcal{L}_{busbars}$), on peut également calculer la résistance de ligne *linéique* (en Ω/cm) grâce au ratio $R_{ligne}/\mathcal{L}_{busbars}$.

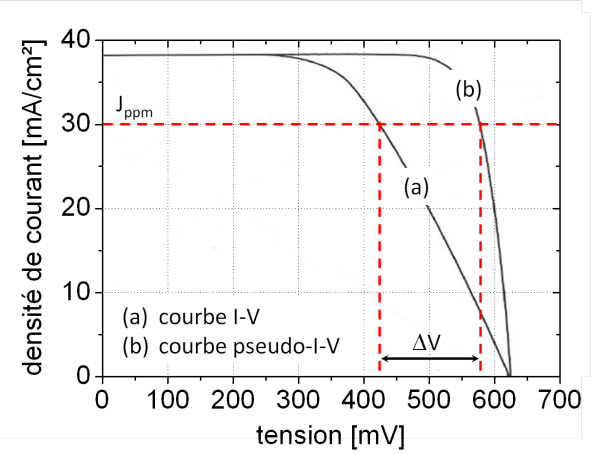


FIGURE III.7 – Mesure de la résistance série par comparaison des courbes I-V et pseudo-I-V. L'influence de la résistance série est exagérée pour plus de clarté.

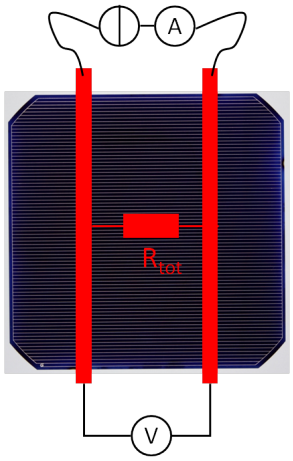


FIGURE III.8 – Méthode de mesure de la résistance des lignes de métallisation en face avant.

f) Résistivité spécifique de contact

Le contact ohmique réalisé à l'aide des pâtes de sérigraphie est constitué de minuscules crystallites d'argent qui ne couvrent qu'une très petite fraction du contact total [15]. Aussi, nous distinguerons deux types de résistivité spécifique de contact [16]. La première est la résistivité *macroscopique* spécifique de contact ($\rho_{c,\ macro}$) : elle est mesurable au niveau de la cellule finie, par exemple grâce à la méthode de Berger décrite ci-dessous. La seconde est la résistivité *microscopique* spécifique de contact ($\rho_{c,\ micro}$) ; celle-ci est mesurable au niveau du contact métal-semiconducteur lui-même, et s'appuie sur la théorie développée par [17].

La résistivité macroscopique spécifique de contact est mesurée sur un ruban de cellule de 1 cm de large (découpé par laser) à l'aide de la méthode de Berger [18]. La structure étudiée est présentée

sur la FIGURE III.9. Cette structure, de largeur $w = 1$ cm, comprend quatre lignes de métallisation, de largeur d et d'espacement L. Pour déterminer la valeur de $\rho_{c,\ macro}$, trois configurations de mesure différentes sont utilisées. Ces configurations sont schématisées sur la FIGURE III.10. Les mesures de la tension U_i et de l'intensité I_i permet de calculer la résistance R_i (i=$\{1, 2, 3\}$) dans chacune des trois configurations.

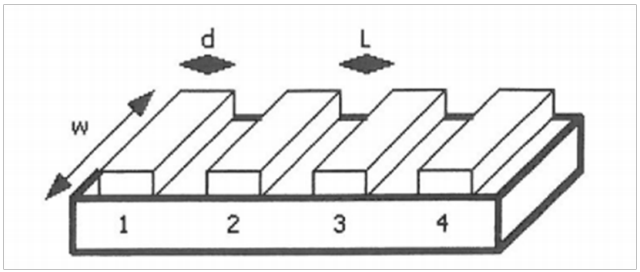


FIGURE III.9 – Dispositif expérimental permettant de mesurer la résistance macroscopique spécifique de contact grâce à la méthode Berger.

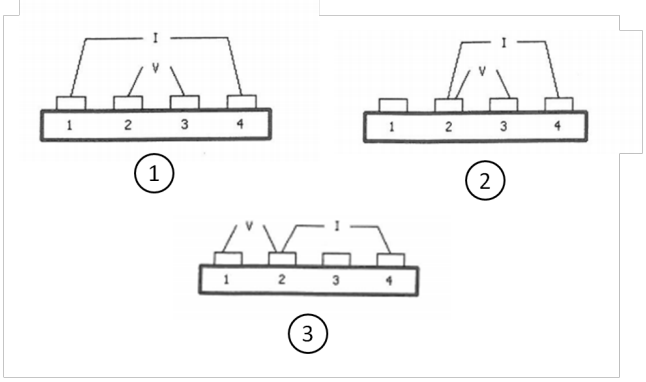


FIGURE III.10 – Configurations permettant la mesure de la résistance macroscopique spécifique de contact.

Ces valeurs R_i sont reliées aux autres paramètres via le jeu d'équations ci-dessous :

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{R_{sh} \times L}{w} + 2Z \tanh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \\ R_2 &= R_c + \frac{R_{sh} \times L}{w} + Z \tanh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \\ R_3 &= R_t \end{aligned}$$

Dans les équations précédentes, Z est l'impédance caractéristique du système, α est la constante d'atténuation et R_t est la résistance de transfert. Les valeurs de la résistance de l'émetteur R_{sh} (en $\Omega/\square$), de la résistance de contact R_c (en Ω) et de la résistivité macroscopique spécifique de contact $\rho_{c,\ macro}$ (en $\Omega{\cdot}m^2$) sont alors calculées grâce aux formules ci-dessous :

$$R_{sh} = \frac{\left(R_1 - 2Z \tanh\left(\frac{\alpha d}{2}\right)\right) w}{L} \qquad \text{(ÉQ. III.4.16)}$$

$$R_c = R_2 - \frac{R_{sh} \times L}{w} + Z \tanh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \qquad \text{(ÉQ. III.4.17)}$$

$$\rho_{c,\ macro} = \frac{w \times d \times \sqrt{{R_c}^2 - {R_t}^2}}{\cosh^{-1}\left(\frac{R_c}{R_t}\right)} \qquad \text{(ÉQ. III.4.18)}$$

La résistivité microscopique spécifique de contact est quant à elle calculée à l'aide de la théorie développée dans [17, 19]. Dans le cas d'un contact métal-semiconducteur, trois modes de transport des charges sont possibles, selon le dopage du semiconducteur : émission thermionique (pour des dopages

inférieurs à 10^{17} cm^{-3}), émission de champ (dopages supérieurs à 10^{20} cm^{-3}), ou bien un mélange de ces deux modes. À titre d'exemple, l'évolution de la résistivité microscopique spécifique de contact dans le cas d'un contact entre de l'argent et du silicium de type n est illustrée sur la FIGURE III.11. Les calculs correspondants sont très bien détaillés dans [19, pp. 67-70], pages auxquelles le lecteur intéressé pourra se référer pour plus de précisions.

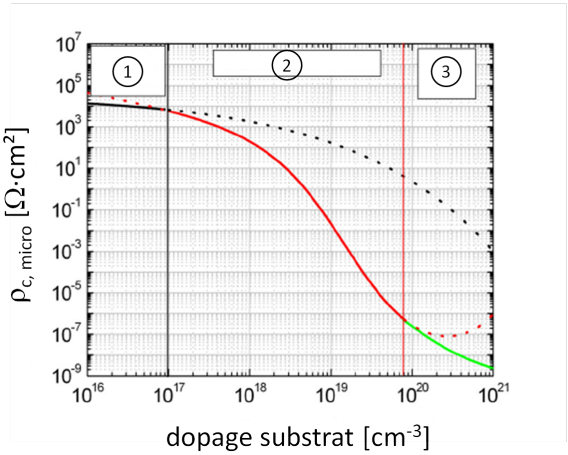


FIGURE III.11 – Évolution de la résistivité microscopique spécifique de contact en fonction du dopage du substrat dans le cas d'un contact entre de l'argent et du silicium de type n [19, p. 70] : ① émission thermionique, ② émission mixte champ-thermionique, ③ émission de champ.

III.5 Simulations numériques

Pour l'étude des émetteurs dopés par laser, il est fort utile de disposer d'outils de simulations numériques permettant, à partir de données expérimentales telles que des profils SIMS, d'étudier l'influence d'un paramètre qu'il est difficile de faire varier expérimentalement (par exemple l'influence de la vitesse de recombinaison surfacique sur la tension en circuit ouvert implicite). Au niveau cellule, disposer d'un logiciel de simulation s'avère indispensable pour isoler les paramètres qui influencent au premier ordre le rendement, de ceux dont l'influence est plus marginale (largeurs des métallisations, profils de dopage...).

Dans cette optique, nous avons développé dans le cadre de cette thèse différents outils de simulation, adaptés soit à l'étude des structures symétriques de type $n^+/p/n^+$ soit à l'étude de cellules solaires « complètes » (émetteur sélectif par exemple).

III.5.1 Structures $n^+/p/n^+$ et $p^+/n/p^+$

Les durées de vie effectives des structures de test $n^+/p/n^+$ et $p^+/n/p^+$ ont été simulées à l'aide du logiciel PC1D [20]. La structure simulée se compose d'un substrat de type n ou p, auquel est ajouté en face avant et en face arrière un émetteur n^+ ou p^+. La durée de vie dans la base peut être ajustée librement. Les profils des émetteurs proviennent soit des profils SIMS mesurés expérimentalement, soit de profils générés numériquement (gaussiens ou *erfc*). Dans le cas de profils SIMS d'une diffusion $POCl_3$, la concentration active maximale est déterminée à l'aide de la méthode proposée dans [21].

Dans le cas de profils obtenus par diffusion laser, tous les atomes sont supposés actifs comme suggéré par [22, 23], même si nous verrons au chapitre IV que cette hypothèse n'est pas totalement vérifiée pour tous les lasers utilisés dans cette thèse.

Afin de simuler la couche de passivation, une couche diélectrique est ajoutée des deux côtés de la structure. Les valeurs de son épaisseur, de sa charge et de ses indices optiques sont mesurées expérimentalement sur ladite couche. Les vitesses de recombinaison surfacique à l'interface entre la couche de passivation et le silicium sont ajustées soit expérimentalement, soit à partir de données de référence (par exemple [24]).

En utilisant le mode *batch* de PC1D, la conductivité cumulée $\Delta\sigma$ ainsi que la photogénération cumulée G de la structure sont calculées pour différentes intensités d'illumination (de 10^5 à 10^{-2} soleil). Le principe de la simulation est présenté sur la FIGURE III.12.

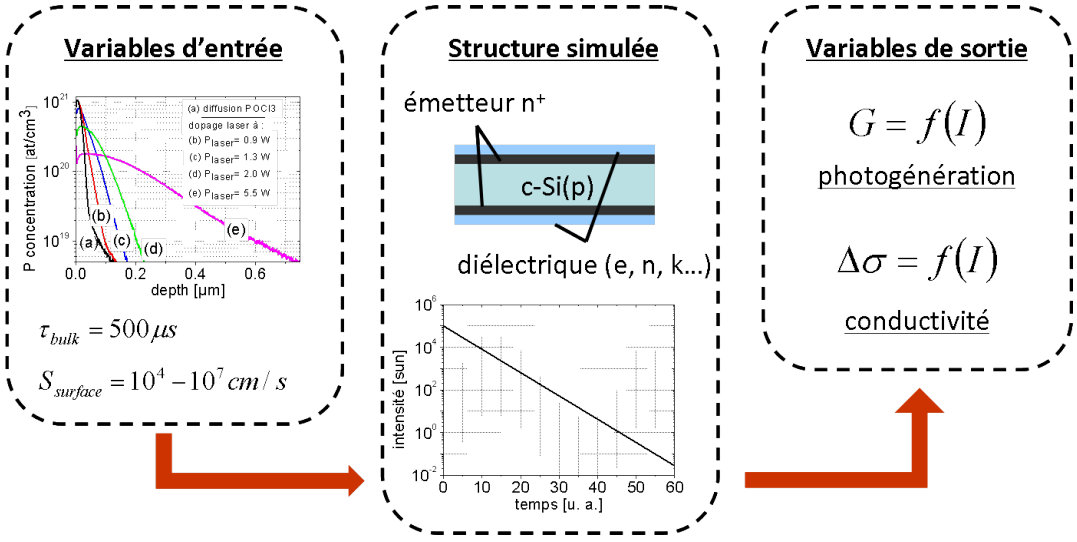


FIGURE III.12 – Principe de la simulation de la mesure QssPC avec PC1D.

Le niveau d'injection moyen Δn_{av} est alors calculé en utilisant l'ÉQ. III.4.7 (rappelée ci-dessous) :

$$\Delta n_{\mathrm{av}} = \frac{\Delta\sigma}{q\ (\mu_n + \mu_p)\ W_b}$$

où W_b est l'épaisseur de l'échantillon et $\mu_n + \mu_p = 1825$ cm^2·V^{-1}·s^{-1} est la mobilité des porteurs. La durée de vie effective est alors estimée en considérant un régime de quasi-équilibre comme proposé par [25]. La durée de vie effective est alors donnée par l'ÉQ. III.4.9 (rappelée ci-dessous) :

$$\tau_{\mathrm{eff}} = \frac{\Delta n_{\mathrm{av}}}{G}$$

On peut alors tracer la variation de τ_{eff} avec Δn_{av}, comme illustré sur la FIGURE III.13. La valeur de J_{0e} peut ensuite être extraite à fort niveau d'injection par régression linéaire de la courbe $1/\tau_{\mathrm{eff}} - 1/\tau_{\mathrm{Auger}} = f(\Delta n_{\mathrm{av}})$, comme expliqué dans le § III.4 et illustré sur la FIGURE III.14.

Sur le même modèle, nous avons utilisé le mode *batch* de PC1D en faisant varier non plus l'intensité d'illumination, mais les vitesses de recombinaison surfacique. Pour ce faire, l'intensité d'illumination est fixée (par exemple à 1 soleil) et la vitesse de recombinaison varie progressivement de 10^2 à 10^7 cm/s.

La valeur de Δn_{av} est alors calculée à l'aide de l'ÉQ. III.4.7 pour chaque valeur de la vitesse de recombinaison surfacique. On peut ensuite calculer $V_{co,\ implicite}$ avec l'ÉQ. III.4.11 puis J_{0e} en inversant cette dernière équation. Cette simulation permet ainsi d'étudier l'évolution de $V_{co,\ implicite}$ ou de J_{0e} en fonction de la vitesse de recombinaison surfacique, comme illustré sur la FIGURE III.15 dans le cas de $V_{co,\ implicite}$.

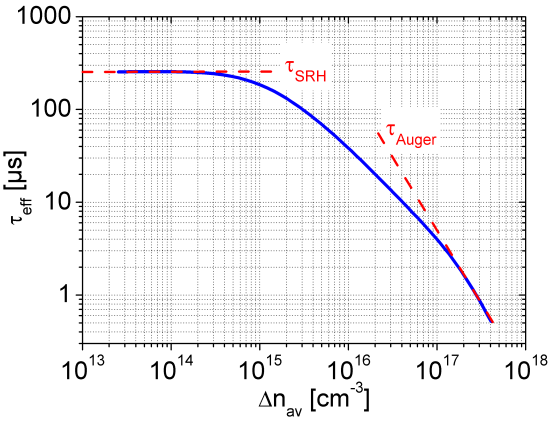


FIGURE III.13 – Évolution de la durée de vie effective en fonction du niveau d'injection moyen obtenue à l'aide de la simulation PC1D.

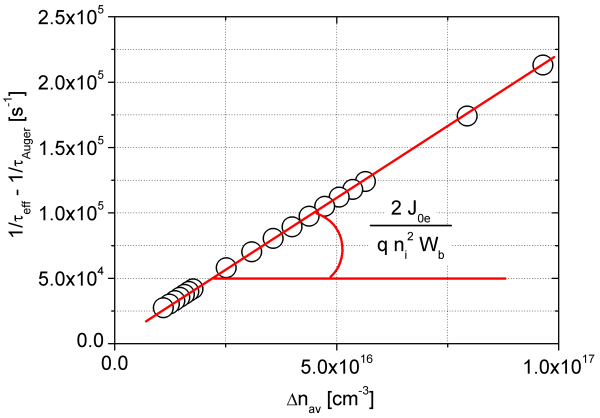


FIGURE III.14 – Extraction de la valeur de J_{0e} par détermination de la pente de la courbe $1/\tau_{\text{eff}} - 1/\tau_{\text{Auger}} = f(\Delta n_{\text{av}})$ à fort niveau d'injection.

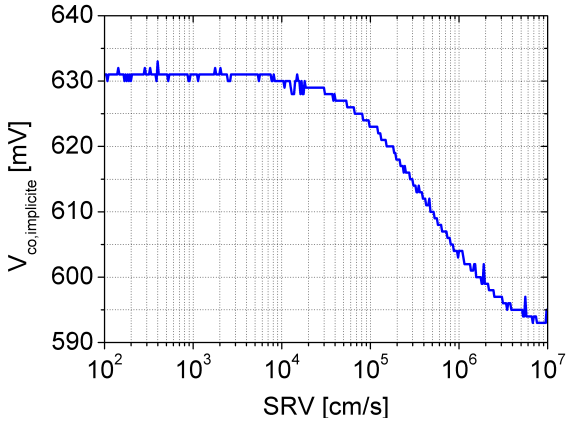


FIGURE III.15 – Simulations numériques (PC1D) montrant l'évolution de $V_{co,\ implicite}$ avec la vitesse de recombinaison surfacique.

III.5.2 Cellules solaires

Le choix de l'outil de simulation pour une cellule solaire « complète » dépend de la dimensionnalité de la structure étudiée. Par exemple, le cas d'une cellule à BSF au bore homogène (cf. § V.3) peut être traité unidimensionnellement à l'aide de PC1D. La structure simulée est alors de type $n^+/p/p^+$. Comme précédemment, les profils de dopants sont soit tirés de mesures SIMS, soit générés numériquement. La

caractéristique I-V ainsi que l'IQE (cf. § III.4) de la structure sont alors calculées sous un spectre AM1.5G. Plus de détails sur cette simulation seront donnés au § V.3.1.

Contrairement au cas précédent, une cellule à émetteur sélectif (cf. § V.1) possède une structure à deux dimensions : dans ce cas, la structure est simulée à l'aide du logiciel de calcul par éléments finis Silvaco ATLAS [26]. Grâce aux symétries de la cellule à émetteur sélectif, la structure simulée peut être ramenée à une cellule unitaire composée d'un demi doigt de métallisation et d'un demi pitch, comme illustré sur la FIGURE III.16. Des conditions aux limites de type « miroir » sont appliquées aux frontières latérales de cette structure.

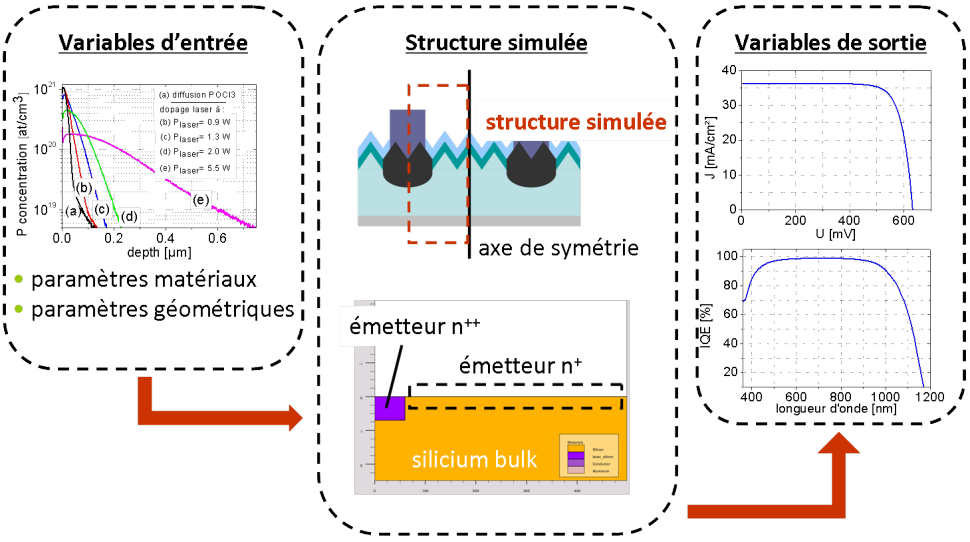


FIGURE III.16 – Principe de la simulation d'une cellule à émetteur sélectif à l'aide du logiciel Silvaco.

Les paramètres numériques d'entrée, et particulièrement les mobilités et les durées de vie des porteurs minoritaires dans l'émetteur laser, ont été calibrés à partir de mesures expérimentales d'IQE et d'I-V. Les profils des émetteurs (émetteur mince et émetteur laser) sont issus de mesures SIMS. La vitesse de recombinaison surfacique en face avant à l'interface entre le silicium et le SiN est calculée en fonction de la concentration surfacique de dopants, comme indiqué dans [24].

En sortie, le logiciel renvoie la caractéristique I-V sous illumination (spectre AM1.5G) de la cellule, ainsi que son IQE.

Bibliographie

[1] E. Kooi : Formation and composition of surface layers and solubility limits of phosphorus during diffusion in silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 111(12):1383–1387, 1964.

[2] C. Voyer, T. Buettner, R. Bock, D. Biro et R. Preu : Microscopic homogeneity of emitters formed on textured silicon using in-line diffusion and phosphoric acid as the dopant source. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7):932–935, 2009.

[3] R. Paschotta : *Encyclopedia of Laser Physics and Technology.* Wiley-VCH, 2008. consultable sur http ://www.rp-photonics.com/encyclopedia.html.

[4] T. Röder, A. Esturo-Breton, S. Eisele, C. Wagner, J. R. Köhler et J. H. Werner : Fill factor loss of laser doped textured silicon solar cells. *In Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 1740–1742, 2008.

[5] A. Cuevas : The effect of emitter recombination on the effective lifetime of silicon wafers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 57(3):277–290, 1999.

[6] A. Vapaille et R. Castagné : *Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs.* Dunod, 1990.

[7] J. C. Vickerman, A. Brown et N. M. Reed : *Secondary Ion Mass Spectrometry : Principles and Applications.* Oxford Science Publications, 1989.

[8] G. R. Mazur et D. H. Dickey : A spreading resistance technique for resistivity measurements on silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(3):255–259, 1966.

[9] T. Clarysse, D. Vanhaeren, I. Hoflijk et W. Vandervorst : Characterization of electrically active dopant profiles with the spreading resistance probe. *Materials Science and Engineering R : Reports*, 47(5-6):123–206, 2004.

[10] R. A. Sinton et A. Cuevas : Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Applied Physics Letters*, 69(17):2510–2512, 1996.

[11] J. Schmidt, M. Kerr et P. P. Altermatt : Coulomb-enhanced Auger recombination in crystalline silicon at intermediate and high-injection densities. *Journal of Applied Physics*, 88(3):1494–1497, 2000.

[12] R. A. Sinton et A. Cuevas : A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization. *In Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, Royaume-Uni*, 2000.

[13] D. Pysch, A. Mette et S. W. Glunz : A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(18):1698–1706, 2007.

[14] D. L. Meier, E. A. Good, R. A. Garcia, B. L. Bingham, S. Yamanaka, V. Chandrasekaran et C. Bucher : Determining components of series resistance from measurements on a finished cell. *In Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC-4*, volume 2, pages 1315–1318, 2007.

[15] C. Ballif, D. M. Huljic, G. Willeke et A. Hessler-Wyser : Silver thick-films contacts on highly-doped n-type silicon emitters : structural and electronic properties of the interface. *Applied Physics Letters*, 82:1878–1880, 2003.

[16] T. C. Röder, S. J. Eisele, P. Grabitz, C. Wagner, G. Kulushich, J. R. Köhler et J. H. Werner : Add-on laser tailored selective emitter solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18(7):505–510, 2010.

[17] A. Y. C. Yu : Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers. *Solid State Electronics*, 13(2):239–247, 1970.

[18] H. H. Berger : Models for contacts to planar devices. *Solid State Electronics*, 15(2):145–158, 1972.

[19] G. Schubert : *Thick film metallisation of crystalline silicon solar cells.* Thèse de doctorat, Universität Konstanz, 2006.

[20] D. A. Clugston et P. A. Basore : PC1D version 5 : 32-bit solar cell modeling on personal computers. *In Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 207–210, 1997.

[21] S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili et L. Moro : Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 53(12):7836–7841, 1996.

[22] E. Fogarassy, R. Stuck, J. C. Muller, A. Grob, J. J. Grob et P. Siffert : Effects of laser irradiation on phosphorus diffused layers in silicon. *Journal of Electronic Materials*, 9(1):197–209, 1980.

[23] K. Huet, C. Boniface, G. Fisicaro, F. Desse, N. Variam, Y. Erokhin, A. La Magna, V. Privitera, M. Schuhmacher, H. Besaucele et J. Venturini : Experimental and theoretical analysis of dopant activation in double implanted silicon by pulsed laser thermal annealing. *In 17th IEEE Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors, RTP 2009*, 2009.

[24] A. Cuevas, P. A. Basore, G. Giroult-Matlakowski et C. Dubois : Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon. *Journal of Applied Physics*, 80(6):3370–3375, 1996.

[25] D. H. Neuhaus, P. J. Cousins et A. G. Aberle : Trapping and junction-related perturbations of the effective excess carrier lifetime. *In Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, volume A, pages 91–94, 2003.

[26] TCAD Silvaco Atlas Manual, version du 15/06/2011, Silvaco Inc., Santa Clara, USA (www.silvaco.com).

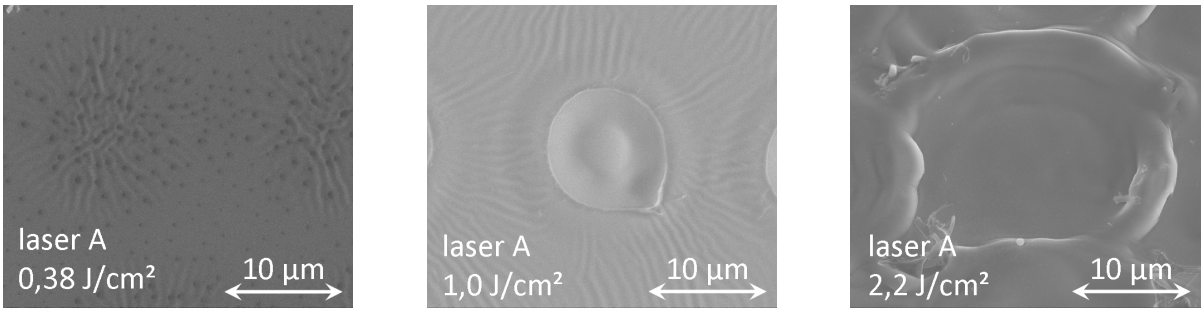
Chapitre IV

Réalisation d'émetteurs par dopage laser

IV.1 Étude structurale des émetteurs réalisés par dopage laser

Avant d'entreprendre la réalisation d'émetteur par dopage ou recuit laser, il convient de vérifier la qualité du silicium recristallisé par laser. Pour ce faire, des observations au MEB et au TEM ont été menées dans le cas du dopage à l'aide du PSG avec le laser A.

La Figure IV.1 présente des observations au MEB de l'aspect de la surface d'un échantillon de silicium après dopage avec le laser A. Trois fluences ont été utilisées : 0,38 J/cm² pour l'échantillon ①, 1,0 J/cm² pour l'échantillon ② et 2,2 J/cm² pour l'échantillon ③. Pour les échantillons ① et ②, une résistance carrée homogène est mesurée (respectivement 50 Ω/□ et 30 Ω/□), tandis que pour l'échantillon ③ des valeurs très dispersées sont obtenues, ce qui laisse supposer qu'une partie du substrat a été ablatée. Ces valeurs expérimentales sont rassemblées dans le Tableau IV.1.



Échantillon ① Échantillon ② Échantillon ③

Figure IV.1 – Observations MEB de l'aspect de la surface après dopage laser à partir du PSG avec le laser A. Les paramètres correspondants aux images ①, ② et ③ sont présentés dans le Tableau IV.1.

L'observation de la Figure IV.1 ① montre des spots laser régulièrement espacés de 20 μm, ce qui est cohérent avec le taux de recouvrement de 50 % utilisé avec le laser A (cf. Tableau III.3 page 65). Quelques vaguelettes apparaissent au centre des spots laser. Elles se répartissent sur une surface de 15 μm de diamètre. Or, le diamètre du spot du laser A est de 40 μm. Cela suggère donc que pour une fluence de 0,38 J/cm², le seuil de fusion du silicium n'est franchi que sur une partie de la surface du spot laser, du fait de la répartition gaussienne de l'énergie. Notons également que la fluence utilisée

Échantillon	E_d (J/cm²)	R_{sh} (Ω/□)
①	0,38 ± 0,02	50 ± 4
②	1,0 ± 0,1	30 ± 2
③	2,2 ± 0,1	N. A.

TABLEAU IV.1 – Valeurs expérimentales des échantillons utilisés pour les études MEB et TEM (dopage à partir du PSG, laser A).

pour cet échantillon est en accord avec le seuil de fusion déterminé dans [1] pour un laser similaire.

Sur l'échantillon ②, nous constatons que les vaguelettes sont toujours présentes à la périphérie du spot. Au centre du spot, nous observons une zone sans vaguelette mais de plus forte rugosité. La présence de cette zone peut s'expliquer par une fusion plus profonde ou plus longue du silicium du fait de l'utilisation d'une fluence plus élevée que pour l'échantillon ①.

Enfin, l'échantillon ③ montre nettement une ablation assez importante du silicium, ce qui explique la difficulté à mesurer la résistance carrée de cet échantillon. Une fluence de 2,2 J/cm² avec le laser A est donc impropre à la réalisation d'émetteur par laser, puisqu'elle conduit à une ablation du silicium.

Afin d'évaluer la qualité du silicium recristallisé dans la zone laser, une observation TEM a été menée sur l'échantillon ②. L'image du centre du spot laser est présentée sur la FIGURE IV.2. Un léger décalage des plans cristallins est visible : il peut s'expliquer par l'incorporation des atomes de phosphore au sein du silicium [2]. Cependant, aucune craquelure n'a pu être décelée. D'autre part, aucune trace de silicium amorphe n'est observée. Il semble donc que le silicium recristallise de manière épitaxiale, ce qui est confirmé par la figure de diffraction de l'échantillon ②, présentée sur la FIGURE IV.3. Cette recristallisation épitaxiale au sein de la zone laser est en accord avec d'autres études effectuées avec un laser similaire [3].

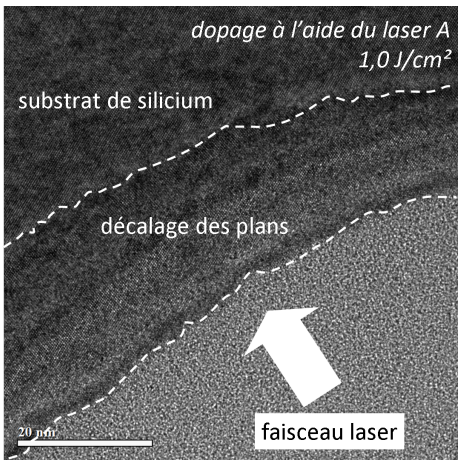


FIGURE IV.2 – Image TEM de l'échantillon ②.

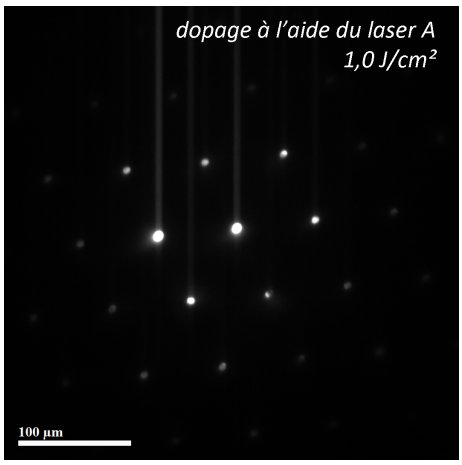


FIGURE IV.3 – Figure de diffraction de l'échantillon ②.

Cette rapide étude structurale permet de déterminer la gamme de fluence « utile » pour réaliser des émetteurs par dopage laser, c'est-à-dire la gamme de fluence permettant d'obtenir une fusion du silicium sans atteindre l'ablation. Pour le laser A, la fluence à ne pas dépasser se situe donc autour

de 2,0 J/cm². Les gammes proposées dans le TABLEAU III.3 page 65 pour les lasers B et C ont été déterminées avec ce même genre d'expérience. Cette étude permet également de valider la bonne qualité du silicium recristallisé après traitement laser.

IV.2 Dopage laser à l'aide du verre de phosphore

IV.2.1 Influence de la puissance laser sur les profils de dopage

L'évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence ou de la puissance moyenne dans le cas du dopage laser à partir du PSG est illustrée sur la FIGURE IV.4. Pour tous les lasers, la résistance carrée diminue lorsque la fluence ou la puissance moyenne dépasse un certain seuil, différent selon les lasers. Le seuil de dopage est d'environ 0,2 J/cm² pour le laser A, de 1,3 J/cm² pour le laser C et de 3 W pour le laser B. Ces seuils sont en bon accord avec les seuils de fusion du silicium déterminés avec des lasers similaires [1, 4].

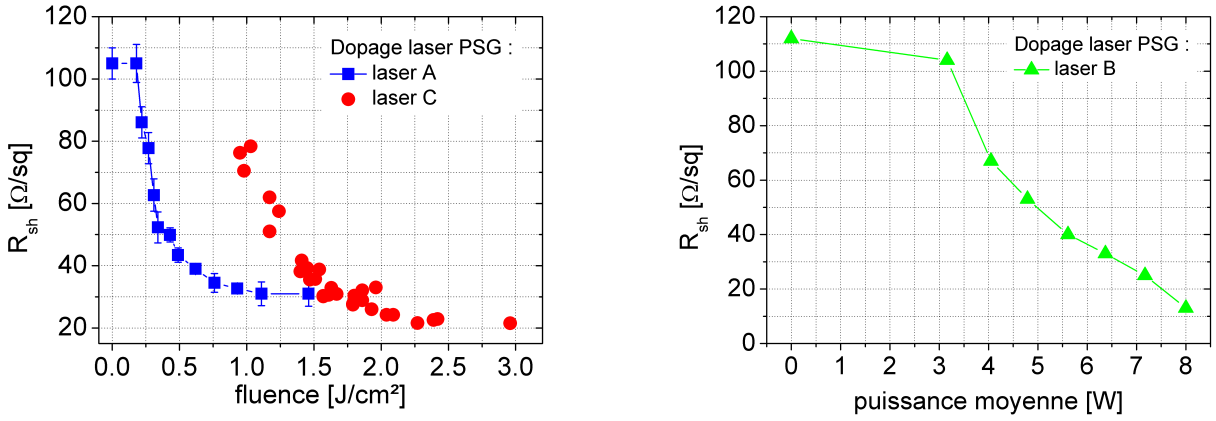


FIGURE IV.4 – Évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence ou de la puissance moyenne dans le cas du dopage laser à partir du PSG.

Nous observons également sur la FIGURE IV.4 que la résistance carrée minimale obtenue dépend du laser utilisé. Elle est d'environ 30 Ω/□ pour le laser A, 20 Ω/□ pour le laser C, et 10 Ω/□ pour le laser B.

La FIGURE IV.5 montre les profils SIMS mesurés dans le cas des lasers A et C pour différentes valeurs de fluences. Indépendamment du laser utilisé, deux signatures caractéristiques du dopage laser sont visibles sur ces profils :

(1) Nous observons que plus la fluence ou la puissance moyenne est élevée, plus les atomes de phosphore diffusent sur des profondeurs importantes. Notons également que la profondeur maximale atteinte dépend du laser utilisé. Par exemple, la profondeur maximale est de 0,7 μm à 1,46 J/cm² avec le laser A, contre 0,5 μm à 2,96 J/cm² avec le laser C.

(2) D'autre part, la concentration de surface diminue lorsque la fluence ou la puissance moyenne augmente. La valeur minimale atteinte dépend également du laser utilisé : environ 2×10^{20} cm^{-3} avec le laser A, autour de 8×10^{19} cm^{-3} avec le laser C.

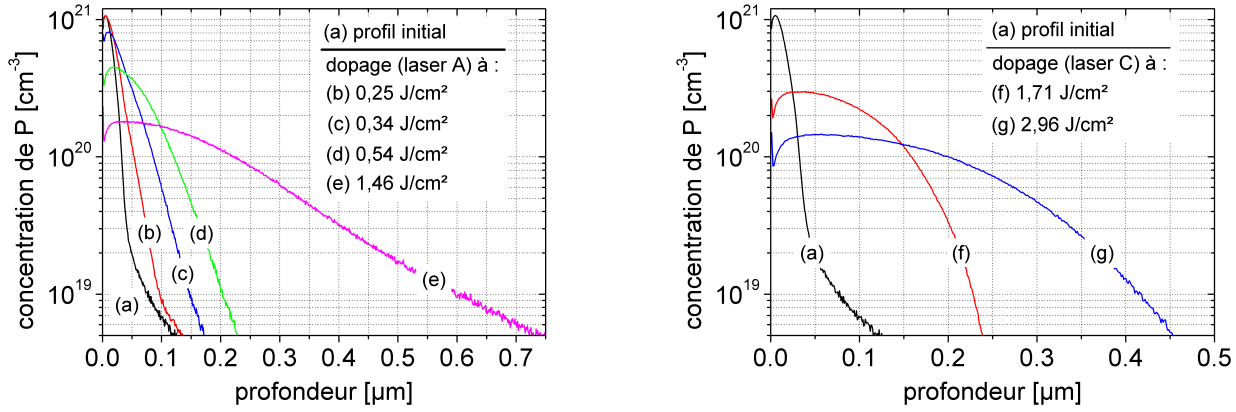


FIGURE IV.5 – Profils SIMS montrant la redistribution des atomes de phosphore dans le cas du dopage laser à partir du PSG.

Par intégration des profils SIMS (cf. ÉQ. III.4.5), nous calculons la quantité $\mathcal{Q}$ de phosphore incorporée dans le substrat lors du dopage laser. Notons qu'avec cette manière de procéder, $\mathcal{Q}$ prend également en compte la dose de phosphore déjà incorporée par la diffusion $POCl_3$ (environ 2×10^{15} cm^{-2}). L'évolution de la dose incorporée avec la fluence est présentée sur la FIGURE IV.6 dans le cas du laser A.

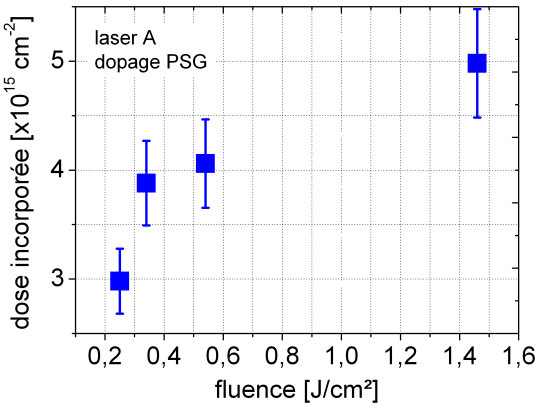


FIGURE IV.6 – Évolution de la dose d'atomes de phosphore incorporés dans le substrat pour différentes fluences, dans le cas du laser A.

Nous constatons que la dose incorporée augmente avec la fluence, passant d'environ 3×10^{15} cm^{-2} pour une fluence de 0,25 J/cm² à 5×10^{15} cm^{-2} pour une fluence de 1,45 J/cm². Cette tendance est très cohérente avec les mécanismes du dopage laser explicités au § II.2.3. En effet, plus la fluence est élevée et plus le silicium est fondu sur une profondeur importante et pendant une longue durée : ainsi, les atomes peuvent diffuser d'autant plus profondément que la fluence est élevée, ce qui est confirmé par les profils SIMS de la FIGURE IV.5. Dans le même temps, le PSG étant une source dopante finie, la concentration de surface tend à diminuer du fait de cette diffusion en profondeur lorsqu'un certain seuil de fluence a été franchi.

La diminution de la résistance carrée observée sur la FIGURE IV.4 résulte donc de cette augmen-

tation de la dose incorporée lorsque la fluence laser augmente. En effet, d'après l'expression théorique de la résistance carrée (donnée par l'ÉQ. III.4.4), nous voyons que la résistance carrée est inversement proportionnelle à la dose incorporée. L'augmentation de la dose avec la fluence laser conduit donc à une diminution de la résistance carrée.

$$\mathrm{R_{sh}} = \left(q \int_0^{x_j} \mu_n(x)\ N(x)\ dx \right)^{-1} \Rightarrow \mathrm{R_{sh}} \propto \frac{1}{\mathcal{Q}} \qquad \text{(ÉQ. IV.2.1)}$$

D'autre part, nous voyons d'après l'ÉQ. III.4.4 que la valeur minimale de la résistance carrée (notée $\mathrm{R_{sh,\ min}}$) est fixée par la quantité maximale de phosphore incorporée lors du dopage laser. Cette quantité est elle-même limitée par la quantité disponible dans le PSG, notée $\mathcal{Q}_{\max}$. Pour calculer un ordre de grandeur de $\mathrm{R_{sh,\ min}}$, considérons que $\forall x \geq 0, \mu_n(x) = cte = \bar{\mu}_n$. Cette approximation est justifiée dans les émetteurs de type n pour des concentrations en donneurs supérieures à 10^{18} cm^{-3} [5]. Il vient alors que :

$$\mathrm{R_{sh,\ min}} \approx \left(q\ \bar{\mu}_n\ \mathcal{Q}_{\max} \right)^{-1} \qquad \text{(ÉQ. IV.2.2)}$$

En faisant l'application numérique pour $\bar{\mu}_n = 200$ cm^2·V^{-1}·s^{-1} et $\mathcal{Q}_{\max} = 5 \times 10^{15}$ cm^{-2}, nous trouvons $\mathrm{R_{sh,\ min}} \approx 6\ \Omega/\square$. Dans les faits, les résistances carrées minimales obtenues sont supérieures à cette valeur, et ce pour plusieurs raisons. D'une part, les atomes disponibles dans le PSG n'ont pas forcément pu être tous incorporés dans le substrat lors du dopage laser, en raison par exemple de l'épaisseur trop faible de la zone fondue, ou encore du temps de fusion trop court. D'autre part, les atomes incorporés lors du dopage laser ne sont pas tous actifs électriquement. En outre, le taux d'activation dépend des caractéristiques du laser, ce qui explique que différentes valeurs de résistances carrées minimales sont obtenues selon le laser utilisé.

Nous pouvons estimer l'ordre de grandeur du taux d'activation β à l'aide des mesures de résistance carrée. En effet, toujours en faisant l'hypothèse que $\forall x \geq 0, \mu_n(x) = cte = \bar{\mu}_n$, nous trouvons que la dose active $\mathcal{Q}_{\mathrm{active}}$ vaut environ :

$$\mathcal{Q}_{\mathrm{active}} \approx \left(q\ \bar{\mu}_n\ \mathrm{R_{sh}} \right)^{-1} \qquad \text{(ÉQ. IV.2.3)}$$

Nous trouvons ainsi à l'aide de l'ÉQ. III.4.6 des taux d'activation de l'ordre de 25 % pour le laser A et de 70 % pour les lasers B et C. Si ces valeurs sont en accord avec les ordres de grandeurs donnés par [6] pour le laser C, le taux d'activation obtenu avec le laser A paraît faible lorsqu'on le compare aux taux obtenus avec des lasers similaires [7]. Il faut garder à l'esprit que le calcul du taux d'activation selon la méthode proposée dans ce manuscrit [a] ne vise qu'à obtenir une estimation de ce paramètre, en aucun cas une valeur précise. Une détermination rigoureuse du taux d'activation nécessitera de comparer les profils SIMS et SRP des émetteurs obtenus par dopage laser. Retenons cependant de ce calcul que l'activation des dopants semble être moins efficace avec le laser A qu'avec les lasers B et C.

a. En faisant l'hypothèse d'une mobilité constante, et en déterminant la dose totale de dopants par intégration des profils SIMS, ce qui, compte tenu de la résolution du SIMS, occasionne des incertitudes élevées.

Effet de la zone morte

Un autre phénomène, qui n'est pas visible sur les profils SIMS, contribue également à la baisse de la résistance carrée. Il s'agit de l'activation par le laser des atomes de phosphore déjà présents dans la zone morte de l'émetteur n^+ mais inactifs électriquement. La part relative des deux mécanismes de dopage peut être étudiée en comparant le dopage obtenu entre un échantillon qui a conservé son PSG, et un autre sur lequel le PSG a été retiré par voie chimique [b] après la diffusion $POCl_3$. Le premier échantillon possède ainsi deux sources dopantes : le PSG et la zone morte, tandis que le deuxième ne conserve pour toute source dopante que la zone morte. Les résultats de cette étude dans le cas du laser A sont présentés sur la FIGURE IV.7.

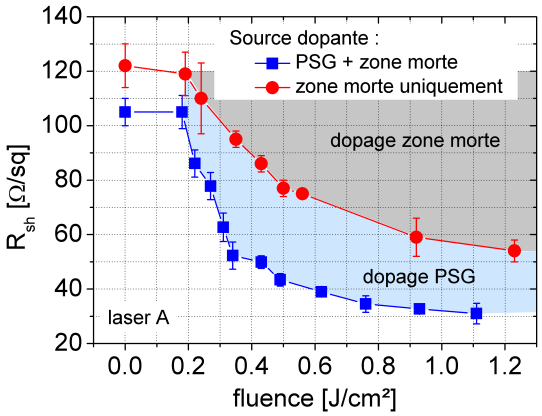


FIGURE IV.7 – Mise en évidence des deux mécanismes de dopage : incorporation d'atomes de phosphore contenus dans le PSG et activation d'atomes déjà présents dans la zone morte.

Les contributions des deux sources dopantes apparaissent clairement sur la FIGURE IV.7. La zone morte contient assez d'atomes de phosphore pour permettre la réalisation de dopages jusqu'à 50 Ω/□, ce qui correspond à une dose active d'environ 6×10^{14} cm^{-2}. À fluence équivalente, la résistance carrée obtenue est toujours plus basse lorsque PSG et zone morte sont présents simultanément que lorsque seule la zone morte est disponible : la différence est due aux atomes de phosphore amenés par le PSG.

L'apport du PSG permet de faire baisser la résistance carrée jusqu'à 30 Ω/□, soit une dose active totale de 1×10^{15} cm^{-2}. L'apport du PSG est donc de 4×10^{14} cm^{-2}. Nous voyons ainsi que des deux mécanismes à l'œuvre au cours du dopage laser (incorporation et activation des atomes de la zone morte), l'incorporation des atomes de phosphore du PSG ne compte que pour environ 40 % de la dose active totale.

Cette étude a également été menée pour les lasers B et C. Les résultats sont présentés dans le TABLEAU IV.2. Des différences significatives apparaissent. Ainsi, les atomes de phosphore issus du PSG sont les contributeurs majoritaires à la dose maximale dans le cas du laser B, avec un apport de près de 80 %. À l'inverse, comme nous l'avons démontré dans le paragraphe précédent, ces derniers ne comptent que pour 40 % de la dose totale dans le cas du laser A. Enfin, dans le cas du laser C, les deux mécanismes ont un apport similaire.

b. HF 2 % pendant 2 min.

Nous pouvons supposer que les caractéristiques des lasers utilisés (longueur d'onde, durée de l'impulsion, cadence de répétition) sont à l'origine de ces différences.

	Laser A	**Laser B**	**Laser C**
Dose active maximale	1,0 × 10^{15} cm^{-2}	2,4 × 10^{15} cm^{-2}	1,3 × 10^{15} cm^{-2}
Apport du PSG	40 %	80 %	48 %
Apport de la zone morte	60 %	20 %	52 %

TABLEAU IV.2 – Contributions respectives des atomes de phosphore issus du PSG et de ceux activés dans la zone morte dans la composition de la dose maximale de phosphore incorporée pour les trois lasers.

IV.2.2 Influence du taux de recouvrement et du nombre de passages successifs

Taux de recouvrement

Pour étudier l'influence du taux de recouvrement sur la résistance carrée, différentes vitesses de déplacement de la tête galvo sont utilisées, permettant d'obtenir des taux de recouvrement de 0, 25, 50 et 75 % avec le laser A, comme expliqué dans le TABLEAU IV.3. L'évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence et du taux de recouvrement dans le cas du laser A est présentée sur la FIGURE IV.8.

$\mathbf{v_{galvo}}$ **(m/s)**	$\mathbf{\Delta L}$ **(µm)**	$\theta_{\mathbf{rec}}$ **(%)**
12	40	0
9	30	25
6	20	50
3	10	75

TABLEAU IV.3 – Vitesses de déplacement de la tête galvo permettant d'obtenir différents taux de recouvrement avec le laser A.

Nous constatons qu'à fluence fixée, la résistance carrée est d'autant plus basse que le taux de recouvrement (θ_{rec}) est important. Cette tendance s'explique simplement par le fait que plus le taux de recouvrement est important, plus le nombre N_{cycles} de cycles de fusion/recristallisation successifs vu par chaque point du substrat est important. En effet, N_{cycles} est donné par l'ÉQ. IV.2.4 [8] :

$$N_{cycles} = \frac{f_{rép} \times \varnothing_{spot}}{v_{galvo}} \qquad \text{(ÉQ. IV.2.4)}$$

Nous voyons donc grâce à l'ÉQ. III.3.1 (page 64) que N_{cycles} est relié à θ_{rec} par la relation suivante :

$$N_{cycles} = \frac{1}{1 - \theta_{rec}} \qquad \text{(ÉQ. IV.2.5)}$$

Ainsi, le nombre de cycles de fusion/recristallisation augmente bien lorsque le taux de recouvrement augmente. Lors de chaque cycle, des atomes de phosphore sont incorporés dans le substrat, ce qui

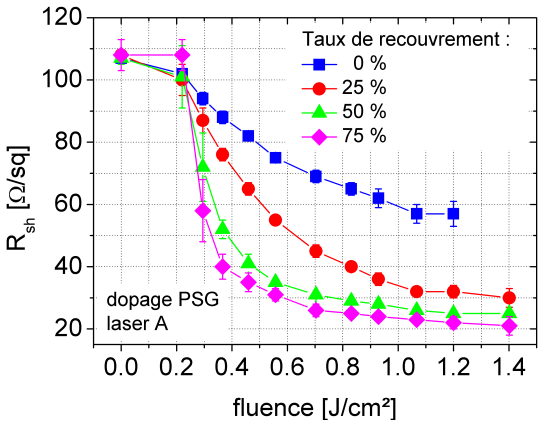


FIGURE IV.8 – Évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence pour différents taux de recouvrements (dopage à l'aide du PSG, laser A).

entraine une baisse de la résistance carrée. Plus θ_{rec} est important, plus N_{cycles} est grand, plus la quantité d'atomes de phosphore incorporés est grande : à fluence fixée, la résistance carrée est donc d'autant plus faible que θ_{rec} est grand.

Par ailleurs, l'homogénéité moyenne du dopage laser (calculée à l'aide de l'ÉQ. III.4.3, voir page 66), qui correspond aux barres d'erreur de la FIGURE IV.8, est de l'ordre de 5 % quel que soit le taux de recouvrement utilisé. Or, à l'échelle microscopique, il a été démontré [9] que le profil de dopage engendré par un seul spot laser de répartition d'énergie gaussienne était lui aussi essentiellement gaussien. Ainsi, le taux de recouvrement utilisé doit avoir une influence non-négligeable sur le profil latéral de dopage le long d'une ligne laser, et donc sur l'homogénéité de la résistance carrée. L'absence de différences significatives mesurées sur nos échantillons est liée (i) d'une part à la faible résolution spatiale de notre appareil de mesure « quatre pointes » (environ 1 mm, limitée par l'espacement des pointes), et (ii) d'autre part à la méthode de mesure « quatre pointes » en elle-même, qui n'est pas totalement valide pour mesurer les zones dopées par laser, comme démontré dans [10].

Des tendances similaires sont observées avec le laser B, à la différence près que les taux de recouvrement accessibles expérimentalement avec ce laser sont toujours supérieurs à 99 % (cf. TABLEAU III.3 en page 65). Pour le laser C, l'influence du taux de recouvrement n'a pas été étudiée car tout l'intérêt de ce laser est d'offrir un spot de grande taille avec une répartition homogène de l'énergie, permettant ainsi de réaliser des dopages homogènes sans recouvrement des spots.

Nombre de passages successifs

Afin d'étudier l'influence du nombre de passages sur l'efficacité de l'incorporation des dopants, une même zone de l'échantillon est irradiée plusieurs fois de suite avec une fluence ou une puissance moyenne donnée. La résistance carrée est mesurée entre chaque passage. Son évolution avec le nombre de passages dans le cas des lasers A et B est donnée sur la FIGURE IV.9. Les profils SIMS du laser A sont proposés sur la FIGURE IV.10. Enfin, le TABLEAU IV.4 rassemble les valeurs de la dose incorporée et du taux d'activation calculées à l'aide des profils SIMS avec l'ÉQ. III.4.5 et l'ÉQ. III.4.6.

Pour chacune des fluences utilisées le phénomène est identique : la résistance carrée diminue rapide-

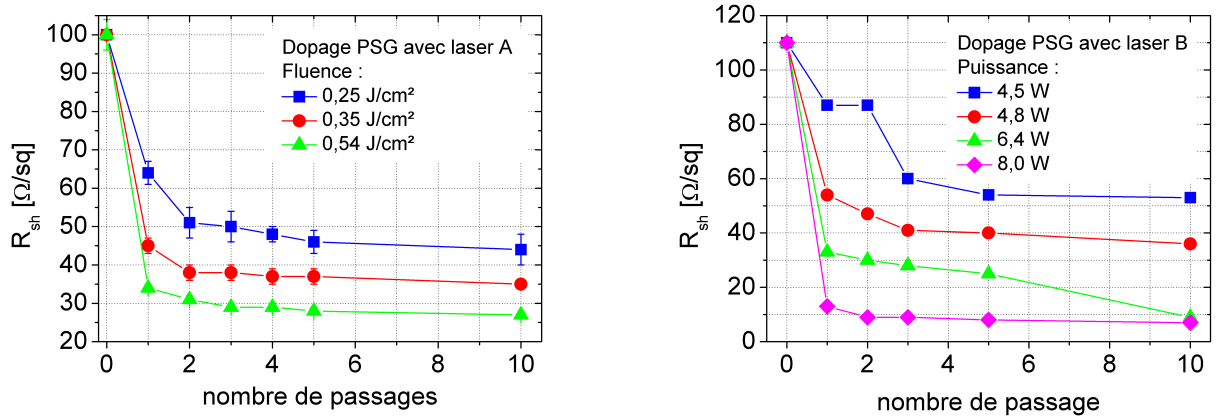


FIGURE IV.9 – Évolution de la résistance carrée en fonction du nombre de passages successifs dans le cas du dopage laser à l'aide du PSG.

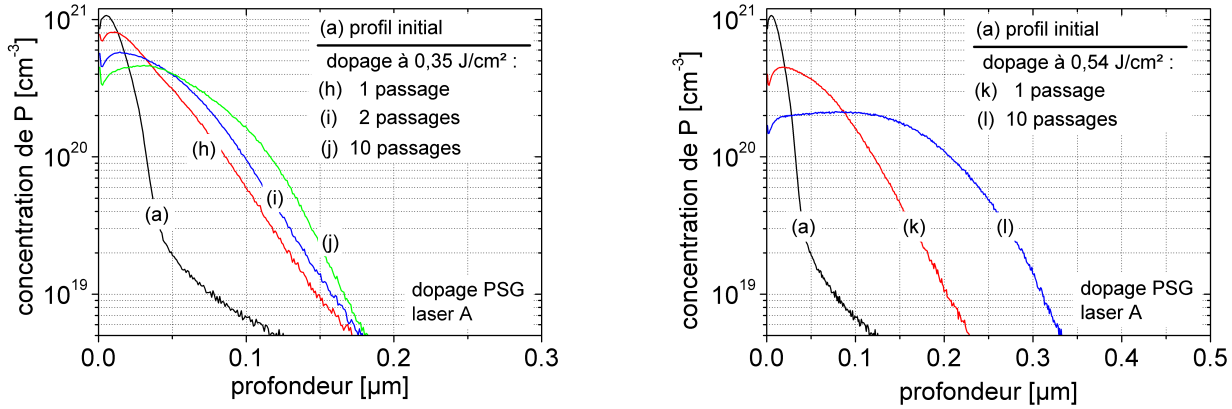


FIGURE IV.10 – Profils SIMS montrant l'effet du nombre de passages successifs sur la distribution des atomes de phosphore (dopage PSG, laser A).

SIMS	$\mathbf{E_d}$ **(J/cm²)**	**Passage(s)**	$\mathbf{R_{sh}}$ **(Ω/□)**	$\mathcal{Q}_{\mathbf{tot}}$ **(× 10¹⁵ cm⁻²)**	β **(%)**
(h)	0,35	1	45 ± 2	3,8 ± 0,2	18 ± 2
(i)		2	38 ± 2	3,8 ± 0,2	21 ± 2
(j)		10	35 ± 1	3,9 ± 0,2	23 ± 2
(k)	0,54	1	34 ± 1	4,0 ± 0,2	23 ± 2
(l)		10	27 ± 1	4,2 ± 0,2	27 ± 2

TABLEAU IV.4 – Résistance carrée, dose incorporée et taux d'activation en fonction de la fluence et du nombre de passages successifs dans le cas du laser A.

ment lors des deux premiers passages, puis stagne. D'autre part, nous constatons avec le TABLEAU IV.4 que la dose incorporée change très peu entre chaque passage du laser : ainsi, la très grande majorité des atomes de phosphore est incorporée dès le premier passage.

Lors des passages ultérieurs, deux phénomènes interviennent. Tout d'abord, nous observons une redistribution des atomes de phosphore, et plus particulièrement une déplétion de surface. Cette déplétion peut être importante dans le cas de nombreux passages avec une fluence élevée. Par exemple, avec dix passages à 0,54 J/cm^2, la concentration de surface passe de 1×10^{21} cm^{-3} à 2×10^{20} cm^{-3}, soit une diminution de près d'une décade.

D'autre part, les passages successifs ont pour effet d'augmenter le taux d'activation : celui-ci peut ainsi augmenter de près de 10 % entre le premier et le dixième passage (cf. TABLEAU IV.4). C'est donc l'augmentation du taux d'activation qui conduit à la légère diminution de la résistance carrée, et non une augmentation de la dose incorporée. Cela laisse supposer qu'une partie importante de la couche de PSG est ablatée ou s'évapore dès le premier passage du laser, ne laissant plus qu'une source réduite pour les passages ultérieurs. Un tel phénomène a également été observé par [11] avec un laser similaire.

IV.2.3 Courants de saturation et vitesses de recombinaison surfacique

Protocole expérimental

Pour l'étude des courants de saturation des émetteurs laser nous avons utilisé des substrats de silicium Cz de type p, avec une résistivité de 14-22 Ω·cm, une taille de 5 × 5 cm^2 et une épaisseur de 300 μm. Les deux faces de ces échantillons ont une finition « poli miroir ». Les échantillons sont tout d'abord diffusés selon la recette « diffusion 120 Ω/□ ». L'irradiation laser est alors menée avec le laser A sur la totalité des deux faces des échantillons, permettant ainsi d'obtenir des structures $n^+/p/n^+$, comme expliqué au § III.3. Les échantillons sont alors nettoyés au HF, puis leur résistance carrée est mesurée. La fluence utilisée varie entre 0,25 et 1,50 J/cm^2 et conduit à des résistances carrées entre 120 et 30 Ω/□ (cf. FIGURE IV.4). Une couche de 75 nm de SiN est ensuite déposée par PECVD sur les deux faces des échantillons afin de les passiver. Deux types de films de SiN ont été testés : un film riche en silicium et un film riche en hydrogène. Enfin, les durées de vie effectives sont mesurées par la méthode QssPC, et les courants de saturation (J_{0e}) sont calculés comme expliqué dans le § III.4.

À des fins de comparaison, nous avons également préparé des structures $n^+/p/n^+$ par diffusion $POCl_3$. Pour cela, des recettes de diffusion avec des températures de déposition et de *drive-in* entre 830 et 900°C ont été utilisées afin d'obtenir la même gamme de résistances carrées qu'avec les émetteurs dopés par laser, c'est-à-dire entre 120 et 30 Ω/□. À l'exception de l'étape de dopage laser, ces échantillons suivent les mêmes étapes que les émetteurs laser : nettoyage HF, mesure de résistance carrée, dépôt des couches de passivation et mesure des durées de vie effectives par la méthode QssPC.

Les couches de SiN ont ensuite été retirées par nettoyage chimique et les profils de phosphore ont été mesurés par SIMS. Afin d'avoir la meilleure précision possible sur la concentration de surface, une énergie d'impact de 2 keV a été utilisée pour les ions primaires O_2^+. Or, l'utilisation d'ions de faible énergie limite le seuil de détection à environ 5×10^{18} cm^{-3}. Afin de disposer d'informations sur la profondeur de jonction, les profils SIMS ont donc été fittés jusqu'à une concentration de 8×10^{14} cm^{-3} (ce qui correspond à une résistivité de la base de 17 Ω·cm). Des profils gaussiens ont été utilisés pour

fitter les émetteurs laser [12], et un profil *erfc* a été choisi pour les profils de diffusion $POCl_3$ [13].

Résultats et interprétation

L'évolution de la densité de courant de saturation (J_{0e}) avec la résistance carrée pour les émetteurs laser et $POCl_3$ est présentée sur la FIGURE IV.11. Dans le cas des émetteurs $POCl_3$, le courant de saturation augmente linéairement lorsque la résistance carrée diminue. Ce comportement est connu de l'état de l'art, et s'explique par la concentration surfacique de phosphore très élevée obtenue pour les émetteurs $POCl_3$ [14, 15]. En effet, pour de tels émetteurs la concentration surfacique est de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} [16].

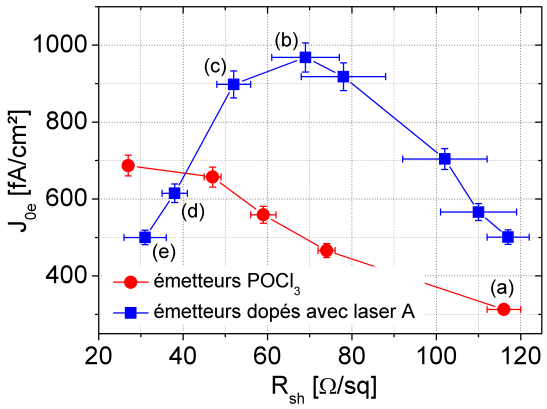


FIGURE IV.11 – Évolution du courant de saturation en fonction de la résistance carrée pour les émetteurs laser et les émetteurs $POCl_3$.

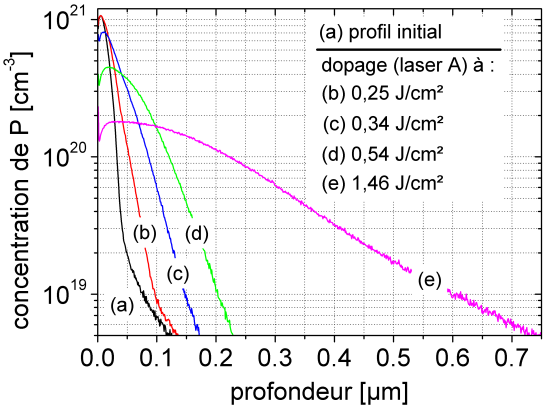


FIGURE IV.12 – Profils SIMS de quelques émetteurs laser et $POCl_3$.

Or, une concentration de surface élevée entraine une réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires (par recombinaisons Auger), ce qui conduit à des courants de saturation élevés et donc de faibles tensions en circuit ouvert implicites. Cette dégradation du courant de saturation à faibles résistances carrées est un des principaux inconvénients des émetteurs $POCl_3$.

La courbe J_{0e} - R_{sh} des émetteurs laser présente quant à elle une allure très différente, « en cloche ». En effet, pour une résistance carrée entre 120 et 70 Ω/□, le courant de saturation des émetteurs laser augmente plus rapidement que celui des émetteurs $POCl_3$. Puis, pour des résistances carrées entre 70 et 30 Ω/□, le courant de saturation des émetteurs laser décroit soudainement, atteignant même des valeurs inférieures à celles d'émetteurs $POCl_3$ de même résistance.

La FIGURE IV.12 présente les profils SIMS de quelques émetteurs. Les profondeurs de jonctions (x_j) correspondantes, déterminées à l'aide des fits gaussiens ou *erfc* pour un dopage de la base de 8×10^{14} cm^{-3}, sont rassemblées dans le TABLEAU IV.5.

Les profils SIMS de la FIGURE IV.12 montrent que la concentration de surface est presque identique pour l'émetteur $POCl_3$ initial (courbe (a)) et pour l'émetteur laser de 70 Ω/□ obtenu après irradiation à 0,25 J/cm² (courbe (b)). Ce dernier possède la plus haute valeur de courant de saturation (cf. FIGURE IV.11). D'autre part, le TABLEAU IV.5 révèle une très faible augmentation de la profondeur de jonction entre ces deux émetteurs.

SIMS	Émetteur	E_d (J/cm²)	R_{sh} (Ω/□)	x_j (μm)
(a)	$POCl_3$	N.A.	120 ± 4	0,10
(b)	laser	0,25 ± 0,01	70 ± 8	0,18
(c)		0,34 ± 0,01	52 ± 4	0,28
(d)		0,54 ± 0,01	38 ± 3	0,39
(e)		1,46 ± 0,02	31 ± 5	1,45

TABLEAU IV.5 – Profondeurs de jonctions (calculées) et résistances carrées (mesurées) pour des émetteurs laser et $POCl_3$ dont les profils de phosphore sont présentés sur la FIGURE IV.12.

Au contraire, les profils de phosphore des émetteurs laser ayant une résistance carrée entre 50 et 30 Ω/□ (courbes (c) à (e)) montrent une très nette diminution de la concentration de surface (jusqu'à 2×10^{20} cm^{-3}), ainsi qu'une augmentation importante de la profondeur de jonction (de 0,18 à 1,45 μm).

Or, il est connu que la concentration de surface impacte de manière très importante la valeur du courant de saturation [15, 17]. Ainsi, le comportement « en cloche » des émetteurs laser peut s'expliquer par ce changement de concentration de surface intervenant lorsqu'un certain seuil de fluence est dépassé. En l'occurence, ce seuil semble être de 0,25 J/cm², qui est la fluence utilisée pour réaliser l'émetteur laser de 70 Ω/□. Comme nous l'évoquions déjà au § IV.2.1, ce changement de concentration de surface pourrait être lié à la quantité limitée de phosphore disponible dans le PSG. En effet, pour de faibles fluences laser le temps de fusion du silicium est bref, et par conséquent la couche de silicium fondu est mince. Bien que quelques atomes de phosphore diffusent effectivement dans cette phase liquide, ils ne peuvent diffuser très profondément en raison du faible temps de fusion et de la faible épaisseur fondue. De plus, la quantité de phosphore contenue dans le PSG est suffisamment importante pour que la concentration de surface reste quasiment inchangée.

Dans ce régime spécifique (source de dopants « illimitée » et faibles fluences laser), la profondeur de jonction augmente légèrement, passant de 0,10 à 0,18 μm. En conséquence, la résistance carrée de l'émetteur diminue également légèrement. Cependant, comme la concentration de surface reste importante tandis que la profondeur de jonction augmente, le courant de saturation augmente également. Ce régime correspond à la première partie de la courbe « en cloche », dans laquelle le courant de saturation des émetteurs laser augmente tandis que leur résistance carrée diminue.

Pour des fluences plus élevées, le temps de fusion et l'épaisseur fondue augmentent tous deux. Ainsi, une quantité importante de phosphore peut diffuser en profondeur dans le substrat. D'un autre côté, une partie du PSG peut s'évaporer ou être ablatée lors du dopage laser à forte fluence [11], ce qui conduit à une source dopante plus réduite [c]. En conséquence, la concentration de surface diminue lorsque la fluence laser augmente. Cet effet a déjà été explicité au § IV.2.1 (voir page 81). En effet, il a été montré que la dose de phosphore incorporée augmentait de 1×10^{15} cm^{-2} à 3×10^{15} cm^{-2} pour des émetteurs laser entre 120 et 70 Ω/□, puis restait quasiment constante et égale à 5×10^{15} cm^{-2} pour des émetteurs plus fortement dopés.

Ainsi, dans ce régime (source « limitée » et fluences laser élevées), la profondeur de jonction augmente fortement (grâce au temps de fusion élevé et à la profondeur de jonction importante), mais dans

c. Cet effet a déjà été observé au § IV.2.2 lors de l'étude des effets du taux de recouvrement sur le dopage.

le même temps la concentration de surface diminue car tout le phosphore disponible dans le PSG a été utilisé. Ces deux tendances concurrentes - augmentation de la profondeur de jonction et diminution de la concentration de surface - conduisent à une baisse simultanée de la résistance carrée et du courant de saturation. Ce comportement correspond à la deuxième partie de la courbe « en cloche », et a également été observé par [18] dans des conditions expérimentales similaires. Il faut également ajouter à ces explications l'influence sans doute non négligeable de la modification de la vitesse de recombinaison surfacique induite par l'irradiation laser.

Simulations numériques

Afin de valider l'explication qualitative ci-dessus, les durées de vie effectives des émetteurs laser ont été simulées numériquement à l'aide du logiciel PC1D, comme expliqué au § III.5.1. La structure simulée est un dispositif symétrique $n^+/p/n^+$. Les profils des émetteurs n^+ sont ceux des profils SIMS fittés (cf. FIGURE IV.12). Une couche diélectrique de 75 nm d'épaisseur et d'indice optique $n = 2{,}1$ est ajoutée des deux côtés de la structure afin de simuler la couche de SiN. Les vitesses de recombinaison surfacique sont choisies dans la gamme 10^4 - 10^7 cm/s [15]. La durée de vie dans la base est fixée à 500 μs, durée de vie typique des substrats Cz utilisés.

Sur la FIGURE IV.13 sont présentées les valeurs expérimentales et numériques du courant de saturation des émetteurs laser. L'accord entre expérience et simulation est très bon [d]. Ceci confirme le rôle prédominant de la diminution de la concentration surfacique de phosphore dans la réduction du courant de saturation des émetteurs laser fortement dopés.

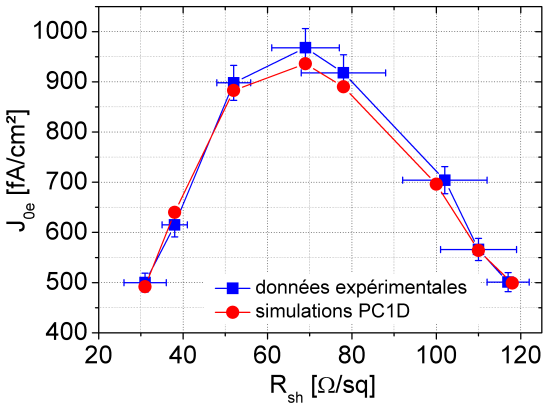


FIGURE IV.13 – Comparaison entre mesures expérimentales et valeurs obtenues par simulation PC1D pour l'évolution du courant de saturation des émetteurs laser.

Influence de la couche de passivation

La FIGURE IV.14 présente l'évolution du courant de saturation des émetteurs laser en fonction de leur résistance carrée avec deux couches de passivation différentes : un film de SiN riche en silicium et un film de SiN riche en hydrogène. Il est connu de l'état de l'art que le premier offre une meilleure

d. L'accord est également très bon dans le cas des émetteurs $POCl_3$.

passivation *as deposited* [19], tandis que le second permet d'obtenir une bonne hydrogénation de la base lors du recuit des contacts, et est donc plus adapté à une intégration en cellule [20, 21].

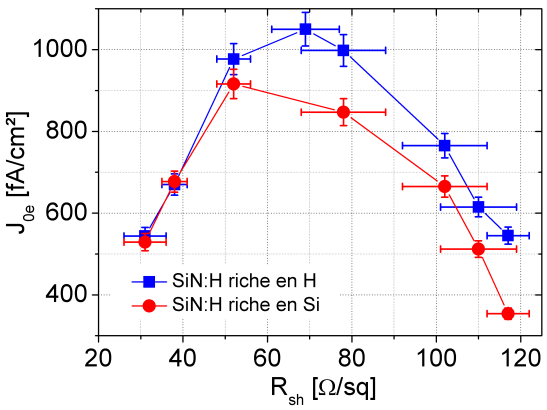


FIGURE IV.14 – Évolution du courant de saturation des émetteurs laser en fonction de leur résistance carrée avec deux couches de passivation différentes : un film de SiN riche en silicium et un film de SiN riche en hydrogène.

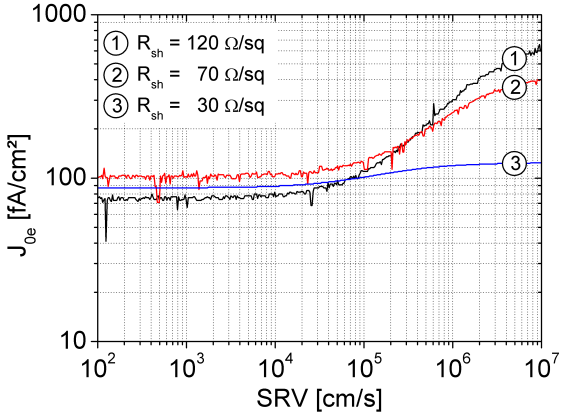


FIGURE IV.15 – Courbes J_{0e}-SRV calculées numériquement pour trois émetteurs laser.

Nous constatons que l'allure de la courbe est conservée avec les deux types de SiN. Des différences notables apparaissent cependant. Ainsi, pour les émetteurs laser faiblement dopés (résistance carrée supérieure à 70 Ω/□), le courant de saturation est plus faible avec un film de SiN riche en silicium qu'avec un film de SiN riche en hydrogène. Ces émetteurs sont donc sensibles à leur état de surface, et leur courant de saturation dépend fortement de la couche de passivation utilisée.

Au contraire, le courant de saturation des émetteurs laser dont la résistance carrée est inférieure à 50 Ω/□ est indépendant de la couche de passivation utilisée. Ce comportement est caractéristique des émetteurs fortement dopés [14, 21]. De plus, cette tendance est en accord avec l'étude des émetteurs laser faite plus haut. En effet, comme illustré dans le TABLEAU IV.5, les émetteurs laser fortement dopés présentent une profondeur de jonction importante. Ainsi, dans ce type d'émetteur, les recombinaisons se feront dans le volume de l'émetteur plutôt qu'à sa surface, ce qui explique que le courant de saturation soit indépendant de la couche de passivation.

Afin d'étayer cette explication, l'évolution du courant de saturation en fonction de la vitesse de recombinaison surfacique (SRV) a été simulée pour trois émetteurs laser (avec une résistance carrée de 120, 70 et 30 Ω/□) à l'aide de la méthode proposée au § III.5.1. Les résultats sont présentés sur la FIGURE IV.15.

Le courant de saturation des émetteurs laser de 120 et 70 Ω/□ (courbes ① et ②) présente une forte dépendance en vitesse de recombinaison surfacique. En effet, le courant de saturation diminue de près d'une décade lorsque la vitesse de recombinaison surfacique passe de 10^7 cm/s à 10^2 cm/s. Ainsi, pour ce type d'émetteur, une amélioration de la passivation (et donc une réduction de la vitesse de recombinaison surfacique) conduira à une baisse notable du courant de saturation. À l'inverse, la courbe J_{0e}-SRV de l'émetteur de 30 Ω/□ est plutôt plate. Pour cet émetteur, même une forte réduction de

la vitesse de recombinaison surfacique n'entrainera qu'une faible baisse du courant de saturation. Ceci confirme que pour ce type d'émetteur, les recombinaisons s'effectuent majoritairement dans le volume de l'émetteur (recombinaisons de type Shockley-Read-Hall et Auger à fort niveau d'injection), et dans une moindre mesure à sa surface. C'est également cohérent avec les observations de la FIGURE IV.14.

Cette particularité des émetteurs laser fortement dopés pourrait se révéler plutôt avantageuse dans le cas d'une intégration en cellule. En effet, par exemple dans le cas d'un émetteur sélectif, les zones fortement dopées sont destinées à être métallisées, ce qui conduit à une vitesse de recombinaison surfacique très importante à l'interface métal/silicium ($\approx 10^7$ cm/s). Or, comme les émetteurs laser fortement dopés montrent une très faible dépendance entre courant de saturation et vitesse de recombinaison surfacique, ils ne devraient pas être trop affectés par le processus de métallisation. En conséquence, la tension en circuit ouvert de la cellule ne devrait pas être impactée. Ce scénario ne tient cependant pas compte des éventuelles contaminations engendrées par la métallisation, comme cela peut se produire avec la sérigraphie [22]. Ce point est discuté plus en détails dans [23].

IV.2.4 Bilan : dopage laser à partir du verre de phosphore

Dans cette section nous avons présenté le dopage laser à l'aide du verre de phosphore. Nous avons montré que la résistance carrée diminue lorsque la fluence ou la puissance moyenne utilisée augmente, et ce pour les trois lasers étudiés dans le cadre de cette thèse. Les profils SIMS montrent une augmentation de la profondeur de jonction et une diminution de la concentration surfacique lorsque la puissance augmente. L'influence de plusieurs paramètres (taux de recouvrement, nombre de passages) sur le dopage obtenu a également été étudiée.

Nous avons d'autre part observé que l'évolution du courant de saturation des émetteurs réalisés par dopage laser en fonction de leur résistance carrée est très différente de celle des émetteurs $POCl_3$. En particulier, il existe un régime dans lequel le courant de saturation des émetteurs laser diminue lorsque leur résistance carrée diminue, ce qui est contraire à l'évolution des émetteurs $POCl_3$. À l'aide d'un modèle qualitatif ainsi que de simulations numériques simples, nous avons montré que ce comportement résulte d'une déplétion surfacique survenant lorsqu'une fluence seuil est atteinte.

Enfin, l'influence de la couche de passivation sur les émetteurs dopés par laser a été présentée. Cette étude a permis de mettre en évidence que les émetteurs laser fortement dopés sont peu sensibles à leur état de surface, contrairement aux émetteurs laser plus faiblement dopés.

IV.3 Dopage laser à l'aide des nitrures de silicium dopés

IV.3.1 Propriétés des films de SiN(X)

L'évolution de la concentration atomique de phosphore dans les couches de SiN(P) en fonction du flux de phosphine (PH_3) est présentée sur la FIGURE IV.16. Des valeurs similaires sont mesurées pour le bore dans le cas du dopage à l'aide du triméthyle de bore (TMB). La concentration de phosphore et de bore est d'autant plus grande que les flux de PH_3 ou de TMB utilisés sont importants, ce qui confirme l'incorporation des atomes de phosphore et de bore au sein du SiN. La dose d'atomes dopants disponibles au sein des films de SiN(X) augmente donc avec les flux de PH_3 et de TMB.

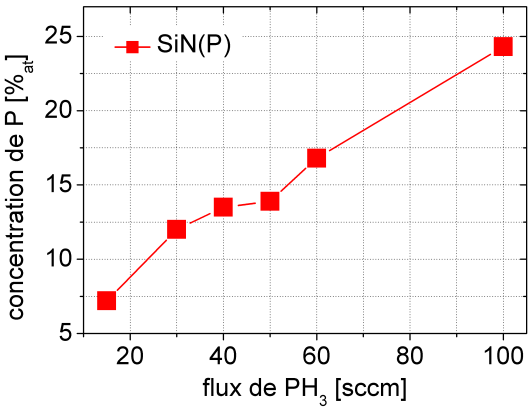


FIGURE IV.16 – Évolution de la concentration atomique de phosphore dans les couches de SiN(P) en fonction du flux de PH_3.

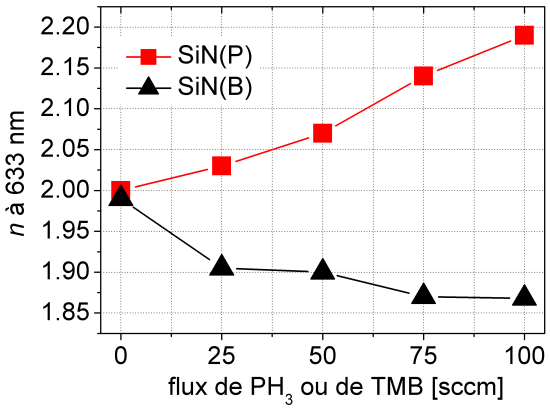


FIGURE IV.17 – Évolution de l'indice de réfraction n des couches de SiN(X) en fonction du flux de PH_3 ou de TMB.

L'évolution de l'indice de réfraction des films de SiN(X) en fonction du flux de PH_3 ou de TMB est présentée sur la FIGURE IV.17. Nous observons deux tendances opposées. Pour les SiN(P), l'indice de réfraction augmente lorsque la quantité de phosphore dans la couche augmente. Au contraire, pour les SiN(B), l'indice de réfraction diminue lorsque la quantité de bore dans la couche augmente. Ces tendances sont déjà connues de l'état de l'art dans le cas de SiO_2 dopés au phosphore ou au bore [24, 25]. Le coefficient d'absorption des films de SiN(X) ne semble quant à lui pas relié linéairement aux flux de PH_3 ou de TMB. Ses valeurs typiques ont déjà été données dans le TABLEAU III.2. Des analyses plus détaillées des couches de SiN(X) sont proposées dans [26].

IV.3.2 Dopage à l'aide des films de SiN(P)

Pour l'étude du dopage laser à l'aide des films de SiN(P) nous avons choisi un ratio $NH_3/SiH_4 = 3$ et un flux de 50 sccm de PH_3 (soit une concentration de phosphore d'environ 14 $\%_{at}$). L'évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence ou de la puissance moyenne est illustrée sur la FIGURE IV.18. La FIGURE IV.19 montre deux profils de phosphore obtenus avec le laser A. Les profondeurs de jonction, les doses et les taux d'activation correspondants sont rassemblés dans le TABLEAU IV.6. Enfin, l'évolution de la résistance carrée avec la température de diffusion dans le cas du recuit thermique « classique » des films de SiN(P) est présentée sur la FIGURE IV.20.

Remarquons que ces résultats sont très similaires à ceux obtenus dans le cas du PSG. Ainsi, pour tous les lasers utilisés, la résistance carrée diminue lorsque la fluence ou la puissance moyenne augmente. De même, la résistance carrée minimale obtenue dépend du laser choisi, et les valeurs obtenues sont proches de celles mesurées dans le cas du dopage laser à partir du PSG[e]. En outre, les profils SIMS révèlent une augmentation de la profondeur de jonction et de la dose incorporée lorsque la fluence augmente (cf. TABLEAU IV.6). Ces phénomènes ont déjà été observés dans le cas du PSG. Les taux d'activation obtenus avec le SiN(P) et le PSG sont également très similaires. Notons cependant que le taux d'activation semble plus faible pour une fluence de 0,74 J/cm² que de 0,39 J/cm². La baisse de

e. 30 Ω/□ pour le laser A , 10 Ω/□ pour le laser B et 20 Ω/□ pour le laser C, cf. § IV.2.1.

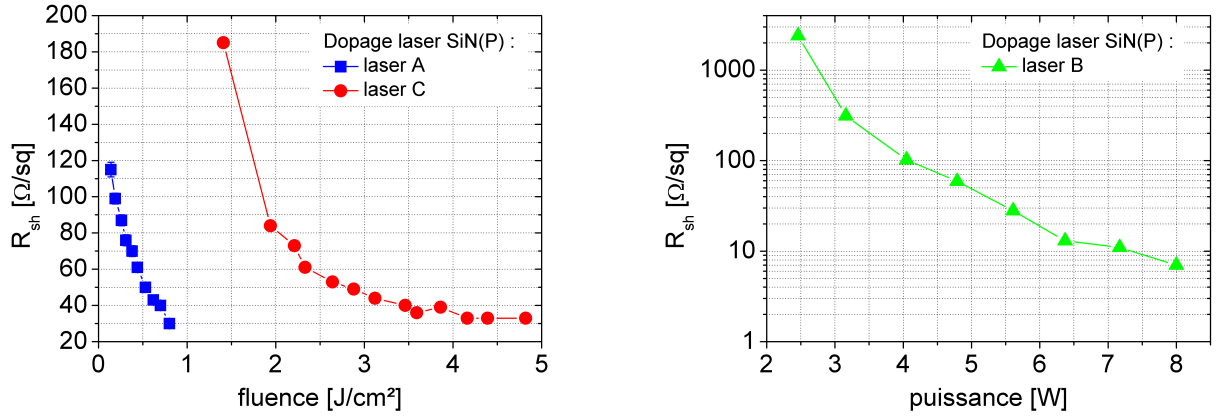


FIGURE IV.18 – Évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence ou de la puissance moyenne dans le cas du dopage laser à partir des films de SiN(P).

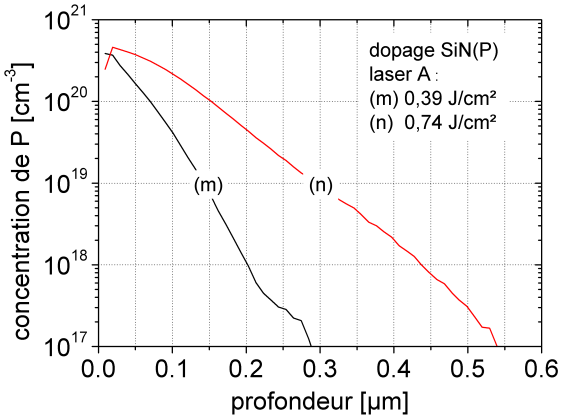


FIGURE IV.19 – Profils SIMS montrant la redistribution des atomes de phosphore dans le cas du dopage laser à partir des films de SiN(P).

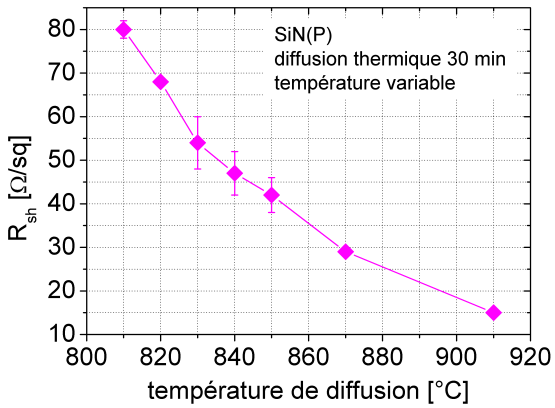


FIGURE IV.20 – Évolution de la résistance carrée en fonction de la température de diffusion dans le cas de la diffusion thermique « classique » des films de SiN(P).

la résistance carrée s'explique alors par l'augmentation de la dose incorporée (environ trois fois plus importante à 0,74 J/cm² qu'à 0,39 J/cm²), qui compense le taux d'activation plus faible.

SIMS	$\mathbf{E_d}$ **(J/cm²)**	$\mathbf{R_{sh}}$ **(Ω/□)**	$\mathbf{x_j}$ **(μm)**	$\mathbf{\mathcal{Q}_{tot}}$ **(× 10^{15} cm^{-2})**	β **(%)**
(m)	0,39 ± 0,01	70 ± 3	0,4	1,6 ± 0,1	25 ± 2
(n)	0,74 ± 0,01	35 ± 2	0,7	4,4 ± 0,2	18 ± 2

TABLEAU IV.6 – Profondeur de jonction, dose totale et taux d'activation dans le cas du dopage laser à partir des films de SiN(P) avec le laser A.

Enfin, dans le cas du recuit thermique des films de SiN(P) (cf. FIGURE IV.20), nous observons une diminution de la résistance carrée lorsque la température de diffusion augmente. Cette tendance est en accord avec le comportement attendu pour une source dopante finie [13]. Une résistance carrée de 15 Ω/□ est atteinte, ce qui correspond à une dose active d'environ 2 × 10^{15} cm^{-2}. Dopage laser et diffusion thermique permettent donc d'atteindre des résistances carrées similaires.

Simulations numériques : comparaison avec le PSG

Une comparaison de l'évolution du courant de saturation en fonction de la vitesse de recombinaison surfacique dans le cas du dopage laser à partir du PSG et du SiN(P) a été menée à l'aide de l'outil de simulation présenté au § III.5.1. Deux couples de profils de dopants de résistivités similaires ont été sélectionnés, l'un issu du dopage à l'aide du PSG, l'autre avec les films de SiN(P). Il s'agit des profils (b) et (m) avec une résistance carrée d'environ 70 Ω/□, et des profils (e) et (n) avec une résistance carrée d'environ 30 Ω/□. Les profils (b) et (e) sont présentés sur la FIGURE IV.5, tandis que les profils (m) et (n) sont présentés sur la FIGURE IV.19. Les résultats sont présentés sur la FIGURE IV.21.

Nous remarquons que les tendances sont très similaires entre les deux types d'émetteurs, bien qu'un léger avantage soit visible pour le PSG. Ces similitudes sont cohérentes car les études développées plus haut (cf. § IV.2 pour le PSG) ont révélé de nombreux points communs entre ces deux sources dopantes.

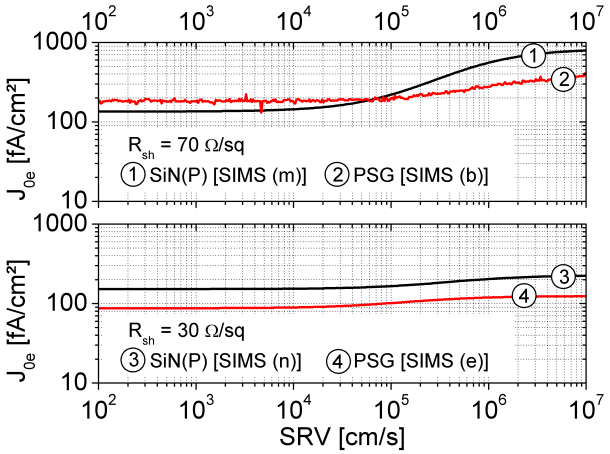


FIGURE IV.21 – Comparaison de l'évolution du courant de saturation en fonction de la vitesse de recombinaison surfacique pour quatre émetteurs obtenus par dopage laser : deux à l'aide du SiN(P) et deux à l'aide du PSG.

IV.3.3 Dopage à l'aide des films de SiN(B)

L'étude du dopage laser à l'aide des films de SiN(B) a été menée pour un ratio $NH_3/SiH_4 = 3$ et un flux de 50 sccm de TMB. L'évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence ou de la puissance moyenne est illustrée sur la FIGURE IV.22. La FIGURE IV.23 montre trois profils de bore obtenus après dopage avec le laser C. Les caractéristiques correspondantes (résistance carrée, profondeur de jonction, dose et taux d'activation) sont synthétisées dans le TABLEAU IV.7. Enfin, la FIGURE IV.24 présente l'évolution de la résistance carrée avec la température dans le cas de la diffusion thermique « classique » des SiN(B).

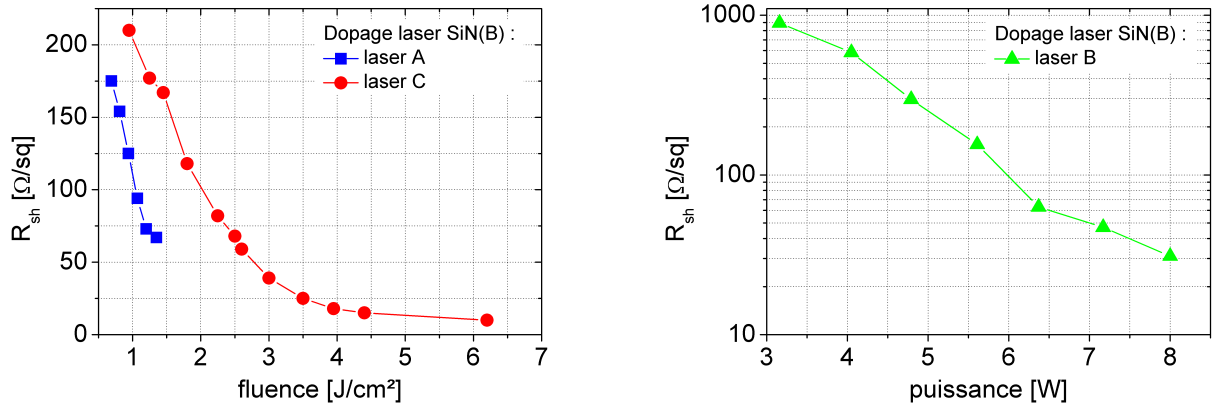


FIGURE IV.22 – Évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence ou de la puissance moyenne dans le cas du dopage laser à partir des films de SiN(B).

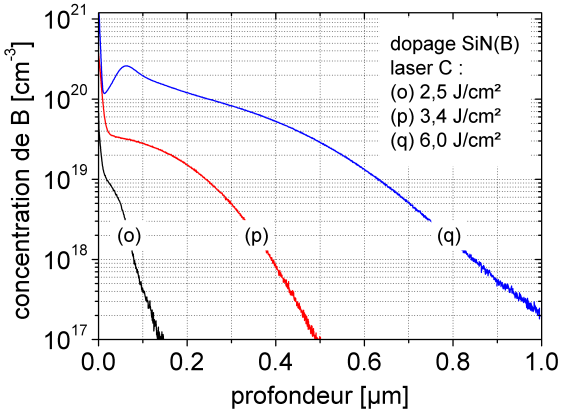


FIGURE IV.23 – Profils SIMS montrant la redistribution des atomes de phosphore dans le cas du dopage laser à partir des films de SiN(B).

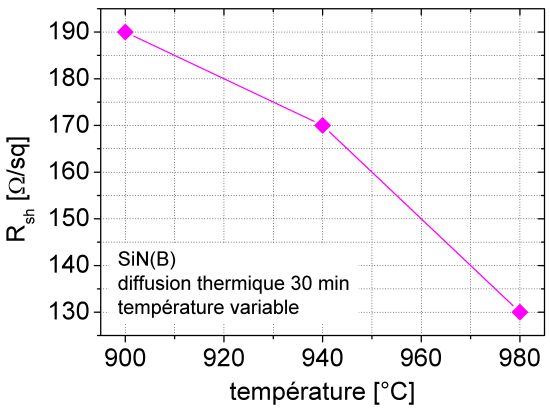


FIGURE IV.24 – Évolution de la résistance carrée en fonction de la température de diffusion dans le cas de la diffusion thermique « classique » des films de SiN(B).

Si les tendances déjà observées avec le PSG et le SiN(P) restent valables (diminution de la résistance carrée lorsque la fluence ou la puissance moyenne augmente), nous remarquons cette fois des différences plus marquées entre les lasers. Ainsi, le laser A ne permet pas d'obtenir une résistance carrée inférieure

à 50 Ω/□ : au-delà de $E_d \approx 1{,}5$ J/cm², nous observons que la couche de SiN(B) est ablatée (ainsi peut-être qu'une partie du substrat de silicium), et le dopage n'a plus lieu.

Par contre, les lasers B et C s'avèrent très efficaces pour atteindre de faibles résistances carrées à partir des films de SiN(B). Une résistance carrée minimale de 30 Ω/□ avec le laser B et 10 Ω/□ avec le laser C est ainsi obtenue.

Ces différents comportements sont sans doute liés à la variation du coefficient d'absorption k et de la conductivité thermique du SiN(B) avec la longueur d'onde, comme suggéré dans [27]. En effet, le SiN(B) est quasiment transparent à la longueur d'onde du laser A, et plus absorbant dans l'ultraviolet (cf. Tableau III.2).

Comme dans le cas des films de SiN(P), les profils SIMS révèlent une augmentation de la profondeur de jonction et de la dose lorsque la fluence augmente (voir pour cela la Figure IV.23 et le Tableau IV.7).

SIMS	$\mathbf{E_d}$ **(J/cm²)**	$\mathbf{R_{sh}}$ **(Ω/□)**	$\mathbf{x_j}$ **(μm)**	$\mathcal{Q}_{\mathbf{tot}}$ **(× 10^{15} cm^{-2})**	β **(%)**
(o)	2,5 ± 0,1	68 ± 3	0,2	0,07 ± 0,01	≥ 90 %
(p)	3,4 ± 0,1	25 ± 3	0,7	0,83 ± 0,04	≥ 90 %
(q)	6,0 ± 0,1	10 ± 3	1,3	6,3 ± 0,3	50 %

Tableau IV.7 – Profondeur de jonction, dose totale et taux d'activation dans le cas du dopage laser à partir des films de SiN(B) avec le laser C.

Le recuit thermique des films de SiN(B) (cf. Figure IV.24) révèle une diminution de la résistance carrée avec la température de recuit, comme attendu pour une diffusion à partir d'une source limitée [13]. Cependant, les valeurs obtenues restent très élevées : seulement 130 Ω/□ à 980°C. Les résistances carrées obtenues par diffusion thermique des films de SiN(B) sont donc très supérieures à celles obtenues par dopage laser, contrairement à ce qui avait été observé dans le cas des films de SiN(P). Ces différences peuvent être liées à une énergie de liaison importante du bore au sein du SiN(B), ce qui rend sa diffusion difficile. D'autre part, il est connu de l'état de l'art que le bore a tendance à exodiffuser [28] ; cet effet peut également expliquer les faibles dopages obtenus par diffusion thermique des films de SiN(B).

IV.3.4 Bilan : dopage laser à l'aide des nitrures de silicium dopés

Dans cette section nous avons présenté le dopage laser à l'aide de films de nitrure de silicium dopés au phosphore ou au bore. Nous avons ainsi montré que tandis que les films de SiN(P) se comportent de manière très similaire au PSG, le dopage à l'aide des films de SiN(B) exige un choix attentif de la source laser. Les lasers émettant dans l'ultraviolet semblent ainsi plus adaptés que ceux émettant dans le vert pour ce type de couche. Avec le laser adéquat, des résistances carrées de l'ordre de 10 Ω/□ peuvent être obtenues avec les deux types de films.

IV.4 Recuit laser de jonctions implantées

IV.4.1 Implantation de phosphore

L'évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence dans le cas du recuit d'implantation de phosphore à l'aide du laser A est illustrée sur la FIGURE IV.25. Le phosphore a été implanté avec une énergie entre 3 et 30 keV et une dose entre 10^{15} et 10^{16} cm^{-2}. Deux conditions sont testées : un recuit laser simple, et un recuit laser suivi d'une étape d'activation thermique (recette n° 1, cf. § III.2).

La FIGURE IV.26 montre le profil SIMS du phosphore immédiatement après implantation, après recuit laser uniquement (avec une fluence de 0,45 J/cm²) et après activation thermique n° 1.

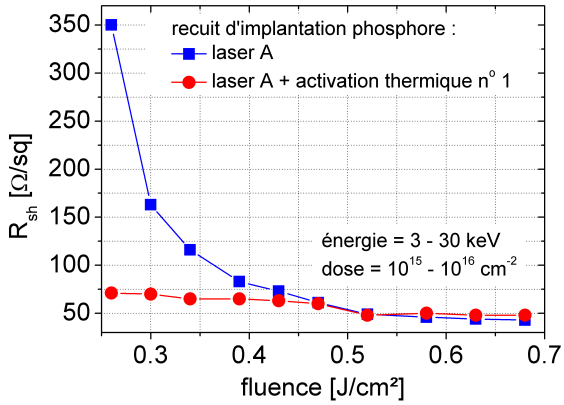


FIGURE IV.25 – Évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence dans le cas du recuit laser d'implantation de phosphore.

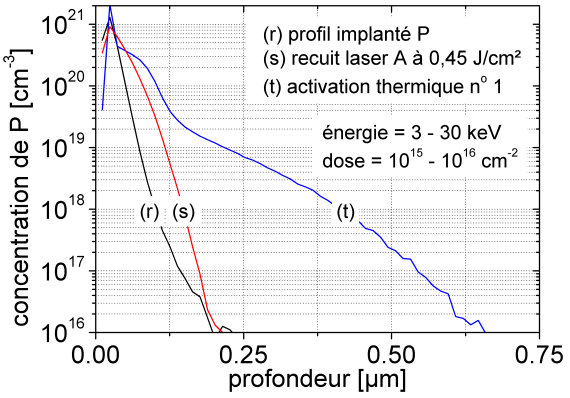


FIGURE IV.26 – Profils SIMS montrant la redistribution des atomes de phosphore dans le cas du recuit laser et de l'activation thermique d'implantation de phosphore.

De manière similaire à ce qui a été observé avec le PSG ou les films de SiN(X), nous constatons que la résistance carrée diminue lorsque la fluence augmente (dans le cas du recuit laser seul). Après recuit laser suivi d'une activation thermique, la résistance carrée est relativement indépendante de la fluence. Pour des fluences supérieures à 0,45 J/cm², les deux courbes se rejoignent : cela signifie qu'au-delà de 0,45 J/cm², le recuit laser seul suffit à activer la majorité des atomes de phosphore.

Les profils SIMS montrent une diffusion en profondeur des atomes de phosphore lors du recuit laser, comme dans le cas du PSG ou du SiN(P). Cependant, cette diffusion reste plus faible que dans le cas de l'activation thermique n° 1, ce qui illustre la différence de budget thermique entre le recuit laser et l'activation thermique.

IV.4.2 Implantation de bore

Protocole expérimental

Pour l'étude des propriétés des émetteurs obtenus par recuit laser d'implantation de bore, nous avons utilisé des substrats de silicium Cz de type n, avec une résistivité de 1-5 Ω·cm, une taille de 5×5 cm² et une épaisseur initiale de 280 μm. Les échantillons sont tout d'abord polis chimiquement

avec une solution CP133[f], ce qui ramène leur épaisseur à 180 μm. Une implantation ionique de bore est alors réalisée sur les deux faces des échantillons, avec une énergie entre 3 et 30 keV et une dose entre 10^{15} et 10^{16} cm^{-2}. Le recuit laser est alors mené sur la totalité des deux faces des échantillons à l'aide du laser C afin d'activer le bore implanté. Une structure symétrique $p^+/n/p^+$ est ainsi obtenue. La fluence varie entre 1,9 et 3,0 J/cm^2, ce qui permet d'obtenir des émetteurs au bore ayant une résistance carrée entre 120 et 50 $\Omega/\square$.

Les émetteurs sont ensuite passivés sur les deux faces en utilisant deux types d'empilements de diélectriques : des empilements SiO_2/SiN[g] ou un empilement SiC/SiN. Les caractéristiques des différentes couches de passivation sont rassemblées dans le Tableau IV.8. Notons que la température de croissance du SiO_2 est fixée à 840°C pour tous les empilements de type SiO_2/SiN (①, ② et ③) afin de limiter la redistribution des atomes de bore. D'autre part, remarquons que l'empilement ④ est intégralement déposé à basse température.

Après dépôt des couches de passivation, les échantillons sont recuits dans un four à passage. La tension en circuit ouvert implicite ($V_{co,\ implicite}$) est alors mesurée par la méthode QssPC. Enfin, les couches de passivation sont retirées par voie chimique et les profils actifs de dopants sont mesurés par SRP.

Empilement	**Type**	**Paramètres de croissance/dépôt**
①	dry-SiO_2/SiN	SiO_2 : croissance 15 min à 840°C sous O_2 (e = 4 nm)
		SiN : 15 nm déposés par PECVD à 450°C
②	dry-SiO_2/SiN	SiO_2 : croissance 30 min à 840°C sous O_2 (e = 5 nm)
		SiN : 15 nm déposés par PECVD à 450°C
③	wet-SiO_2/SiN	SiO_2 : croissance 30 min à 840°C sous H_2/O_2 (e = 40 nm)
		SiN : 15 nm déposés par PECVD à 450°C
④	SiC/SiN	SiC : 15 nm déposés par PECVD à 450°C
		SiN : 75 nm déposés par PECVD à 450°C

Tableau IV.8 – Couches de passivation utilisées pour l'étude des émetteurs obtenus par recuit laser d'implantation de bore.

Résultats et interprétation

L'évolution de la résistance carrée avec la fluence est illustrée sur la Figure IV.27 : nous observons que la résistance carrée diminue lorsque la fluence augmente. Une valeur d'environ 50 $\Omega/\square$ est ainsi obtenue pour une fluence de 3,0 J/cm^2. À titre de comparaison, un recuit thermique « classique » de 60 min à environ 1000°C est nécessaire pour obtenir la même résistance carrée. Ceci illustre la différence importante de budget thermique entre recuit thermique « classique » et recuit laser.

D'autre part, les profils de bore (cf. Figure IV.29) montrent une légère décroissance de la concentration de surface lorsque la fluence augmente. La concentration de surface passe ainsi de 2×10^{20} cm^{-3}

f. Composée de HF, de HNO_3 et de CH_3COOH en proportions volumiques 1:3:3.
g. Le SiN permet d'assurer la stabilité du SiO_2 en cellule. Le lecteur intéressé pourra consulter [29].

à 9×10^{19} cm^{-3} lorsque la fluence augmente de 1,9 J/cm² à 3,0 J/cm². Dans le même temps, la profondeur de jonction augmente, passant de 80 nm à 270 nm. En conséquence, la dose active de bore augmente de $1{,}6 \times 10^{15}$ cm^{-2} à $2{,}2 \times 10^{15}$ cm^{-2}, comme illustré sur la FIGURE IV.30. Ceci conduit à des taux d'activation jusqu'à 75 %, en accord avec les valeurs déterminées dans [30] pour un laser similaire. Tous ces effets sont typiques du recuit laser d'une jonction implantée [31, 32].

L'évolution de la tension en circuit ouvert implicite en fonction de la résistance carrée dans le cas d'émetteurs au bore obtenus par recuit laser d'implantation de bore (avec la couche de passivation ①) ou par diffusion thermique est présentée sur la FIGURE IV.28. La tension en circuit ouvert implicite des émetteurs obtenus par recuit laser augmente lorsque la résistance carrée diminue. Cette tendance est opposée à celle qui est traditionnellement observée dans le cas d'émetteurs au bore obtenus par diffusion thermique [33], pour lesquels la tension en circuit ouvert implicite est relativement indépendante de la résistance carrée. Ce comportement a cependant déjà été observé au § IV.2.3 dans le cas des émetteurs au phosphore (partie décroissante de la courbe en cloche, cf. FIGURE IV.11 en page 89).

Remarquons également que les tensions en circuit ouvert implicites obtenues avec le recuit laser sont inférieures de 35 mV à celles obtenues par diffusion thermique. Cette différence s'explique cependant en partie par la qualité des substrats utilisés (FZ dans [33] contre Cz dans cette étude) et les couches de passivation utilisées (SiO_2 plus épais dans [33]).

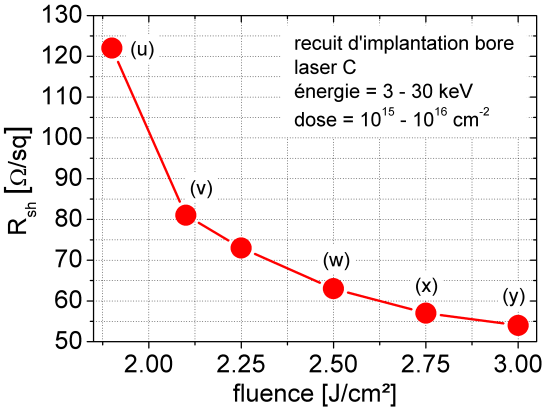


FIGURE IV.27 – Évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence dans le cas du recuit laser d'implantation de bore. Les lettres renvoient aux profils SRP de la FIGURE IV.29.

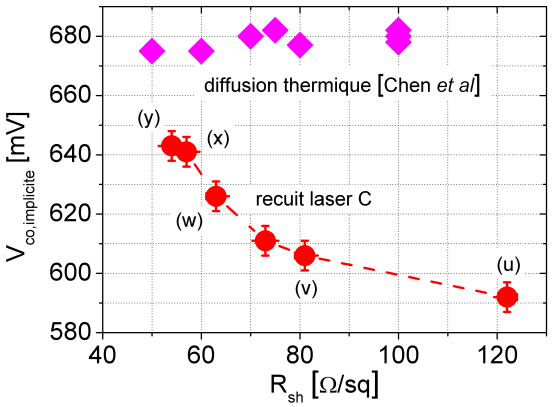


FIGURE IV.28 – Évolution de la tension en circuit ouvert implicite en fonction de la résistance carrée dans le cas d'émetteurs au bore obtenus par recuit laser d'implantation de bore ou par diffusion thermique [33].

Influence de la couche de passivation

L'évolution de la tension en circuit ouvert implicite en fonction de la couche de passivation utilisée dans le cas du recuit laser à 3,0 J/cm² (cf. profil (y) sur la FIGURE IV.29) est présentée sur la FIGURE IV.31. Nous constatons que les empilements de type SiO_2/SiN sont plus performants que le SiC/SiN. Une tendance à l'amélioration de la passivation avec l'épaisseur du SiO_2 « dry » semble visible, bien que les différences entre les différents SiO_2 soient cependant peu marquées.

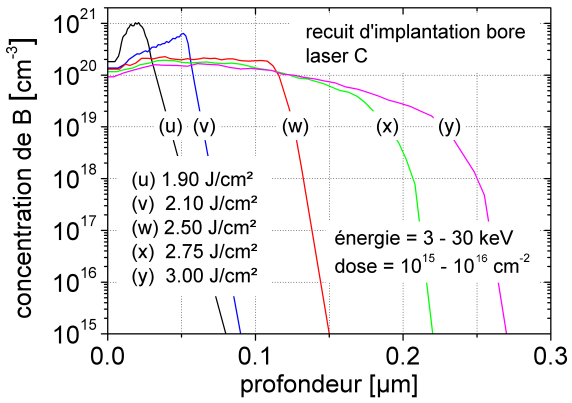


FIGURE IV.29 – Profils SRP montrant la redistribution des atomes de bore dans le cas du recuit laser d'implantation de bore.

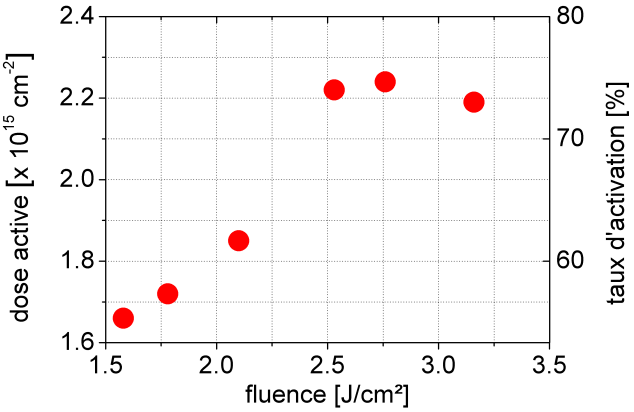


FIGURE IV.30 – Évolution de la dose active de bore en fonction de la fluence dans le cas du recuit laser d'implantation de bore.

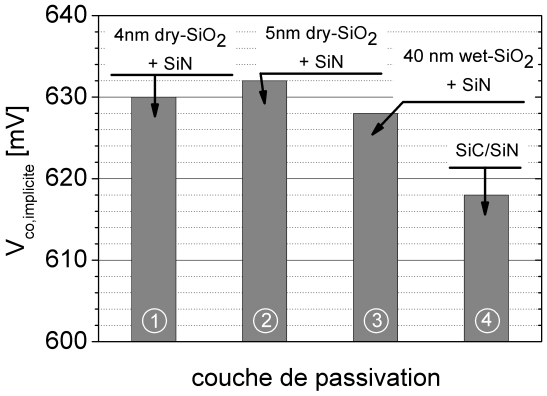


FIGURE IV.31 – Influence de la couche de passivation sur la tension en circuit ouvert implicite de l'émetteur (y).

La passivation accrue de l'empilement SiO_2/SiN par rapport au SiC/SiN s'explique par la très bonne passivation des états d'interface obtenue avec l'oxyde thermique. En effet, il est connu de l'état de l'art que les oxydes thermiques permettent d'obtenir une densité d'états d'interface (D_{it}) extrêmement faible, de l'ordre de 10^{10} $eV^{-1}{\cdot}cm^{-2}$ [34]. Le SiC offre lui des valeurs de D_{it} plus élevées [35], ce qui explique en partie sa moins bonne passivation.

Enfin, la tendance à l'amélioration de la passivation avec l'épaisseur du SiO_2 « dry » s'explique par un meilleur écrantage des charges du SiN avec l'épaisseur de SiO_2. En effet, le SiN déposé par PECVD est fortement chargé positivement [36], ce qui est inadapté pour une passivation sur un émetteur p^+. Lorsque l'épaisseur de la couche de SiO_2 située entre l'émetteur et le SiN augmente, l'effet des charges positives contenues dans le SiN est moins important, et la passivation s'améliore. Cet effet est également connu de l'état de l'art [37].

Simulations numériques

Afin de mettre à jour l'influence du profil de l'émetteur bore sur la valeur de la tension en circuit ouvert implicite obtenue, nous avons simulé la réponse QssPC d'une structure $p^+/n/p^+$. Nous avons utilisé la même approche qu'au § IV.2.3. À l'aide des profils SRP de la FIGURE IV.29 et de paramètres matériaux adaptés, la valeur de la tension en circuit ouvert implicite a été générée numériquement pour des valeurs de vitesse de recombinaison surfacique entre 10^2 et 10^7 cm/s. Les résultats sont présentés sur la FIGURE IV.32.

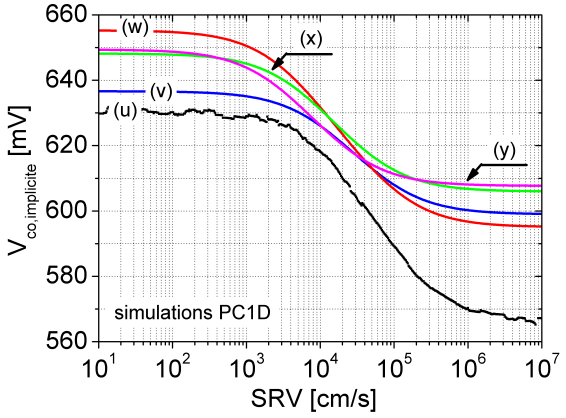


FIGURE IV.32 – Courbes $V_{co,\ implicite}$-SRV calculées numériquement pour les émetteurs bore par recuit laser.

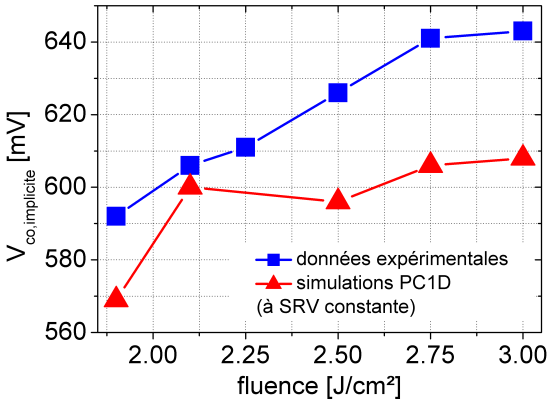


FIGURE IV.33 – Comparaison entre mesures expérimentales et valeurs obtenues par simulation PC1D pour l'évolution des émetteurs bore par recuit laser.

À l'aide de la courbe de l'émetteur (y), nous pouvons évaluer les vitesses de recombinaison surfacique obtenues avec les différentes couches de passivations étudiées sur la FIGURE IV.31. Nous trouvons ainsi une vitesse de recombinaison surfacique de l'ordre de 6×10^3 cm/s pour les empilements SiO_2/SiN. L'empilement SiC/SiN conduit lui à une vitesse de recombinaison surfacique d'environ 3×10^4 cm/s sur ce même émetteur, c'est-à-dire cinq fois plus élevée que les empilements SiO_2/SiN.

Ces courbes permettent d'autre part d'expliciter les tendances observées sur la FIGURE IV.28, à

savoir une augmentation de la tension en circuit ouvert implicite lorsque la résistance carrée diminue. Pour ce faire, deux hypothèses ont été considérées : l'une dans laquelle la vitesse de recombinaison surfacique est indépendante de la fluence utilisée, l'autre dans laquelle elle est variable.

Dans la première hypothèse, la vitesse de recombinaison surfacique est supposée constante quelle que soit la fluence laser utilisée, c'est-à-dire quelle que soit la concentration surfacique de bore. Un tel comportement est en effet connu de l'état de l'art dans le cas d'émetteurs au bore modérément dopés et passivés par SiO_2 [38]. Avec cette hypothèse, nous constatons en nous appuyant sur la FIGURE IV.32 qu'une augmentation monotone de la tension en circuit ouvert implicite avec la fluence n'est possible que dans une gamme assez réduite de vitesse de recombinaison surfacique, à savoir entre 5×10^5 cm/s et 8×10^6 cm/s. Dans cette gamme, l'évolution globale de la tension en circuit ouvert implicite avec la fluence est respectée, mais les valeurs expérimentales et numériques ne sont pas en accord. La FIGURE IV.33 illustre ce problème dans le cas où la vitesse de recombinaison surfacique est fixée à 6×10^6 cm/s. Par ailleurs, cette valeur de vitesse de recombinaison surfacique est supérieure de trois ordres de grandeurs aux valeurs mesurées dans [38] sur des émetteurs au bore similaires.

Dans la seconde hypothèse, la vitesse de recombinaison surfacique est considérée comme un paramètre libre et peut ainsi être changée pour chaque émetteur. En procédant ainsi, il est possible d'obtenir un très bon accord entre les valeurs expérimentales et numériques. Les valeurs de vitesses de recombinaison surfacique nécessaires pour obtenir cet accord sont présentées sur la FIGURE IV.34. La vitesse de recombinaison surfacique semble ainsi diminuer lorsque la fluence laser augmente. Cette tendance est en accord avec les mesures de durées de vie effectives des émetteurs bore (cf. FIGURE IV.35). En effet, nous constatons une augmentation de la durée de vie effective lorsque la fluence laser augmente ; or, comme la durée de vie est inversement proportionnelle à la vitesse de recombinaison surfacique, cela suggère une diminution de cette dernière avec la fluence laser. Des études plus approfondies sont évidemment nécessaires pour valider ce scénario. Toutefois, nous pouvons supposer que les changements de surface induits par l'irradiation laser à forte fluence sont responsables de cette diminution de la vitesse de recombinaison surfacique.

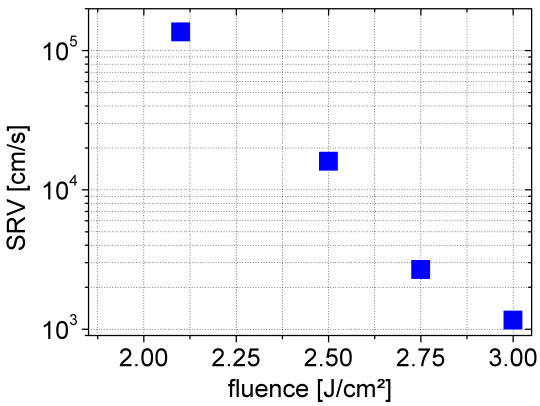


FIGURE IV.34 – Évolution de la vitesse de recombinaison surfacique extraite des simulations PC1D en fonction de la fluence laser.

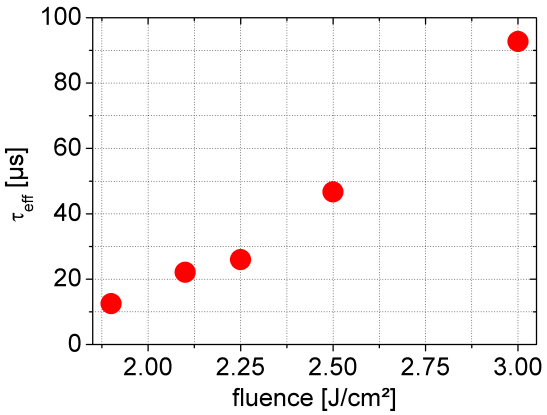


FIGURE IV.35 – Évolution de la durée de vie effective des émetteurs bore par recuit laser.

IV.4.3 Bilan : recuit laser de jonctions implantées

Dans cette section nous avons présenté la réalisation de surdopages à l'aide du recuit laser de jonctions implantées. Une activation efficace des atomes implantés est obtenue, aussi bien dans le cas d'une implantation de phosphore (taux d'activation de 25 % avec le laser A) que de bore (taux d'activation de 75 % avec le laser C). Différentes couches de passivation SiO_2/SiN et SiC/SiN ont été testées avec succès sur les émetteurs au bore. Pour ces derniers, les simulations numériques laissent supposer une diminution de la vitesse de recombinaison surfacique lorsque la fluence augmente.

IV.5 Prise de contact sur les émetteurs réalisés par dopage laser

Jusqu'à présent l'étude des émetteurs réalisés par dopage laser, quelle que soit la source dopante utilisée, s'est effectuée dans l'hypothèse d'une surface très bien passivée (SiN pour les émetteurs au phosphore ou empilement SiO_2/SiN pour les émetteurs au bore).

Or, dans la plupart des cas (cf. § I.3 à la page 24), les zones surdopées par laser ne seront pas passivées, mais métallisées. Leur comportement sera ainsi tout différent. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement des émetteurs réalisés par dopage laser une fois métallisés. La sérigraphie étant la méthode de métallisation exclusivement utilisée dans le cadre de cette thèse, nous avons mené les études ci-dessous avec ce mode de métallisation.

IV.5.1 Influence de la topographie de surface

L'aspect d'une surface texturée KOH observée au microscope optique avant et après dopage laser (dopage PSG, laser A) est présenté sur la FIGURE IV.36. Nous constatons qu'au-delà d'une fluence de 0,7 J/cm², les pyramides sont fortement fondues du fait des cycles successifs de fusion et de recristallisation du silicium. La frontière entre zone irradiée par laser et zone non-irradiée est alors aisément visible. À l'inverse, les pyramides semblent relativement peu affectées pour des fluences inférieures à 0,7 J/cm².

Or, il est connu de l'état de l'art que la résistance de contact est fortement dépendante de la topographie de surface dans le cas de contacts sérigraphiés [39]. La résistivité spécifique de contact est ainsi d'autant plus élevée que les pyramides sont de petites tailles. Afin de minimiser cet effet potentiellement néfaste, il est donc prudent de travailler dans une gamme de fluence n'affectant pas la topographie des pyramides si l'on souhaite contacter par sérigraphie la zone irradiée. Par exemple, dans le cas du laser A, il semble judicieux, à résistance carrée obtenue équivalente, de travailler à 0,7 J/cm² plutôt qu'à 1,2 J/cm².

IV.5.2 Influence des profils de dopage

L'évolution de la résistivité *microscopique* spécifique de contact (notée $\rho_{c,\,\mathrm{micro}}$) en fonction du profil de concentration de phosphore est calculée à l'aide de la théorie développée dans [40, 41]. Les résultats dans le cas des profils de dopage laser à partir du PSG (cf. FIGURE IV.5 à la page 82) sont illustrés sur la FIGURE IV.37.

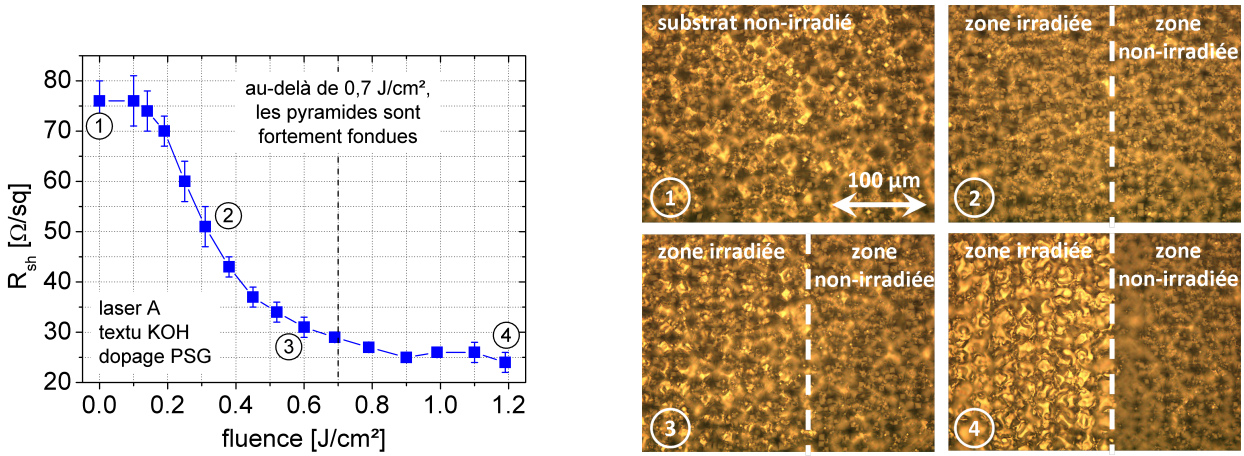


FIGURE IV.36 – Aspect d'une surface de silicium texturée KOH avant et après dopage laser (dopage PSG, laser A).

D'autre part, Röder *et al* [16] donnent $\rho_{c,\ micro} \leq 10^{-6}\ \Omega{\cdot}cm^2$ comme condition pour garder une résistivité *macroscopique*[h] spécifique de contact (notée $\rho_{c,\ macro}$) inférieure à 10 $m\Omega{\cdot}cm^2$. Cette valeur permet de limiter les pertes liées à la résistance de contact à moins de 20 % de la résistance série totale [42, 43].

À l'aide du modèle présenté au § III.4.2 f, nous calculons que $\rho_{c,\ micro}$ est inférieure à $10^{-6}\ \Omega{\cdot}cm^2$ tant que la concentration de phosphore N reste supérieure à $2 \times 10^{20}\ cm^{-3}$. La profondeur à laquelle cette condition de concentration est atteinte détermine la profondeur maximale à laquelle la pâte de sérigraphie peut pénétrer dans le silicium en garantissant un bon contact et sans risque de shunt. L'évolution de cette profondeur limite en fonction de la fluence utilisée pour le dopage laser (laser A) est donnée sur la FIGURE IV.38.

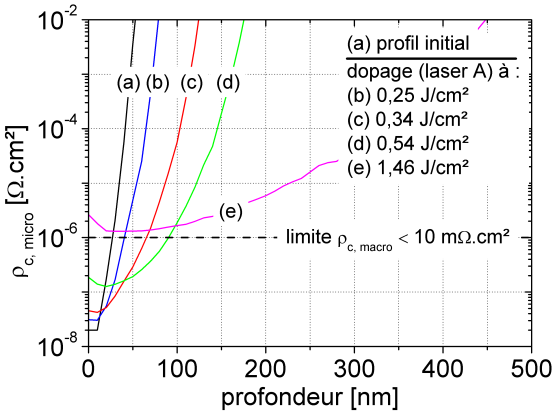


FIGURE IV.37 – Évolution de la résistivité microscopique spécifique de contact en fonction de la profondeur pour les émetteurs par dopage laser à l'aide du PSG (laser A). Les lettres renvoient aux profils SIMS de la FIGURE IV.5 page 82.

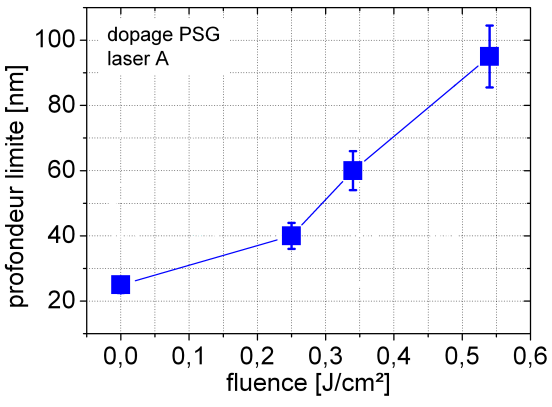


FIGURE IV.38 – Évolution de la profondeur maximale telle que $\rho_{c,\ micro} \leq 10^{-6}\ \Omega{\cdot}cm^2$ dans le cas du dopage à partir du PSG avec le laser A.

h. C'est-à-dire mesurable au niveau de la cellule, cf. § III.4.2 f pour plus de détails.

Nous observons que la profondeur limite augmente avec la fluence utilisée. Cela est cohérent avec les profils SIMS des émetteurs laser (cf. FIGURE IV.5). En effet, lorsque la fluence augmente les profils de phosphore « s'applatissent » : la profondeur à laquelle la concentration de phosphore passe sous la barre des 2×10^{20} cm^{-3} augmente donc. Un tel comportement est également observé dans [16] pour des conditions expérimentales similaires. Cela signifie concrètement que la fenêtre de recuit s'élargit lorsqu'une fluence laser élevée est utilisée, l'émetteur pouvant être contacté sur une plus grande profondeur sans risque de shunt.

Cependant, nous constatons que si la fluence utilisée est trop élevée, la condition $N \geq 2 \times 10^{20}$ cm^{-3} peut ne jamais être atteinte en raison de la déplétion de surface trop importante engendrée par le dopage laser. C'est par exemple le cas du profil (e) sur la FIGURE IV.37 et IV.5. Le contact sur un tel émetteur laser s'avèrerait sans doute très problématique.

Ainsi, il sera important de bien garder en tête ces différentes contraintes relatives à la prise de contact lors de l'intégration en cellule du dopage laser (cf. chapitre V).

IV.5.3 Mesures expérimentales

Afin de valider les résultats des études ci-dessus, nous avons mesuré expérimentalement les valeurs de la résistivité macroscopique spécifique de contact pour des émetteurs de différentes résistances carrées, obtenus soit par diffusion $POCl_3$ soit par dopage laser à l'aide du PSG. Le protocole expérimental est synthétisé sur la FIGURE IV.39.

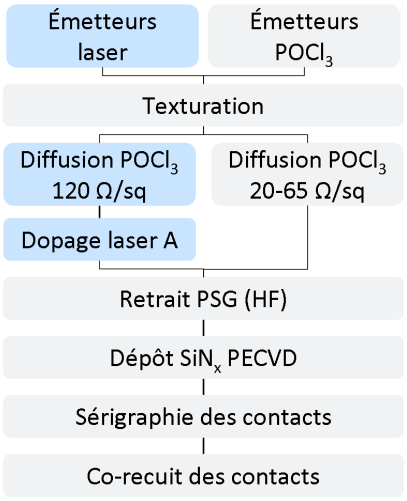


FIGURE IV.39 – Procédé de réalisation de cellules à émetteur $POCl_3$ ou laser pour déterminer la résistivité macroscopique spécifique de contact.

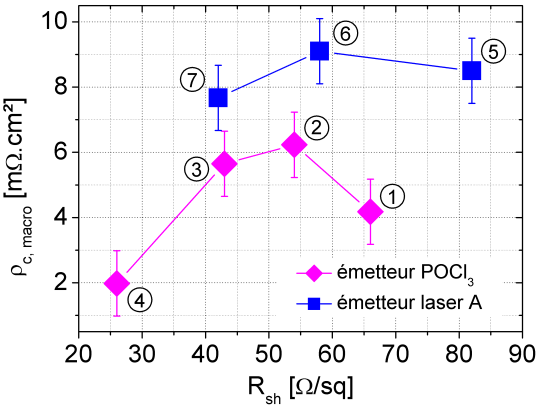


FIGURE IV.40 – Évolution de la résistivité macroscopique spécifique de contact en fonction de la résistance carrée pour des émetteurs $POCl_3$ ou laser (dopage PSG, laser A). Les numéros renvoient au TABLEAU IV.9.

Les cellules à émetteur $POCl_3$ sont réalisées selon le procédé standard déjà décrit au § I.1 page 21, à la différence que la température de la diffusion $POCl_3$ est ajustée afin d'obtenir des émetteurs ayant une résistance carrée d'environ 25, 45, 55 et 65 Ω/□.

La réalisation des cellules à émetteur laser nécessite quant à elle une diffusion $POCl_3$ permettant

de réaliser un émetteur mince de 120 Ω/□. Le dopage laser est alors effectué à l'aide du laser A sur la *totalité* de la face avant de ces cellules, en utilisant le PSG comme source dopante. Différentes fluences sont utilisées, permettant d'obtenir des émetteurs laser homogènes ayant une résistance carrée d'environ 45, 55 et 85 Ω/□.

La suite du procédé est identique pour les deux types d'émetteurs : nettoyage HF, dépôt du SiN par PECVD, puis sérigraphie et recuit des contacts. Une fois les mesures I(V) effectuées, une fine bande de 1 cm de large est découpée sur chaque cellule, et la résistivité macroscopique spécifique de contact est mesurée selon la méthode décrite au § III.4 page 66.

L'évolution de la résistivité macroscopique spécifique de contact en fonction de la résistance carrée pour ces deux types d'émetteurs est présentée sur la FIGURE IV.40. Les paramètres électriques des différentes cellules sont synthétisés dans le TABLEAU IV.9.

Type	**N°**	$\mathbf{R_{sh}}$ **(Ω/□)**	**FF (%)**	$\mathbf{R_{shunt}}$ **(kΩ·cm²)**	$\mathbf{R_{série}}$ **(Ω·cm²)**
Émetteur $POCl_3$	①	65 ± 2	79,5 ± 0,1	10 ± 1	0,6 ± 0,1
	②	55 ± 2	80,1 ± 0,1	6 ± 1	0,5 ± 0,1
	③	45 ± 2	80,4 ± 0,1	6 ± 1	0,7 ± 0,1
	④	25 ± 2	80,7 ± 0,1	7 ± 1	0,4 ± 0,1
Émetteur laser A	⑤	82 ± 2	78,7 ± 0,1	2 ± 1	0,6 ± 0,1
	⑥	58 ± 2	79,5 ± 0,1	3 ± 1	0,5 ± 0,1
	⑦	42 ± 2	78,8 ± 0,1	2 ± 1	0,6 ± 0,1

TABLEAU IV.9 – Paramètres électriques des cellules à émetteurs $POCl_3$ et laser. Les numéros renvoient à la FIGURE IV.40.

Nous constatons que la résistivité macroscopique spécifique de contact des émetteurs laser est inférieure à 10 mΩ·cm² et est relativement indépendante de la résistance carrée. Les valeurs obtenues sont cependant légèrement supérieures à celles des émetteurs $POCl_3$. Comme nous l'avons souligné aux § IV.5.1 et IV.5.2, cette différence peut être mise sur le compte (i) d'une topographie de surface modifiée par l'irradiation laser et (ii) des profils de phosphore différents entre les émetteurs laser et les émetteurs $POCl_3$.

Précisons également que cette augmentation de la résistivité macroscopique spécifique de contact reste marginale dans la résistance série totale de la cellule. En effet, si $\rho_{c,\,macro}$ passe de 1 mΩ·cm² à 10 mΩ·cm², la résistance série totale passera de 0,65 à 0,72 Ω·cm² (calculs à l'aide du modèle proposé par [42, 43]). Avec l'ÉQ. IV.5.6 donnée par [44], nous calculons que pour une cellule ayant une densité de courant de court-circuit de 37 mA/cm², une tension en circuit ouvert de 636 mV et un pseudo facteur de forme de 82 %, cela se traduit par une perte en facteur de forme de 0,4 $\%_{abs}$ « seulement ».

$$\Delta FF = \frac{J_{cc}}{V_{co}} \times R_{série} \times PFF \qquad \text{(ÉQ. IV.5.6)}$$

De manière cohérente avec les valeurs de $\rho_{c,\,macro}$ mesurées, les facteurs de forme obtenus sur les émetteurs laser sont toujours supérieurs à 78,7 %, et les résistances série sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les émetteurs $POCl_3$. Notons cependant que la résistance shunt est

sensiblement plus basse sur les émetteurs laser.

Enfin, des valeurs similaires de $\rho_{c,\ macro}$ ont été mesurées pour le laser C, quoiqu'avec un protocole expérimental différent, utilisant une structure de mesure TLM. Cette technique est moins précise que la méthode de Berger utilisée pour l'étude de la résistance de contact avec le laser A, mais donne néanmoins des ordres de grandeurs cohérents. Les valeurs mesurées sont rassemblées dans le Tableau IV.10. Plus de détails sont disponibles dans [45].

Fluence (J/cm²)	**R_{sh} (Ω/□)**	**$\rho_{c,\ macro}$ (mΩ·cm²)**
1,1	41 ± 23	8 ± 5
1,4	33 ± 25	6 ± 4

Tableau IV.10 – Résistivité macroscopique spécifique de contact pour deux émetteurs laser (dopage PSG, laser C). Pour comparer aux valeurs obtenues avec le laser A, voir la Figure IV.40.

IV.6 Discussion

Dans ce chapitre nous avons étudié la réalisation d'émetteurs par dopage laser à partir de différentes sources dopantes. Plusieurs conclusions importantes ressortent de cette étude.

Concernant le choix du laser, il apparait qu'il n'y a pas un unique candidat à retenir : les trois sources laser étudiées dans le cadre de cette thèse permettent de réaliser des dopages au phosphore ou au bore. Cependant, il existe certaines synergies privilégiées entre laser et source dopante : ainsi, pour le dopage au bore, les lasers ultraviolets (lasers B et C) semblent plus adaptés que les lasers émettant dans le visible (laser A), comme discuté dans les § IV.3.3 et IV.4.2.

D'autre part, les sources dopantes étudiées présentent assez peu de différences en termes de dopages obtenus : ainsi, pour un laser donné, les résistances carrées obtenues à partir du PSG et des films de SiN(P) sont très similaires. Une tendance identique est observée pour les sources dopantes au bore. Les valeurs minimales de résistances carrées obtenues avec les trois lasers pour chaque source dopante sont résumées dans le Tableau IV.11.

Type	**Source dopante**	**Laser A**	**Laser B**	**Laser C**
dopage phosphore	PSG	30 Ω/□	10 Ω/□	20 Ω/□
	SiN(P)	30 Ω/□	10 Ω/□	20 Ω/□
	impl. P	50 Ω/□	20 Ω/□	50 Ω/□
dopage bore	SiN(B)	70 Ω/□	30 Ω/□	10 Ω/□
	impl. B	100 Ω/□	40 Ω/□	50 Ω/□

Tableau IV.11 – Valeurs minimales de résistances carrées obtenues avec les trois lasers pour chaque source dopante.

L'étude de la qualité des émetteurs obtenus par dopage laser, effectuée expérimentalement et numériquement, a révélée que ces derniers offraient leur meilleur potentiel à faible résistance carrée, pour les raisons explicitées au § IV.2.3. Ici encore, peu de différences sont visibles entre sources dopantes

pour un laser donné (voir par exemple la comparaison entre PSG et SiN(P) avec le laser A au § IV.3.2). Retenons que la qualité des émetteurs réalisés par dopage laser est très correcte, que ce soit en dopage au phosphore (voir le cas du PSG au § IV.2.3) ou au bore (cf. le recuit d'implantation de bore au § IV.4.2). Ces études ont également permis de valider un outil de simulation permettant d'effectuer une analyse quantitative des propriétés d'un émetteur laser (courant de saturation ou tension en circuit ouvert implicite) à partir de son profil de dopants. D'autre part, les études menées au § IV.5 ont montré que la prise de contact sur les émetteurs laser restait tout à fait acceptable moyennant certaines précautions.

La véritable différence entre les sources dopantes étudiées ici provient en réalité plutôt de leur éventuelle localisation et des degrés de liberté qu'elles offrent. En ce qui concerne la localisation, le PSG permet par exemple la réalisation de surdopages au sein d'un émetteur léger déjà existant, créé lors de la diffusion $POCl_3$. Pour obtenir la même configuration, le recuit laser d'implantation ionique nécessite soit d'irradier toute la surface de l'échantillon, soit de combiner recuit laser localisé et activation thermique. L'utilisation des films de SiN(X) pose le même problème.

En revanche, la donne est inversée en ce qui concerne les degrés de liberté offerts par les sources dopantes. Ainsi, les films de SiN(X) se présentent comme des sources très versatiles, car la quantité de dopants peut être librement choisie lors du dépôt de la couche, comme nous l'avons vu au § IV.3.1. Ce n'est pas le cas du PSG, pour lequel la quantité de phosphore est en grande partie liée à la diffusion $POCl_3$ initiale, comme souligné au § III.2. Notons également que les films de SiN(X) peuvent, en plus de leur fonction de source dopante, jouer le rôle de couche anti-reflet, voire de couche de passivation ; ces aspects sont développés plus en détails dans [26, 46]. Les jonctions implantées offrent également une large gamme de doses de dopants et de profondeurs de jonction.

En conclusion, toutes les sources dopantes et les lasers étudiés dans ce chapitre possèdent un potentiel intéressant pour la réalisation de dopages. Le choix de tel laser et de telle source dopante sera donc plutôt dicté par les contraintes imposées par le procédé de fabrication des cellules solaires (localisation ou non du dopage, surface à traiter...) : c'est l'objet du chapitre V.

Bibliographie

[1] D. H. Lowndes, R. F. Wood et R. D. Westbrook : Pulsed Neodymium:Yttrium Aluminum Garnet laser (532 nm) melting of crystalline silicon : Experiment and theory. *Applied Physics Letters*, 43(3):258–260, 1983.

[2] conversation personnelle avec D. Lafond (CEA, LETI, D2NT), 17 mai 2010.

[3] K. Ohmer, Y. Weng, J. R. Kohler, H. P. Strunk et J. H. Werner : Defect formation in silicon during laser doping. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 1(2):183–186, 2011.

[4] K. Huet, G. Fisicaro, J. Venturini, H. Besaucèle et A. La Magna : Defect kinetics and dopant activation in submicrosecond laser thermal processes. *Applied Physics Letters*, 95(23), 2009.

[5] N. D. Arora, J. R. Hauser et D. J. Roulston : Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-29(2): 292–295, 1982.

[6] K. Huet, C. Boniface, G. Fisicaro, F. Desse, N. Variam, Y. Erokhin, A. La Magna, V. Privitera, M. Schuhmacher, H. Besaucele et J. Venturini : Experimental and theoretical analysis of dopant activation in double implanted silicon by pulsed laser thermal annealing. *In 17th IEEE Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors, RTP 2009*, 2009.

[7] E. Fogarassy, R. Stuck, J. C. Muller, A. Grob, J. J. Grob et P. Siffert : Effects of laser irradiation on phosphorus diffused layers in silicon. *Journal of Electronic Materials*, 9(1):197–209, 1980.

[8] S. Eisele, M. Ametowobla, G. Bilger, J. R. Köhler et J. H. Werner : Phosphorus sputtered laser doped emitters. *In Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 1737–1739, 2008.

[9] Z. Hameiri, L. Mai, T. Puzzer et S. R. Wenham : Influence of laser power on the properties of laser doped solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(4):1085–1094, 2011.

[10] K. S. Wang, B. S. Tjahjono, J. Wong, A. Uddin et S. R. Wenham : Sheet resistance characterization of laser-doped lines on crystalline silicon wafers for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3):974–980, 2011.

[11] J. R. Köhler et S. Eisele : Influence of precursor layer ablation on laser doping of silicon. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18(5):334–339, 2010.

[12] E. Fogarassy, R. Stuck, M. Toulemonde, D. Salles et P. Siffert : A model for laser induced diffusion. *Journal of Applied Physics*, 54(9):5059–5063, 1983.

[13] J. Crank : *The Mathematics of Diffusion.* Clarendon, Oxford, 1956.

[14] A. Cuevas, P. A. Basore, G. Giroult-Matlakowski et C. Dubois : Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon. *Journal of Applied Physics*, 80(6):3370–3375, 1996.

[15] R. R. King, R. A. Sinton et R. M. Swanson : Studies of diffused phosphorus emitters : Saturation current, surface recombination velocity, and quantum efficiency. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 37(2):365–371, 1990.

[16] T. C. Röder, S. J. Eisele, P. Grabitz, C. Wagner, G. Kulushich, J. R. Köhler et J. H. Werner : Add-on laser tailored selective emitter solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18(7):505–510, 2010.

[17] C. Reichel, F. Granek, J. Benick, O. Schultz-Wittmann et S. W. Glunz : Comparison of emitter saturation current densities determined by injection-dependent lifetime spectroscopy in high and low injection regimes. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(1):21–30, 2012.

[18] A. Safiei, R. Derix, S. Suckow, H. Koch, U. Breuer, T. M. Pletzer, K. Wolter et H. Kurz : Generation of defect-related acceptor states by laser doping. *à paraître dans Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012.

[19] J. Schmidt, J. D. Moschner, J. Henze, S. Dauwe et R. Hezel : Recent progress in the surface passivation of silicon solar cells using silicon nitride. *In Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, France*, pages 391–396, 2004.

[20] A. G. Aberle : Surface passivation of crystalline silicon solar cells : a review. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 8(5):473–487, 2000.

[21] P. P. Altermatt, J. O. Schumacher, A. Cuevas, M. J. Kerr, S. W. Glunz, R. R. King, G. Heiser et A. Schenk : Numerical modeling of highly doped Si:P emitters based on fermi-dirac statistics and self-consistent material parameters. *Journal of Applied Physics*, 92(6):3187, 2002.

[22] R. Hoenig, A. Kalio, J. Sigwarth, F. Clement, M. Glatthaar, J. Wilde et D. Biro : Impact of screen printing silver paste components on the space charge region recombination losses of industrial silicon solar cells. *à paraître dans Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012.

[23] B. Paviet-Salomon, S. Gall, R. Monna, S. Manuel et A. Slaoui : Analysis of laser-doped phosphorus emitters. *Energy Procedia*, 8:214–219, 2011.

[24] G. Keiser : *Optical Fiber Communications.* McGraw-Hill, 1991.

[25] C. R. Hammond et S. R. Norman : Silica based binary glass systems - refractive index behaviour and composition in optical fibres. *Optical and Quantum Electronics*, 9(5):399–409, 1977.

[26] S. Gall, R. Hida, B. Paviet-Salomon, S. Manuel, S. Dechenaux, L. Vandroux et R. Monna : Evaluation of N-rich, P and B containing SiN_x materials as passivation layer for silicon solar cell. *In Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1648–1652, 2011.

[27] G. Poulain, D. Blanc, A. Focsa, B. Bazer-Bachi, M. Gauthier, B. Semmache, Y. Pellegrin, N. Le Quang et M. Lemiti : Laser process for selective emitter silicon solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2012.

[28] B. Bazer-Bachi : *Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants n et p pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.

[29] A. F. Thomson et K. R. McIntosh : Degradation of oxide-passivated boron-diffused silicon. *Applied Physics Letters*, 95:052101, 2009.

[30] C. Sabatier, S. Rack, H. Beseaucele, J. Venturini, T. Y. Hoffmann, E. Rosseel et J. Steenbergen : Laser annealing of double implanted layers for IGBT power devices. *In Advanced Thermal Processing of Semiconductors, 2008. RTP 2008. 16th IEEE International Conference on*, pages 177 –181, 2008.

[31] R. T. Young, R. F. Wood et W. H. Christie : Laser processing for high-efficiency Si solar cells. *Journal of Applied Physics*, 53(2):1178–1189, 1982.

[32] D. H. Lowndes, J. W. Cleland, W. H. Christie, R. E. Eby, G. E. Jellison Jr., J. Narayan, R. D. Westbrook, R. F. Wood, J. A. Nilson et S. C. Dass : Pulsed excimer laser annealing of ion implanted silicon : Characterization and solar cell fabrication. *Applied Physics Letters*, 41(10):938–940, 1982.

[33] F. W. Chen, T. T. A. Li et J. E. Cotter : Passivation of boron emitters on n-type silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride. *Applied Physics Letters*, 88(26), 2006.

[34] S. W. Glunz, A. Grohe, M. Hermle et M. Hofmann : Comparison of different dielectric passivation layers for application in industrially feasible high efficiency crystalline silicon solar cells. *In Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelone, Espagne*, pages 572–577, 2005.

[35] R. Cabal : *Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.

[36] Y. Ren, K. J. Weber et N. M. Nursam : Modeling the charge decay mechanism in nitrogen-rich silicon nitride films. *Applied Physics Letters*, 98(12), 2011.

[37] B. E. Deal, P. J. Fleming et P. L. Castro : Electrical properties of vapor-deposited silicon nitride and silicon oxide films on silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 115(3):300–307, 1968.

[38] R. R. King et R. M. Swanson : Studies of diffused boron emitters : Saturation current, bandgap narrowing, and surface recombination velocity. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 38(6): 1399–1409, 1991.

[39] E. Cabrera, S. Olibet, J. Glatz-Reichenbach, D. Rudolph, R. Kopecek, D. Reinke, A. Götz, C. Meyer, D. Schwaderer, G. Schubert, P. E. Vullum et J. Friis : Influence of surface topography, defects and their nature on the contact formation in thick film Ag metallization. *In Proceedings of the 3rd Workshop on Metallization for crystalline Silicon Solar Cells, Charleroi, Belgique*, 2011. consultable sur http ://www.metallizationworkshop.eu/program/.

[40] A. Y. C. Yu : Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers. *Solid State Electronics*, 13(2):239–247, 1970.

[41] G. Schubert : *Thick film metallisation of crystalline silicon solar cells.* Thèse de doctorat, Universität Konstanz, 2006.

[42] D. K. Schroder et D. L. Meier : Solar cell contact resistance - a review. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-31(5):637–647, 1984.

[43] D. L. Meier et D. K. Schroder : Contact resistance : Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-31(5):647–653, 1984.

[44] D. L. Meier, E. A. Good, R. A. Garcia, B. L. Bingham, S. Yamanaka, V. Chandrasekaran et C. Bucher : Determining components of series resistance from measurements on a finished cell. *In Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC-4*, volume 2, pages 1315–1318, 2007.

[45] B. Paviet-Salomon, J. F. Lerat, T. Emeraud, S. Manuel, S. Gall, R. Monna et A. Slaoui : Large area excimer laser doping for high efficiency crystalline Si solar cells using EXCICO LTA-TD equipment. *In Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1358–1360, 2011.

[46] B. Paviet-Salomon, S. Gall, R. Monna, S. Manuel, A. Slaoui, L. Vandroux, R. Hida et S. Dechenaux : Laser doping using phosphorus-doped silicon nitrides. *Energy Procedia*, 8:700–705, 2011.

Chapitre V

Application du dopage laser aux cellules solaires

V.1 Émetteurs sélectifs par dopage laser à l'aide du PSG

Ce paragraphe est consacré à la réalisation et à la caractérisation de cellules solaires à émetteur sélectif. Celles-ci sont réalisées à l'aide de la technique du dopage laser, en utilisant le verre de phosphore issu d'une diffusion gazeuse $POCl_3$ comme source dopante. Des simulations numériques avec le logiciel Silvaco (cf. §III.5.2) ont tout d'abord été menées afin de déterminer les paramètres qui maximisent le rendement des cellules à émetteur sélectif, tout en tenant compte des limites imposées par les technologies employées (par exemple la sérigraphie pour le dépôt des contacts). L'influence des métallisations et de la qualité du substrat a ainsi été étudiée ; les résultats sont présentés au § V.1.1. Le § V.1.2 décrit le procédé de réalisation des cellules à émetteur sélectif et présente leurs performances. Une amélioration des rendements à l'aide d'une étape de gravure chimique est également présentée dans ce paragraphe. Le § V.1.3 propose une étude de l'évolution des caractéristiques I-V des cellules à émetteur sélectif sous faible éclairement. Enfin, le § V.1.4 est consacré à la problématique de l'encapsulation des cellules à émetteur sélectif.

V.1.1 Optimisation numérique des cellules à émetteur sélectif

La structure d'une cellule à émetteur sélectif est schématisée sur la FIGURE V.1. Sur cette figure sont également rappelés les principaux paramètres influençant le rendement d'une telle cellule. Il s'agit principalement des caractéristiques des métallisations de la face avant (largeur des doigts de métallisation et espacement entre ceux-ci), des profils de dopage n^+ et n^{++}, ainsi que des propriétés du substrat (épaisseur de la plaquette et durée de vie). Parmi tous ces paramètres, nous nous sommes concentrés sur l'influence des métallisations et des propriétés du substrat.

a) Influence des métallisations en face avant

Les deux propriétés de la grille de métallisation en face avant les plus facilement modifiables expérimentalement sont la largeur des doigts de métallisation d'une part, et l'espacement entre ceux-ci

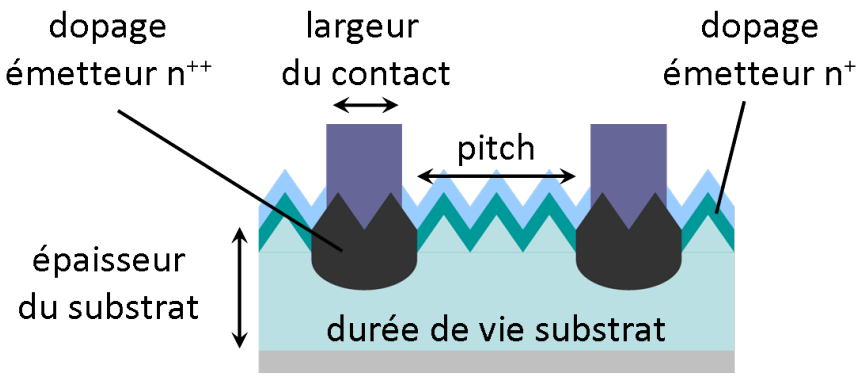


FIGURE V.1 – Structure d'une cellule à émetteur sélectif avec les principaux paramètres influençant le rendement de conversion.

(également appelé *pitch*) d'autre part. L'évolution du rendement de conversion d'une cellule à émetteur sélectif en fonction du *pitch* du motif de métallisation en face avant est ainsi illustrée sur la FIGURE V.2. Différentes largeurs de doigts ont été étudiées grâce à la simulation numérique présentée au § III.5.2.

Pour chaque largeur de doigt de métallisation, il existe un *pitch* optimum qui maximise le rendement. La valeur de cet optimum est d'autant plus faible que la largeur du doigt est petite : le *pitch* optimum est ainsi de 1,2 mm pour des doigts de 60 μm de large, contre 1,8 mm avec des doigts de 120 μm. Remarquons également que le rendement maximum est d'autant plus élevé que les métallisations sont fines : ainsi, un rendement maximum de 18,5 % est atteignable avec des doigts de 40 μm de large, contre seulement 18,1 % avec des doigts de 120 μm. Enfin, la chute du rendement de part et d'autre du pitch optimum est beaucoup plus marquée pour les métallisations fines que pour les métallisations larges. Par exemple, la chute de rendement est de 1,3 $\%_{abs}$ pour les doigts de 40 μm lorsque le *pitch* passe de 0,8 à 2,2 mm, tandis qu'elle n'est « que » de 0,7 $\%_{abs}$ sur cette même gamme pour les doigts de 120 μm.

La présence d'un *pitch* optimum s'explique par un compromis entre les pertes liées à l'ombrage engendré par les métallisations et les pertes résistives dans l'émetteur. Ce phénomène est illustré sur la FIGURE V.3 dans le cas de métallisations de 80 μm. D'un côté, le produit $J_{cc} \times V_{co}$ (représentant les pertes liées à l'ombrage) est d'autant plus faible que le *pitch* est petit : en effet, pour un petit *pitch*, il y a de nombreux doigts en face avant de la cellule et l'ombrage engendré est important. Le courant photogénéré sera donc moins important pour de faibles valeurs du *pitch*.

D'autre part, le facteur de forme est quant à lui d'autant plus élevé que le *pitch* est petit. Cette tendance est connue de l'état de l'art. Les pertes résistives au sein de l'émetteur sont en effet proportionnelles au *pitch* utilisé [1, 2] : plus l'espacement entre les métallisations est important, plus la valeur de la résistance série liée au transport latéral des charges est importante, et plus le facteur de forme est bas.

Entre ces deux tendances opposées, il existe donc un *pitch* optimum réalisant un compromis entre pertes par ombrage et pertes résistives. Le raisonnement ci-dessus s'applique évidemment aux autres largeurs de doigts étudiées sur la FIGURE V.2.

Expérimentalement, le choix du *pitch* optimum sera dicté par les contraintes propres à chaque technique de métallisation. Par exemple, la sérigraphie ne permet pas d'obtenir facilement des largeurs

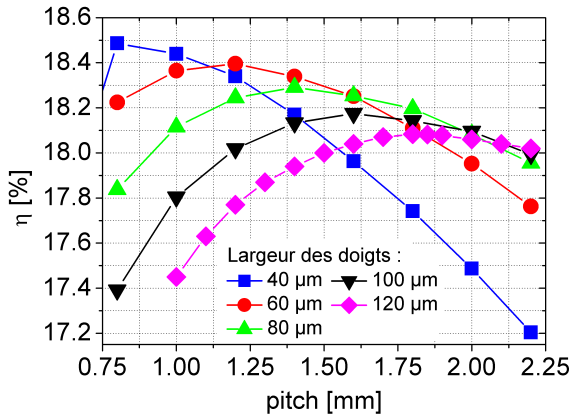


FIGURE V.2 – Évolution du rendement de conversion d'une cellule à émetteur sélectif en fonction du *pitch* du motif de métallisation en face avant, obtenue par simulation numérique.

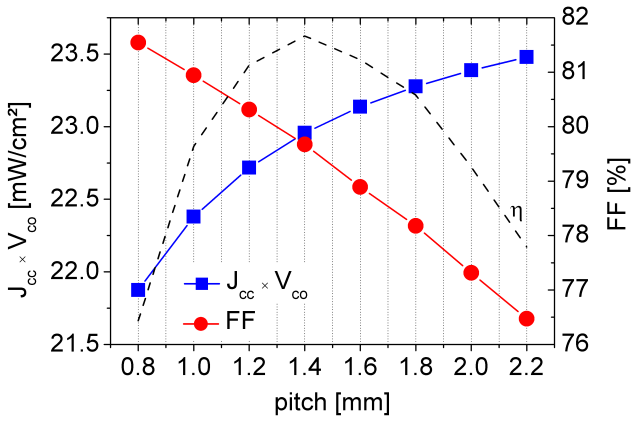


FIGURE V.3 – Évolution des pertes par ombrage (représentées par le produit $J_{cc} \times V_{co}$) et des pertes résistives (représentées par le facteur de forme) en fonction du *pitch* du motif de métallisation en face avant, dans le cas de doigts de 80 μm.

de doigts inférieures à 80 μm [3]. Pour obtenir des largeurs inférieures, des solutions de métallisation alternatives sont nécessaires (impression « jet d'encre » [4] ou déposition électro-chimique [5, 6] par exemple).

b) Influence du substrat

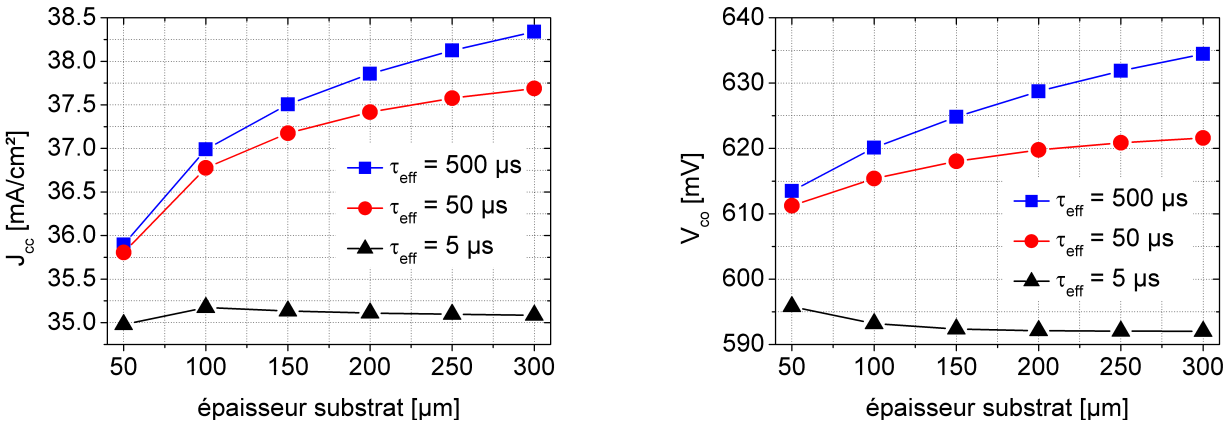
L'évolution de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) et de la tension en circuit ouvert (V_{co}) d'une cellule solaire à émetteur sélectif en fonction de l'épaisseur du substrat est illustrée sur la FIGURE V.4. Cette étude a été menée pour plusieurs durées de vie des porteurs minoritaires dans la base : 500, 50 et 5 μs, représentant des valeurs typiques des différentes qualités de substrats utilisés pour la réalisation de cellules solaires (Cz, mc voire SoG-Si). L'épaisseur du substrat varie quant à elle entre une borne supérieure de 300 μm [a] et une borne inférieure de 50 μm [b].

À épaisseur du substrat fixée, la densité de courant de court-circuit est d'autant plus importante que la durée de vie est élevée. D'autre part, pour des durées de vie supérieures à 50 μs, la densité de courant de court-circuit augmente avec l'épaisseur du substrat, passant d'environ 36,0 à 38,5 mA/cm², soit une variation de 2,5 mA/cm². Par contre, dans le cas où la durée de vie est égale à 5 μs, la densité de courant de court-circuit varie très peu et stagne autour de 35,0 mA/cm², atteignant un plateau dès que l'épaisseur dépasse 100 μm. Pour cette durée de vie, la variation n'est ainsi que de 0,2 mA/cm² lorsque l'épaisseur du substrat passe de 50 à 300 μm.

De la même manière, la tension en circuit ouvert est d'autant plus importante que la durée de vie est élevée (à épaisseur fixée). Elle augmente avec l'épaisseur du substrat dans le cas où la durée de vie est supérieure à 50 μs, passant par exemple de 615 à 635 mV pour une durée de vie de 500 μs. Au

a. Épaisseur maximale utilisée sur des lignes de production ; la tendance actuelle est par ailleurs orientée vers une nette diminution de l'épaisseur du substrat [7].

b. Limite basse des technologies de sciage actuelles [8, chap. 6.4].



(a) (b)

FIGURE V.4 – Évolution (a) de la densité de courant de court-circuit et (b) de la tension en circuit ouvert d'une cellule solaire à émetteur sélectif en fonction de l'épaisseur du substrat, obtenue numériquement pour différentes valeurs de la durée de vie des porteurs minoritaires dans la base.

contraire, elle diminue puis atteint un plateau (dès que l'épaisseur dépasse 100 μm) pour une durée de vie de 5 μs, passant de 595 à 592 mV.

Ces différents comportements sont connus de l'état de l'art et sont identiques à ceux observés sur une cellule standard à émetteur homogène [9, chap. 8]. Nous pouvons donc en conclure que pour la gamme de paramètres étudiée ici, le comportement d'une cellule à émetteur sélectif est largement influencé par les propriétés du substrat.

c) Gains par rapport à une cellule standard

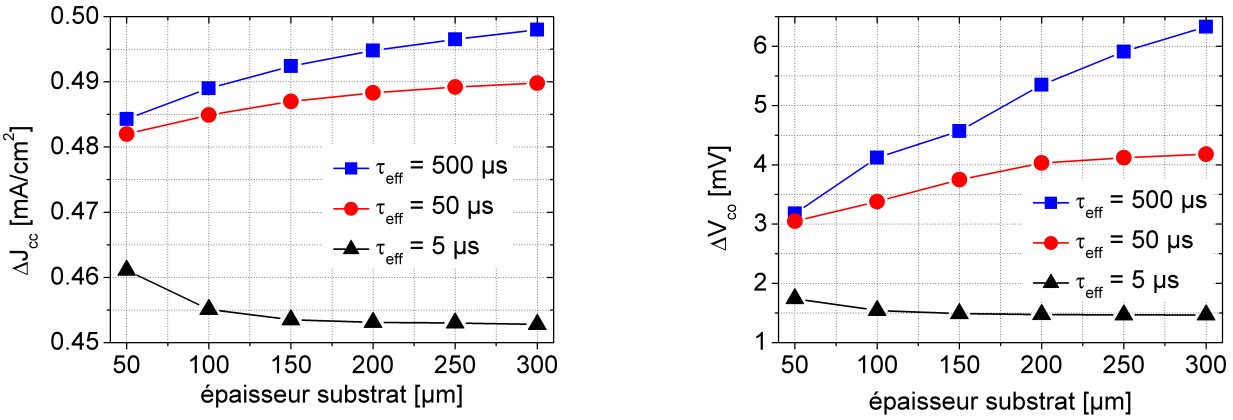
Le comportement d'une cellule à émetteur sélectif étant influencé par les propriétés du substrat, il convient dorénavant de savoir si le gain procuré par l'émetteur sélectif par rapport à une cellule standard est lui aussi influencé par le substrat. En effet, l'intérêt d'une cellule à émetteur sélectif est *in fine* de procurer un gain appréciable en rendement, qui justifie les coûts supplémentaires engendrés par les étapes de réalisation des surdopages.

Pour cette étude, tous les paramètres de simulation sont fixés à l'exception des propriétés du substrat (épaisseur et durée de vie). La cellule standard comporte un émetteur homogène avec une résistivité de 65 $\Omega/\square$. Le gain procuré pour un couple (épaisseur, durée de vie) par la cellule à émetteur sélectif par rapport à la cellule standard est alors défini par l'ÉQ. V.1.1 (ici dans le cas de la densité de courant de court-circuit) :

$$\Delta J_{cc}\,(W_b, \tau_{eff}) = {J_{cc}}^{es}\,(W_b, \tau_{eff}) - {J_{cc}}^{std}\,(W_b, \tau_{eff}) \qquad \text{(ÉQ. V.1.1)}$$

où ${J_{cc}}^{es}\,(W_b, \tau_{eff})$ est la densité de courant de court-circuit obtenue pour la cellule à émetteur sélectif pour le couple de paramètres du substrat (W_b, τ_{eff}) et ${J_{cc}}^{std}\,(W_b, \tau_{eff})$ celle de la cellule standard. Sur le même modèle, nous définissons également le gain en tension en circuit ouvert $\Delta V_{co}\ (W_b, \tau_{eff})$ et le gain en rendement de conversion $\Delta\eta\ (W_b, \tau_{eff})$.

Les FIGURES V.5 et V.6 présentent ainsi l'évolution des gains en densité de courant de court-circuit, en tension en circuit ouvert et en rendement en fonction de l'épaisseur du substrat, pour trois valeurs de la durée de vie des porteurs minoritaires.



(a) (b)

FIGURE V.5 – Évolution des gains (a) en densité de courant de court-circuit et (b) en la tension en circuit ouvert d'une cellule solaire à émetteur sélectif par rapport à une cellule standard, en fonction de l'épaisseur du substrat et pour différentes valeurs de la durée de vie des porteurs minoritaires dans la base.

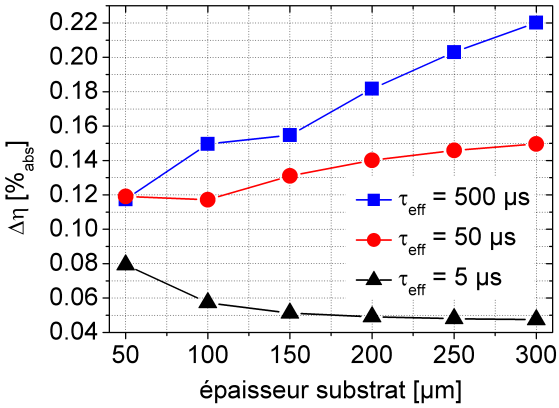


FIGURE V.6 – Évolution du gain en rendement d'une cellule solaire à émetteur sélectif par rapport à une cellule standard, en fonction de l'épaisseur du substrat et pour différentes valeurs de la durée de vie des porteurs minoritaires dans la base.

Comme pour les études précédentes, deux tendances s'opposent. Pour des durées de vie supérieures à 50 μs, le gain (que ce soit en densité de courant de court-circuit, en tension en circuit ouvert ou en rendement) est d'autant plus élevé que le substrat est épais. Par exemple, pour une durée de vie de 500 μs, lorsque l'épaisseur du substrat augmente de 50 à 300 μm, le gain en courant de court-circuit passe de 0,48 à 0,50 mA/cm² et le gain en tension en circuit ouvert de 3 à 6 mV. Ceci permet un gain

en rendement passant de 0,1 à 0,2 $\%_{abs}$ [c].

À l'inverse, pour une durée de vie de 5 μs, nous observons une baisse du gain en courant de court-circuit, qui passe de 0,46 à 0,45 mA/cm^2 lorsque l'épaisseur du substrat augmente. Le gain en tension en circuit ouvert reste lui quasiment constant, autour de 1,5 mV. Ces tendances conduisent à une diminution du gain en rendement procuré par l'émetteur sélectif, qui passe de 0,08 à 0,04 $\%_{abs}$ seulement.

Au final, ces études numériques montrent que la structure à émetteur sélectif se prête mieux à des substrats épais et de bonne qualité (type FZ de 280 μm) qu'à des substrats minces ou avec une moins bonne durée de vie (par exemple des substrats multicristallins de 180 μm, qui sont cependant la norme actuelle en production [7]).

V.1.2 Cellules solaires à émetteur sélectif par dopage laser

a) Fabrication des cellules

Le procédé de réalisation des cellules solaires à émetteur sélectif par dopage laser à l'aide du verre de phosphore est illustré sur la FIGURE V.7. Des substrats de silicium de type p sont utilisés. Après le nettoyage et la texturation des plaquettes, une diffusion $POCl_3$ de 120 $\Omega/\square$ est réalisée. Le dopage laser est alors mené sur la face avant de la cellule, en utilisant le PSG comme source dopante. Les lasers A et C ont été utilisés pour cette étape. Les paramètres lasers ont été choisis en se basant sur les études du chapitre IV afin de réaliser des surdopages homogènes sans endommager la texturation.

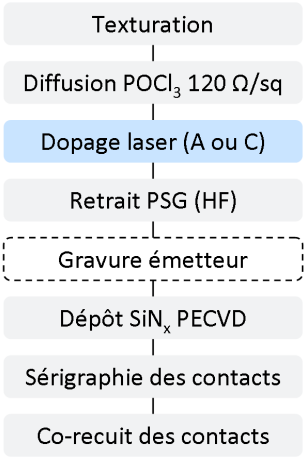


FIGURE V.7 – Procédé de réalisation de cellules solaires à émetteur sélectif dopé par laser.

Le motif d'irradiation laser réalisé en face avant est constitué de caissons rectangulaires de 200 à 250 μm de large, de longueur adaptée à la taille du substrat et dont l'espacement est fixé par le pitch de l'écran de sérigraphie choisi. Notre choix s'est porté sur un écran permettant de déposer des contacts d'environ 120 μm de large, avec un *pitch* de 2,1 mm. D'après les simulations menées au § V.1.1, ce *pitch*

c. Notons que les gains en rendement sont faibles en raison d'une chute du facteur de forme surévaluée par la simulation pour l'émetteur sélectif. L'origine de cette surestimation n'est pas encore totalement élucidée.

est proche de l'optimum. La largeur des caissons surdopés, supérieure à celle des doigts sérigraphiés, permet de prévenir les risques de mauvais alignement entre le motif sérigraphié et les surdopages.

Le mode de réalisation des caissons surdopés dépend du laser choisi. Pour le laser A, dont le spot a un diamètre de 40 μm, les caissons sont obtenus en juxtaposant plusieurs spots avec un taux de recouvrement de 50 %. Le spot du laser C est lui large de 15 mm, ce qui est trop important pour réaliser des zones surdopées. Pour remédier à ce problème, l'irradiation avec le laser C est réalisée à travers un masque de proximité dont les ouvertures permettent d'obtenir des zones surdopées de 200 à 250 μm de large. Cette technique est décrite plus en détails dans [10].

Une fois le dopage laser effectué, le PSG résiduel est enlevé par HF. Une étape optionnelle de gravure de l'émetteur mince peut être réalisée après ce nettoyage HF. L'intérêt de cette étape de gravure sera développé dans le paragraphe b) ci-dessous.

La suite du procédé est identique à celui d'une cellule standard. Une couche anti-reflet de SiN de 75 nm d'épaisseur est déposée par PECVD en face avant de la cellule. Les contacts sont alors déposés par sérigraphie (avec un alignement soigneux sur les zones dopées par laser pour la face avant), puis recuits dans un four infrarouge.

b) Intérêt d'une gravure chimique de l'émetteur mince

Il est connu de l'état de l'art que le courant de saturation et la tension en circuit ouvert d'un émetteur $POCl_3$ dépendent fortement de sa concentration de surface [11]. La FIGURE V.8 montre ainsi l'évolution de la tension en circuit ouvert d'une cellule en fonction de la concentration de surface de son émetteur homogène, obtenue par simulations numériques à l'aide du logiciel PC1D. La tension en circuit ouvert est d'autant plus élevée que la concentration de surface est faible. Par exemple, un gain de 25 mV est obtenu en abaissant la concentration de surface de 9,8 $\times$ 10^{20} cm^{-3} à 2,8 $\times$ 10^{20} cm^{-3}.

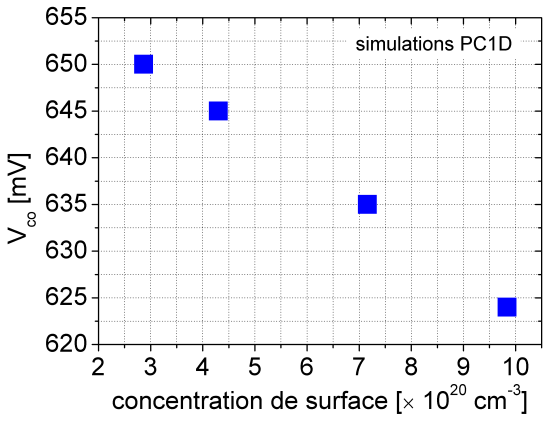


FIGURE V.8 – Évolution de la tension en circuit ouvert d'une cellule standard en fonction de la concentration de surface de son émetteur homogène (simulations PC1D).

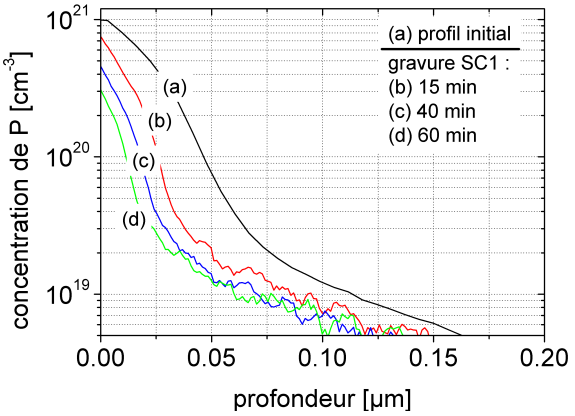


FIGURE V.9 – Profils SIMS d'un émetteur $POCl_3$ avant et après gravure par une solution de SC1.

La tension en circuit ouvert d'une cellule à émetteur sélectif étant principalement déterminée par son émetteur mince (comme nous l'avons montré dans le § V.1.1 b), une diminution de la concentration

de surface de l'émetteur mince par le biais d'une gravure serait très profitable aux performances de la cellule.

De nombreuses techniques de gravure sont connues de la littérature. Elles sont réalisées sous atmosphère sèche (par exemple gravure par plasma SF_6 [12]) ou liquide (gravure chimique [13]). Nous avons fait le choix d'une gravure par attaque chimique à l'aide d'une solution de SC1 [d], en raison de son intégration aisée au sein du procédé de réalisation d'une cellule (par exemple immédiatement après le nettoyage au HF).

Les profils SIMS d'un émetteur $POCl_3$ après différents temps de gravure par une solution de SC1 sont proposés sur la FIGURE V.9. L'évolution de la tension en circuit ouvert implicite et de la résistance carrée de ces émetteurs $POCl_3$ en fonction de leur temps de gravure par une solution de SC1 est présentée sur la FIGURE V.10. En accord avec l'état de l'art [13], nous constatons que la résistance carrée augmente avec le temps de gravure, en raison de la déplétion de la concentration surfacique de phosphore. D'autre part, la tension en circuit ouvert implicite de l'émetteur augmente également avec le temps de gravure, passant de 620 mV sans gravure à 640 mV après 120 min de gravure. Ceci confirme que la solution de SC1 est efficace pour réaliser une gravure de l'émetteur mince d'une cellule à émetteur sélectif.

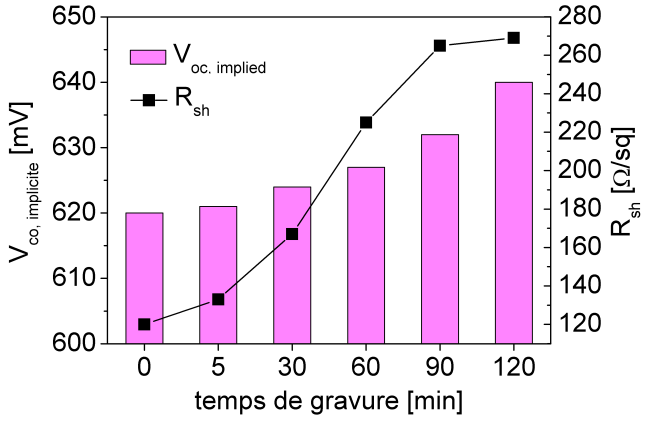


FIGURE V.10 – Évolution de la la tension en circuit ouvert implicite et de la résistance carrée d'un émetteur $POCl_3$ en fonction de son temps de gravure par une solution de SC1.

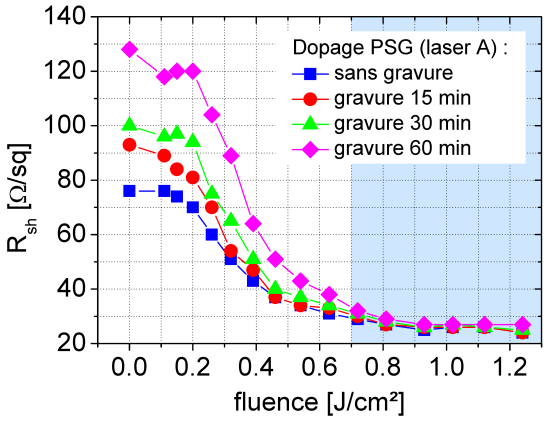


FIGURE V.11 – Évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence (dopage PSG, laser A) avant et après gravure chimique.

Cependant, la gravure par SC1 n'est pas sélective. Ainsi, les zones de la cellule surdopées par laser sont elles aussi attaquées par le SC1. Or, c'est sur ces zones que seront déposés les doigts de métallisation. La résistance de contact étant dépendante de la concentration de surface (comme nous l'indiquions au § IV.5.2), il se pose la question du maintien ou non de la qualité du contact sur les zones surdopées par laser après la gravure SC1.

La FIGURE V.11 montre l'évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence (dopage PSG, laser A) avant et après gravure chimique. Pour une fluence inférieure à 0,7 J/cm^2, la résistance carrée mesurée sur les zones surdopées reste sensible à la gravure chimique : à fluence fixée, la résistance carrée

d. Composée de NH_4OH, de H_2O_2 et de H_2O en proportions volumiques 1:1:5.

est d'autant plus élevée que le temps de gravure est long. Au contraire, pour une fluence supérieure à 0,7 J/cm^2, la résistance carrée ne change pas quel que soit le temps de gravure appliqué.

Ce comportement est en accord avec les profils de phosphore obtenus par dopage laser. En effet, en se réfèrant à la FIGURE IV.5 (voir en page 82), nous constatons un « applatissement » des profils SIMS lorsque la fluence augmente. En faisant l'hypothèse que la vitesse de gravure du SC1 est indépendante de la concentration de phosphore dans le silicium, il est aisé de voir que pour une même épaisseur gravée, la baisse de la concentration de surface (et donc la baisse de la résistance carrée) est plus importante dans le cas du profil (b) que dans le cas du profil (e). Pour ce dernier, la concentration de phosphore peut même rester constante pour une épaisseur gravée allant jusqu'à 100 nm, ce qui est bien supérieur aux épaisseurs gravées par le SC1. Ainsi, la résistivité spécifique de contact (proportionnelle à la concentration de surface) restera constante sur ces émetteurs quel que soit le temps de gravure.

En conclusion, bien que l'attaque chimique au SC1 ne soit pas sélective, elle est adaptée pour graver l'émetteur mince d'une cellule à émetteur sélectif, car les surdopages n^{++} réalisés par laser ne seront pas affectés. La résistivité spécifique de contact sur ces zones ne sera donc pas (ou peu) altérée. En revanche, la gravure chimique de l'émetteur mince entrainera inévitablement une augmentation de la résistance série en raison de la résistivité accrue de l'émetteur mince. L'impact de ce phénomène sur les performances de la cellule est étudié plus en détails ci-dessous.

c) Validation de l'étape de gravure chimique

Afin de valider l'étape de gravure de l'émetteur mince développée ci-dessus, des cellules à émetteur sélectif ont été réalisées selon le procédé décrit sur la FIGURE V.7 en employant différents temps de gravure. L'expérience a été menée avec les lasers A et C. Les résultats I(V) sous illumination des cellules sont rassemblés dans le TABLEAU V.1.

Laser	**Temps de gravure (min)**	$\mathbf{J_{cc}}$ **(mA/cm²)**	$\mathbf{V_{co}}$ **(mV)**	**FF (%)**	η **(%)**
A	0	35,5 ± 0,1	623 ± 1	78,6 ± 0,6	17,4 ± 0,1
	10	35,3 ± 0,4	626 ± 1	78,4 ± 1	17,4 ± 0,3
	30	35,8 ± 0,1	631 ± 1	78,2 ± 1	17,6 ± 0,3
C	0	36,2 ± 0,2	631 ± 2	78,9 ± 0,2	18,0 ± 0,1
	15	36,4 ± 0,3	635 ± 1	78,7 ± 0,2	18,2 ± 0,1

TABLEAU V.1 – Évolution des caractéristiques I(V) sous illumination des cellules solaires à émetteur sélectif dopé par laser en fonction du temps de gravure. Valeurs moyennes sur cinq plaquettes pour chaque condition, substrats : FZ 125 PSQ, type p, 0,5-1,0 Ω·cm, texturation KOH.

Pour les deux lasers, nous observons une très légère augmentation de la densité de courant de court-circuit et une augmentation plus significative de la tension en circuit ouvert avec le temps de gravure, ainsi qu'une légère diminution du facteur de forme [e]. Ces tendances sont en accord avec les conclusions des études numériques et expérimentales menées au paragraphe b).

e. NB : les études ont été menées sur des substrats issus de fournisseurs différents pour le laser A et le laser C, d'où les différences de tensions en circuit ouvert observées sans gravure.

Remarquons également que si le facteur de forme chute bien lorsque le temps de gravure augmente (en raison de la résistivité accrue de l'émetteur), cette chute n'est pas suffisamment importante pour compenser les gains obtenus en densité de courant de court-circuit et en tension en circuit ouvert.

En conclusion, la gravure SC1 peut effectivement être introduite dans le procédé de réalisation des cellules solaires à émetteur sélectif dopé par laser. Un temps de gravure de 15 à 30 minutes semble adapté et procure un gain d'environ 0,2 $\%_{abs}$.

d) Résultats et analyses

Les caractéristiques I(V) sous éclairement des cellules solaires à émetteur sélectif réalisées selon le procédé décrit FIGURE V.7 sur différentes qualités de substrats sont présentées dans les TABLEAUX V.2, V.3 et V.4. Pour chaque substrat, des cellules standard à émetteur homogène de 65 Ω/□ ont également été réalisées pour comparaison. La présence ou non d'une gravure chimique est indiquée.

La FIGURE V.12 montre les courbes d'IQE d'une cellule standard et d'une cellule à émetteur sélectif (laser A) provenant du lot dont les résultats sont donnés dans le TABLEAU V.2. La FIGURE V.13 donne quant à elle les courbes I(V) sous obscurité de ces mêmes cellules.

Substrats monocristallins, laser A

Cellule	**Gravure**	$\mathbf{J_{cc}}$ **(mA/cm²)**	$\mathbf{V_{co}}$ **(mV)**	**FF (%)**	η **(%)**
standard	N. A.	36,5 ± 0,1	621 ± 1	78,3 ± 0,1	17,7 ± 0,1
ES laser A	30 min	37,4 ± 0,2	629 ± 2	78,0 ± 0,1	18,3 ± 0,1

TABLEAU V.2 – Comparaison entre les performances de cellules standard et de cellules à émetteur sélectif dopé à l'aide du laser A. Valeurs moyennes sur cinq plaquettes, substrats : FZ 125 PSQ, type p, 0,5-1,0 Ω·cm, texturation KOH.

Substrats multicristallins, laser A

Cellule	**Gravure**	$\mathbf{J_{cc}}$ **(mA/cm²)**	$\mathbf{V_{co}}$ **(mV)**	**FF (%)**	η **(%)**
standard	N. A.	33,8 ± 0,2	617 ± 1	78 ± 2	16,3 ± 0,6
ES laser A	non	34,4 ± 0,2	622 ± 4	77,9 ± 0,4	16,7 ± 0,2

TABLEAU V.3 – Comparaison entre les performances de cellules standard et de cellules à émetteur sélectif dopé à l'aide du laser A. Valeurs moyennes sur cinq plaquettes, substrats : mc-Si 156², type p, 0,5-1,0 Ω·cm, texturation acide.

Quelle que soit la qualité du substrat et le laser utilisé, les caractéristiques I(V) sous illumination des cellules à émetteur sélectif montrent des gains en densité de courant de court-circuit et en tension en circuit ouvert par rapport aux cellules standard, respectivement entre 0,4 et 0,9 mA/cm², et entre 5 et 8 mV. D'autre part, une perte en facteur de forme (de 0,1 à 0,5 $\%_{abs}$) au détriment des émetteurs sélectifs est visible. La balance de ces deux tendances conduit à des gains en rendement allant de 0,3 à 0,6 $\%_{abs}$.

Les courbes d'IQE révèlent une meilleure réponse des émetteurs sélectifs aux faibles longueurs d'onde, ces derniers montrant un gain de 15 $\%_{abs}$ à 340 nm par rapport aux cellules standard. À partir

Substrats monocristallins, laser C

Cellule	Gravure	J_{cc} (mA/cm²)	V_{co} (mV)	FF (%)	η (%)
standard	N. A.	36,0 ± 0,2	628 ± 3	79,2 ± 0,1	17,9 ± 0,2
ES laser C	15 min	36,4 ± 0,3	635 ± 1	78,7 ± 0,2	18,2 ± 0,1

TABLEAU V.4 – Comparaison entre les performances de cellules standard et de cellules à émetteur sélectif dopé à l'aide du laser C. Valeurs moyennes sur six plaquettes, substrats : FZ 125 PSQ, type p, 0,5-1,0 Ω·cm, texturation KOH.

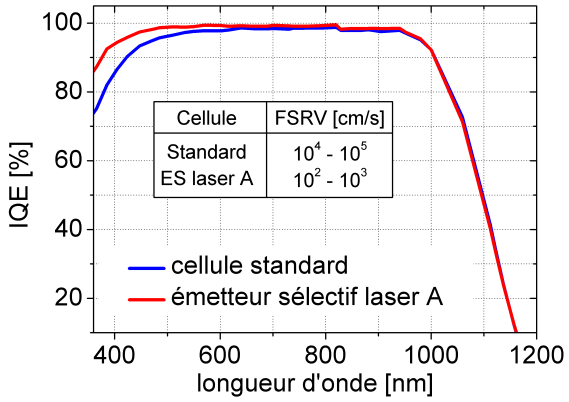


FIGURE V.12 – Courbes d'IQE d'une cellule standard et d'une cellule à émetteur sélectif (laser A) provenant du lot dont les résultats sont donnés dans le TABLEAU V.2.

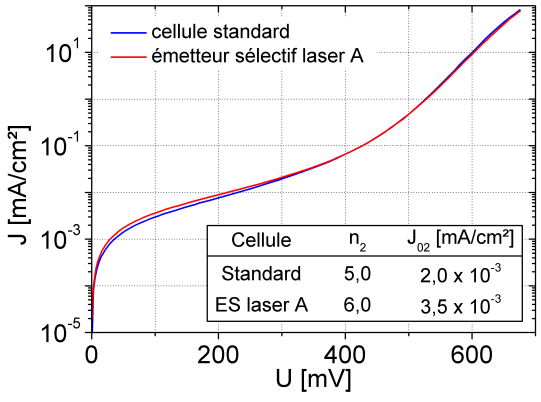


FIGURE V.13 – Courbes I(V) sous obscurité d'une cellule standard et d'une cellule à émetteur sélectif (laser A) provenant du lot dont les résultats sont donnés dans le TABLEAU V.2.

de ces courbes et du logiciel PC1D, la vitesse de recombinaison surfacique en face avant (FSRV) a été extraite pour les deux types de cellules. Une vitesse de recombinaisons inférieure à 10^3 cm/s est déterminée pour l'émetteur sélectif, contre 10^5 cm/s pour la cellule standard, soit une réduction de près de deux décades au profit de l'émetteur sélectif.

Enfin, les courbes d'I(V) sous obscurité montrent une dégradation des propriétés de la deuxième diode dans le cas de l'émetteur sélectif : le facteur d'idéalité passe de 5 à 6 et la densité de courant de saturation de 2,0 $\times$ 10^{-3} à 3,5 $\times$ 10^{-3} mA/cm². L'origine de cette dégradation des propriétés de la seconde diode mériterait d'être étudiée plus précisément, par exemple grâce à des mesures I-V en fonction de la température.

Tous ces phénomènes sont en accord avec l'état de l'art [14] ou les simulations numériques menées au § V.1.1. Les gains en densité de courant de court-circuit et en tension en circuit ouvert sont liés à la meilleure réponse de l'émetteur mince aux courtes longueurs d'onde (cf. les courbes d'IQE de la FIGURE V.12). La perte en facteur de forme est principalement le fait de la résistivité accrue de l'émetteur mince, et plus marginalement de la résistance de contact plus élevée sur les zones laser que sur l'émetteur standard de 65 Ω/□ (voir pour cela le § IV.5.3 à la page 107).

Enfin, notons que le gain en rendement procuré par l'émetteur sélectif est plus faible sur silicium multicristallin (gain de 0,4 $\%_{abs}$ avec le laser A) que sur silicium monocristallin FZ (gain de 0,6 $\%_{abs}$ avec le laser A). Cette tendance est en accord avec les simulations numériques effectuées au § V.1.1. En effet, nous avions observé sur la FIGURE V.6 que le gain en rendement de conversion procuré par l'émetteur sélectif passait de 0,22 $\%_{abs}$ pour un substrat de 300 μm d'épaisseur et avec une durée de vie de 500 μs (caractéristiques typiques des plaquettes FZ utilisées dans cette thèse) à environ 0,14 $\%_{abs}$ pour un substrat de 180 μm d'épaisseur et avec une durée de vie de 50 μs (caractéristiques typiques des plaquettes multicristallines de cette thèse).

e) Répartition des pertes résistives

Le TABLEAU V.5 présente les valeurs des résistances shunt et série ainsi que des pseudo facteurs de forme pour la meilleure cellule standard et la meilleure cellule à émetteur sélectif du TABLEAU V.2 (laser A). La résistance série augmente de 0,1 Ω·cm². Cette augmentation est cohérente avec la chute du facteur de forme observée sur les émetteurs sélectifs. La résistance shunt baisse quant à elle de 10 kΩ·cm². Cette tendance a déjà été observée au § IV.5.3 lors des études de résistances de contact, et peut être attribuée à des inhomogénéités au sein du dopage laser. Les valeurs obtenues restent néanmoins très acceptables, comme en témoignent les valeurs élevées des pseudo facteurs de forme, toujours supérieures à 82 %. Les cellules solaires à émetteur sélectif dopé par laser ne sont donc pas limitées par la résistance shunt.

La part relative de chaque contribution (résistance latérale de l'émetteur, résistance de contact, résistance des métallisations...) à la résistance série totale a été calculée à l'aide du modèle proposé dans [1, 2] pour une cellule standard et pour une cellule à émetteur sélectif. Les valeurs de la résistivité macroscopique spécifique de contact sont issues des expériences menées au § IV.5.3. Les résultats sont illustrés sur la FIGURE V.14.

Nous constatons que les contributions de la résistance latérale de l'émetteur et de la résistance de

Cellule	R_{shunt} (kΩ·cm^2)	$R_{série}$ (Ω·cm^2)	PFF (%)
standard	40 ± 5	0,5 ± 0,1	82,3 ± 0,2
ES laser A	30 ± 5	0,6 ± 0,2	82,1 ± 0,2

TABLEAU V.5 – Résistances shunt et série et pseudo facteurs de forme pour la meilleure cellule standard et la meilleure cellule à émetteur sélectif du TABLEAU V.2 (laser A). Substrats : FZ 125 PSQ, type p, 0,5-1,0 Ω·cm, texturation KOH.

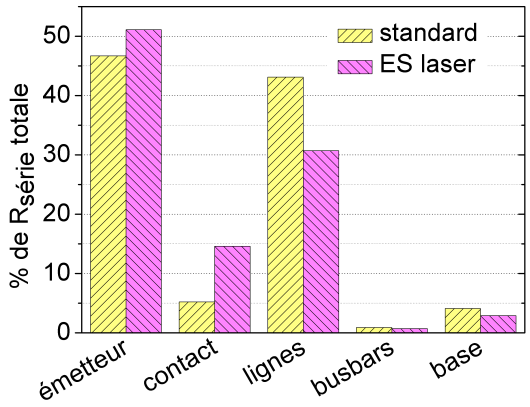


FIGURE V.14 – Répartition des pertes résistives pour une cellule standard et une cellule à émetteur sélectif dopé par laser.

contact pèsent plus lourd dans la résistance série totale pour l'émetteur sélectif que pour la cellule standard. Ainsi, la part de la résistance de l'émetteur passe de 46 % à 51 %, et celle de la résistance de contact de 5 % à 14 %. L'augmentation de la première s'explique par la résistivité accrue de l'émetteur entre les contacts (120 $\Omega/\square$ contre 65 $\Omega/\square$), la seconde est liée à l'augmentation de la résistivité macroscopique spécifique de contact (cf. § IV.5.3).

Inversement, la part relative des métallisations est moins importante pour l'émetteur sélectif que pour la cellule standard : 31 % seulement contre 44 % (contributions des doigts et des *busbars*).

V.1.3 Comportement sous faible éclairement

Il est connu de l'état de l'art que certaines technologies de cellules solaires présentent des qualités médiocres à faible éclairement [15]. Dans l'optique d'une industrialisation des cellules à émetteur sélectif, il est donc indispensable de vérifier leur comportement pour de faibles illuminations. D'autre part, la connaissance de la tension en circuit ouvert pour différentes valeurs de la densité de courant de court-circuit permet, grâce à l'ÉQ. III.4.12, de déterminer le facteur d'idéalité de la cellule, et d'observer ainsi si l'étape de dopage laser influence ou non ce paramètre.

a) Mode opératoire

Pour les mesures I(V) sous faible éclairement, nous avons utilisé un jeu de filtres fumés placés entre la lentille du simulateur solaire et la cellule à tester. Pour déterminer le nombre de soleil (N_{sun})

correspondant, nous avons mesuré pour différents filtres la densité de courant de court-circuit d'une cellule étalon sur substrat FZ. N_{sun} est alors donné par le ratio entre la densité de courant de court-circuit mesurée avec filtre et la densité de courant de court-circuit mesurée sous 1 soleil, comme donné par l'Éq. V.1.2 proposée dans [16]. Une atténuation jusqu'à environ 0,2 soleil est ainsi obtenue.

$$N_{sun} = \frac{J_{cc}\,(\text{étalon, avec filtre})}{J_{cc}\,(\text{étalon, sans filtre})} \qquad (\text{Éq. V.1.2})$$

Pour chaque valeur d'éclairement, une courbe I(V) est mesurée et les valeurs de la densité de courant de court-circuit, de la tension en circuit ouvert, du facteur de forme et du rendement de conversion sont relevées. Notons qu'une mesure à l'aide du Suns-V_{oc} (cf. §III.4) aurait également permis de déterminer l'évolution de la tension en circuit ouvert en fonction de l'éclairement, mais seul ce paramètre aurait pu être déterminé ; la méthode que nous proposons ici permet au contraire de mesurer une courbe I(V) complète, et donc d'extraire l'évolution de tous les paramètres de la cellule en fonction de l'éclairement.

b) Résultats et analyses

L'évolution de la densité de courant de court-circuit d'une cellule standard et d'une cellule à émetteur sélectif (laser A) en fonction de l'éclairement est présentée sur la Figure V.15. Une décroissance linéaire de la densité de courant de court-circuit avec l'éclairement est mesurée pour les deux cellules (coefficients de corrélation supérieurs à 0,999). Cette tendance est connue de l'état de l'art pour une cellule standard sur silicium de qualité électronique [16]. L'observation d'une tendance identique pour l'émetteur sélectif montre que ce type de cellule évolue similairement à une cellule standard, comme les résultats des simulations numériques du § V.1.1 le suggéraient.

La pente $\frac{\partial J_{cc}}{\partial N_{sun}}$ est cependant plus élevée pour l'émetteur sélectif que pour la cellule standard. Cela est cohérent car la densité de courant de court-circuit est égale à zéro pour un éclairement nul. Or, comme à 1 soleil, la densité de courant de court-circuit de l'émetteur sélectif est supérieure à celle de la cellule standard, la pente des cellules à émetteur sélectif doit forcément être plus importante pour atteindre 0 mA/cm² à 0 soleil comme le prédit la théorie.

La Figure V.16 présente l'évolution de la tension en circuit ouvert en fonction du logarithme de l'éclairement. Une décroissance linéaire est observée pour les deux types de cellules. Cette tendance est en accord avec l'état de l'art [9, 17], et est également cohérente avec l'Éq. III.4.12, qui donne une dépendance logarithmique entre la tension en circuit ouvert et la densité de courant de court-circuit. Or, la densité de courant de court-circuit étant elle-même linéairement dépendante de l'éclairement (comme montré sur la Figure V.15), la tension en circuit ouvert est donc bien une fonction logarithmique de l'éclairement.

En combinant les mesures de la densité de courant de court-circuit et de la tension en circuit ouvert en fonction de l'éclairement, nous traçons sur la Figure V.17 la variation de la tension en circuit ouvert en fonction de $\ln\left(\frac{J_{cc}}{J_{0e}}\right)$. En faisant une régression linéaire puis en appliquant l'Éq. III.4.12, le facteur d'idéalité n des deux cellules peut être extrait de ces courbes. Les valeurs à 300 K sont données sur la Figure V.17. Une valeur n = 1,00 ± 0,01 est obtenue pour l'émetteur sélectif, ce qui confirme que l'étape de surdopage laser n'a pas endommagé l'émetteur.

L'évolution du facteur de forme en fonction de l'éclairement est illustrée sur la Figure V.18. Un

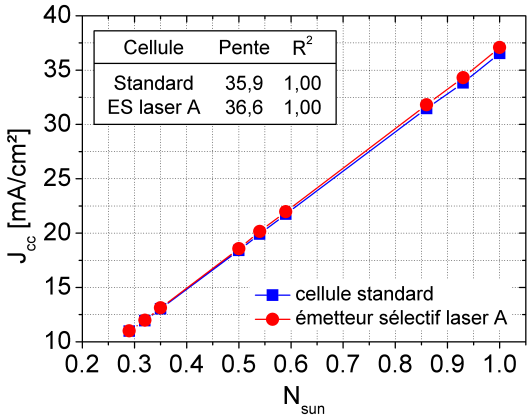


FIGURE V.15 – Évolution de la densité de courant de court-circuit d'une cellule standard et d'une cellule à émetteur sélectif (laser A) en fonction de l'éclairement.

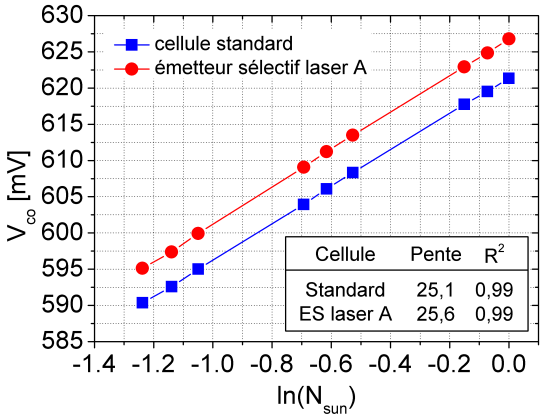


FIGURE V.16 – Évolution de la tension en circuit ouvert d'une cellule standard et d'une cellule à émetteur sélectif (laser A) en fonction du logarithme de l'éclairement.

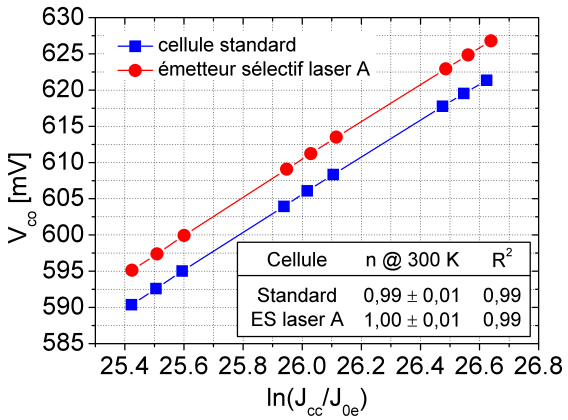


FIGURE V.17 – Extraction du facteur d'idéalité d'une cellule standard et d'une cellule à émetteur sélectif (laser A) à partir des mesures de la densité de courant de court-circuit et de la tension en circuit ouvert à faible éclairement.

comportement similaire est observé pour les deux types de cellules. Tout d'abord, entre 1 et 0,4 soleil, le facteur de forme augmente lorsque l'éclairement diminue. Puis, en deçà de 0,4 soleil, le facteur de forme diminue. Un tel comportement est également observé par [18] sur des cellules sérigraphiées.

Enfin, l'évolution du rendement en fonction de l'éclairement est présenté sur la FIGURE V.19. Ici encore, les deux cellules ont un comportement identique : le rendement diminue lorsque l'éclairement diminue, en raison de la baisse de la densité de courant de court-circuit et de la tension en circuit ouvert, qui n'est pas compensée par l'éventuel gain en facteur de forme. Un tel comportement est également connu de l'état de l'art [15]. Notons d'autre part que le gain procuré par l'émetteur sélectif se réduit de plus en plus lorsque l'éclairement diminue.

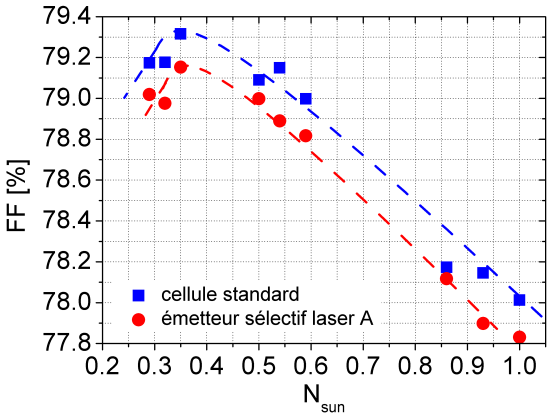


FIGURE V.18 – Évolution du facteur de forme d'une cellule standard et d'une cellule à émetteur sélectif (laser A) en fonction de l'éclairement.

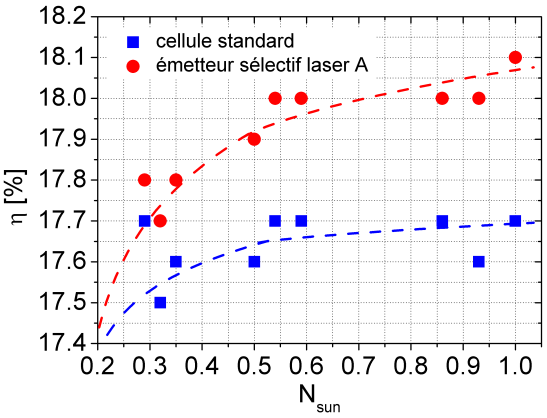


FIGURE V.19 – Évolution du rendement d'une cellule standard et d'une cellule à émetteur sélectif (laser A) en fonction de l'éclairement.

V.1.4 Encapsulation des cellules à émetteur sélectif

Il est connu de l'état de l'art qu'une partie du gain procuré par les cellules à émetteur sélectif peut être perdue lors de l'étape d'encapsulation en raison de l'absorption élevée de l'EVA dans l'ultraviolet [14]. La FIGURE V.20 présente les spectres de transmission de différents encapsulants et verres. Un stack d'encapsulation « classique » est ainsi constitué d'EVA et de verre standard. Sa faible transmission dans l'ultraviolet (particulièrement du fait de l'EVA) peut réduire notablement le gain en densité de courant de court-circuit des cellules à émetteur sélectif. Au contraire, l'utilisation d'autres encapsulants ou de verres plus transparents dans l'ultraviolet, tels que le Tectosil et le Téflon, pourrait s'avérer judicieuse pour tirer pleinement parti des émetteurs sélectifs.

Afin d'évaluer les pertes en densité de courant de court-circuit engendrées par les différents stacks d'encapsulation des cellules à émetteur sélectif, des simulations numériques ont été menées. La densité de courant de court-circuit de la cellule après encapsulation est calculée à partir de sa courbe d'EQE (mesurée avant encapsulation) et des spectres de transmission du verre et de l'encapsulant (notés

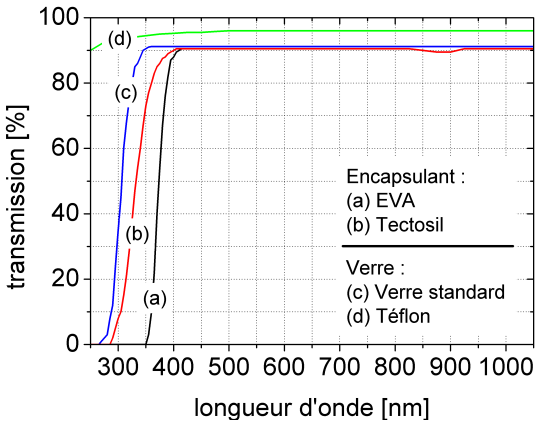


FIGURE V.20 – Spectres de transmission de différents encapsulants et verres.

respectivement T_{verre} et T_{encap}), comme donné par l'ÉQ. V.1.3.

$$J_{cc,\,encap} = \frac{q}{h \cdot c} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda \cdot \Phi_{AM1.5}(\lambda) \cdot T_{verre}(\lambda) \cdot T_{encap}(\lambda) \cdot EQE(\lambda) \cdot d\lambda \qquad \text{(ÉQ. V.1.3)}$$

Quatre configurations différentes d'encapsulation ont été testées. Leur composition est présentée dans le TABLEAU V.6. La configuration ① est celle utilisée actuellement sur les lignes de production, tandis que les configurations ② à ④ font appel à au moins un matériau alternatif. Les résultats des simulations numériques pour ces quatre configurations sont rassemblés dans le TABLEAU V.7.

Comme prévu d'après les spectres de transmission, la configuration ① est la plus défavorable à l'émetteur sélectif, tandis que la configuration ④ (la plus transparente dans l'ultraviolet) donne la meilleure densité de courant de court-circuit après encapsulation. Cette dernière configuration est également celle qui maximise le gain en courant entre la cellule standard et l'émetteur sélectif. Le stack « classique » EVA/verre pourrait donc avantageusement être remplacé par un stack Tectosil/Téflon pour tirer pleinement parti des émetteurs sélectifs. Ces résultats sont en accord avec d'autres études d'encapsulation des émetteurs sélectifs [14].

Configuration	**Encapsulant**	**Verre**
①	EVA	Verre standard
②	EVA	Téflon
③	Tectosil	Verre standard
④	Tectosil	Téflon

TABLEAU V.6 – Configurations de verres et d'encapsulants testées pour évaluer les pertes des cellules solaires à émetteur sélectif lors de leur encapsulation.

J_{cc} après encapsulation (mA/cm²)			
Configuration	**Cellule standard**	**ES laser A**	**Gain**
①	29,9	30,3	0,4
②	31,6	32,0	0,4
③	30,5	31,0	0,5
④	32,2	32,7	0,5

TABLEAU V.7 – Résultats des simulations numériques de calcul de la densité de courant de court-circuit après encapsulation pour les quatre configurations du TABLEAU V.6.

V.1.5 Synthèse : émetteurs sélectif à partir du verre de phosphore

Dans cette section nous avons étudié la réalisation de cellules solaires à émetteur sélectif par dopage laser à l'aide du verre de phosphore. Cette technique permet d'obtenir un gain en rendement de 0,6 $\%_{abs}$ sur silicium monocristallin FZ et de 0,4 $\%_{abs}$ sur silicium multicristallin. Une étape optionnelle de gravure chimique de l'émetteur mince a également été proposée ; elle permet un gain additionnel de 0,2 $\%_{abs}$. Des simulations numériques ont souligné l'importance d'utiliser des verres et des encapsulants peu absorbants dans l'ultraviolet pour ne pas perdre les gains procurés par les émetteurs sélectifs lors de leur encapsulation.

V.2 Émetteurs sélectifs à l'aide des films de SiN(P)

Dans ce paragraphe nous proposons la réalisation de cellules solaires à émetteur sélectif sans utiliser la diffusion $POCl_3$. Pour ce faire, une couche de nitrure de silicium dopé au phosphore est utilisée pour réaliser à la fois l'émetteur mince (par diffusion thermique) et les caissons surdopés (par dopage laser). Ces cellules sont ensuite caractérisées et les résultats obtenus sont explicités et comparés à ceux des cellules à émetteur sélectif réalisées à l'aide du verre de phosphore.

V.2.1 Procédé expérimental

Il a été montré au § IV.3.2 (voir en page 94) que les films de SiN dopés au phosphore peuvent être utilisés aussi bien pour le dopage laser que pour la diffusion thermique « classique ». En d'autres termes, il est possible de réaliser à l'aide de ces films un émetteur homogène et des zones surdopées, en découplant totalement l'un de l'autre. Ainsi, nous avons utilisé les films de SiN(P) pour réaliser des cellules à émetteur sélectif sans passer par une étape de diffusion gazeuse $POCl_3$. Les étapes du procédé développé dans le cadre de cette thèse sont illustrées sur la FIGURE V.21.

Nous avons utilisé des substrats de silicium de type *p*. Après nettoyage et texturation des plaquettes, une couche de 75 nm de SiN(P) est déposée en face avant des substrats. Les conditions de dépôt sont celles utilisées dans le § IV.3.2. L'émetteur homogène est alors réalisé par diffusion thermique du film de SiN(P) dans un tube en quartz sous atmosphère d'azote. Pour l'émetteur homogène d'une cellule à émetteur sélectif, une résistance carrée d'environ 100 à 120 Ω/□ est souhaitée. Basés sur les résultats présentés au § IV.3.2, nous avons ainsi choisi une diffusion à 800°C pendant 30 min. La résistance

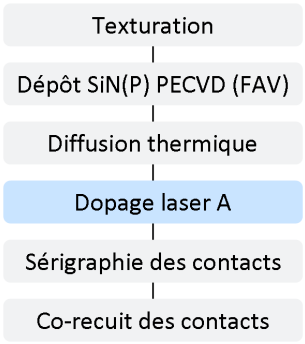


FIGURE V.21 – Procédé de réalisation de cellules solaires à émetteur sélectif par diffusion thermique et dopage laser à l'aide des films de SiN(P).

carrée mesurée est alors d'environ 100 Ω/□.

Les caissons surdopés sont ensuite réalisés avec le laser A sur le même principe que dans le cas du dopage à partir du verre de phosphore (cf. § V.1.2 pour plus de détails). Enfin, les contacts sont alignés et sérigraphiés sur les caissons surdopés, et recuits dans un four infrarouge.

Notons que cette technique de réalisation de cellules à émetteur sélectif compte une étape de moins que le procédé « classique » faisant appel au verre de phosphore, car contrairement à ce dernier, le film de SiN(P) n'a pas besoin d'être retiré après l'étape de dopage laser. D'autre part, l'ouverture de jonction est également inutile, la diffusion de l'émetteur n^+ se faisant sur une seule face des plaquettes.

Des cellules standard avec un émetteur homogène de 65 Ω/□ obtenu par diffusion $POCl_3$ ont également été réalisées pour comparaison.

V.2.2 Résultats et discussion

Les caractéristiques I(V) sous éclairement des cellules solaires à émetteur sélectif réalisées selon le procédé décrit sur la FIGURE V.21 sont présentées dans le TABLEAU V.8. Le TABLEAU V.9 présente les valeurs des résistances shunt et série ainsi que des pseudo facteurs de forme pour une cellule standard et une cellule à émetteur sélectif (dopage SiN(P), laser A). Enfin, la FIGURE V.22 présente le profil SIMS de l'émetteur mince obtenu par diffusion thermique du film de SiN(P).

Substrats monocristallins, laser A

Cellule	$\mathbf{J_{cc}}$ **(mA/cm²)**	$\mathbf{V_{co}}$ **(mV)**	**FF (%)**	η **(%)**
standard	34,9 ± 0,3	616 ± 1	79,3 ± 0,5	17,0 ± 0,1
ES SiN(P) laser A	35,2 ± 0,3	613 ± 2	75,2 ± 0,7	16,2 ± 0,3

TABLEAU V.8 – Comparaison entre les performances de cellules standard et de cellules à émetteur sélectif réalisées par diffusion thermique et dopage laser (laser A) à l'aide des films de SiN(P). Valeurs moyennes sur huit plaquettes, substrats : FZ 125 PSQ, type *p*, 1-2 Ω·cm, texturation KOH.

Contrairement à ce qui est attendu, les cellules solaires à émetteur sélectif réalisées à partir des films de SiN(P) ne montrent pas de gain en rendement par rapport aux cellules standard. Un léger gain en densité de courant de court-circuit est visible (+ 0,3 mA/cm²), mais il est compensé par une

perte en tension en circuit ouvert (- 3 mV) et en facteur de forme (- 4 $\%_{abs}$). Ceci conduit à une perte en rendement de 0,8 $\%_{abs}$ au désavantage des émetteurs sélectifs à partir des films de SiN(P).

Les résultats du TABLEAU V.9 montrent que si les résistances shunt sont similaires pour les deux types de cellules, la résistance série est trois fois plus élevée pour les émetteurs sélectifs que pour les cellules standards. En utilisant l'ÉQ. IV.5.6 proposée à la page 108 et les valeurs expérimentales de J_{cc}, V_{co} et PFF, nous trouvons une perte en facteur de forme de 4 $\%_{abs}$ pour les cellules à émetteur sélectif, contre seulement 1 $\%_{abs}$ pour les cellules standards. Nous obtenons alors des valeurs de facteurs de forme en accord avec les résultats expérimentaux. Nous pouvons donc en conclure que le facteur de forme des cellules à émetteur sélectif réalisées grâce aux films de SiN(P) est actuellement limité par la résistance série.

Cellule	$\mathbf{R_{shunt}}$ **(kΩ·cm²)**	$\mathbf{R_{série}}$ **(Ω·cm²)**	**PFF (%)**
standard	13 ± 2	0,3 ± 0,1	81,5 ± 0,1
ES SiN(P) laser A	14 ± 2	0,9 ± 0,1	80,9 ± 0,6

TABLEAU V.9 – Résistances shunt et série et pseudo facteurs de forme pour des cellules standard et des cellules à émetteur sélectif réalisées par diffusion thermique et dopage laser (laser A) à l'aide d'un film de SiN(P). Valeurs moyennes sur huit plaquettes, substrats : FZ 125 PSQ, type *p*, 1-2 Ω·cm, texturation KOH.

Nous pouvons supposer que cette résistance série élevée est le fait d'une mauvaise prise de contact des métallisations sur les zones surdopées par laser lorsque le film de SiN(P) est utilisé comme source dopante. Des mesures de la résistivité macroscopique spécifique de contact (comme celles menées au § IV.5.3 sur les émetteurs dopés à partir du PSG) sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

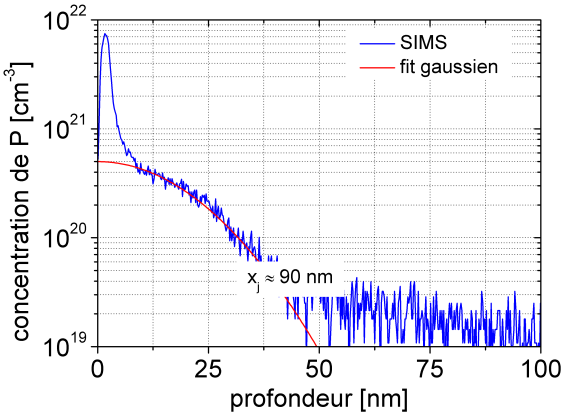


FIGURE V.22 – Profil SIMS de l'émetteur mince réalisé par diffusion thermique du film de SiN(P).

Concernant l'absence de gain en tension en circuit ouvert, nous pouvons avancer plusieurs hypothèses. Tout d'abord, la qualité de l'émetteur mince réalisé par diffusion thermique à partir du film de SiN(P) n'a pas été évaluée. Or, le profil SIMS d'un tel émetteur (cf. FIGURE V.22) révèle un émetteur très mince (profondeur de jonction inférieure à 90 nm) et très concentré en surface. Cette forte concentration surfacique peut résulter d'une accumulation de phosphore à l'interface entre le film de

nitrure de silicium et le silicium. Elle peut également s'avérer particulièrement néfaste pour le courant de saturation, comme nous l'évoquions au § IV.2.3 dans le cas des émetteurs $POCl_3$.

D'autre part, la qualité de la passivation fournie par les films de SiN(P) reste à déterminer. S'il a été démontré que les films de SiN(P) offrent une passivation de très bonne qualité sur substrats faiblement dopés [19], la passivation d'un émetteur fortement concentré par une telle couche, et surtout l'évolution de cette passivation après la diffusion thermique reste à étudier.

Quoi qu'il en soit, ces deux phénomènes contribuent certainement à l'absence de gain en tension en circuit ouvert observée sur les cellules à émetteur sélectif réalisées à l'aide des films de SiN(P).

V.2.3 Synthèse : émetteurs sélectifs à l'aide des films de SiN(P)

Dans cette section nous avons proposé la réalisation de cellules à émetteur sélectif à l'aide de films de nitrure de silicium dopés au phosphore. Cette méthode représente une alternative à l'emploi du verre de phosphore. Bien que prometteuse, cette technique ne permet pas à l'heure actuelle d'obtenir de gain en rendement. Les principales raisons en sont un émetteur mince trop concentré en surface et une mauvaise passivation par le film de SiN(P) après diffusion thermique, ainsi qu'une résistance série trop élevée.

V.3 Cellules à BSF au bore par recuit laser de jonction implantée

Jusqu'à présent le dopage laser n'a été appliqué que pour la réalisation de surdopages en face avant de la cellule, afin d'obtenir une structure à émetteur sélectif. Dans cette section nous allons appliquer la technique du recuit laser en face arrière des cellules, afin d'obtenir une cellule PERT avec un BSF au bore. L'intérêt d'une telle structure par rapport au BSF « standard » à l'aluminium à été souligné au § I.3. Des simulations numériques simples sont tout d'abord menées afin de déterminer le profil de bore le plus adapté pour une intégration en tant que BSF. C'est l'objet du § V.3.1. Le mode opératoire permettant d'obtenir une cellule PERT avec un BSF au bore recuit par laser est détaillé au § V.3.2. Enfin, les performances et les caractérisations de ces cellules sont présentées au § V.3.3 et comparées à celles de cellules ayant un BSF standard à l'aluminium.

V.3.1 Simulations numériques des cellules à BSF au bore

Comme présenté dans le § III.5.2, les cellules à BSF au bore sont simulées à l'aide du logiciel PC1D. La structure simulée est de type $n^+/p/p^+$, comme illustré sur la FIGURE V.23. En face avant, nous avons considéré un émetteur au phosphore réalisé par implantation ionique, avec une résistivité de 65 $\Omega/\square$, passivé par un stack SiO_2/SiN. Son profil a été déterminé par mesure SIMS. La vitesse de recombinaison surfacique en face avant est alors fixée à 10^3 cm/s, typique d'un émetteur implanté passivé par un tel empilement de diélectriques. Le substrat est de type p, avec une résistivité de 3 Ω·cm, une épaisseur de 280 μm et une durée de vie de 500 μs. En face arrière, cinq profils différents sont étudiés : un BSF à l'aluminium « standard » et quatre BSF au bore. Leurs profils sont présentés sur la FIGURE V.24.

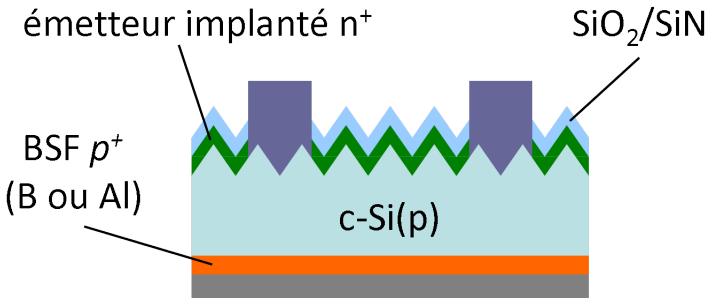


FIGURE V.23 – Structure d'une cellule à BSF (à l'aluminium ou au bore) utilisée pour les simulations à l'aide du logiciel PC1D.

Les profils de BSF au bore ont été obtenus par recuit laser de jonctions implantées[f]. Leurs profils ont été mesurés expérimentalement par SRP, tandis que le profil du BSF à l'aluminium a été obtenu numériquement en utilisant une fonction de type *constante*, avec une concentration surfacique de 10^{18} cm^{-3} et une profondeur de jonction de 8 μm[g]. Pour des raisons d'échelle le BSF à l'aluminium n'est donc pas représenté dans son intégralité sur la FIGURE V.24.

Nous constatons que les profils candidats pour un BSF au bore sont très différents de celui du BSF à l'aluminium. En effet, les profils de bore présentent une concentration surfacique supérieure de deux ordres de grandeurs à celle de l'aluminium (environ 10^{20} cm^{-3} pour les BSF au bore contre 10^{18} cm^{-3} pour le profil d'aluminium). D'un autre côté, les profils de bore sont bien plus « minces » que le profil d'aluminium, leur profondeur de jonction n'excédant pas 0,3 μm (contre 8 μm ou plus pour le BSF à l'aluminium).

La vitesse de recombinaison surfacique en face arrière est le dernier paramètre libre de la simulation. Dans le cas du BSF à l'aluminium, une vitesse de recombinaison surfacique de $1{,}6 \times 10^4$ cm/s, typique d'un tel BSF, a été utilisée [21]. Dans le cas des BSF au bore, nous avons utilisé les valeurs déterminées expérimentalement au § IV.4.2 dans le cas d'émetteurs au bore recuits par laser et passivés par un stack SiO_2/SiN. Ces valeurs sont rappelées sur la FIGURE V.25.

L'évolution de la densité de courant de court-circuit et de la tension en circuit ouvert d'une cellule au silicium cristallin de type p avec différents BSF en face arrière, obtenues à l'aide du logiciel PC1D est illustrée sur la FIGURE V.26. Exception faite du profil (a), tous les profils de bore montrent un gain en densité de courant de court-circuit et en tension en circuit ouvert par rapport au BSF à l'aluminium. En particulier, les profils (c) et (d) offrent un gain de 0,1 mA/cm^2 et de 5 mV. En supposant un facteur de forme identique pour les deux types de BSF et égal à 79 %, les cellules à BSF au bore devraient offrir un gain en rendement de 0,2 $\%_{abs}$.

Le profil (a) est lui pénalisé par une vitesse de recombinaison surfacique en face arrière très élevée, ce qui explique l'absence de gain en tension en circuit ouvert. Précisons également que les gains procurés par les autres profils de bore ne seront visibles en cellule qu'à la condition que la vitesse de recombinaison surfacique en face arrière obtenue soit proche de celle utilisée dans la simulation.

Enfin, l'état de l'art suggère qu'un BSF au bore « opaque » électriquement doit posséder une concentration de surface de 10^{20} cm^{-3} et une profondeur de jonction supérieure à 3 μm [21]. Si de telles

f. Plus de détails sur la technique du recuit laser de bore sont disponibles au § IV.4.2.
g. Il s'agit de valeurs typiques pour un BSF à l'aluminium [20].

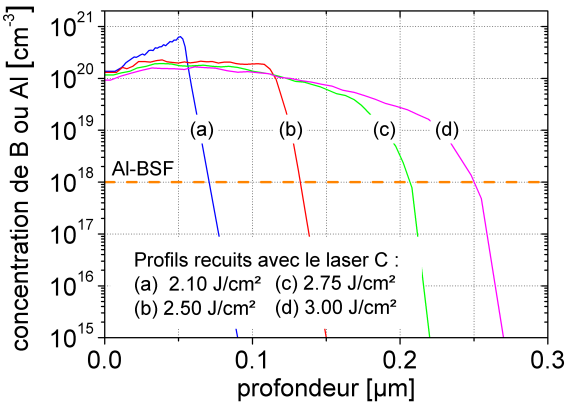


FIGURE V.24 – Profils d'un BSF à l'aluminium et de quatre émetteurs au bore obtenus par recuit laser de jonctions implantées.

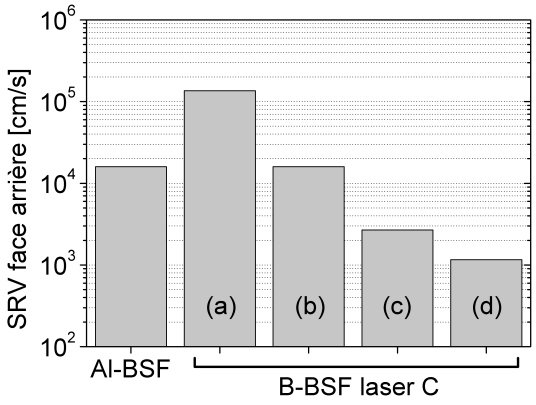
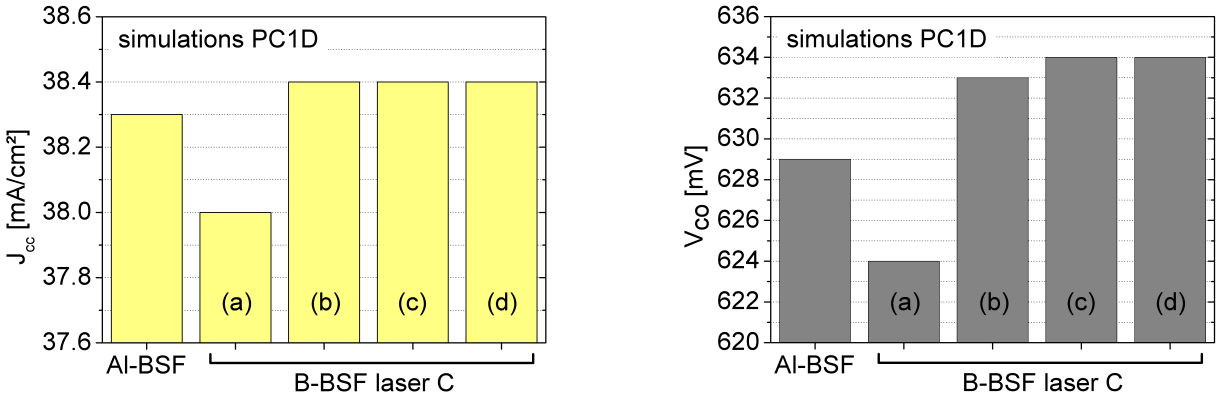


FIGURE V.25 – Vitesses de recombinaison surfacique en face arrière utilisées pour la simulation PC1D des cellules à BSF à l'aluminium et au bore.

concentrations surfaciques ont effectivement été obtenues sur nos profils de bore par recuit laser, il reste à étudier la possibilité de réaliser une telle profondeur de jonction.



(a) (b)

FIGURE V.26 – Évolution (a) de la densité de courant de court-circuit et (b) de la tension en circuit ouvert d'une cellule au silicium cristallin de type p avec différents BSF en face arrière, obtenues à l'aide du logiciel PC1D.

V.3.2 Procédé expérimental

Le procédé développé au cours de cette thèse pour la réalisation de cellules solaires à BSF au bore par recuit laser de jonction implantée est illustré sur la FIGURE V.27. Des substrats de silicium de type p sont utilisés. Le procédé débute par une texturation KOH des plaquettes. Une barrière d'oxyde est ensuite déposée par PECVD sur la face avant afin de la protéger lors de l'étape de polissage chimique de la face arrière. Cette barrière est ensuite retirée par HF. Une implantation de phosphore avec une

énergie entre 3 et 30 keV et une dose entre 10^{15} et 10^{16} cm^{-2} est alors réalisée sur la face avant des substrats, suivie d'une implantation de bore en face arrière avec une énergie entre 3 et 30 keV et une dose entre 10^{15} et 10^{16} cm^{-2}.

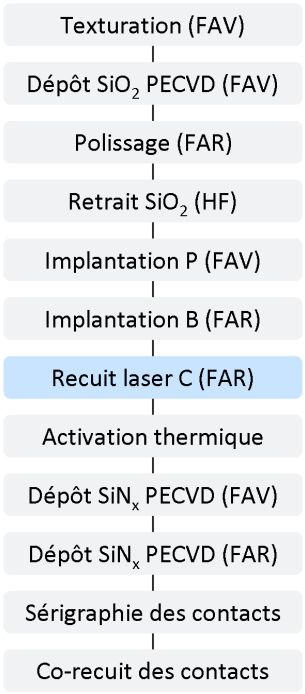


FIGURE V.27 – Procédé de réalisation de cellules solaires à BSF au bore par recuit laser de jonctions implantées (laser C).

L'activation laser est alors menée avec le laser C sur la face arrière des plaquettes afin d'activer le bore implanté. Pour ce faire, les spots carrés de ce laser sont juxtaposés avec un taux de recouvrement inférieur à 5 % jusqu'à recouvrir l'intégralité de la face arrière du dispositif. Une fluence de 3 J/cm^2 a été utilisée afin d'obtenir le profil de bore (d) (cf. FIGURE V.24).

Après cette étape de recuit laser, l'émetteur au phosphore est activé par un recuit thermique sous atmosphère d'oxygène (cf. § IV.4.1). Au cours de cette étape, une couche d'oxyde thermique d'environ 4 nm croît sur les faces avant et arrière des plaquettes, passivant ainsi à la fois l'émetteur au phosphore et le BSF au bore.

Enfin, une couche de 50 nm de SiN est déposée par PECVD sur les deux faces des substrats, puis les grilles de métallisation sont déposées par sérigraphie et recuites dans un four infrarouge.

Afin de disposer d'un point de référence, des cellules solaires à BSF à l'aluminium « classique » ont également été réalisées. Ces cellules possèdent le même émetteur phosphore que les cellules à BSF au bore, mais leur BSF est réalisé par sérigraphie d'aluminium « pleine plaque » en face arrière.

V.3.3 Résultats et discussion

Le TABLEAU V.10 présente les caractéristiques I(V) sous éclairement des cellules solaires à Al-BSF ainsi que des cellules à BSF au bore par recuit laser réalisées selon le procédé décrit sur la FIGURE V.27

(meilleure cellule de chaque sorte). La cellule à BSF au bore montre ainsi un gain de 0,8 mA/cm² en densité de courant de court-circuit et de 2 mV en tension en circuit ouvert par rapport à la cellule à BSF à l'aluminium. Ceci conduit à un gain en rendement de 0,3 $\%_{abs}$. Notons cependant que les facteurs de forme sont extrêmement bas pour les deux types de cellules (autour de 70 % seulement).

D'autre part, les résistances série de ces deux cellules (rassemblées dans le Tableau V.11) sont extrêmement élevées aussi bien pour la cellule à BSF à l'aluminium que celle à BSF au bore. Enfin, la courbe d'IQE de la cellule à BSF au bore montre un gain de 15 $\%_{abs}$ dans l'infrarouge (cf. Figure V.28).

Substrats monocristallins, laser C				
Cellule	$\mathbf{J_{cc}}$ **(mA/cm²)**	$\mathbf{V_{co}}$ **(mV)**	**FF (%)**	η **(%)**
Al-BSF standard	36,8 ± 0,1	628 ± 1	71,1 ± 0,1	16,4 ± 0,1
B-BSF laser C	37,6 ± 0,1	630 ± 1	70,6 ± 0,1	16,7 ± 0,1

Tableau V.10 – Comparaison entre les performances de la meilleure cellule à Al-BSF standard et de la meilleure cellule à BSF au bore réalisée par recuit laser de jonctions implantées. Substrats : Cz 156 PSQ, type p, 3-6 Ω·cm, texturation KOH en face avant, polissage en face arrière.

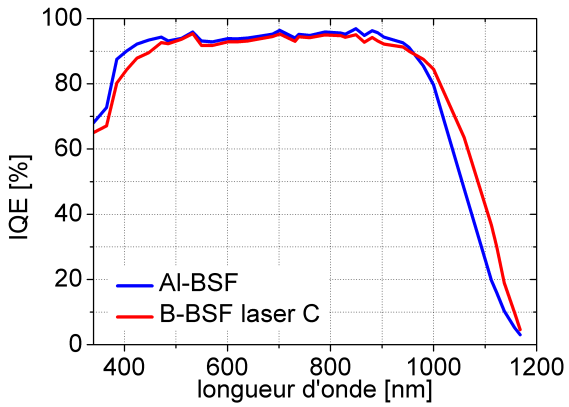


Figure V.28 – Courbes d'IQE de la cellule à BSF à l'aluminium et de la cellule à BSF au bore (laser C) dont les résultats sont donnés dans le Tableau V.10.

Cellule	$\mathbf{R_{shunt}}$ **(kΩ·cm²)**	$\mathbf{R_{série}}$ **(Ω·cm²)**	**PFF (%)**
standard	22 ± 2	1,6 ± 0,1	82,4 ± 0,1
B-BSF laser C	18 ± 5	2,3 ± 0,4	81,9 ± 0,4

Tableau V.11 – Résistances shunt et série et pseudo facteur de forme pour la meilleure cellule à BSF à l'aluminium et la meilleure cellule à BSF au bore (laser C). Substrats : Cz 156 PSQ, type p, 3-6 Ω·cm, texturation KOH en face avant, polissage en face arrière.

Le gain observé en tension en circuit ouvert est en accord avec les simulations menées au § V.3.1. Il est cependant inférieur de 2 mV aux estimations. Cette différence peut s'expliquer par une passivation limitée du BSF au bore par le stack SiO_2/SiN utilisé. L'épaisseur de l'oxyde notamment (seulement

4 nm) peut s'avérer insuffisante pour écranter les charges du SiN. Un oxyde plus épais devrait permettre d'améliorer le gain en tension en circuit ouvert. Cependant, l'épaisseur de l'oxyde étant fixée par les conditions de recuit de l'émetteur au phosphore en face avant, il sera nécessaire de trouver un compromis.

Il est difficile de déterminer si le gain en densité de courant de court-circuit (0,8 mA/cm^2) provient du BSF au bore en lui-même ou bien d'un effet de recyclage des photons. En effet, les cellules à BSF au bore possédant une grille en face arrière, elles se comportent *de facto* comme des cellules bifaciales. Une partie du flux incident de photons est réfléchie sur le socle de l'appareil de mesure I(V), ce qui se traduit par une augmentation « artificielle » de la densité de courant de court-circuit. Cette problématique est bien connue pour les cellules bifaciales [22], et son interprétation délicate demande des outils adéquats que nous n'avons pu mettre en œuvre. Nous ne pouvons donc pas quantifier quelle partie du gain en densité de courant de court-circuit provient du BSF au bore, et quelle partie provient du recyclage des photons sur le socle de l'I(V). Néanmoins, la structure bifaciale des cellules à BSF au bore par recuit laser garde bien évidemment tout son intérêt pour une intégration en module.

Les mauvais facteurs de forme obtenus aussi bien sur les cellules de référence à BSF à l'aluminium que sur les cellules à BSF au bore montrent que les cellules sont actuellement limitées par la résistance série, comme en témoignent les valeurs du Tableau V.11. Ceci s'explique en partie par un mauvais choix de la pâte de sérigraphie, conduisant à une résistance de ligne trop élevée, notamment en face arrière. Le choix d'une encre plus conductrice ou l'utilisation de la technique du « double print » devrait permettre d'obtenir des facteurs de forme plus élevés.

Cependant, il faut garder à l'esprit qu'il est difficile d'obtenir des facteurs de forme élevés sur des structures de cellules avec une grille en face arrière, en raison de problèmes liés à une résistance latérale importante ou à des shunts localisés [23].

V.3.4 Synthèse : cellules à BSF au bore par recuit laser

La réalisation de cellules à BSF au bore par recuit laser de jonctions implantées a été étudiée dans cette section. Le BSF au bore par recuit laser permet d'obtenir un gain en rendement de 0,3 $\%_{abs}$. Les performances des cellules sont actuellement limitées par des résistances série très élevées. Le gain en tension en circuit ouvert procuré par le BSF au bore est également plus faible que celui prévu par les simulations numériques, aussi de nombreux travaux sont en cours pour améliorer ce gain.

V.4 Bilan et voies d'amélioration

Dans ce chapitre nous avons présenté l'intégration du dopage et du recuit laser au sein de procédés de réalisation de cellules solaires au silicium cristallin. Trois sources dopantes différentes ont été utilisées : le verre de phosphore, le nitrure de silicium dopé au phosphore et l'implantation ionique de bore. Les deux premières sources ont été appliquées à la réalisation de cellules à émetteur sélectif (amélioration de la face avant), tandis que la dernière a permis la réalisation de cellules à BSF au bore (amélioration de la face arrière).

Cellules à émetteur sélectif dopé par laser

Les cellules à émetteur sélectif dopé par laser montrent un gain d'environ 0,5 $\%_{abs}$ lorsque le verre de phosphore est utilisé comme source dopante. Ce gain est en accord avec l'état de l'art [14]. Une amélioration de ce procédé, avec une étape de gravure chimique de l'émetteur mince, a également été proposée ; elle permet un gain additionnel d'environ 0,2 $\%_{abs}$. D'autre part, l'utilisation du nitrure de silicium dopé au phosphore comme alternative au verre de phosphore a été étudiée. Si cette technique ne permet pas pour le moment d'obtenir le gain en rendement escompté, elle reste très prometteuse, notamment parce qu'elle permet de réaliser des émetteurs sélectifs avec une étape de moins que le procédé faisant appel au verre de phosphore (comparez pour cela les FIGURES V.7 et V.21).

Indépendamment de la source dopante utilisée, trois leviers ont été identifiés pour améliorer encore plus les performances des cellules à émetteur sélectif dopé par laser. Tout d'abord, en se basant sur les résultats des simulations numériques du § V.1.1, un gain additionnel de 0,5 $\%_{abs}$ est possible en réduisant la largeur des lignes de métallisation de 120 à 40 μm. Une telle réduction impose de trouver une alternative viable à la sérigraphie. Dans cette optique, les techniques de dépôt *electroless* semblent très prometteuses [24]. L'application de ces techniques aux zones surdopées par laser nécessitera cependant une étude approfondie de la qualité de la couche d'accroche sur le silicium dopé par laser.

D'autre part, l'émetteur mince réalisé par diffusion $POCl_3$ est lui limité par sa forte concentration de surface. Son remplacement par un émetteur de même résistivité mais avec une profondeur de jonction plus importante et une concentration de surface réduite pourrait s'avérer très judicieux. Dans ce domaine, les techniques de « diffusion profonde » ont démontré un potentiel intéressant [25]. Il restera néanmoins à s'assurer que la réalisation des zones surdopées reste faisable avec de tels émetteurs « profonds ».

Enfin, dès lors que l'industrialisation du procédé de dopage laser est envisagée, il convient de s'interroger sur le facteur temps. En effet, il faut une dizaine de secondes pour réaliser une cellule à émetteur sélectif avec le procédé proposé dans cette thèse, que ce soit avec le laser A ou C. La cadence actuelle des lignes de production étant d'une plaquette par seconde, notre procédé s'avère dix fois trop long. Pour pallier à cet inconvénient, une piste de recherche aujourd'hui particulièrement privilégiée est le développement de lasers rapides et puissants associés à une mise en forme du faisceau permettant d'obtenir des spots carrés d'environ 300 μm de côté. Cette technique permet de traiter avec un seul spot une surface d'une largeur suffisante pour être métallisée, sans avoir besoin de juxtaposer plusieurs spots (comme nous le faisons avec le laser A) ou sans passer par un masque de proximité (solution que nous avons retenue pour le laser C).

Cellules à BSF au bore par recuit laser de jonctions implantées

Les cellules à BSF au bore par recuit laser d'implantation ionique montrent un gain de 0,3 $\%_{abs}$ par rapport au BSF à l'aluminium standard. Si ce gain reste plus faible qu'escompté [20, 26], le procédé proposé dans ce travail permet néanmoins de réaliser des cellules solaires avec un émetteur et un BSF implantés, sans faire appel à deux étapes de recuit thermique séparées ou à un *co-annealing*, qui sont les techniques actuellement proposées par l'état de l'art [27]. En effet, l'utilisation du recuit laser pour activer le bore implanté en face arrière permet de découpler l'activation du BSF de celle de l'émetteur

au phosphore.

Si ce procédé apparait prometteur, ses limitations sont encore nombreuses. Tout d'abord, la résistance série élevée empêche à l'heure actuelle d'obtenir des rendements élevés. La levée de ce verrou nécessite un travail approfondi sur le choix des pâtes de sérigraphie et la compréhension de la prise de contact sur les zones recuites par laser.

D'autre part, le gain en tension en circuit ouvert obtenu avec le BSF au bore reste faible. Pour l'améliorer, il est nécessaire de travailler sur les paramètres d'implantation et de recuit laser, ainsi que sur la couche de passivation à utiliser. Des travaux ont été entrepris en ce sens [28]. Ils s'appuyent sur les outils de simulations proposés dans le § IV.4.2 et § V.3.1.

Enfin, et de manière encore plus importante que pour les émetteurs sélectifs, le facteur temps est décisif. En effet, en raison de la surface à traiter (intégralité de la face arrière de la cellule), le temps de procédé d'une cellule à BSF au bore recuit par laser est aujourd'hui de près de deux minutes avec le laser C. Une telle durée est totalement incompatible avec les standards industriels, et il parait même difficile d'imaginer un laser assez puissant pour traiter une telle surface en un temps acceptable. Aussi, pour remédier à ce problème, il conviendra de se tourner rapidement vers des BSF sélectifs ou localisés afin de réduire au maximum le temps de procédé. Ce changement ne pourra néanmoins s'effectuer que si une couche de passivation adaptée est disponible.

Bibliographie

[1] D. K. Schroder et D. L. Meier : Solar cell contact resistance - a review. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-31(5):637–647, 1984.

[2] D. L. Meier et D. K. Schroder : Contact resistance : Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-31(5):647–653, 1984.

[3] M. Ju, Y. . Lee, J. Lee, B. Kim, K. Ryu, K. Choi, K. Song, K. Lee, C. Han, Y. Jo et J. Yi : Double screen printed metallization of crystalline silicon solar cells as low as 30 μm metal line width for mass production. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 100:204–208, 2012.

[4] A. Mette, P. L. Richter, M. Hörteis et S. W. Glunz : Metal aerosol jet printing for solar cell metallization. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 15(7):621–627, 2007.

[5] C. Boulord, A. Kaminski, Y. Veschetti et M. Lemiti : Comparison of different electrochemical deposits for contact metallization of silicon solar cells. *Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology*, 165(1-2):53–56, 2009.

[6] C. Boulord, A. Kaminski, B. Canut, S. Cardinal et M. Lemiti : Electrical and structural characterization of electroless nickel-phosphorus contacts for silicon solar cell metallization. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(7):H742–H745, 2010.

[7] *International Technology Roadmap for Photovoltaics*. SEMI PV Group Europe, 2012. Consultable sur http ://www.itrpv.net/status.html.

[8] A. Luque et S. Hegedus : *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2003.

[9] Martin A. Green : *Solar Cells : Operating Principles, Technology and System Applications*. National Library of Australia, 1998.

[10] B. Paviet-Salomon, J. F. Lerat, T. Emeraud, S. Manuel, S. Gall, R. Monna et A. Slaoui : Large area excimer laser doping for high efficiency crystalline Si solar cells using EXCICO LTA-TD equipment. *In Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1358–1360, 2011.

[11] R. R. King, R. A. Sinton et R. M. Swanson : Studies of diffused phosphorus emitters : Saturation current, surface recombination velocity, and quantum efficiency. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 37(2):365–371, 1990.

[12] W. A. Nositschka, O. Voigt, P. Manshanden et H. Kurz : Texturisation of multicrystalline silicon solar cells by RIE and plasma etching. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80(2):227–237, 2003.

[13] A. K. Volk, U. Jäger, J. Rentsch et R. Preu : A novel approach for mask-free selective emitter technology combining laser doping and wet chemical etch back. *In Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 884–889, 2011.

[14] G. Hahn : Status of selective emitter technology. *In Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 1091–1096, 2010.

[15] S. W. Glunz, J. Dicker, M. Esterle, M. Hermle, J. Isenberg, F. J. Kamerewerd, J. Knobloch, D. Kray, A. Leimenstoll, F. Lutz, D. Osswald, R. Preu, S. Rein, E. Schäffer, C. Schetter, H. Schmidhuber, H. Schmidt, M. Steuder, C. Vorgrimler et G. Willeke : High-efficiency silicon solar cells for low-illumination applications. *In Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 450–453, 2002.

[16] F. Tanay, S. Dubois, N. Enjalbert et J. Veirman : Low temperature-coefficient for solar cells processed from solar-grade silicon purified by metallurgical route. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 19(8):966–972, 2011.

[17] P. C. Dhanasekaran et B. S. V. Gopalam : The physical behaviour of an n^+p silicon solar cell in concentrated sunlight. *Solid State Electronics*, 25(8):719–722, 1982.

[18] C. W. Chen, A. Ebong, J. Renshaw, K. Tate, F. Zimbardi, A. Rohatgi et M. Finot : Development and understanding of high-efficiency screen-printed concentrator silicon solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 1(2):231–235, 2011.

[19] B. Paviet-Salomon, S. Gall et A. Slaoui : Investigation of charges carrier density in phosphorus and boron doped SiN:H layers for crystalline silicon solar cells. *à paraître dans Materials and Science Engineering B*, 2012.

[20] R. Cabal : *Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.

[21] A. Das, V. Meemongkolkiat, D. S. Kim, S. Ramanathan et A. Rohatgi : 20 % efficient screen-printed cells with spin-on-dielectric-passivated boron back-surface field. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(10):2462–2469, 2010.

[22] J. Hohl-Ebinger et W. Warta : Bifacial solar cells in STC measurements. *In Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 1358–1362, 2010.

[23] T. Dullweber, S. Gatz, H. Hannebauer, T. Falcon, R. Hesse, J. Schmidt et R. Brendel : Towards 20 % efficient large-area screen-printed rear-passivated silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 2011.

[24] S. Gall, B. Paviet-Salomon, J. F. Lerat, T. Emeraud, A. Slaoui, F. Mermet, A. Bahouka, M. Gauthier, N. Le Quang, J. John et O. Kim-Hak : Laser processing for manufacturing of high efficiency and thin silicon solar cells : status of the European Eurogia+ project. *à paraître dans Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Francfort, Allemagne*, 2012.

[25] F. Granek : *High-efficiency back-contact back-junction silicon solar cells.* Thèse de doctorat, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2009.

[26] N. Auriac, B. Grange, R. Cabal, A. Maris-Froelich et P. J. Ribeyron : High efficiency bifacial solar cell developped on monocrystalline Si and transferred to multicrysralline Si. *Energy Procedia*, 8:427 – 434, 2011.

[27] D. L. Meier, V. Chandrasekaran, A. M. Payne, S. Wang, A. Rohatgi, Y. W. Ok, F. Zimbardi, J. E. O'Neill, C. A. Davis et H. P. Davis : n-type, ion implanted silicon solar cells and modules. *In Conference Record of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, États-Unis*, pages 3337–3340, 2011.

[28] B. Paviet-Salomon, A. Lanterne, J. F. Lerat, T. Emeraud, S. Gall et A. Slaoui : Excimer Laser Annealing of implanted boron for silicon solar cells. *à paraître dans Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Francfort, Allemagne*, 2012.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse est consacrée à l'étude des procédés de dopage et de recuit laser et à leurs applications pour la réalisation de cellules solaires au silicium cristallin. Dans ce but, trois systèmes laser ont été évalués. Il s'agit d'un laser vert nanoseconde, d'un laser ultraviolet picoseconde à très haute cadence, et d'un laser excimère ultraviolet. Les sources dopantes étudiées sont quant à elles de trois sortes : le verre de phosphore issu d'une diffusion gazeuse $POCl_3$, des films de nitrure de silicium déposés par PECVD et dopés au phosphore ou au bore, et des implantations ioniques de bore et de phosphore.

Pour chaque couple laser/source dopante, les propriétés électriques et structurales des émetteurs réalisés ont été soigneusement étudiées et les tendances observées ont été explicitées par des modèles qualitatifs ou numériques simples. Les procédés de dopage développés ont ensuite été appliqués afin de réaliser des cellules solaires à émetteur sélectif et des cellules solaires à BSF au bore.

Propriétés des émetteurs réalisés par dopage et par recuit laser

En accord avec l'état de l'art, les études structurales ont confirmé que l'utilisation de lasers pulsés opérant en régime nanoseconde ou picoseconde et émettant dans le visible ou l'ultraviolet permet d'obtenir une recristallisation épitaxiale du silicium fondu, et n'engendre donc pas ou peu de défaut.

L'étude des propriétés électriques s'est concentrée sur des paramètres simples tels que la résistance carrée et le courant de saturation. Des tendances « générales », communes à toutes les sources dopantes et à tous les lasers étudiés au cours de cette thèse, ont ainsi été mises en lumière :

(1) la résistance carrée diminue lorsque la fluence ou la puissance laser augmente ;

(2) la profondeur de jonction augmente tandis que la concentration de surface diminue lorsque la fluence ou la puissance laser augmente ;

(3) le dopage est d'autant plus efficace que le taux de recouvrement est important ou que le nombre de passages est élevé.

D'autre part, le courant de saturation des émetteurs dopés par laser se révèle être le plus bas à forte fluence (ou puissance), c'est-à-dire à faible résistance carrée. Cette tendance n'est pas connue de l'état de l'art et est contraire à celle observée sur les émetteurs $POCl_3$ et BCl_3. À l'aide des profils SIMS et du logiciel PC1D, nous avons montré que cette tendance résulte de la déplétion de surface observée lors du dopage laser à fortes fluences.

Développement de sources dopantes innovantes

En accord avec les objectifs de thèse proposés à la page 53, deux « nouvelles » sources dopantes ont été développées : les films de nitrure de silicium dopés au bore ou au phosphore d'une part, et les jonctions implantées d'autre part.

Le recuit laser d'implantation ionique n'est évidemment pas une nouveauté en soi (il est utilisé de longue date dans la microélectronique [1]), mais il n'a été remis au goût du jour que récemment dans le photovoltaïque [2, 3, 4]. Les projections tablent par ailleurs sur une part de plus en plus importante de l'implantation ionique sur les lignes de production. Aussi, l'exploration de cette voie s'avérait indispensable dans le cadre d'une thèse sur le dopage laser.

Les études menées dans le cadre de cette thèse ont ainsi permis de valider de nombreux acquis de la microélectronique, et ont notamment souligné les avantages des lasers excimères pour activer les atomes implantés. Des taux d'activation de près de 75 % ont ainsi été obtenus pour des implantations de bore.

Les films de nitrure de silicium dopés s'inscrivent eux dans une véritable recherche de sources dopantes innovantes, c'est-à-dire proposant d'autres fonctions en plus de celle de dopage : en l'occurrence, il s'agit de la capacité à jouer simultanément le rôle de couche anti-reflet, de couche de passivation et bien sûr de source dopante. Dans ce contexte, le développement des films de nitrure de silicium dopés est à rapprocher de celui des films de carbure de silicium dopés, tels que les films de SiC(X) [5] et de SiCN(X) [6].

Les études menées dans le cadre de cette thèse ont ainsi montré que les films de nitrure de silicium dopés au phosphore se comportent de manière très similaire au verre de phosphore. Les émetteurs formés par dopage laser à partir des films de SiN(P) montrent en effet des caractéristiques (résistances carrées, courants de saturation, profils SIMS...) très proches de celles des émetteurs réalisés à partir du PSG.

Le dopage à partir des films dopés au bore nécessite quant à lui un choix judicieux du laser : les lasers émettant dans l'ultraviolet s'avèrent ainsi beaucoup plus adaptés que ceux émettant dans le vert. Cette précaution étant prise, les films de SiN(B) permettent de réaliser des dopages très efficaces, avec des résistances carrées allant jusqu'à 10 $\Omega/\square$.

Application du dopage laser aux cellules solaires

Un procédé de réalisation de cellules solaires à émetteur sélectif par dopage laser à partir du verre de phosphore a été proposé. Un rendement de 18,3 % est obtenu sur substrat monocristallin, soit un gain de 0,6 $\%_{abs}$ par rapport à une cellule standard. Ce gain provient d'une augmentation de la densité de courant de court-circuit (+ 0,9 mA/cm^2) et de la tension en circuit ouvert (+ 8 mV). Ce procédé a également été appliqué sur substrat multicristallin, sur lequel un rendement de 16,7 % est obtenu (gain de 0,4 $\%_{abs}$). Une étape optionnelle de gravure chimique de l'émetteur mince a également été mise en place, et permet un gain supplémentaire de 0,2 $\%_{abs}$. L'étude du comportement sous faible éclairement des cellules à émetteur sélectif a permis de mesurer leur facteur d'idéalité. Ce dernier est égal à l'unité, ce qui montre que l'étape de dopage laser n'a pas endommagé l'émetteur de la cellule. Enfin, nous avons proposé une alternative à l'empilement verre/EVA pour l'encapsulation des cellules

à émetteur sélectif. En effet, à l'aide de simulations numériques, nous avons montré qu'un empilement Téflon/Tectosil permettait de maximiser la densité de courant de court-circuit des cellules à émetteur sélectif encapsulées.

D'autre part, nous avons proposé un mode de réalisation de cellules à émetteur sélectif à l'aide des couches de nitrure de silicium dopées au phosphore. Dans ce procédé, l'émetteur mince est réalisé par diffusion thermique, et les zones surdopées par dopage laser. Cette méthode permet donc de s'affranchir de la diffusion $POCl_3$. Les performances de ces cellules à émetteur sélectif (rendement de 16,2 %) s'avèrent inférieures à celles réalisées à l'aide du verre de phosphore, notamment en raison d'un gain très faible en densité de courant de court-circuit (+ 0,3 mA/cm²) et d'une baisse notable de la tension en circuit ouvert (- 3 mV). Ce procédé reste cependant prometteur, plusieurs voies d'amélioration étant envisagées.

Enfin, dans un dernier temps, la technique du recuit laser est utilisée pour réaliser des cellules avec un BSF au bore. Les profils les plus adaptés sont tout d'abord sélectionnés grâce à des simulations numériques. Les cellules réalisées selon ce procédé offrent ainsi une densité de courant de court-circuit de 37,6 mA/cm² et une tension en circuit ouvert de 630 mV. Ces performances permettent d'obtenir un rendement de 16,7 %, soit un gain de 0,3 $\%_{abs}$ par rapport à une cellule avec un BSF à l'aluminium. Ce gain est cependant plus faible que d'autres techniques de réalisation de BSF au bore [7, 8].

Perspectives

L'application réussie du dopage et du recuit laser aux cellules à émetteur sélectif et aux cellules PERT à BSF au bore permet de disposer de deux puissantes briques de base permettant d'envisager le développement de cellules à très haut rendement, ainsi que d'explorer de nouvelles applications du dopage laser. Dans ce contexte, nous proposons trois pistes de recherche qu'il nous parait important de privilégier :

(1) Réalisation de surdopages n^{++} et p^{++} juxtaposés. Cette thèse a permis de développer les outils et les méthodes permettant de réaliser de manière séparée aussi bien des dopages n^{++} que p^{++}. Néanmoins, la juxtaposition de surdopages n^{++} et p^{++} sur le même substrat n'est pas encore maitrisée. L'intérêt en est pourtant très grand, notamment pour la réalisation de cellules IBC. Une preuve de concept a ainsi été apportée par l'UNSW avec la réalisation par dopage laser d'une cellule IBC ayant un rendement de 14,5 % [9]. De nombreux progrès restent cependant à accomplir. Les difficultés résident notamment dans le choix des sources dopantes et dans la maitrise des shunts entre les zones n^{++} et p^{++}.

(2) Ingénierie des sources dopantes. Les travaux sur les films de nitrure de silicium dopés au bore ou au phosphore ont souligné l'intérêt de disposer de sources dopantes offrant d'autres fonctionnalités que le simple dopage. Cependant, le développement d'une couche diélectrique dopée assurant une passivation de qualité en plus d'un dopage efficace s'avère délicat, particulièrement en ce qui concerne les diélectriques dopés au bore [10]. D'autre part, les couches diélectriques dopées semblent très prometteuses pour la réalisation de zones compensées, notamment à la surface d'un émetteur au bore [11]. De nombreux progrès restent à accomplir dans ces deux domaines.

(3) Métallisation par laser. La réalisation de surdopages n^{++} et p^{++} étant désormais bien maitrisée

grâce aux nombreux couples laser/sources dopantes disponibles, qui permettent de s'adapter aux exigences des différentes technologies de cellules, les travaux se portent sur d'autres utilisations du laser. Au premier rang des techniques prometteuses figure l'utilisation du laser pour la réalisation de siliciure de nickel. Cette technique consiste à irradier par laser une couche de nickel déposée sur un substrat de silicium afin de créer un alliage Ni-Si. Ce siliciure sert ensuite de couche d'accroche pour métallisations par électrodéposition. Un prototype déjà très avancé, utilisant un laser excimère émettant dans l'ultraviolet pour la réalisation du siliciure de nickel, a été proposé par l'Imec [12], avec un rendement de 20 %.

Bibliographie

[1] S. M. Sze : *VLSI Technology*. McGraw-Hill, 1988.

[2] N. Bateman, P. Sullivan, C. Reichel, J. Benick et M. Hermle : High quality ion implanted boron emitters in an interdigitated back contact solar cell with 20 % efficiency. *Energy Procedia*, 8:509 – 514, 2011.

[3] V. Yelundur, B. Damiani, V. Chandrasekaran, A. Adedokun, A. Payne, X. Wang, D. Meier, B. McPherson, A. Rohatgi, A. Gupta, R. J. Low, P. Sullivan et J. Mullin : First implementation of ion implantation to produce commercial silicon solar cells. *In Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne*, pages 831–834, 2010.

[4] R. Low, A. Gupta, J. Mullin, V. Yelundur, B. Damiani, V. Chandrasekaran, D. Meier, B. McPherson et A. Rohatgi : High efficiency selective emitter enabled through patterned ion implantation. *In Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, USA*, 2011.

[5] S. Janz, S. Riepe, M. Hofmann, S. Reber et S. Glunz : Phosphorus-doped SiC as an excellent p -type si surface passivation layer. *Applied Physics Letters*, 88(13), 2006.

[6] R. Ferre, A. Orpella, D. Munoz, I. Martín, F. Recart, C. Voz, J. Puigdollers, P. Roca i Cabarrocas et R. Alcubilla : Very low surface recombination velocity of crystalline silicon passivated by phosphorus-doped a-SiC_xN_y:H(n) alloys. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 16(2):123–127, 2008.

[7] R. Cabal : *Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.

[8] N. Auriac, B. Grange, R. Cabal, A. Maris-Froelich et P. J. Ribeyron : High efficiency bifacial solar cell developped on monocrystalline Si and transferred to multicrysralline Si. *Energy Procedia*, 8:427 – 434, 2011.

[9] C. Chan, B. Hallam et S. Wenham : Simplified interdigitated back contact solar cells. *Energy Procedia*, 27:543 – 548, 2012.

[10] J. Seiffe, D. Suwito, L. Korte, M. Hofmann, S. Janz, J. Rentsch et R. Preu : Thermally activated p- and n-doped passivation layers. *In Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne*, pages 1562–1568, 2009.

[11] S. Gall, B. Paviet-Salomon, J. F. Lerat et T. Emeraud : High quality passivation scheme combined with laser doping from SiN(P,B) layer for silicon solar cell. *Energy Procedia*, 27:467 – 473, 2012.

[12] L. Tous, M. Aleman, H. Bender, J. Das, T. Emeraud, J. John, J. F. Lerat, J. Meersschaut, R. Mertens, J. Poortmans, R. Russell et A. Uruena De Castro : Nickel silicide formation using excimer laser annealing. *Energy Procedia*, 27:503 – 509, 2012.

Publications de l'auteur

Journaux à comité de lecture

1. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall et A. Slaoui : Investigation of charges carrier density in phosphorus and boron containing SiN:H layers for crystalline silicon solar cells, *à paraître dans Materials Science and Engineering B (2012).*
2. **B. Paviet-Salomon**, J. F. Lerat, A. Lanterne, T. Emeraud, S. Gall et A. Slaoui : Laser annealed, implanted boron emitters for B-BSF silicon solar cells, *Energy Procedia 27 (2012) 474-479.*
3. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall, S. Manuel, R. Monna et A. Slaoui : Experimental and analytical study of saturation current density of laser-doped phosphorus emitters for silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 2536-2539.*
4. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall, S. Manuel, R. Monna, A. Slaoui, L. Vandroux, R. Hida et S. Dechenaux : Laser doping using phosphorus-doped silicon nitrides, *Energy Procedia 8 (2011) 700-705.*
5. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall, S. Manuel, R. Monna et A. Slaoui : Analysis of laser-doped phosphorus emitters, *Energy Procedia 8 (2011) 214-219.*

Actes de conférences internationales

1. **B. Paviet-Salomon**, S. Manuel, S. Gall, R. Monna, A. Slaoui, L. Vandroux, R. Hida et S. Dechenaux : Selective emitter silicon solar cells without $POCl_3$ diffusion, *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne (2011) 1369-1371.*
2. **B. Paviet-Salomon**, S. Manuel, S. Gall, M. Baudrit, R. Monna et A. Slaoui : 19.3 % efficient selective emitter silicon solar cells by industrial process, *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne (2011) 1365-1368.*
3. **B. Paviet-Salomon**, J. F. Lerat, T. Emeraud, S. Manuel, S. Gall, R. Monna et A. Slaoui : Large area excimer laser doping for high efficiency crystalline Si solar cells, *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hambourg, Allemagne (2011) 1358-1360.*
4. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall, S. Manuel, R. Monna et A. Slaoui : Laser-doped selective emitter silicon solar cells, *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valence, Espagne (2010) 2179-2182.*

Brevets

1. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall et S. Manuel : Procédé de réalisation d'une cellule solaire à émetteur sélectif, *brevet déposé auprès de l'Office Européen des Brevets*, 2012.
2. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall, A. Lanterne et S. Manuel : Procédé de fabrication de composant microélectronique, *brevet déposé auprès de l'Office Européen des Brevets*, 2012.

Présentations orales dans des conférences internationales

1. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall et A. Slaoui : Investigation of charges carrier density in phosphorus and boron containing SiN:H layers for crystalline silicon solar cells, *présentée au Spring Meeting EMRS*, Strasbourg, France, 14 - 18 avril 2012.
2. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall, S. Manuel, R. Monna, A. Slaoui, L. Vandroux, R. Hida et S. Dechenaux : Laser doping using phosphorus-doped silicon nitrides, *présentée à 1st SiliconPV*, Freiburg, Allemagne, 17 - 20 avril 2011.

Présentations orales dans des congrès

1. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall, S. Manuel, R. Monna, A. Slaoui, L. Vandroux, R. Hida et S. Dechenaux : Dopage laser à l'aide de couches de SiN dopées au phosphore pour la réalisation de cellules solaires à émetteur sélectif, *présentée lors de la 3eme Journée PV Inter-Instituts*, Savoie Technolac, France, 6 juillet 2011.
2. **B. Paviet-Salomon**, S. Gall, S. Manuel, R. Monna et A. Slaoui : Dopage laser pour la réalisation de cellules solaires à émetteur sélectif, *présentée aux Journées FedEsol Junior*, Lyon, France, 4 - 5 avril 2011.

Participation à des congrès

1. École Énergies & Recherches de l'ADEME, 5ème édition, Roscoff, France, 18 - 23 mars 2012.
2. European School Les Houches 2011, *Physics of Solar Cells : from Basics to Last Developments*, Les Houches, France, 30 janvier - 4 février 2011.
3. 47th EMRS-MRS International School of Solid State Physics, *Materials for Renewable Energy*, Erice, Italie, 28 mai - 2 juin 2010.

Bertrand PAVIET-SALOMON

Procédés de dopage et de recuit laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques au silicium cristallin

Résumé

Cette thèse se propose d'étudier les procédés de dopage et de recuit laser comme outils permettant la réalisation de cellules photovoltaïques au silicium cristallin. Des émetteurs dopés ou recuits par laser sont tout d'abord réalisés à l'aide de trois lasers et de différentes sources dopantes. Les lasers utilisés sont un laser vert nanoseconde, un laser excimère et un laser ultraviolet à haute cadence. Comme sources dopantes nous avons utilisé le verre de phosphore, des couches de nitrures de silicium dopées au bore ou au phosphore, ou encore des implantations ioniques de bore ou de phosphore. Des dopages très efficaces sont obtenus avec chaque couple laser/source dopante. En particulier, de faibles valeurs de résistances carrées et de densités de courant de saturation sont obtenues. Ces procédés laser sont ensuite appliqués à la réalisation de cellules à émetteur sélectif et à champ arrière au bore. Les cellules à émetteur sélectif dopé par laser (en utilisant le verre de phosphore comme source dopante) atteignent un rendement de 18,3 %, ce qui représente un gain total de 0,6 $\%_{abs}$ comparé aux cellules standard à émetteur homogène. Les cellules à champ arrière au bore recuit par laser (à partir d'une implantation ionique de bore) montrent quant à elles un gain de 0,3 $\%_{abs}$ par rapport aux cellules à champ arrière à l'aluminium, offrant ainsi un rendement de 16,7 %.

Mots clés : silicium, photovoltaïque, dopage laser, recuit laser, émetteur sélectif, BSF bore.

Résumé en anglais

This study aims at investigating laser doping and laser annealing for crystalline silicon solar cells processing. Laser-processed emitters are firstly realized using three lasers and different dopants sources. The lasers are a nanosecond green laser, an excimer laser and a high-frequency ultraviolet laser. As dopants sources we used either phosphosilicate glass, phosphorus and boron-doped silicon nitrides, or phosphorus and boron ion implantation. Efficient phosphorus and boron doping are obtained using any of these laser/sources couple. In particular, low sheet resistances and low emitter saturation current densities are obtained. These laser processes are then applied to selective emitter and boron back-surface-field solar cells. Laser-doped selective emitter solar cells (using phosphosilicate glass as a dopants source) reach 18.3 % efficiency. This represents an overall gain of 0.6 $\%_{abs}$ when compared to standard homogeneous emitter. On the other hand, laser-annealed boron back-surface-field solar cells (using implanted boron as a dopants source) feature an overall gain of 0.3 $\%_{abs}$ when compared to standard aluminium back-surface-field solar cells, thus yielding an efficiency of 16.7 %.

Keywords: silicon, photovoltaic, laser doping, laser annealing, selective emitter, boron BSF.