



# Amélioration de la passivation de cellules solaires de silicium à hétérojonction grâce à l'implantation ionique et aux recuits thermiques

Alice Defresne

## ► To cite this version:

Alice Defresne. Amélioration de la passivation de cellules solaires de silicium à hétérojonction grâce à l'implantation ionique et aux recuits thermiques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS533 . tel-01580995

**HAL Id: tel-01580995**

**<https://theses.hal.science/tel-01580995>**

Submitted on 4 Sep 2017

**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.

NNT : 2016SACLS533

**THESE DE DOCTORAT**  
**DE**  
**L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY**  
**PREPAREE A**  
**L'UNIVERSITE PARIS-SUD**

**ECOLE DOCTORALE N° 576**  
**Particules, Hadrons, Energie, Noyau, Instrumentation,**  
**Imagerie, Cosmos et Simulation (PHENIICS)**

**Spécialité de doctorat : Science des matériaux**

**Par**

**Mlle Alice Defresne**

**Amélioration de la passivation de cellules solaires de silicium à**  
**hétérojonction grâce à l'implantation ionique et aux recuits thermiques**

**Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 7 décembre 2016 :**

**Composition du Jury :**

M. Bacri Charles-Olivier  
M. Barbot Jean-François  
M. Mathiot Daniel  
M. De Wolf Stefaan  
M. Plantevin Olivier  
M. Roca i Cabarrocas Pere

Directeur de Recherche, Université Paris-Sud, CSNSM  
Professeur, Université de Poitiers, ENSMA  
Professeur, Université de Strasbourg, ICube  
Chercheur, Université KAUST, KSC  
Maitre de Conférence, Université Paris-Sud, CSNSM  
Directeur de Recherche, Ecole Polytechnique, LPICM

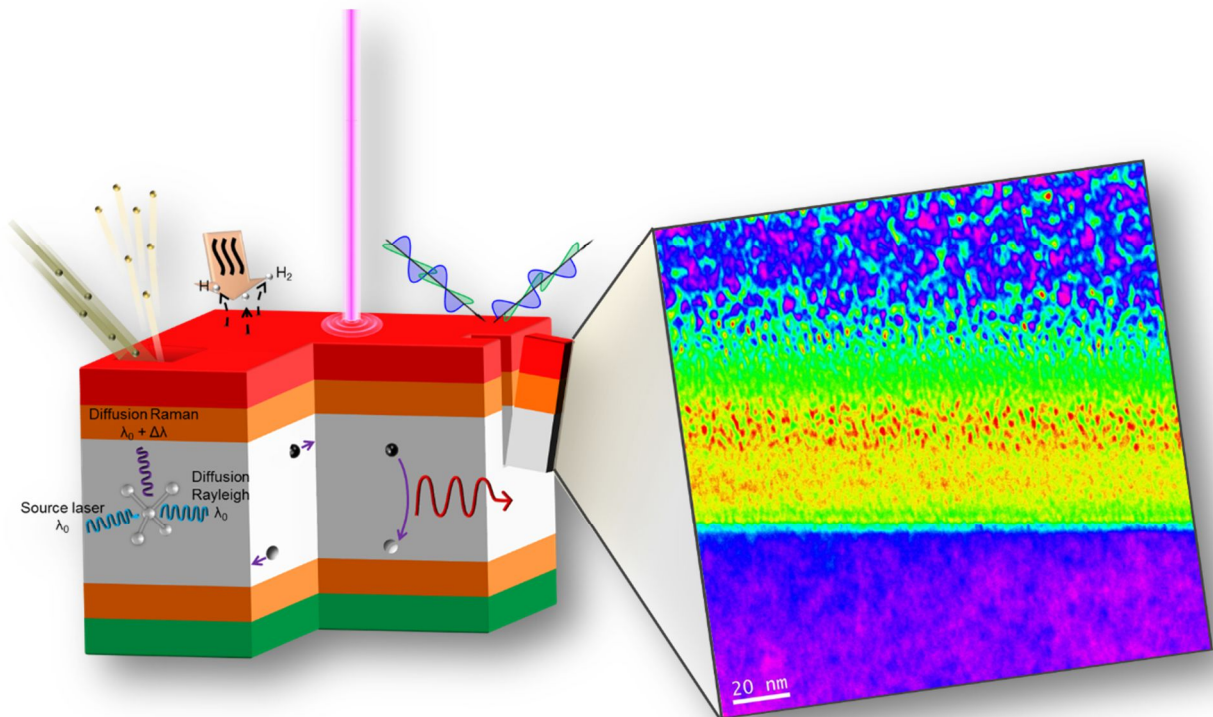
Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse



Thèse de doctorat en Science des matériaux

Par  
Alice Defresne

*Amélioration de la passivation de cellules solaires de  
silicium à hétérojonction grâce à l'implantation  
ionique et aux recuits thermiques*







« Le doute est le commencement de la science. »

Jean-Baptiste de La Roche, Pensées et maximes (1843)

*A Cédric,  
Mes parents et mes sœurs.*



## *Remerciements*

Le doctorat se prépare sur trois années à la fois longues et courtes, jalonnées de déceptions et de satisfactions, qui ont pu être surmontées pour les unes et célébrées pour les autres avec l'aide d'un grand nombre de personnes de mon entourage que je remercie pour leur patience et leur présence.

Ce doctorat s'est déroulé au sein du Centre de Science Nucléaire et Science de la Matière (CSNSM) et du Laboratoire de Physique et Couche Mince (LPICM). A ce titre je remercie les directeurs de chacun des laboratoires, M. Jean-Antoine Scarpaci et M. Pere Roca i Cabarrocas. Je remercie Charles-Olivier Bacri pour avoir accepté de faire partie de mon jury et pour l'avoir présidé. Je remercie les deux rapporteurs, Daniel Mathiot et Jean-François Barbot pour avoir lu et rapporté les plus de 200 pages qui constituent mon manuscrit et pour la discussion intéressante et enrichissante qui a suivie. Je remercie également Stefaan De Wolf d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens également à remercier Claire Marrache pour avoir relu et traqué les nombreuses fautes d'orthographe présentes initialement dans ce manuscrit, mais également pour les discussions de fin de journée tout au long de ses trois ans.

Au CSNSM, je remercie Olivier Plantevin d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse ainsi que la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordé au cours de ces trois années. Je remercie Cyril Bachelet pour avoir relu la partie sur l'implantation et les implanteurs et pour sa rapidité de réaction lors de mes nombreuses demandes de temps de faisceaux, malgré des emplois du temps très chargés. J'en profite dans le même temps pour remercier Jérôme Bourçois pour les différentes implantations et Cédric Baumier pour les inestimables résultats obtenus avec le MET. De manière plus générale, je remercie toute l'équipe Sémiramis pour sa bonne humeur et les différents moments passés ensemble. Ainsi que Franck Fortuna et Andres Santander dans le groupe de physique du solide.

Je remercie également les doctorants Noémie Bardin, Cédric Bareille, Felix Hautot et Vincent Humbert, pour les discussions les bons moments, le soutien et les idées que nous avons partagées.

Au LPICM, je remercie tout particulièrement mon co-directeur de thèse Pere Roca i Cabarrocas qui a toujours su se montrer disponible et à l'écoute, auprès de qui j'ai pu approfondir et développer mes connaissances et pour les échanges que nous avons eus toujours enrichissants. Pere est une personne qui vous pousse à aller au fond de vos idées et est capable de remettre en cause ce qu'il prenait pour acquis. Les discussions avec Martin Foldyna et François Silva m'ont permis dans un premier temps de mieux comprendre les résultats obtenus avec les différentes techniques de caractérisation et dans un second temps de perfectionner le modèle expliquant les principaux résultats présentés dans ce manuscrit. Pour les techniques de caractérisation, je remercie François Jomard pour les mesures SIMS et Ileana Florea pour les lames de Microcopies FIB et les mesures réalisées avec le Titan Nanomax. Je remercie également Cyril Jadaud et Jérôme Charliac du BEER pour l'entretien des machines et la rapidité de leurs réparations. Je remercie le duo Eric Paillassa et Frédéric Liege pour la partie informatique.

Je remercie Jean-Christophe Dornstetter pour ses explications sur la jonction PN et les quasi-niveaux de Fermi et ma formation sur l'exodiffusion. Je remercie Jean-Luc Moncel et Jean-Charles Vanel pour leurs encouragements. Les Doctorants Alba Peinado, Sang Hyuk Yoo, Ciara Toccafondi, Anna Shirinskaya, Fabien Lebreton, Paul Narchi, Guillaume Fischer et Ronan Leal.

Merci à tous pour ces trois années et plus particulièrement Cédric qui m'a soutenue de façon inconditionnelle tout au long de cette expérience.

## Résumé

Les cellules solaires à hétérojonction a-Si:H/c-Si atteignent un rendement record de 24.7% en laboratoire. La passivation de la surface du c-Si est la clé pour obtenir de hauts rendements. En effet, la brusque discontinuité de la structure cristalline à l'interface amorphe/cristal induit une forte densité de liaisons pendantes créant une grande densité de défauts dans la bande interdite. Ces défauts sont des centres de recombinaison pour les paires électron-trou photogénérées dans le c-Si. Différentes couches diélectriques peuvent être utilisées pour passiver les wafers dopés n et dopés p : (i) le SiO<sub>2</sub> réalisé par croissance thermique, (ii) l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé par ALD, (iii) le a-SiN<sub>x</sub>:H et l'a-Si:H déposés par PECVD. La couche de passivation la plus polyvalente est a-Si:H puisqu'elle peut passiver aussi bien les wafers dopés n que ceux dopés p. De plus sa production est peu coûteuse en énergie car sa croissance est réalisée à une température d'environ 200°C. L'inconvénient de cette couche de passivation est que lorsqu'elle est dopée p elle ne supporte pas des températures supérieures à 200°C, en raison de l'exodiffusion des atomes d'hydrogène qu'elle contient. Cependant, afin d'avoir un bon contact électrique, TCO et électrodes métalliques, il est souhaitable de recuire à plus haute température (entre 300°C et 500°C).

Nous avons implanté des ions Argon dans des précurseurs de cellules solaires à des énergies comprises entre 1 et 30 keV, de façon à contrôler la profondeur à laquelle nous créons les défauts. En variant la fluence entre 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> et 10<sup>15</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> nous contrôlons la concentration de défauts créés. Nous montrons qu'une implantation à une énergie de 5 keV avec une fluence de 10<sup>15</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> n'est pas suffisante pour endommager l'interface a-Si:H/c-Si. La durée de vie effective des porteurs minoritaires mesurée par photoconductance (temps de décroissance de la photoconductivité) passe de 3 ms à 2,9 ms après implantation. En revanche les implantations à 10 keV (10<sup>14</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>) ou à 17 keV (10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>) sont suffisantes pour dégrader la durée de vie effective de plus de 85%.

Suite aux implantations les cellules solaires ont subi des recuits sous atmosphère contrôlée à différentes températures et ce jusqu'à 420°C. Nous avons découvert que le recuit permet de guérir les défauts introduits par l'implantation. Mais surtout, dans certains cas, d'obtenir des durées de vie après implantation et recuit supérieures aux durées de vie initiales. En combinant l'implantation ionique et les recuits, nous conservons de bonnes durées de vie effective des porteurs de charges (supérieures à 2 ms) même avec des recuits jusqu'à 380°C.

Nous avons utilisé une grande variété de techniques telles que la photoconductance, la photoluminescence, l'ellipsométrie spectroscopique, la microscopie électronique en transmission, la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires, la spectroscopie Raman et l'exodiffusion de l'hydrogène pour caractériser et analyser l'ensemble des résultats et phénomènes physico-chimique intervenant dans la modification des précurseur de cellules solaires.

Nous discutons ici de plusieurs effets tels que l'augmentation de la durée de vie et la tenue en température par la conservation de l'hydrogène dans la couche de silicium amorphe et ceci même après les recuits. Cette conservation peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de défauts au sein du silicium amorphe et par la formation de cavités lors de l'implantation. Durant les recuits l'hydrogène qui diffuse est piégé puis libéré par les cavités et/ou les liaisons pendantes, ce qui limite son exo-diffusion et le rend de nouveau disponible pour la passivation des liaisons pendantes.

**Mots clés :** Cellule solaire de silicium à hétérojonction, Silicium amorphe hydrogéné, Interface amorphe/cristal, Implantation ionique, Passivation, Recuit thermique.

### Abstract

a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells have reached record efficiencies of 24.7%. The passivation of c-Si is the key to achieve a high-efficiency. Indeed, the abrupt discontinuity in the crystal structure at the amorphous/crystal interface induces a high density of dangling bonds creating a high density of defects in the band gap. These defects act as recombination centers for electron-hole pairs photogenerated in c-Si. Several dielectric layers can be used to passivate n-type and p-type wafers: (i) SiO<sub>2</sub> produced by thermal growth, (ii) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited by ALD, (iii) a-SiN<sub>x</sub>:H and a-Si:H deposited by PECVD. The most versatile passivation layer is a-Si: H because it is effective for both p-type and n-type wafers. In addition, this process has a low thermal budget since the deposition is made at ~200°C. The drawback of this passivation layer, in particular when p-type doped, is that it does not withstand temperatures above 200°C. However, in order to have a good electrical contact, TCO and metal electrodes require high temperature annealing (between 300°C and 500°C).

We implanted Argon ions in solar cell precursors with energies between 1 and 30 keV, which allows to control the depth at which we are creating defects. By varying the fluence between 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> and 10<sup>15</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> we control the concentration of defects. We show that implantation with an energy of 5 keV and a fluence of 10<sup>15</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> is not sufficient to damage the a-Si:H/c-Si interface. The effective lifetime of the minority charge carriers, measured using a photoconductance technique (decay time of photoconductivity), decreases only from 3 ms to 2.9 ms after implantation. On the other hand, the implantations at 10 keV (10<sup>14</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>) or at 17 keV (10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>) are sufficient to degrade the effective lifetime by more than 85%. Following implantation the solar cells have been annealed in a controlled atmosphere at different temperatures and this up to 420°C. We show that annealing can heal the implantation defects. Moreover, under certain conditions, we obtain lifetimes after implantation and annealing greater than the initial effective lifetime. Combining ion implantation and annealing leads to robust passivation with effective carrier lifetimes above 2 ms even after annealing our solar cell precursors at 380°C.

We used a large variety of techniques such as photoconductance, photoluminescence, spectroscopic ellipsometry, Transmission Electron Microscopy, Secondary Ion Mass Spectrometry, Raman spectroscopy and hydrogen exodiffusion to characterize and analyze the physico-chemical phenomena involved in the modification of solar cell precursors.

We discuss here several effects such as the increase of the effective lifetime and the temperature robustness by the preservation of hydrogen in the amorphous silicon layer, and this even after annealing. This hydrogen preservation is consistent with the increase of the number of Si-H bonds in amorphous silicon and the formation of cavities during implantation. In the course of annealing the hydrogen which diffuses is trapped and then released by cavities and dangling bonds, which limits its exodiffusion and makes it available for dangling bonds passivation.

**Key words:** Silicon Heterojunction solar cell, Hydrogenated Amorphous Silicon, Amorphous/crystalline interface, Ion implantation, Passivation, Annealing

# *Table des matières*

|                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Remerciements</b>                                                            | <b>iii</b> |
| <b>Résumé - Abstract</b>                                                        | <b>v</b>   |
| <b>Liste des acronymes</b>                                                      | <b>xi</b>  |
| <b>Introduction</b>                                                             | <b>1</b>   |
| I. <b>Etat de l'art du Photovoltaïque</b>                                       | <b>2</b>   |
| II. <b>Implantation et irradiation de cellules solaires</b>                     | <b>4</b>   |
| III. <b>Problématique</b>                                                       | <b>4</b>   |
| <b>Références</b>                                                               | <b>6</b>   |
| <b>CHAPITRE 1 : Etat de l'art</b>                                               | <b>7</b>   |
| I. <b>Energie solaire</b>                                                       | <b>8</b>   |
| II. <b>Matériaux composant une cellule solaire de silicium à hétérojonction</b> | <b>9</b>   |
| 1.    Le silicium monocristallin                                                | 9          |
| 2.    Le silicium amorphe hydrogéné                                             | 12         |
| III. <b>Cellules solaires de silicium à hétérojonction</b>                      | <b>16</b>  |
| 1.    Fonctionnement d'une cellule solaire                                      | 16         |
| 2.    Recombinaisons des paires électron-trou                                   | 21         |
| 3.    Couches de passivation                                                    | 29         |
| 4.    Influence de la température de recuit sur la passivation                  | 31         |
| IV. <b>Création de défauts par implantation ionique</b>                         | <b>33</b>  |
| 1.    Interaction ion-matière                                                   | 34         |
| 2.    Défauts dans le silicium générés par implantation - Notion de DPA         | 34         |
| 3.    Simulation                                                                | 35         |
| V. <b>Conclusion</b>                                                            | <b>36</b>  |
| <b>Références</b>                                                               | <b>37</b>  |
| <b>CHAPITRE 2 : Techniques expérimentales</b>                                   | <b>41</b>  |
| I. <b>Cellules solaires de silicium à hétérojonction</b>                        | <b>42</b>  |
| 1.    Réacteur RF-PECVD et dépôts plasma                                        | 43         |
| 2.    Paramètres de dépôt                                                       | 44         |
| II. <b>Implantation – Création de défauts</b>                                   | <b>45</b>  |
| 1.    Implanteur IRMA                                                           | 45         |
| 2.    Implantation dans un réacteur plasma                                      | 47         |
| III. <b>Caractérisations</b>                                                    | <b>48</b>  |
| 1.    Mesures de la passivation                                                 | 49         |
| 2.    Changements structuraux                                                   | 53         |
| 3.    Contenu en hydrogène                                                      | 60         |
| IV. <b>Recuit sous atmosphère contrôlée</b>                                     | <b>62</b>  |
| V. <b>Conclusion</b>                                                            | <b>62</b>  |
| <b>Références</b>                                                               | <b>63</b>  |



|                                                                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>CHAPITRE 3 : Implantation ionique de cellules solaires de silicium à hétérojonction</b>                                          | <b>65</b>  |
| I. Simulations SRIM                                                                                                                 | 66         |
| II. Dégradation des cellules avec la température de recuit                                                                          | 70         |
| III. Implantation avec IRMA                                                                                                         | 71         |
| 1. Energie d'accélération de 1 keV                                                                                                  | 71         |
| 2. Implantation avec une énergie de 5 keV                                                                                           | 77         |
| 3. Implantation à une énergie de 30 keV                                                                                             | 80         |
| 4. Implantation avec une énergie de 17 keV                                                                                          | 88         |
| 5. Implantation avec une énergie de 10 keV                                                                                          | 100        |
| IV. Discussion                                                                                                                      | 111        |
| <b>Références</b>                                                                                                                   | <b>115</b> |
| <b>CHAPITRE 4 : Modifications induites par les implantations</b>                                                                    | <b>117</b> |
| I. Vérification expérimentale de la position des ions Ar <sup>+</sup> implantés dans l'échantillon                                  | 118        |
| 1. Implantation d'argon à 50 keV avec une fluence de 10 <sup>17</sup> Ar.cm <sup>-2</sup>                                           | 119        |
| 2. Implantation à 10 keV avec une fluence de 10 <sup>15</sup> Ar.cm <sup>-2</sup> .                                                 | 125        |
| II. Modifications structurales suite à l'implantation et aux recuits                                                                | 129        |
| 1. Mesures d'ellipsométrie de l'échantillon implanté à une énergie de 10 keV et une fluence de 10 <sup>15</sup> Ar.cm <sup>-2</sup> | 130        |
| 2. L'interface amorphe/cristal sous implantation et recuits                                                                         | 131        |
| III. Tenue de la passivation avec la température                                                                                    | 141        |
| 1. Evolution des profils d'hydrogène lors de l'implantation et les recuits                                                          | 142        |
| 2. Apport d'hydrogène par le gaz de recuit                                                                                          | 144        |
| 3. Mesures d'exodiffusion                                                                                                           | 150        |
| 4. Piégeage de l'hydrogène par les défauts                                                                                          | 152        |
| IV. Conclusions                                                                                                                     | 158        |
| <b>Références</b>                                                                                                                   | <b>160</b> |
| <b>CHAPITRE 5 : Etudes exploratoires</b>                                                                                            | <b>163</b> |
| I. Implantation avec Kr <sup>+</sup> et O <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                                 | 164        |
| 1. Implantation avec des ions Kr <sup>+</sup>                                                                                       | 164        |
| 2. Implantation avec des ions O <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                                                           | 166        |
| V. Implantation des deux faces                                                                                                      | 169        |
| 1. Implantation à 5 keV avec une fluence de 10 <sup>15</sup> Ar.cm <sup>-2</sup>                                                    | 169        |
| 2. Implantation Ar <sup>+</sup> à 10 keV avec une fluence de 10 <sup>14</sup> Ar.cm <sup>-2</sup>                                   | 171        |
| VI. Implantation dans un réacteur plasma                                                                                            | 173        |
| 1. Précurseur de cellule solaire composé de 45 nm d'a-Si:H                                                                          | 173        |
| 2. Précurseur de cellule solaire composé d'une épaisseur d'a-Si:H de 10 nm                                                          | 175        |
| VII. Conclusion                                                                                                                     | 179        |
| <b>Références</b>                                                                                                                   | <b>180</b> |
| <b>Conclusion et perspectives</b>                                                                                                   | <b>181</b> |
| <b>Annexes</b>                                                                                                                      | <b>187</b> |
| <b>Annexe A Amélioration des rendements des cellules solaires dans le temps</b>                                                     | <b>189</b> |

|                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b><i>Annexe B Généralités sur le silicium</i></b>                                    | <b>191</b> |
| 1. Hybridation et orbitales atomiques                                                 | 191        |
| 2. Orbitales Moléculaires                                                             | 193        |
| 3. Structure de bandes                                                                | 195        |
| 4. Densité des porteurs - Electrons et trous                                          | 197        |
| 5. Donneurs et accepteurs                                                             | 198        |
| 6. Transport des charges dans la cellule solaire                                      | 199        |
| <b><i>Annexe C Implantation ionique</i></b>                                           | <b>203</b> |
| 1. Parcours des ions – perte d'énergie                                                | 203        |
| 2. Domaine des faibles vitesses                                                       | 204        |
| 3. Pulvérisation                                                                      | 207        |
| <b><i>Annexe D Extraction du signal de l'hydrogène des cartographies EFTEM-SI</i></b> | <b>209</b> |
| <b><i>Liste des Figures</i></b>                                                       | <b>211</b> |
| <b><i>Liste des Tableaux</i></b>                                                      | <b>219</b> |



## Liste des acronymes

| Acronymes                      | Signification                                                     |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| a-Si:H                         | Silicium amorphe hydrogéné                                        |
| a-SiC:H                        | Silicium amorphe hydrogéné carboné                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Oxyde d'aluminium                                                 |
| a-SiN <sub>x</sub> :H          | Nitrure de silicium amorphe hydrogéné                             |
| a-SiO <sub>x</sub>             | Oxyde de silicium amorphe                                         |
| ALD                            | Atomic Layer Deposition                                           |
| AM0                            | Air Mass hors atmosphère                                          |
| AM1.5                          | Air Mass au niveau de la mer                                      |
| BSF                            | Back Surface Field                                                |
| c-Si                           | Silicium cristallin                                               |
| cfc                            | Cubique à faces centrées                                          |
| D <sub>it</sub>                | Densité d'états d'interface                                       |
| DPA                            | Déplacements Par Atome                                            |
| EDX                            | Energy Dispersive X-ray Spectrometry                              |
| E <sub>d</sub>                 | Energie seuil de déplacement                                      |
| EELS                           | Electron Energy Loss Spectroscopy                                 |
| E <sub>F</sub>                 | Energie de Fermi                                                  |
| E <sub>Fn</sub>                | Quasi-niveau de Fermi des électrons                               |
| E <sub>Fp</sub>                | Quasi-niveau de Fermi des trous                                   |
| EFTEM-SI                       | Energy Filtered Transmission Electron Microscopy-Spectrum Imaging |
| E <sub>g</sub>                 | Energie du gap                                                    |
| ERDA                           | Elastic Recoil Detection Analysis                                 |
| EXAFS                          | Extended X-Ray Absorption Fine Structure                          |
| FFT                            | Fast Fourier Transform                                            |
| FIB                            | Focused Ion Beam                                                  |
| FWHM                           | Full width at half maximum                                        |
| Fz                             | Float Zone                                                        |
| GIF                            | Gatan Imaging Filter                                              |
| HIT                            | Heterojunction with Intrinsic Thin layer                          |
| HF                             | Acide Fluorhydrique                                               |
| i-V <sub>oc</sub>              | tension de circuit ouvert implicite                               |
| IBC                            | Interdigitated Back Contacts                                      |
| IBIEC                          | Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization                        |
| IRMA                           | Implanteur pour la Recherche en Métallurgie et en Astrophysique   |
| ITO                            | Indium Tin Oxide                                                  |
| LCAO                           | Linear Combinations of Atomic Orbitals                            |
| L <sub>n</sub>                 | Longueur de diffusion des électrons dans le cristal               |
| MET                            | Microscope électronique en transmission                           |
| NRA                            | Nuclear Reaction Analysis                                         |
| NREL                           | National Renewable Energy Laboratory                              |
| OM                             | Orbitale Moléculaire                                              |
| PECVD                          | Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition                         |

|                     |                                                                    |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------|
| PERC                | <i>Passivated Emitter and Rear Cell</i>                            |
| PERT                | <i>Passivated Emitter, Rear Totally Diffused</i>                   |
| PIXE                | <i>Proton Induced X-ray Emission</i>                               |
| PL                  | <i>Photoluminescence</i>                                           |
| QMS                 | <i>Quadrupole Mass Spectrometer</i>                                |
| RBS                 | <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>                      |
| RCE                 | <i>Résonance Cyclotron Electronique</i>                            |
| RF                  | <i>Radiofréquence</i>                                              |
| RMN                 | <i>Résonance Magnétique nucléaire</i>                              |
| R <sub>p</sub>      | <i>Projected Range</i>                                             |
| SCCM                | <i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>                       |
| SE                  | <i>Spectroscopic Ellipsometry</i>                                  |
| SHJ                 | <i>Silicon HeteroJunction solar cell</i>                           |
| SIMS                | <i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>                             |
| SRH                 | <i>Shockley-Read-Hall</i>                                          |
| SRIM                | <i>Stopping and Range of Ions in Matter</i>                        |
| $\tau_{\text{eff}}$ | <i>Durée de vie effective des porteurs de charges minoritaires</i> |
| TA                  | <i>Phonon Transverse Acoustique</i>                                |
| TBH                 | <i>Tightly Bonded Hydrogen</i>                                     |
| TCO                 | <i>Transparent conductive Oxide</i>                                |
| TO                  | <i>Phonon Transverse Optique</i>                                   |
| TRIM                | <i>TRansport of Ions in Matter</i>                                 |
| WBH                 | <i>Weakly Bonded Hydrogen</i>                                      |
| ZCE                 | <i>Zone de charge d'espace</i>                                     |

# Introduction

|                   |                                                  |          |
|-------------------|--------------------------------------------------|----------|
| I.                | Etat de l'art du Photovoltaïque                  | 2        |
| II.               | Implantation et irradiation de cellules solaires | 4        |
| III.              | Problématique                                    | 4        |
| <b>Références</b> |                                                  | <b>6</b> |

La consommation mondiale en énergie est en constante augmentation. Les ressources étant limitées, il faut optimiser les méthodes de conversion d'énergie. Pour cela les panneaux solaires sont une des solutions les plus prometteuses à l'heure actuelle dans le domaine des énergies renouvelables.

## I. Etat de l'art du Photovoltaïque

Les cellules solaires convertissent la lumière en électricité. Le rendement d'une cellule solaire est le rapport entre la quantité d'énergie électrique obtenue en sortie de la cellule et la quantité d'énergie apportée par les photons incidents qui arrivent à la surface de la cellule.

Cependant, le rendement d'une cellule solaire ne peut atteindre 100% de conversion. En effet, le spectre solaire est composé de photons ayant des énergies allant de 0,31 eV à 6,20 eV, alors qu'un semi-conducteur possède un gap de valeur définie. Par conséquent un photon arrivant sur la cellule avec une énergie supérieure au gap excite un électron de la bande de valence vers un niveau énergétique de la bande de conduction. L'électron perdra alors son énergie en excès par thermalisation. De même, un photon avec une énergie inférieure au gap ne sera pas absorbé et ne participera pas à la production de courant. La limite théorique de conversion maximale, calculée par Shockley-Queisser [1], est d'environ 30% pour une cellule solaire simple jonction avec un gap de 1,4 eV.

Il existe de nombreuses technologies de cellules solaires photovoltaïques qui diffèrent de par les matériaux qui les composent et par leur conception. Le Tableau 0-1 regroupe les rendements record pour différentes technologies de cellules solaires étudiées de nos jours. Ces valeurs sont extraites des courbes des records de rendement publiés par le NREL (National Renewable Energy Laboratory), présentées en Annexe A.

*Tableau 0-1 : Rendement record pour différentes technologies de cellules solaires, avec l'année d'obtention et le laboratoire dans lequel la cellule a été réalisée.*

| Technologie                |                           | Rendement AM 1.5 (%) | Année | Laboratoire         | Description                     |
|----------------------------|---------------------------|----------------------|-------|---------------------|---------------------------------|
| Silicium cristallin (c-Si) | Silicium à HétéroJonction | 26,33                | 2016  | Kaneka [2]          | HIT, contact face arrière (IBC) |
|                            | Mono c-Si                 | 25,2                 | 2015  | SunPower [3,4]      | Type n, contact face arrière    |
|                            | Multi c-Si                | 21,3                 | 2015  | TrinaSolar [5,6]    | PERC                            |
| III-V                      | GaAs                      | 31,6                 | 2016  | Alta Devices [4]    | Double jonction                 |
| Couches minces             | Silicium amorphe          | 13,6                 | 2015  | AIST [7]            | Triple jonction                 |
|                            | Tellure de cadmium (CdTe) | 22,1                 | 2016  | First Solar [8]     |                                 |
|                            | CIGS                      | 22,3                 | 2015  | Solar Frontier [4]  | Film mince CIS                  |
| Emergentes                 | Pérovskite                | 22,1                 | 2016  | KRICT/UNIST [4]     |                                 |
|                            | Organique                 | 11,5                 | 2015  | Hong Kong UST [3,4] |                                 |

Dans ce manuscrit nous nous intéressons plus particulièrement aux cellules solaires à base de silicium cristallin, c'est la technologie la plus ancienne et elle représente 90% des ventes.

Différents types de cellules solaires basées sur le silicium cristallin sont commercialisés (Figure 0-1).

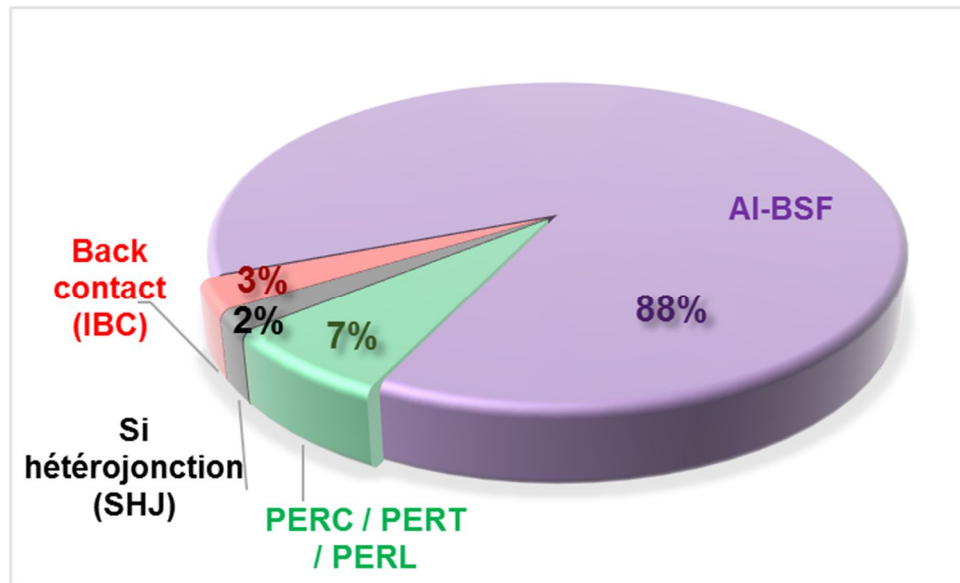


Figure 0-1 : Part de marché des différentes technologies de cellules solaires à base de silicium cristallin en 2015 [9].

La majorité du marché des cellules solaires de silicium est détenue par les Al-BSF (ou cellules standards). Elle est composée d'un wafer dopé p et d'un émetteur de type n diffusé en face avant. La passivation est assurée par une couche de  $\text{SiN}_x$ , qui sert également de couche anti-reflet. En face arrière une couche d'Al permet de récupérer les charges, en diffusant dans le c-Si(p) l'Al forme un Back Surface Field (BSF). Les cellules solaires de silicium à homojonction classiques PERT (Passivated Emitter, Rear Totally Diffused) ou PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) atteignent de bons rendements. Cependant ce type de structure est issu d'un procédé complexe de fabrication dû à l'utilisation d'un diélectrique isolant pour la passivation.

En 1985, Swanson et al [10] développent en laboratoire des structures à contact interdigités en face arrière IBC (Interdigitated Back Contacts). Plus tard, la structure a été reprise, simplifiée et industrialisée puis adaptée aux cellules solaires de silicium à hétérojonction par SunPower.

Les cellules de silicium à hétérojonction (SHJ) sont composées de silicium monocristallin dopé n (p) et de silicium amorphe hydrogéné dopé p (n). Cette structure découverte par Fuhs et al [11] en 1974 a ensuite été commercialisée par SANYO sous le nom HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer). L'avantage principal des cellules HIT est qu'il est possible d'obtenir des cellules avec une faible recombinaison de surface. Synthétisées en utilisant un procédé de dépôt à basse température ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ), ce type de cellule atteint aujourd'hui un rendement record en laboratoire de 24,7% [12]. C'est ce type de cellule qui nous intéresse dans cette étude.

Le rendement record de 26,3 % détenu par Kaneka corporation, présenté dans le Tableau 0-1, est obtenu avec une cellule (IBC). Cela signifie que les contacts sont en face arrière uniquement.



## II. Implantation et irradiation de cellules solaires

Historiquement, la première utilisation de l'implantation dans le domaine des cellules solaires a été le dopage des wafers de silicium cristallin. Un des premiers travaux sur l'implantation ionique pour les cellules solaires a été réalisé par King et Burrill en 1964 [13], où ils ont utilisé un accélérateur de type Van de Graaff pour implanter les ions de bore et de phosphore. L'utilisation de l'implantation ionique pour le dopage des semiconducteurs a de nombreux avantages. L'implantation ionique permet une haute précision de la dose et du profil de dopant. De plus l'implantation est homogène et a une très bonne reproductibilité. Il est également possible de doper localement la cible, par exemple sur un seul côté du wafer ou de faire des motifs. Enfin un implantateur a la possibilité, à l'aide d'un aimant de courbure, de trier en masse les ions, ce qui permet d'obtenir un faisceau pur, monoénergétique et isotopiquement sélectif. En 1987, Wood et al. obtiennent un rendement de 19,5% (AM1.5) avec une cellule composée d'un wafer dopé n dans lequel ont été implantés des ions B<sup>+</sup> (obtenus à partir de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dilué dans 5% de H<sub>2</sub>) en face avant pour former l'émetteur et des ions P<sup>+</sup> (obtenus avec du PH<sub>3</sub> dilué dans 1% de H<sub>2</sub>) en face arrière, pour former un champ de surface arrière [14].

Une autre utilisation de l'irradiation dans le domaine des cellules solaires est l'étude du vieillissement. Par exemple, l'irradiation de cellules solaires avec des protons à des énergies comprises entre 5 et 20 MeV peut être utilisée pour simuler et étudier le vieillissement induit par les vents solaires (hors atmosphère) dans le cas de cellules destinées à l'utilisation spatiale [15].

D'autres applications des faisceaux d'ions sont les méthodes d'analyses telles que le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), la NRA (Nuclear Reaction Analysis), la RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), le PIXE (Proton Induced X-ray Emission) ... pour ne citer que les plus utilisées et connues.

Dans notre cas nous utilisons l'implantation d'ions argon pour créer des défauts de façon contrôlée dans la couche de silicium amorphe et à l'interface amorphe/cristal.

## III. Problématique

Les cellules solaires de silicium à hétérojonction permettent d'obtenir de très bons rendements. Cependant la densité de défauts à l'interface amorphe/cristal induite par la différence de structure est préjudiciable pour la cellule. Une densité d'états d'interface ( $D_{it}$ ) de  $10^{11}$  défauts.cm<sup>-2</sup> est synonyme d'une bonne passivation [16]. En implantant des ions argon à différentes énergies nous créons des défauts à différentes profondeurs dans la cellule. Cela nous permet d'étudier l'impact des défauts sur les propriétés de la cellule en fonction de leur localisation.

De plus, la dégradation de la passivation induite par des recuits à des températures supérieures à 200°C est un frein pour atteindre des rendements de conversion encore meilleurs. A une température de recuit supérieure à 200°C, l'hydrogène contenu dans la couche de silicium amorphe hydrogéné, qui permet de passiver les liaisons pendantes dans le silicium amorphe et à l'interface, diffuse à l'extérieur de la cellule. Cette diffusion entraîne alors une baisse de durée de vie des porteurs de charges minoritaires dans le cristal et a fortiori de rendement. Recuire ces cellules à 300°C ou 500°C permettrait de réduire la résistivité des contacts métalliques ainsi

que l'absorption optique de l'oxyde transparent conducteur déposé sur le silicium amorphe hydrogéné pour finaliser la cellule.

Dans le cadre de cette thèse nous proposons une solution, s'appuyant sur l'implantation ionique des cellules solaires de silicium à hétérojonction afin de modifier la couche de silicium amorphe hydrogéné.

Le premier chapitre présente le type de cellules solaires que nous étudions ; les matériaux qui la constituent ainsi que leur fonctionnement. Je présenterai les différentes techniques employées pour passiver la surface d'un cristal de silicium, puis je présenterai les interactions ion-matière et les effets de l'implantation ionique en fonction de l'énergie du faisceau d'ion incident.

Dans le deuxième chapitre je présenterai les échantillons et leur fabrication avec le réacteur de dépôt ARCAM, qui est un réacteur PECVD. Je présenterai ensuite l'implanteur IRMA et le réacteur plasma qui ont été utilisés pour réaliser les implantations. Enfin je présenterai les différentes méthodes de caractérisation qui ont permis de mettre en évidence les changements de propriétés des cellules. Les changements de propriétés électroniques ont été étudiés par des mesures de photoconductance et de photoluminescence. Les évolutions structurales ont été obtenues à partir de mesures d'ellipsométrie spectroscopique et spectroscopie Raman. La composition des couches et en particulier l'évolution du taux d'hydrogène est déterminée à partir de mesures SIMS, de mesures d'exodiffusion et de la spectroscopie Raman.

Dans le troisième chapitre nous nous intéresserons à la dégradation des performances des cellules après implantation, à différentes énergies et différentes fluences, mesurée par photoconductance et par photoluminescence. Nous commencerons par des implantations à une énergie de 1 keV pour tester si la dégradation d'une cellule après dépôt d'ITO est due aux ions argon présents dans le plasma lors du dépôt. Nous planterons ensuite les ions argon à des énergies plus élevées, 5 keV, 10 keV, 17 keV et 30 keV. Pour ces études nous utiliserons des échantillons avec des épaisseurs de silicium amorphe hydrogéné de 45nm. Ces épaisseurs sont plus élevées que celles des cellules commercialisées actuellement. Dans ce chapitre nous aborderons ensuite l'effet du recuit sur les cellules implantées, en mettant l'accent sur l'augmentation de la durée de vie effective des porteurs de charges minoritaires et la meilleure tenue en température des cellules.

Dans le quatrième chapitre, nous apportons des éléments de réponse à l'amélioration de la durée de vie observée après une implantation et un recuit aux alentours de 300°C, ainsi qu'à la tenue en température des précurseurs de cellules jusqu'à 400°C. Pour cela nous étudions les modifications structurales par microscopie électronique en transmission, par ellipsométrie spectroscopique et par spectroscopie Raman. L'évolution de l'hydrogène dans le matériau est analysée par des mesures de SIMS, de spectroscopie Raman et par des mesures d'exodiffusion.

Dans le dernier chapitre nous présenterons les ouvertures possibles pour le sujet, telles que l'implantation d'ions avec un réacteur plasma, ce qui permet de diminuer l'énergie des ions dans la gamme 100 eV - 1 keV, de manière à adapter notre méthode à des cellules avec des épaisseurs de silicium amorphe classiques (25 nm). Nous aborderons également l'impact du changement de nature de l'ion implanté sur nos résultats ou encore l'impact sur la durée de vie d'implanter les deux faces d'un précurseur de cellule solaire.

## Références

1. W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
2. Kaneka Corporation, *World 's Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell* (2016), p. 3.
3. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 47): Solar cell efficiency tables," *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **24**, 3–11 (2016).
4. NREL, "Research Cell Efficiency Records," [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).
5. W. Deng, D. Chen, Z. Xiong, P. J. Verlinden, J. Dong, F. Ye, H. Li, H. Zhu, M. Zhong, Y. Yang, Y. Chen, Z. Feng, and P. Altermatt, "20.8% PERC Solar Cell on 156 mm x 156 mm P-Type Multicrystalline Silicon Substrate," *IEEE J. Photovolt.* **6**, 3–9 (2016).
6. Trina Solar, "Trina Solar Announces New Efficiency Record of 21.25% Efficiency for Multi-crystalline Silicon Solar Cell," [http://www.trinasolar.com/us/about-us/newinfo\\_978.html](http://www.trinasolar.com/us/about-us/newinfo_978.html).
7. H. Sai, T. Matsui, T. Koida, K. Matsubara, M. Kondo, S. Sugiyama, H. Katayama, Y. Takeuchi, and I. Yoshida, "Triple-junction thin-film silicon solar cell fabricated on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13.6%," *Appl. Phys. Lett.* **106**, 213902 (2015).
8. First Solar, "First Solar Achieves Yet Another Cell Conversion Efficiency World Record," <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=956479>.
9. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV), "ITRPV Seventh Edition 2016 Version 2," (n.d.).
10. R. M. Swanson, "Point contact solar cells - Theory and modeling," in *IN: Photovoltaic Specialists Conference, 18th, Las Vegas, NV, October 21-25, 1985, Conference Record (A87-19826 07-44). New York, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 1985, P. 604-610. Research Supported by the Electric Power Research Institute.* (1985), pp. 604–610.
11. W. Fuhs, K. Niemann, and J. Stuke, "Heterojunctions of Amorphous Silicon and Silicon Single Crystals," in (AIP Publishing, 1974), Vol. 20, pp. 345–350.
12. M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama, "24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer," *IEEE J. Photovolt.* **4**, 96–99 (2014).
13. W. J. King and J. T. Burrill, "Solar cells produced by ion implantation doping," 4th Photovolt. Spec. Conf. (1964).
14. R. F. Wood, R. D. Westbrook, and G. E. Jellison, "Excimer laser-processed oxide-passivated silicon solar cells of 19.5-percent efficiency," *IEEE Electron Device Lett.* **8**, 249–251 (1987).
15. W. Rong, G. Zengliang, Z. Xinghui, and Z. Zuoxu, "5–20MeV proton irradiation effects on GaAs/Ge solar cells for space use," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **77**, 351–357 (2003).
16. H. Angermann, J. Rappich, L. Korte, I. Sieber, E. Conrad, M. Schmidt, K. Hübener, J. Polte, and J. Hauschild, "Wet-chemical passivation of atomically flat and structured silicon substrates for solar cell application," *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3615–3625 (2008).

# CHAPITRE 1 : Etat de l'art

|             |                                                                                            |           |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.</b>   | <b>Energie solaire</b>                                                                     | <b>8</b>  |
| <b>II.</b>  | <b>Matériaux composant une cellule solaire de silicium à hétérojonction</b>                | <b>9</b>  |
| 1.          | Le silicium monocristallin                                                                 | 9         |
| a)          | Structure cristalline                                                                      | 9         |
| b)          | Gap direct et indirect                                                                     | 9         |
| c)          | Donneurs et accepteurs                                                                     | 10        |
| 2.          | Le silicium amorphe hydrogéné                                                              | 12        |
| a)          | Structure atomique du silicium amorphe hydrogéné                                           | 12        |
| b)          | Les défauts dans le silicium amorphe hydrogéné                                             | 13        |
| c)          | Structure électronique - Densité d'états                                                   | 13        |
| d)          | Dopage                                                                                     | 16        |
| <b>III.</b> | <b>Cellules solaires de silicium à hétérojonction</b>                                      | <b>16</b> |
| 1.          | Fonctionnement d'une cellule solaire                                                       | 16        |
| a)          | Photogénération des porteurs                                                               | 17        |
| b)          | Jonction pn                                                                                | 19        |
| c)          | Couche d'inversion                                                                         | 20        |
| d)          | Quasi-niveau de Fermi                                                                      | 21        |
| e)          | Longueur de diffusion                                                                      | 21        |
| 2.          | Recombinaisons des paires électron-trou                                                    | 21        |
| a)          | Recombinaisons volumiques                                                                  | 22        |
| b)          | Recombinaisons surfaciques                                                                 | 27        |
| 3.          | Couches de passivation                                                                     | 29        |
| a)          | a-SiO <sub>x</sub>                                                                         | 29        |
| b)          | a-SiN <sub>x</sub> :H                                                                      | 30        |
| c)          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                             | 30        |
| d)          | a-Si:H                                                                                     | 31        |
| 4.          | Influence de la température de recuit sur la passivation                                   | 31        |
| <b>IV.</b>  | <b>Création de défauts par implantation ionique</b>                                        | <b>33</b> |
| 1.          | Interaction ion-matière                                                                    | 34        |
| 2.          | Défauts dans le silicium générés par implantation - Notion de DPA (Déplacements par atome) | 34        |
| 3.          | Simulation                                                                                 | 35        |
| <b>V.</b>   | <b>Conclusion</b>                                                                          | <b>36</b> |
|             | <b>Références</b>                                                                          | <b>37</b> |

## I. Energie solaire

Sur Terre, la plus grande source de lumière encore gratuite est le Soleil, l'utilisation de cette énergie inépuisable est un enjeu incontournable pour notre société. Le système qui permet de convertir cette énergie solaire en énergie électrique est la cellule solaire.

Le rayonnement solaire est représenté par un spectre donnant l'irradiance en fonction de la longueur d'onde (Figure 1-1).

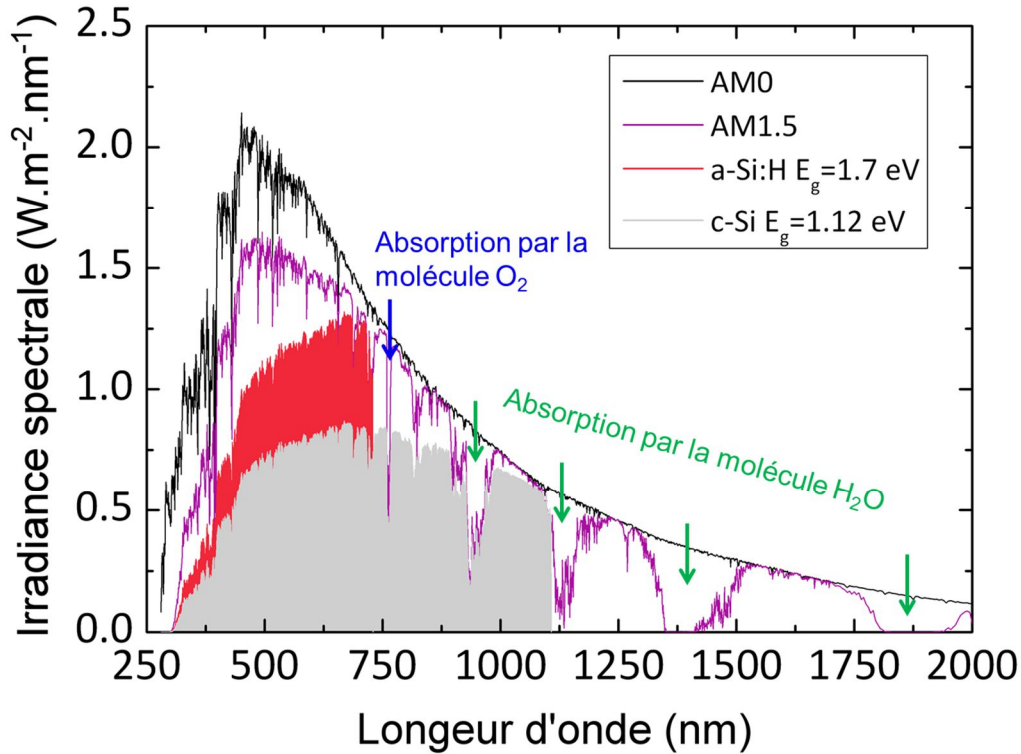


Figure 1-1 : Irradiance spectrale AM0 et AM1.5 et la fraction maximale du spectre AM1.5 absorbée par le c-Si et le a-Si:H [1,2].

La Figure 1-1 présente le spectre du rayonnement solaire hors atmosphère (AM<sup>1</sup>0) [1] et le spectre du rayonnement solaire atteignant la surface de la terre, après que la lumière ait traversée l'atmosphère (AM 1.5) [2]. En effet, une partie du spectre solaire est absorbée en interagissant avec les molécules qui composent l'atmosphère (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>). Sur la Figure 1-1 sont également représentées les fractions maximales du spectre solaire absorbées par le silicium cristallin et le silicium amorphe hydrogéné.

<sup>1</sup> La notion de « Air Mass » ou masse d'air (AM) quantifie la perte de puissance d'un rayonnement direct absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle  $\theta$  du soleil par rapport au zénith. Sa valeur dépend donc de la pression, de l'altitude et de l'angle d'incidence des rayons lumineux.

## II. Matériaux composant une cellule solaire de silicium à hétérojonction

Le silicium est l'élément principal qui constitue les cellules solaires de ce travail. Ses principales propriétés sont présentées en Annexe B.

### 1. Le silicium monocristallin

#### a) *Structure cristalline*

Le silicium monocristallin est le semi-conducteur le plus utilisé dans l'industrie électronique. C'est un matériau qui présente de très bonnes propriétés électroniques en raison de sa grande pureté chimique et de l'absence de défauts structuraux.

Le silicium monocristallin peut être élaboré à partir de deux procédés, la méthode Czochralski (Cz) et la méthode de la zone flottante (Fz). Ces deux procédés réalisés à haute température et en phase liquide mènent à des lingots cylindriques de silicium pur monocristallin. Les lingots sont ensuite découpés en plaquettes (wafers) par une scie à fil. Dans notre cas les wafers utilisés ont une épaisseur de 280  $\mu\text{m}$  avec une orientation cristallographique (100) et sont purifiés par la méthode de la zone flottante.

Le silicium cristallin a une structure cristallographique de type diamant, c'est un système cristallin cubique à face centrée (cfc) avec la moitié des sites tétraédriques occupés (Figure 1-2). Le réseau du silicium cristallin peut aussi être décrit comme deux réseaux cfc imbriqués, décalés de  $\frac{1}{4}$  de la diagonale principale. Le motif est donc constitué de deux atomes de silicium en position (0,0,0) et ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ).

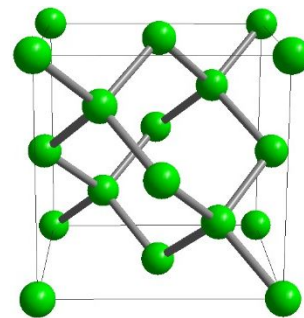


Figure 1-2 Structure cristallographique du silicium de type diamant.

#### b) *Gap direct et indirect*

Dans le silicium cristallin, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent en des points différents de l'espace réciproque. Dans ce cas, le gap est dit indirect et sa valeur est de 1,12 eV. Dans le cas d'une transition via un gap indirect, la participation d'un phonon est indispensable pour passer de la bande de valence à la bande de conduction (Figure 1-3). Réciproquement, pour passer de la bande de conduction à la bande de valence, un électron a besoin de l'assistance d'un phonon pour se recombiner avec un trou. Cette nécessité de l'ajout d'un phonon implique une diminution du taux de recombinaison radiative par rapport à un matériau à gap direct. Le coefficient de recombinaison radiative est de  $B = 9.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour un matériau à gap indirect [3] et de l'ordre de  $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour un matériau à gap direct. Par conséquent, la durée de vie des excitons est plus grande dans un semi-conducteur à gap indirect, ce qui donne la possibilité de les séparer avant qu'ils ne se recombinent de façon radiative. Mais pose aussi le problème de leurs recombinaisons non-radiatives via les défauts. Le gap direct est l'énergie minimum entre la bande de valence et la bande de conduction pour une unique valeur constante de vecteur d'onde  $k$ . Les transitions via

le gap direct ne font pas intervenir la participation d'un phonon. Le silicium cristallin a un gap indirect de 1,12 eV et un gap direct de 3,5 eV. A l'intérieur de la bande de conduction, les électrons se désexcitent par thermalisation, avec émission de phonons, jusqu'au minimum d'énergie (Figure 1-3).

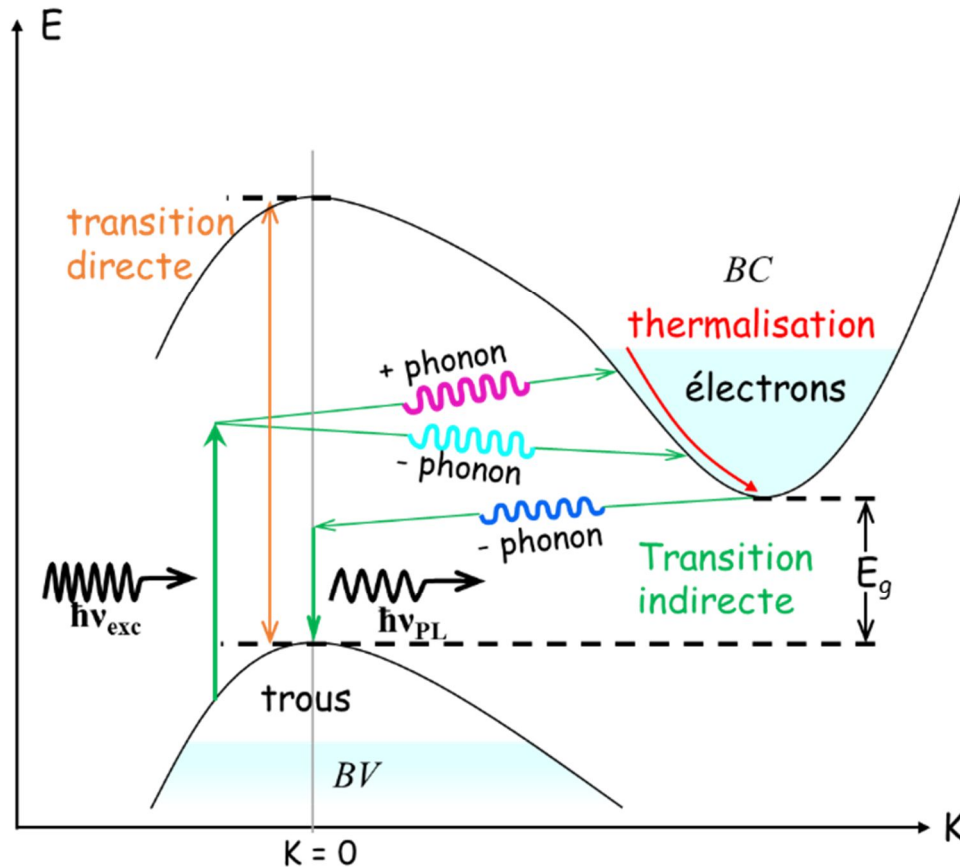


Figure 1-3 : Transitions possibles, dans l'espace des  $k$ , dans le silicium cristallin, d'après [4].

### c) Donneurs et accepteurs

Le dopage se fait en substituant à quelques atomes de silicium un autre atome appelé dopant.

Pour obtenir un dopage négatif « dopage n » du silicium, nous utilisons un dopage au phosphore (P). Le phosphore dans le silicium apporte des électrons au système pour le doper négativement, on dit que ce sont des atomes donneurs.

L'atome accepteur utilisé pour doper du silicium positivement « dopage p » est le bore (B), il génère des trous dans la bande de valence.

Théoriquement, de meilleures durées de vie sont obtenues avec des cellules constituées d'un wafer dopé n plutôt qu'avec un wafer dopé p, plusieurs raisons peuvent expliquer ce phénomène :

- (i) La plupart des défauts induits par les métaux de transition (impuretés présentes dans le volume du c-Si) ont une section de capture transversale plus efficace pour les électrons que pour les trous. Par conséquent, pour la même concentration d'impuretés une plus grande durée de vie des porteurs minoritaires est observée pour les substrats de type n que pour ceux de type p [5].

- (ii) Les liaisons pendantes à la surface du wafer dopé p ont une section de capture transverse supérieure pour les électrons que pour les trous. Cela rend la passivation des wafers dopés p plus difficile [6].

Les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires sont donc plus élevées dans les wafers dopés n. C'est pourquoi, dans notre cas, les wafers de silicium cristallin utilisés présentent un dopage n (avec du phosphore).

Dans un semiconducteur de type n, la densité de dopants est bien supérieure à la densité de porteurs libres intrinsèques,  $N_d \gg n_i$ . De plus, à température ambiante, tous les donneurs sont ionisés. Les densités d'électrons et de trous dans le silicium type n s'écrivent :

$$n \approx N_d \quad \text{et} \quad p = \frac{n_i^2}{N_d} \quad 1.1$$

Avec :  $n_i^2 = np$

Il y a donc plus d'électrons que de trous dans un silicium dopé n, de telle sorte que les électrons sont appelés porteurs majoritaires et les trous porteurs minoritaires.

Dans un semiconducteur intrinsèque, le niveau de Fermi (ou potentiel chimique du système), se trouve au milieu du gap à température ambiante.

$$E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} \approx \frac{E_c + E_v}{2} \quad 1.2$$

Lorsque le semiconducteur est dopé, le niveau de Fermi se décale en fonction du dopage comme on peut le voir Figure 1-4.

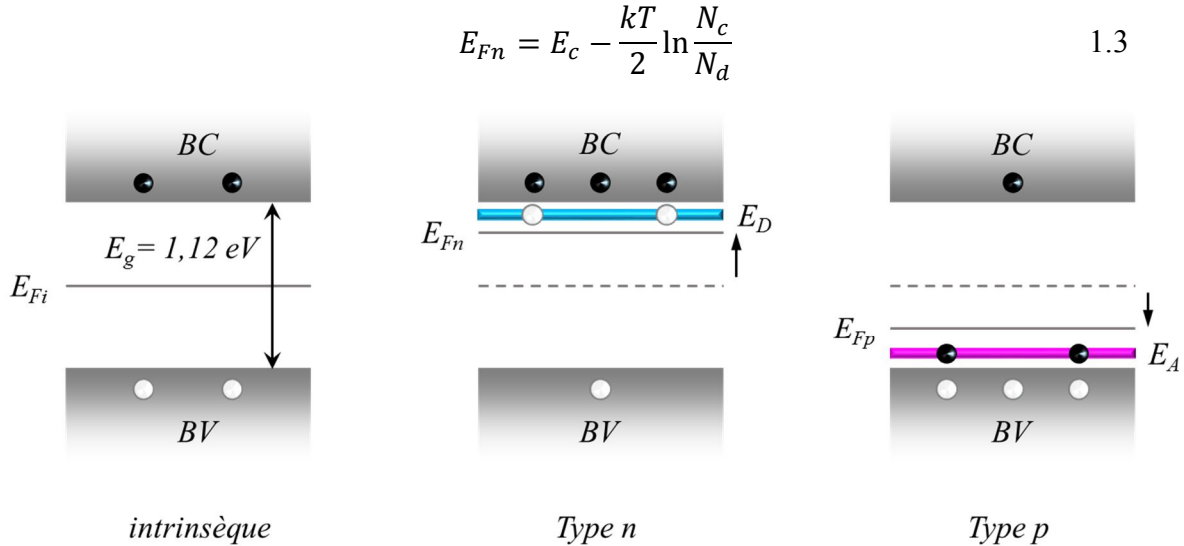


Figure 1-4 : Position du niveau de Fermi et du niveau des impuretés ( $E_A$  et  $E_D$ ) dans le gap pour le silicium cristallin intrinsèque, dopé n et dopé p.

Pour un semiconducteur dopé n (p), le niveau de Fermi se rapproche d'autant plus de la bande de conduction (valence) que le dopage est important.



## 2. Le silicium amorphe hydrogéné

Les cellules solaires de silicium à hétérojonction sont constituées d'un wafer de silicium cristallin sur lequel est déposée une couche de silicium amorphe hydrogéné.

Le silicium amorphe hydrogéné est moins cher à produire que le silicium monocristallin puisqu'il nécessite moins d'étapes de mise en forme. Il est déposé par PECVD à faible température, de l'ordre de 200°C. Il est donc peu coûteux et facilement industrialisable.

### *a) Structure atomique du silicium amorphe hydrogéné*

Le silicium amorphe est du silicium qui a été solidifié rapidement (trempé), de telle sorte que le silicium n'a pas le temps de s'organiser sous la forme cristalline. Le silicium amorphe ne possède qu'un ordre local, non répété à longue distance. Dans un amorphe les atomes sont entourés d'un nombre variable d'autres atomes de silicium (de 1 à 4 atomes). Il s'ensuit que certaines orbitales du silicium restent non appariées, c'est ce que l'on appelle des liaisons pendantes (Figure 1-5a). Un silicium avec une liaison pendante ne respecte pas la règle de l'octet, cela signifie que cet atome de silicium aura tendance à capter des électrons du système pour compléter sa couche. Une liaison pendante est donc un défaut dans le matériau qui risque de capter les électrons excités dans la cellule lors de l'illumination, ces électrons ne pourront donc plus participer à la génération du courant. C'est pourquoi dans les cellules solaires le silicium amorphe est déposé en présence d'hydrogène, pour que l'hydrogène « passive » chimiquement les liaisons pendantes, comme nous pouvons le voir Figure 1-5b. Ce silicium est appelé silicium amorphe hydrogéné et est abrégé sous la forme a-Si:H. L'ajout d'hydrogène dans le silicium amorphe permet de diminuer la concentration de défauts de  $10^{19}$  défauts.cm<sup>-3</sup> [7] à  $10^{15}$  défauts.cm<sup>-3</sup> [8]. Hydrogéner le silicium amorphe permet donc d'améliorer la photoconductivité [9,10] mais aussi d'incorporer des atomes dopants actifs [11]. En effet, l'action du dopant est d'apporter au système un électron ou une absence d'électron qui se traduira par une charge négative ou positive. En présence de défauts dans le matériau, l'électron pourra compléter une orbitale incomplète d'un silicium voisin. Ajouter de l'hydrogène permet de passiver les liaisons pendantes, c'est-à-dire remplir les orbitales liantes, ainsi l'ajout de dopants apportera soit des électrons soit des « trous » en fonction du dopant choisi.

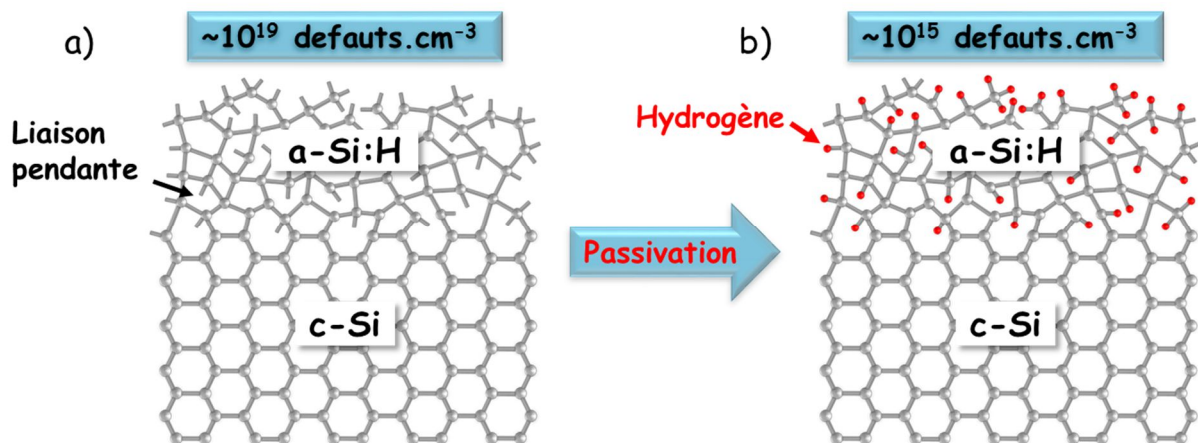


Figure 1-5 : Schéma du silicium amorphe avec mise en évidence des liaisons pendantes (a) et du silicium amorphe hydrogéné après passivation (b).

### *b) Les défauts dans le silicium amorphe hydrogéné*

Nous avons vu que le silicium amorphe est très défectueux, mais qu'ajouter de l'hydrogène permet de passiver la plus grande partie de ces défauts. Cependant le silicium amorphe est désordonné, il faut donc dans un premier temps définir ce qu'est un défaut dans du silicium amorphe.

Dans le silicium cristallin les défauts sont connus et facilement identifiables. Il peut s'agir de défauts ponctuels comme des atomes en site interstitiel, des lacunes d'atomes ou encore des défauts étendus comme des dislocations ou des fautes d'empilement.

Le silicium amorphe n'a pas d'ordre à grande distance, ce n'est pas un réseau ordonné. Il faut donc redéfinir ce qu'est un défaut dans une structure amorphe. Pour cela, il faut définir ce qu'est un amorphe idéal. Dans le cas d'un silicium amorphe hydrogéné idéal tous les atomes de silicium sont coordonnés 4 fois et tous les hydrogènes sont coordonnés une fois.

Un premier cas de défaut est un défaut de coordination, une liaison en plus ou en moins, laissant des électrons non-appariés (défauts profonds). L'ajout d'un électron supplémentaire (provenant d'un dopant) à l'atome en défaut de coordination permet d'apparier cet électron célibataire. Cela entraîne l'apparition d'une charge sur cet atome. Ce type de défaut induit un spin paramagnétique ou une charge électrique localisée, ce qui diffère de l'état électronique du réseau idéal.

Les elongations de liaisons entre deux atomes voisins et la modification de leurs angles par rapport à ceux attendus dans un réseau idéal peuvent également être considérées comme un autre cas de défauts dans le silicium amorphe (états électroniques dans les queues de bande).

L'ajout d'hydrogène au silicium amorphe, a fait naître un nouveau problème, mis en lumière par D.L. Staebler et C.R. Wronski. Cet effet correspond à la dégradation de la photoconductivité et de la conductivité à l'obscurité de la couche de silicium amorphe hydrogéné avec l'augmentation du temps d'exposition à la lumière. L'origine de cette observation pourrait venir d'un changement de densité d'états dans le gap d'où un changement dans l'occupation des niveaux. Cet effet Staebler-Wronski est particulièrement présent dans le silicium amorphe non dopé et diminue avec le taux de dopage. Un recuit à 150°C permet également de résoudre le problème [12].

### *c) Structure électronique - Densité d'états*

La densité d'états électroniques du silicium amorphe hydrogéné est plus difficile à déterminer que celle du silicium cristallin [13]. Cette difficulté est due à l'absence d'ordre à longue distance induisant la non conservation du vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Ceci entraîne la disparition de la distinction entre gap direct et indirect. Cependant, dans le silicium amorphe hydrogéné comme dans le silicium cristallin, nous retrouvons la présence d'une bande de valence et d'une bande de conduction qui sont séparées par une bande interdite.

Le désordre présent dans le silicium amorphe hydrogéné entraîne toutefois quelques modifications dans la densité d'états :

- L'élargissement de la distribution de la densité d'états (queues de bandes) dû à la présence d'états au niveau des bords de bandes de valence et de conduction, induit par des liaisons faibles (elongations des liaisons et distorsions des angles)

- Présence d'états profonds dans le gap, aux alentours du niveau de Fermi, en raison des liaisons pendantes.

Les queues de bandes sont liées au désordre du silicium amorphe, désordre induit par les variations d'angle entre les liaisons ainsi que les variations dans la longueur des liaisons.

Ces états localisés affectent la mobilité et le dopage des matériaux amorphes, à travers le piégeage des porteurs. Les états profonds aux alentours du niveau de Fermi sont dus aux liaisons pendantes. En l'absence d'atome pour créer une liaison, il n'y a pas de séparation des niveaux en un niveau liant et un anti-liant. L'orbitale qui n'a pas l'électron apparié garde donc la même énergie, génère un niveau non-liant et se retrouve par conséquent dans le gap, comme on peut le voir Figure 1-6.

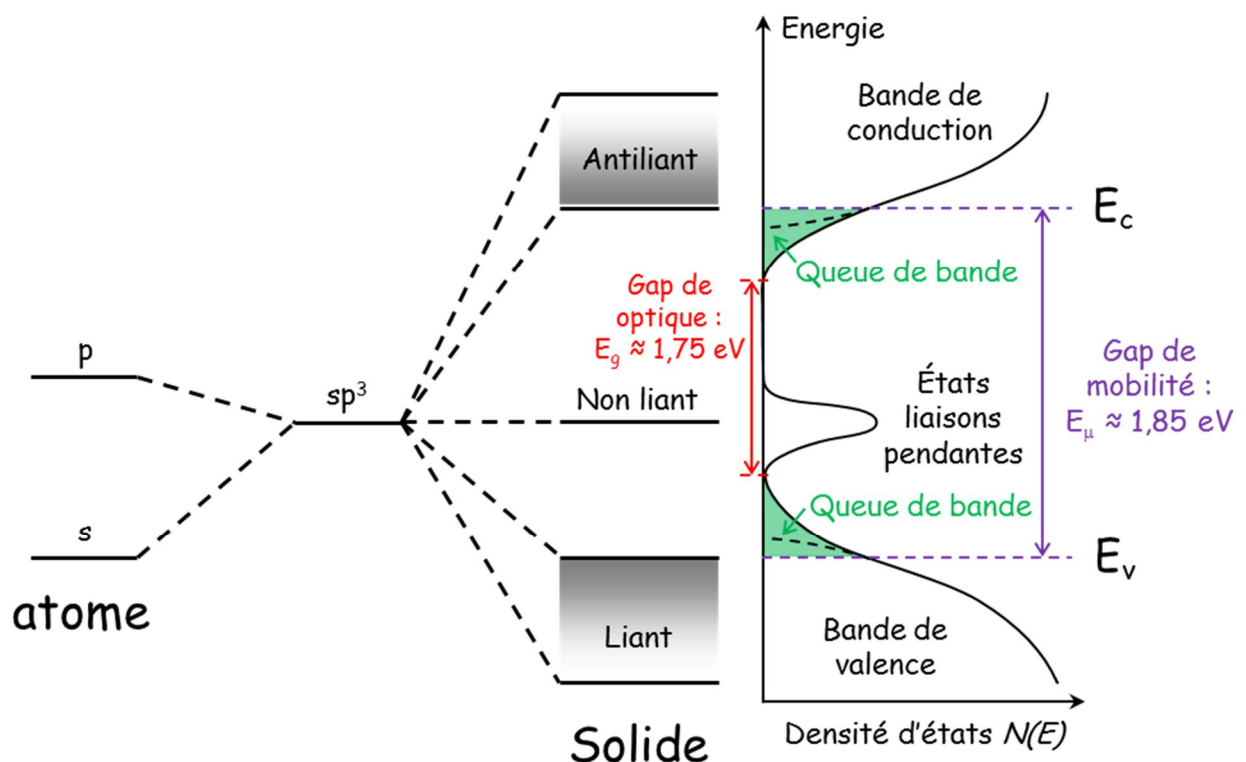


Figure 1-6: Schéma du modèle des orbitales moléculaires de la structure électronique du silicium amorphe hydrogéné et de la distribution de la densité d'états correspondante [13].

Une autre façon de représenter la densité d'états dans le silicium amorphe est le modèle de la piscine de défauts (defect-pool model) [14,15]. Dans ce modèle, les queues de bandes sont représentées par des exponentielles décroissantes et les défauts profonds sont modélisés par deux gaussiennes séparées par une énergie de corrélation  $U$ . Les liaisons pendantes, défauts profonds, sont amphotères, ils peuvent être chargés positivement (aucun électron,  $D^+$ ), ils peuvent être neutres (un électron,  $D^0$ ) ou chargés négativement (2 électrons,  $D^-$ ). La première gaussienne contient les états des défauts de type accepteur  $D^{+/0}$  et la seconde les états des défauts de type donneur  $D^{0/-}$ . La densité d'états obtenue avec le modèle defect-pool est présentée Figure 1-7.

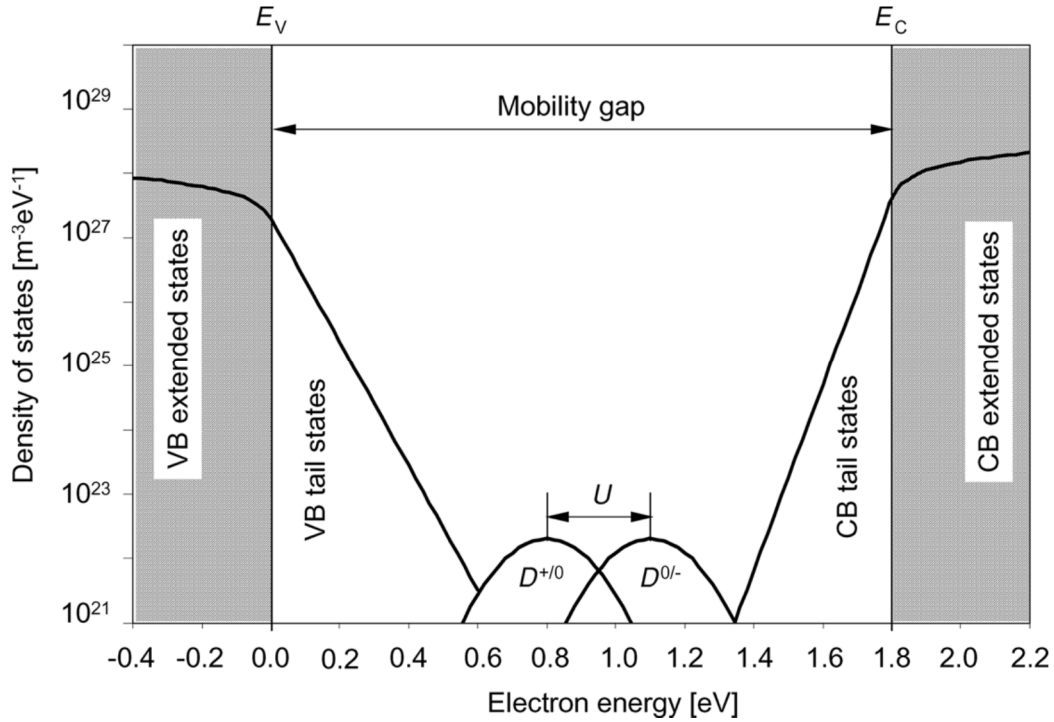
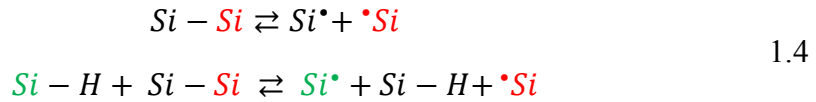


Figure 1-7 : Densité d'états du silicium amorphe hydrogéné selon le modèle Defects-pool [16].

Ce modèle est fondé sur l'équilibre chimique entre les liaisons Si – Si faibles, les liaisons pendantes Si et les liaisons Si – H :



Si la quantité d'hydrogène introduit lors du dépôt de a-Si:H est trop importante, l'hydrogène ne se contentera plus de passiver les liaisons pendantes, il pourra participer à la cassure des liaisons faibles Si – Si, s'il y a un apport d'énergie suffisant [17].

Nous avons vu que le désordre, induisait une absence de périodicité dans la structure, par conséquent le gap du silicium amorphe est direct, ce qui induit un fort coefficient d'absorption. Cependant on distingue toujours deux gaps, le gap de mobilité  $E_\mu$  et le gap optique  $E_g$ , aussi appelé gap de Tauc [18]. Le gap de mobilité est la différence d'énergie qui sépare les états entendus dans lesquelles les électrons sont libres. Les états dans les queues de bandes sont des états localisés, les électrons qui les occupent ont donc une mobilité quasi nulle. La valeur du gap de mobilité du silicium amorphe hydrogéné déposé par PECVD est de l'ordre de  $E_\mu \approx E_g + 0,15 \text{ eV} \approx 1,8 - 1,9 \text{ eV}$  [19].

Le gap optique caractérise l'absorption de la lumière dans le silicium amorphe hydrogéné. Dans a-Si:H les queues de bandes participent à l'absorption, le gap optique est donc légèrement plus faible que le gap de mobilité. Le gap de Tauc, le plus couramment utilisé, est défini en fonction du coefficient d'absorption :

$$\alpha(E) = \frac{(E - E_{g,Tauc})^2}{E}
 \tag{1.5}$$

Avec  $E$  l'énergie des photons incidents.

La valeur du gap optique pour le silicium amorphe hydrogéné déposé par PECVD est de l'ordre de  $E_g \approx 1,70 - 1,75$  eV.

Dans la suite de ce manuscrit, les gaps présentés pour le silicium amorphe hydrogéné seront des gaps optiques.

#### *d) Dopage*

Initialement, la communauté scientifique pensait que le dopage du silicium amorphe était impossible. Mais en 1975 Spear et Le Comber rapportent le dopage substitutionnel de films de silicium amorphe [11]. Cependant l'efficacité de dopage est faible, entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  [20]. En effet, des mesures faites par RMN révèlent que la majorité des atomes de bore présents dans le film de silicium amorphe sont triplement coordonnés [21]. Dans le cas d'un dopage au phosphore, des mesures EXAFS ont montré que seulement 20% des atomes de phosphore sont coordonnés quatre fois [22]. Or pour que ces atomes jouent le rôle de dopant, ils doivent être coordonnés 4 fois.

Le principal effet du dopage est le changement de position du niveau de Fermi dans le gap du semiconducteur comme dans le cas du dopage du silicium cristallin. Le dopage du a-Si:H avec des atomes de bore entraîne le mouvement du niveau de Fermi jusqu'à 0,3 eV de la bande de valence. Dans le cas du dopage au phosphore, le niveau de Fermi se déplace jusqu'à 0,2 eV de la bande de conduction. Ces changements de la position du niveau de Fermi s'accompagnent d'un changement de la conductivité à l'obscurité de plus de huit ordres de grandeur [11].

Le dopage induit également des changements dans les propriétés structurales, optiques et électroniques du a-Si:H. Par exemple, l'ajout d'atomes de bore entraîne une exodiffusion de l'hydrogène à basse température, y compris à des températures inférieures à celle du dépôt. Une accumulation de molécules  $H_2$  est aussi observée dans les vides interstitiels [23].

Pour finir l'addition de dopants produit une augmentation de la densité de défauts dans la couche entraînant la diminution de la photoluminescence [13].

### **III. Cellules solaires de silicium à hétérojonction**

Les cellules solaires de silicium à hétérojonction sont composées d'un wafer de silicium monocristallin dopé n sur lequel est déposé de chaque côté une fine couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque. En face avant, une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé p est ensuite déposée, afin de créer une jonction pn, tandis qu'en face arrière on dépose une couche de a-Si:H dopé  $n^+$ .

#### **1. Fonctionnement d'une cellule solaire**

La fonction d'une cellule solaire est de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette conversion est basée sur l'effet photoélectrique, qui a été découvert par Becquerel en 1839, puis expliqué par Einstein au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Dans le cas de l'effet photovoltaïque l'énergie des photons incidents est transférée aux électrons du matériau, qui passent de la bande de valence à la bande de conduction et laissent un trou derrière eux. Pour créer un courant

électrique il faut alors séparer les porteurs de charges photogénérés à l'aide d'une jonction pn par exemple puis les collecter avec des électrodes métalliques.

### *a) Photogénération des porteurs*

Les paires électron-trou sont générées par absorption de photons dans le silicium cristallin d'une cellule solaire.

En arrivant à la surface du matériau la lumière est soit réfléchi, soit transmise. Une fois entrés dans la matière, les photons peuvent interagir avec les atomes qui la constituent. Lorsque le rayonnement est diffusé sans perte d'énergie, on parle de diffusion Rayleigh. Lorsque l'énergie des photons est transmise aux électrons du système, on parle d'absorption. Dans un semiconducteur, le matériau est transparent pour tous les photons ayant une énergie inférieure au gap, c'est à dire que les photons traversent le matériau sans être absorbés. Les photons avec une énergie supérieure au gap quant à eux sont absorbés. Les électrons qui ont une énergie bien supérieure au gap, sont promus dans la bande de conduction et se désexcitent par thermalisation, jusqu'au niveau le plus bas de la bande de conduction.

Ce phénomène d'absorption qui génère la paire électron-trou est décrit par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x}$$

Avec  $I_0$  : Intensité de la lumière incidente (W)

$I$  : Intensité de la lumière sortante (W)

$\alpha$  : Coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )

$x$  : Longueur du trajet optique (cm)

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  dépend donc de la longueur d'onde (ou de l'énergie) des photons incidents, ainsi que du coefficient d'extinction ou (d'atténuation)  $k$  :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Le coefficient de réflexion  $R$  du passage de la lumière de l'air dans le silicium est calculé à partir de l'indice de réfraction réel du silicium  $n_1$  et du coefficient d'extinction  $k$ .

$$R(\lambda) = \frac{(n_1(\lambda) - 1)^2 + k_1(\lambda)^2}{(n_1(\lambda) + 1)^2 + k_1(\lambda)^2} \approx \frac{(n_1(\lambda) - 1)^2}{(n_1(\lambda) + 1)^2} \quad 1.6$$

Ces coefficients de réfraction  $n$  et d'extinction  $k$  peuvent être déterminés par mesure optique par ellipsométrie, ils sont présentés Figure 1-8.

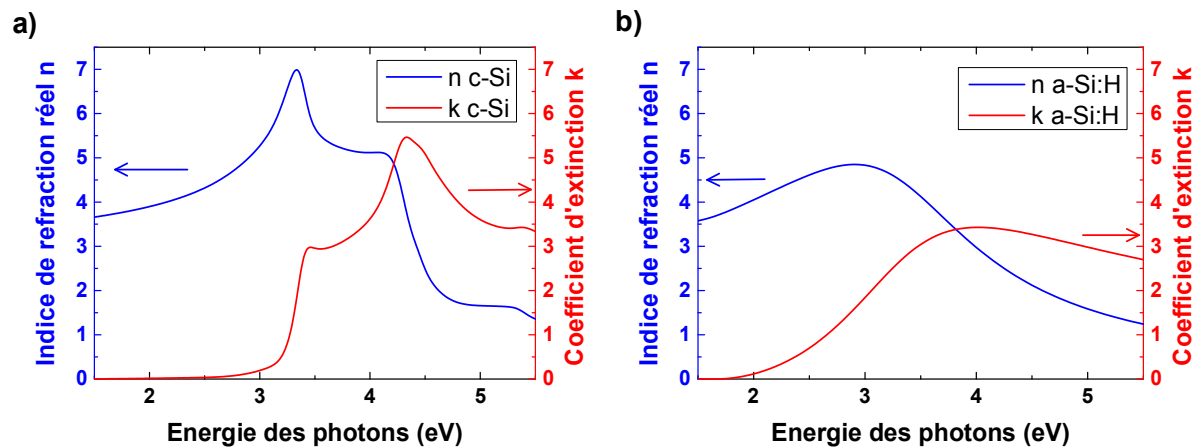


Figure 1-8 : Indice de réfraction  $n$  et coefficient d'extinction  $k$  du (a) silicium cristallin et (b) silicium amorphe hydrogéné en fonction de l'énergie des photons, déterminés par ellipsométrie.

Les coefficients de réflexion  $R$ , à 300 K, du silicium monocristallin et du silicium amorphe hydrogéné sont représentés Figure 1-9. Le spectre du silicium monocristallin présente deux pics localisés à 3,4 eV et 4,5 eV [24].

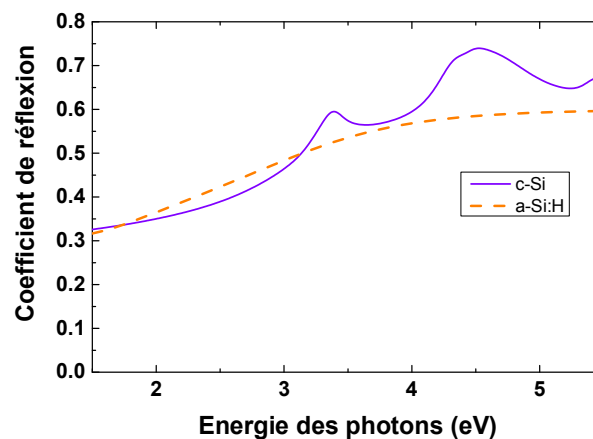


Figure 1-9 : Coefficient de réflexion  $R$  du silicium monocristallin et du silicium amorphe hydrogéné en fonction de l'énergie.

La dépendance du coefficient d'absorption mesuré par ellipsométrie en fonction de l'énergie des photons incidents est présentée Figure 1-10.

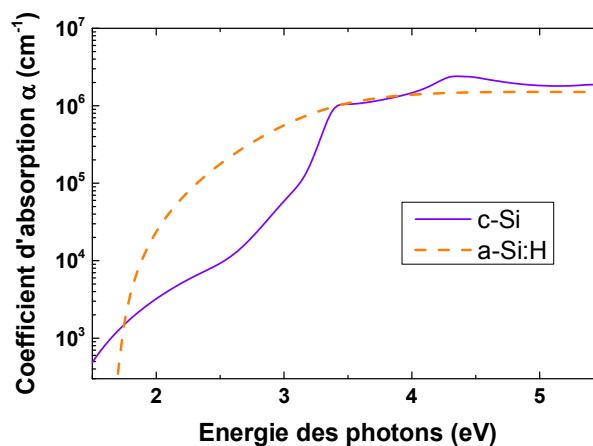


Figure 1-10: Coefficient d'absorption du silicium cristallin (courbe continue) et du silicium amorphe hydrogéné (courbe en pointillé) en fonction de l'énergie des photons, déterminé par ellipsométrie.

L'absorption dans le silicium cristallin augmente fortement dans la gamme comprise entre 1,1 eV et 3,5 eV. Le pic à 3,5 eV correspond à l'énergie du gap direct. Le coefficient d'absorption du a-Si:H est plus élevé que celui du c-Si entre 1,8 et 3,5 eV, entre le gap du silicium amorphe et le gap direct du silicium cristallin. Cette absorption plus importante du a-Si:H permet de diminuer l'épaisseur des couches minces de silicium amorphe, tout en conservant une forte absorption.

### b) Jonction pn

Une jonction pn est la juxtaposition de deux semiconducteurs de dopages différents. Sa fonction est de laisser passer le courant dans un seul sens, comme une membrane semi-perméable.

Lorsque les semiconducteurs de type p et de type n sont mis en contact, les électrons de la zone n (porteurs majoritaires), proches de l'interface, diffusent vers la couche p. De même les trous de la zone p diffusent vers la couche n, dans le sens inverse. Cette diffusion est due à la différence de concentration des porteurs dans chacun des semiconducteurs. Les porteurs qui passent la jonction pn se recombinent avec les porteurs majoritaires de la région dans laquelle ils viennent d'arriver. Cette migration des porteurs libres génère une zone de charge d'espace (ZCE), d'épaisseur  $W_0$ , dans laquelle il n'y a plus de porteurs libres. Il y a par conséquent dans cette zone de déplétion la présence d'atomes donneurs et accepteurs fixes ionisés (Figure 1-11), car la charge n'est plus compensée par celle des porteurs libres. La présence de ces atomes chargés génère, au niveau de la jonction pn, un champ électrique qui induit une différence de potentiel  $V_d$  qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires. Il va donc s'instaurer un équilibre thermodynamique entre la force du gradient de concentration qui tend à équilibrer les charges de chaque côté de la jonction pn et la force électrique générée par les ions qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires.

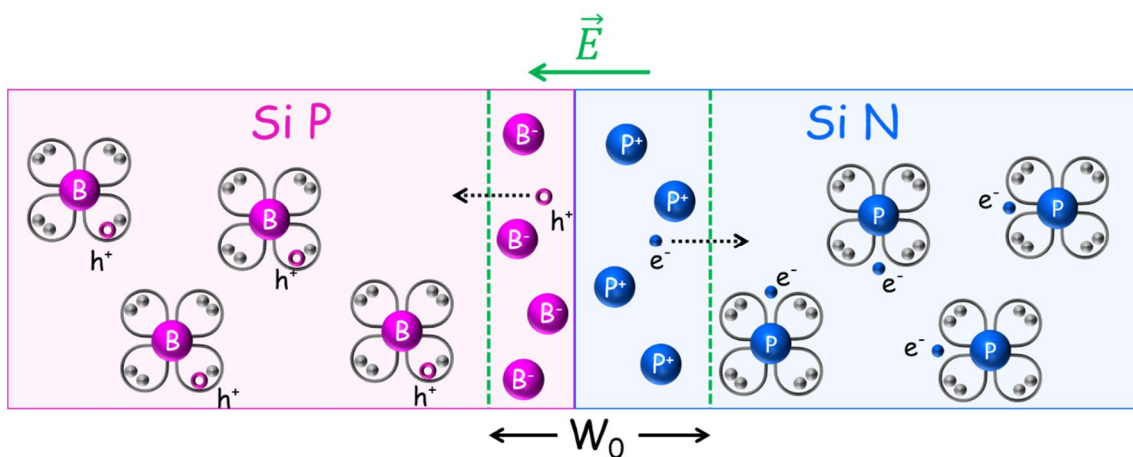


Figure 1-11 : Schéma de la jonction pn et séparation de la paire électron-trou photogénérée.

Ainsi lorsqu'un photon avec une énergie supérieure à celle du gap du semiconducteur est absorbé dans la cellule, il est converti en paire électron-trou par excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ensuite, le champ électrique  $\vec{E}$  généré par la zone de charge d'espace sépare ces porteurs de charges. Les électrons sont envoyés dans la région dopée n et les trous dans le semiconducteur dopé p (Figure 1-11). Ce champ permet de



séparer les paires électron-trou générées dans la cellule lors de l'illumination et d'empêcher qu'elles ne viennent se recombinier.

A l'équilibre thermodynamique, la différence de potentiel au niveau de la jonction pn induit une mise à l'équilibre des niveaux de Fermi de part et d'autre de cette jonction. Cet équilibre des niveaux de Fermi entraîne une courbure des bandes électroniques. La Figure 1-12 présente le diagramme de bandes d'une hétérojonction pn. Dans ce diagramme on représente le maximum de la bande de valence ( $E_v$ ) et le minimum de la bande de conduction ( $E_c$ ) pour les matériaux en présence : le silicium amorphe hydrogéné dopé p, le silicium cristallin dopé n et le silicium amorphe hydrogéné dopé n (champ de surface arrière). Sur ce diagramme sont aussi représentés les niveaux de Fermi ( $E_{Fn}$  et  $E_{Fp}$ ) pour chacune des régions, ainsi que la zone de charge d'espace d'épaisseur  $W_0$ . La largeur de la zone de charge d'espace dépend du dopage des semiconducteurs, la ZCE s'étend principalement du côté le moins dopé.

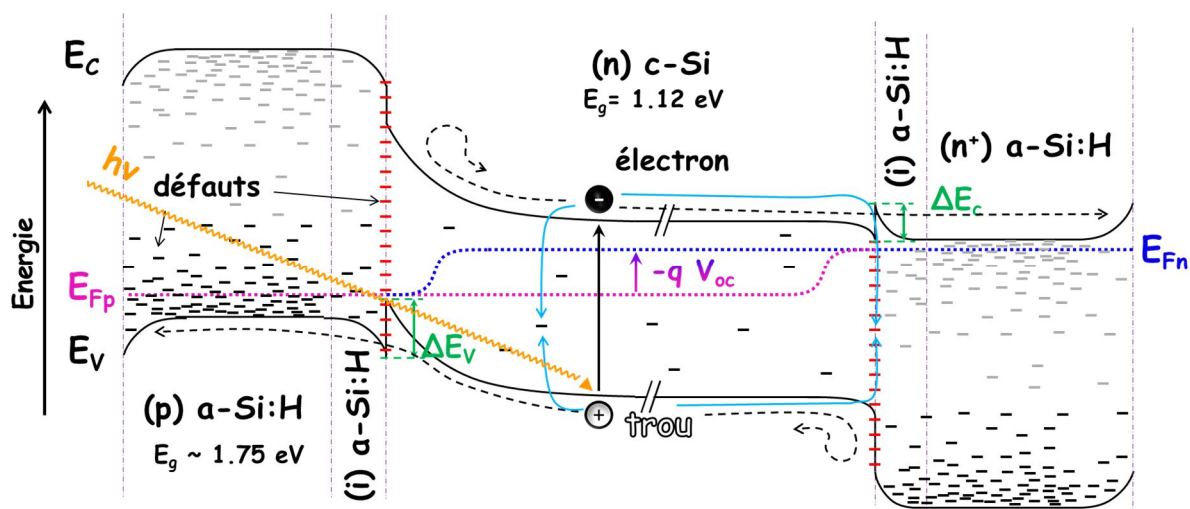


Figure 1-12 : Schéma de la structure de bande d'une cellule solaire de silicium à hétérojonction (p) a-Si:H/(i) a-Si:H/(n) c-Si/(i) a-Si:H/(n+) a-Si:H. Les flèches noires en pointillé représentent le transport des porteurs de charges. Les flèches bleues sont certaines recombinaisons possibles de ces porteurs (via les défauts du cristal et via les états d'interface) [25,26].

Dans une cellule solaire de silicium à hétérojonction nous sommes en présence d'une hétérojonction p-i-n. Dans ce type de structure une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque est ajoutée entre la couche de silicium amorphe hydrogéné dopé p et le cristal dopé n. L'ajout de cette couche intrinsèque permet de mieux passiver la jonction amorphe-cristal. En effet, il est difficile de passiver un cristal dopé avec une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé qui est plus défectueuse qu'une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque.

### c) Couche d'inversion

Les différences dans les valeurs de gap et d'affinités électroniques entre le silicium amorphe hydrogéné et le silicium cristallin engendrent une discontinuité au niveau des raccordements des bandes de conduction et de valence. Sur la bande de valence, cette discontinuité se traduit par une barrière de potentiel,  $\Delta E_v$ , au voisinage de la jonction entre les deux semiconducteurs (Figure 1-12). Cette barrière de potentiel induit une accumulation de porteurs de charge minoritaire ( $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), ici des trous, ce qui conduit à la formation d'une couche

d'inversion [27,28]. Le gaz 2D de trous, à l'interface, induit une forte conductivité latérale [29], or cette conductivité latérale est très faible dans le silicium amorphe hydrogéné.

#### *d) Quasi-niveau de Fermi*

L'éclairement d'un cristal génère des paires électron-trou, ce qui amène le système dans une situation hors équilibre. Dans le cristal dopé n, la densité d'électrons reste constante,  $\Delta n < n_0$  ( $n = n_0 = N_d$ ) même après éclairage, mais la densité de trous a fortement augmenté par rapport à l'équilibre ( $p \gg p_0$ ). Nous pouvons définir deux quasi-niveaux de Fermi, chacun associé à un type de porteur, pour décrire cet état hors équilibre.

Le quasi-niveau de Fermi  $E_{Fn}$  associé aux électrons est défini par la relation :

$$E_{Fn} = E_{Fi} + k_B T \ln \left( \frac{n}{n_i} \right) \quad 1.7$$

Le quasi-niveau de Fermi  $E_{Fp}$  associé aux trous est défini par la relation :

$$E_{Fp} = E_{Fi} + k_B T \ln \left( \frac{n_i}{p} \right) \quad 1.8$$

A l'équilibre, les quasi-niveaux de Fermi de chacune des régions s'équilibrent pour former le diagramme de bande.

#### *e) Longueur de diffusion*

Les porteurs de charge sont générés dans la cellule par illumination et se déplacent par diffusion et grâce au champ électrique généré par la jonction pn. La distance moyenne que peut atteindre un porteur de charge, est appelée longueur de diffusion  $L$ , elle est définie par :

$$L = \sqrt{D\tau} \quad 1.9$$

Avec  $D$  : Coefficient de diffusion des porteurs, calculé à partir de la relation d'Einstein, présentée à l'équation B.22.

$\tau$  : Durée de vie moyenne des porteurs minoritaires dans le matériau considéré.

Plus la durée de vie des porteurs est grande, plus la longueur de diffusion sera grande. En effet si les porteurs minoritaires se recombinent moins, ils pourront diffuser sur une plus grande distance. En conséquence, la longueur de diffusion peut varier de quelques 10  $\mu\text{m}$  à quelques mm selon la pureté du cristal, c'est pourquoi il est préférable d'utiliser un monocristal.

La longueur de diffusion dans un wafer dopé n, avec  $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et une durée de vie  $\tau_{\text{volume}} = 10 \text{ ms}$ , est de  $L_n = 5,9 \text{ mm}$  [30].

## **2. Recombinaisons des paires électron-trou**

Une fois les paires électron-trou générées dans le matériau, elles sont séparées par la jonction pn et transportées grâce aux courants de diffusion et de conduction. Cependant tous les porteurs minoritaires générés dans une cellule n'atteignent pas la surface du matériau pour être collectés

pas les électrodes. Certains des porteurs minoritaires en excès se recombinent. Le temps moyen entre la création du porteur et sa recombinaison dans un matériau sans contact électrique est appelé durée de vie,  $\tau$ . Il est souhaitable d'avoir une durée de vie élevée pour que les paires électron-trou aient le temps d'atteindre la surface. Plus le matériau utilisé est défectueux, plus la durée de vie des porteurs de charges minoritaires en excès sera faible.

Le taux de recombinaison,  $R$ , est un paramètre qui caractérise le nombre de porteurs minoritaires en excès qui se recombinent par unité de temps et de volume, en  $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ . Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$R = \frac{\Delta p}{\tau} \quad 1.10$$

Avec  $\Delta p$  : Concentration des porteurs en excès pour un matériau dopé n et  $\Delta n$  pour un matériau dopé p. Pour que la neutralité électrique du matériau soit conservée  $\Delta n = \Delta p$ .

Le taux de recombinaisons est un paramètre qu'il est préférable de minimiser.

Il existe trois types de recombinaisons en volume des porteurs dans un semiconducteur :

- Les recombinaisons radiatives, ou bande à bande.
- Les recombinaisons Shockley-Read-Hall, SRH, via des centres profonds.
- Les recombinaisons Auger.

Dans un semiconducteur à gap indirect tel que le silicium cristallin les recombinaisons sont principalement de type SRH et Auger.

A ces trois types de recombinaisons en volume, il faut rajouter les recombinaisons de type SRH à la surface ou interface.

### *a) Recombinaisons volumiques*

- Recombinaisons radiatives

Lors de l'illumination d'un semiconducteur, un électron de la bande de valence est excité dans la bande de conduction, (a) Figure 1-13. Dans un second temps, cet électron a une certaine probabilité de retourner à son état initial dans la bande de valence où il se recombine avec un trou. C'est ce que l'on appelle des recombinaisons radiatives, bande à bande. L'excès d'énergie libérée, se fait sous la forme de photons d'énergie proche de celle du gap (observés lors des mesures de photoluminescence). Ce phénomène de recombinaison radiative est illustré à la Figure 1-13.

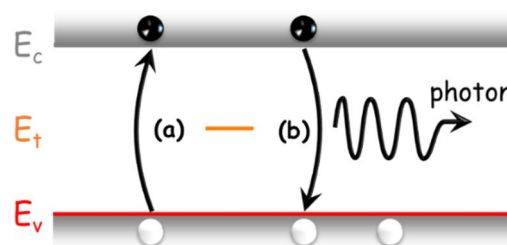


Figure 1-13 : Schéma représentant le mécanisme de recombinaison radiative dans le silicium cristallin.

Le taux de recombinaisons radiatives,  $R_{\text{rad}}$ , est proportionnel à la concentration des électrons  $n$  et des trous  $p$  libres dans leur bande respective.

$$R_{rad} = Bnp \quad 1.11$$

Avec  $B$  : Coefficient de recombinaison radiative, il dépend de la température et sa valeur expérimentale à température ambiante pour le silicium cristallin est de  $9,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [3].

$n$  et  $p$  : Concentration de porteurs hors équilibre :  $n = n_0 + \Delta n$  et  $p = p_0 + \Delta p$ . Le semiconducteur étant de type n,  $n_0 = N_d$  et  $p_0 = \frac{n_i^2}{N_d} \ll \Delta p$

Dans le cas d'un semiconducteur de type n, sous éclairage, le durée de vie radiative s'écrit :

$$\tau_{rad} = \frac{\Delta p}{R_{Rad}} = \frac{1}{B(N_d + \Delta p)} \quad 1.12$$

A fort niveau d'injection, la durée de vie radiative dépend du niveau d'injection, elle décroît en  $\Delta p^{-1}$  et est indépendante du dopage. Alors qu'à faible niveau d'injection de porteurs  $N_d \gg \Delta p$ , la durée de vie radiative est constante, elle ne dépend plus de la concentration de porteurs, mais uniquement du dopage  $N_d$  :

$$\tau_{Rad,hi} = \frac{1}{B\Delta p} \quad \tau_{Rad,fi} = \frac{1}{BN_d} \quad 1.13$$

#### - Recombinaisons Auger

Les recombinaisons Auger sont des recombinaisons non radiatives. L'énergie générée lors de la recombinaison d'un électron de la bande de valence avec un trou de la bande de conduction est transférée à une autre charge libre du système (électron ou trou). La Figure 1-14 illustre des recombinaisons Auger avec transferts d'énergie à un électron libre (1) et un trou libre (2). La charge libre qui a reçu l'énergie se désexcite ensuite vers le bord de bande en dissipant son énergie sous la forme de phonons.

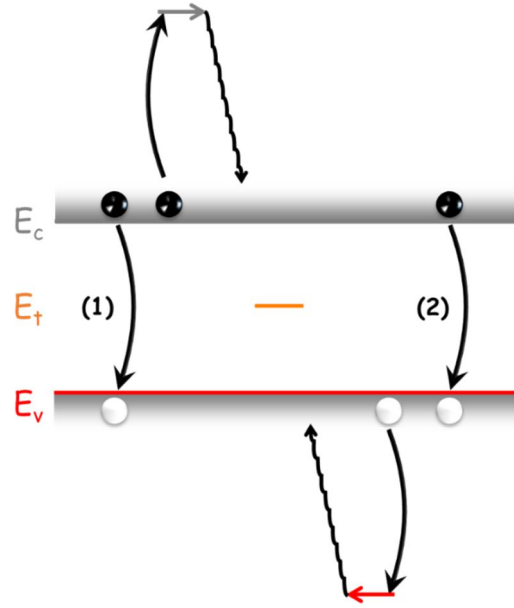


Figure 1-14 : Schéma représentant le mécanisme de recombinaison Auger dans le silicium cristallin, l'excès d'énergie peut être transféré à un électron (1) ou à un trou (2).

Le taux de recombinaisons Auger est un mécanisme qui implique 3 particules, il dépend donc du produit des concentrations  $n^2p$ , pour les électrons et  $np^2$ , pour les trous :

$$R_{Aug} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \quad 1.14$$

Avec  $C_n$  et  $C_p$  : Coefficient Auger pour les électrons et les trous respectivement.

Dans le silicium, à 300 K,  $C_n = 2,8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $C_p = 0,99 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$  [31].

Dziewior et Schmid [31] ont été les premiers à mesurer les coefficients Auger pour le silicium cristallin. Dans leur cas ces coefficients ont été déterminés pour des densités de dopage supérieures à  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Par la suite, plusieurs études ont été menées dont celle de Altermatt et al., qui ont pris en compte les effets Coulombiens qui dépendent de la concentration de porteurs et de la température [32]. Pour finir, Kerr et Cuevas donnent une paramétrisation générale du taux de recombinaisons Auger, équation 1.15, dans le silicium, à 300 K pour des densités de dopants supérieures à  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

$$R_{Aug} = np(1,8 \times 10^{-24} n_0^{0,65} + 6 \times 10^{-25} p_0^{0,65} + 3 \times 10^{-27} \Delta p^{0,8}) \quad 1.15$$

Il est alors possible de déterminer la durée de vie Auger,

$$\tau_{Aug} = \frac{\Delta p}{R_{Aug}} = \frac{1}{n(1,8 \times 10^{-24} n_0^{0,65} + 6 \times 10^{-25} p_0^{0,65} + 3 \times 10^{-27} \Delta p^{0,8})} \quad 1.16$$

Puisque  $p_0 \ll \Delta p$

Dans les régimes à faible et haute injection la durée de vie Auger s'écrit :

$$\tau_{Aug,fi} = \frac{1}{1,24 \times 10^{-24} N_d^{1,65}} \quad \tau_{Aug,hi} = \frac{1}{3 \times 10^{-27} \Delta p^{1,8}} \quad 1.17$$

En régime de faible injection, la durée de vie associée aux recombinaisons Auger,  $\tau_{Aug}$ , est indépendante du niveau d'injection, mais proportionnelle à l'inverse du dopage. En revanche, en régime à haute injection, la durée de vie Auger dépend du niveau d'injection.

Ce type de recombinaisons devient majoritaire dans un wafer fortement dopé ou à fort taux d'injection.

#### - Recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH)

Les recombinaisons Shockley-Read-Hall, aussi appelées SRH, sont des recombinaisons via des impuretés, des dopants ou des défauts présents dans le cristal. Ces imperfections dans le cristal génèrent des états électroniques dans le gap du semiconducteur. Ces niveaux peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison par la capture d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence, ce qui provoque la recombinaison des deux types de porteurs, (1) de la Figure 1-15. Ces niveaux d'énergie peuvent également servir dans des recombinaisons multiphonons en volume. Ce type de recombinaison s'effectue en deux étapes, premièrement la relaxation non radiative d'un électron de la bande de conduction vers le niveau de défaut  $E_t$ , puis du niveau de défaut vers la bande de valence, où il se recombinera avec un trou, (2) de la Figure 1-15.

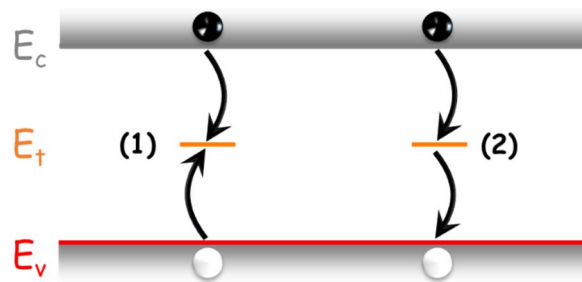


Figure 1-15 : Schéma représentant le mécanisme de recombinaisons Shockley-Read-Hall dans le silicium cristallin.

Le taux de recombinaisons SRH via un centre de recombinaison d'énergie  $E_t$  de densité  $N_t$ , localisé dans le gap est donné par :

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{n0}(p + p_1) + \tau_{p0}(n + n_1)} \quad 1.18$$

Où  $\tau_{n0}$  et  $\tau_{p0}$  sont les durées de vie initiales des électrons et des trous reliées à :

- la vitesse d'agitation thermique des porteurs de charges  $v_{th}$ , donné par l'équation B.16 (Annexe B),
- la densité de centres de recombinaison  $N_t$ ,
- la section efficace de capture de chacun des porteurs  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$ .

$$\tau_{n0} = \frac{1}{v_{th}N_t\sigma_n} \quad \text{et} \quad \tau_{p0} = \frac{1}{v_{th}N_t\sigma_p} \quad 1.19$$

Et  $n_1$  et  $p_1$  sont données par :

$$n_1 = N_c e^{\frac{E_t - E_c}{k_B T}} \quad \text{et} \quad p_1 = N_v e^{\frac{E_v - E_t}{k_B T}} \quad 1.20$$

La durée de vie SRH donne donc :

$$\tau_{SRH} = \frac{\Delta p}{R_{SRH}} = \frac{\tau_{n_0}(p_0 + p_1 + \Delta p) + \tau_{p_0}(n_0 + n_1 + \Delta p)}{n_0 + p_0 + \Delta p} \quad 1.21$$

En régime faible injection la durée de vie SRH donne :

$$\tau_{SRH,fi} = \tau_{n_0} \left(1 + \frac{n_1}{N_d}\right) + \tau_{p_0} \left(\frac{p_1}{N_d}\right) \quad 1.22$$

Et en régime haute injection :

$$\tau_{SRH,hi} = \tau_{n_0} + \tau_{p_0} \quad 1.23$$

Ce type de recombinaison s'effectuera plus facilement dans des niveaux de défauts proches du milieu du gap, plutôt que dans des niveaux proches des bords de bandes où le temps de résidence des porteurs est plus court. Dans un wafer de silicium monocristallin, les défauts introduisent des niveaux généralement au milieu du gap. Ce qui donne une durée de vie pour les faibles injections :  $\tau_{SRH,fi} = \tau_{n_0}$  [33].

Le taux de recombinaison en volume,  $R_{volume}$ , d'un wafer de silicium cristallin est égal à la somme des différents taux de recombinaison qui ont lieu dans le volume, de sorte que :

$$R_{Bulk} = R_{rad} + R_{Aug} + R_{SRH} \quad 1.24$$

L'inverse de la durée de vie en volume d'un wafer de silicium cristallin est donc la somme des inverses des durées de vie de chaque type de recombinaison.

$$\frac{1}{\tau_{Bulk}} = \frac{1}{\tau_{Rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad 1.25$$

Figure 1-16 sont représentées les différentes durées de vie pour chaque type de recombinaison en fonction de la densité de porteurs en excès. Sur cette figure, nous avons également tracé la durée de vie en volume d'un wafer de silicium cristallin dopé n avec une densité de dopant  $N_d$  de  $1,55 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui correspond à une résistivité de  $3 \Omega \cdot \text{cm}$ . Nous avons vu que les défauts qui génèrent des recombinaisons introduisaient des défauts au milieu du gap. Ce qui donne pour la durée de vie SRH des paramètres de recombinaison :  $n_1 = 1,04 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $p_1 = 1,13 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  et  $\tau_{n_0} = \tau_{p_0} = 10 \text{ ms}$ .

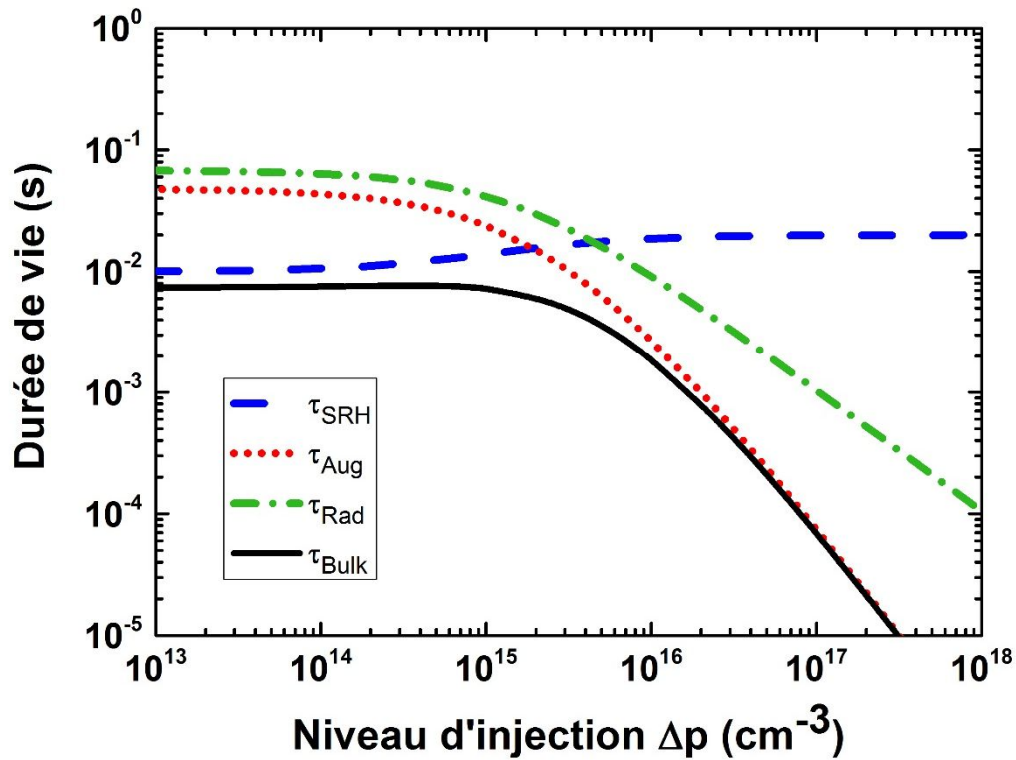


Figure 1-16 : Evolution de la durée de vie effective des porteurs minoritaires en volume d'un wafer de silicium cristallin dopé n ( $N_d = 1,55 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) en fonction du taux d'injection, ainsi que ses différentes composantes (SRH, Auger et radiative).

Nous constatons que la durée de vie en volume d'un wafer de silicium cristallin est limitée à faible injection par les recombinaisons SRH et à haute injection par les recombinaisons Auger. En revanche, les recombinaisons radiatives n'ont pas d'impact sur la durée de vie en volume du wafer. La durée de vie dans un wafer de silicium dopé n dans ces conditions est de l'ordre de 10 ms pour des niveaux d'injection inférieurs à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

#### b) Recombinaisons surfaciques

Nous avons vu les différents types de recombinaisons qu'il pouvait y avoir en volume dans un wafer de silicium monocristallin. Cependant le volume d'un wafer monocristallin est très peu défectueux, ce qui n'est pas le cas de sa surface, au niveau de laquelle un grand nombre de liaisons insatisfaites (ou pendantes) se trouve. Ces liaisons pendantes sont la principale source de recombinaisons dans le matériau. Elles font apparaître des niveaux d'énergie dans le gap, causant des recombinaisons de type SRH. Le taux de recombinaisons à la surface est donné dans l'équation 1.26.

$$R_{surf} = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{p_s + p_1}{S_{p_0}} + \frac{n_s + n_1}{S_{n_0}}} \quad 1.26$$

Avec  $n_s$  et  $p_s$  : Densités surfaciques d'électrons et de trous respectivement, en  $\text{cm}^{-2}$ .

$S_{n_0}$  et  $S_{p_0}$  : Vitesses de recombinaisons de surface des électrons et des trous respectivement, en  $\text{cm.s}^{-1}$ , telles que :



$$S_{n_0} = v_{th} N_{ts} \sigma_n \quad \text{et} \quad S_{p_0} = v_{th} N_{ts} \sigma_p \quad 1.27$$

Avec  $N_{ts}$  : Densité de défauts de surface (ou d'interface), en  $\text{cm}^{-2}$ .

Les niveaux d'énergie induits par les défauts de surface étant distribués dans la totalité du gap du cristal, la notion de densité d'états d'interface  $D_{it}(E)$ , en  $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , est utilisée pour caractériser les niveaux d'énergie introduits par les défauts de surface. Le taux de recombinaisons surfaciques s'exprime alors en fonction des sections efficaces de capture  $\sigma$  des électrons et des trous selon :

$$R_{surf} = \int_{E_v}^{E_c} \frac{v_{th} (p_s n_s - n_i^2)}{\frac{n_s + n_1}{\sigma_p(E)} + \frac{p_s + p_1}{\sigma_n(E)}} D_{it}(E) dE \quad 1.28$$

De manière analogue aux recombinaisons en volume, il est possible d'exprimer le taux de recombinaisons surfaciques en fonction de  $\Delta p_s$  :

$$R_{surf} = S \Delta p_s \quad 1.29$$

Avec  $S$  : Vitesse de recombinaison de porteurs minoritaires à la surface :

$$S = \frac{n_s + p_0}{\frac{n_s + n_1}{S_{p_0}} + \frac{p_s + p_1}{S_{n_0}}}$$

Il est alors possible de déterminer une durée de vie,  $\tau_s$ , des porteurs minoritaires aux surfaces d'un wafer d'épaisseur  $d$ . Puisqu'un wafer possède deux faces, il faut les prendre en compte toutes les deux, nous appellerons  $S_{FAV}$  et  $S_{FAR}$  les vitesses de recombinaison de surface pour la face avant et la face arrière respectivement [34].

- Pour des vitesses de recombinaison identiques sur chacune des deux faces,  $S_{FAV} = S_{FAR} = S$  :

$$\tau_s = \frac{d}{2S} + \frac{1}{D} \left( \frac{d}{\pi} \right)^2 \quad 1.30$$

Avec  $D$  : Coefficient de diffusion de porteurs minoritaires.

- Si les deux surfaces sont très bien passivée,  $S_{FAV} = S_{FAR} = 0$  :

$$\tau_s \rightarrow \infty \quad 1.31$$

La durée de vie effective sera limitée par les recombinaisons en volume

- Si une seule des deux surfaces est parfaitement passivée  $S_{FAR} = 0$  :

$$\tau_s = \frac{d}{S_{FAV}} + \frac{1}{D} \left( \frac{d}{\pi} \right)^2 \quad 1.32$$

- Si aucune des surfaces n'est passivée, les recombinaisons sont très élevées aux deux surfaces,  $S_{FAV} = S_{FAR} \rightarrow \infty$

$$\tau_s = \frac{1}{D} \left( \frac{d}{\pi} \right)^2 \quad 1.33$$

- Si l'une des deux faces est parfaitement passivée et l'autre très défectueuse,  $S_{FAV} \rightarrow \infty$  et  $S_{FAR} = 0$  :

$$\tau_s = \frac{4}{D} \left( \frac{d}{\pi} \right)^2 \quad 1.34$$

Les défauts de surface peuvent s'avérer très recombinaisons, c'est pourquoi il est essentiel de les passiver. Dans notre cas nous utilisons une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque pour passiver les liaisons pendantes à la surface du cristal, par passivation chimique. De plus, le wafer est trempé dans un bain d'acide fluorhydrique dilué durant quelques secondes pour dissoudre l'oxyde natif qui s'est formé à la surface du cristal et hydrogéner les liaisons pendantes, mais nous reviendrons sur cette étape dans le chapitre sur l'élaboration des cellules. La passivation avec du silicium amorphe hydrogéné permet également de passiver par effet de champ, créé par le dopage dans la couche a-Si:H.

### 3. Couches de passivation

Afin d'éviter les recombinaisons à l'interface amorphe/cristal, induites par les liaisons pendantes à la surface du cristal, une couche de passivation est déposée. Deux méthodes sont utilisées pour diminuer la vitesse de recombinaison de surface : la passivation chimique et la passivation par effet de champ.

La passivation chimique est basée sur la suppression des liaisons pendantes, à la surface du cristal, par exemple via la formation de liaisons Si – H par l'ajout d'atomes d'hydrogène.

La passivation par effet de champ est induite par la présence de charges fixes près de l'interface à passiver. Ces charges fixes vont générer un champ électrique qui peut repousser les porteurs de charge minoritaires, si la polarité est la bonne.

Les deux passivations peuvent être utilisées simultanément, ce qui est le cas pour certains diélectriques utilisés pour la passivation. Différentes couches diélectriques peuvent être utilisées pour passiver le silicium cristallin, avec chacune leurs avantages et leurs défauts :  $Al_2O_3$ , a-SiO<sub>x</sub>:H, a-SiN<sub>x</sub>:H, a-Si:H.

#### a) a-SiO<sub>x</sub>

L'oxyde de silicium amorphe (a-SiO<sub>x</sub>) a été le premier diélectrique utilisé pour passiver la surface du silicium cristallin. Cet oxyde de silicium peut être obtenu par oxydation thermique par voie sèche ou humide à haute température (~1000°C). Cette méthode donne une très bonne passivation sur des wafers de silicium très résistifs (>100 Ω.cm), qu'ils soient dopés n ou dopés p. Cette excellente passivation de surface se traduit par une faible densité d'états d'interface (~10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>.eV<sup>-1</sup>) [35]. Pour des wafers avec des résistivités plus faibles (~1 Ω.cm), résistivité standard pour un wafer utilisé dans une cellule solaire, la qualité de la passivation dépend du dopage du wafer. Pour un wafer dopé n la passivation sera meilleure que pour un wafer dopé p. En revanche, il a été montré que cette couche de passivation n'était pas stable sous une exposition à la lumière UV avec des photons d'énergie supérieure à 3,1 eV [36]. De plus, la nécessité de faire l'oxydation à haute température peut endommager le silicium et réduire la

durée de vie en volume du substrat. Des dépôts de  $\text{SiO}_2$  en phase vapeur assistés par plasma, PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*) [37] à basse température ou par voie humide [38] ont été tentés, mais l'interface obtenue présentait de moins bonnes propriétés de passivation que celles obtenues par croissance thermique.

### b) $\text{a-SiN}_x\text{:H}$

Une autre méthode de passivation standard est l'utilisation d'une couche de nitrure de silicium amorphe hydrogéné ( $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ) [39]. Cette couche de diélectrique est généralement synthétisée par PECVD à basse température ( $300 - 400^\circ\text{C}$ ). Elle permet de passiver aussi efficacement un wafer de silicium cristallin dopé n [40] qu'un wafer dopé p. Le diélectrique  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  passive l'interface amorphe cristal à l'aide de deux mécanismes :

- Le premier est la diminution de la densité d'états d'interface en hydrogénant les liaisons pendantes à la surface du cristal.
- Le second est dû à l'effet de champ généré par la présence de charges fixes ( $>10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) positives dans la couche de nitrure de silicium isolante (Figure 1-17a) [41].

Cependant la qualité de passivation de surface de cette couche est fortement dépendante des paramètres de dépôt (taux de silicium dans la couche  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ , gaz utilisés) aussi bien que du type de réacteur PECVD (direct ou indirect) [42]. La variation du taux d'azote et d'hydrogène dans la couche fait varier son indice, c'est pourquoi cette couche est aussi utilisée comme couche anti-réfléchissante.

Les charges positives à l'interface peuvent être à l'origine d'un courant de court-circuit parasite lorsque la passivation est effectuée sur un wafer dopé p (Figure 1-17b) [43]. Ces charges positives induisent une couche d'inversion en surface ce qui a l'effet inverse de la passivation par effet de champ, les charges sont attirées près des centres de recombinaisons.

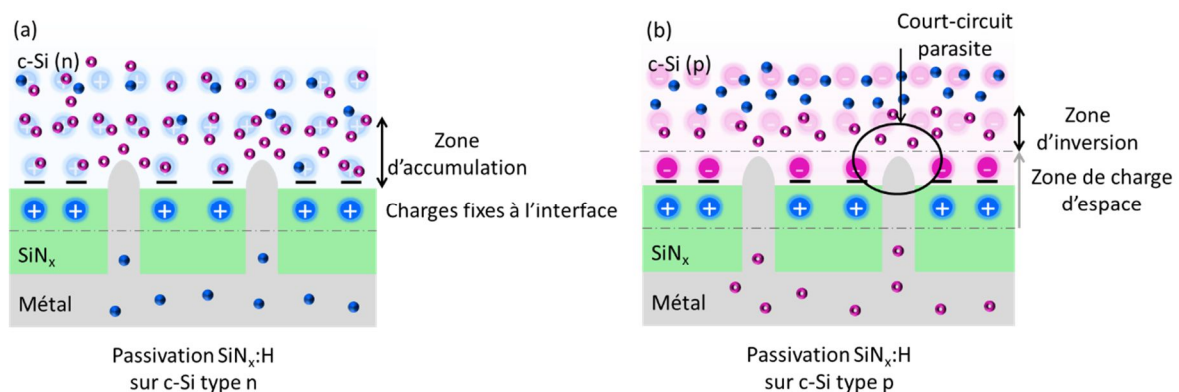


Figure 1-17 : Schéma de la passivation d'un wafer (a) dopé n et (b) dopé p par une couche de nitrure de silicium amorphe hydrogéné.

### c) $\text{Al}_2\text{O}_3$

La problématique de la couche d'inversion lors de la passivation d'un wafer dopé p par une couche de  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , a orienté la recherche vers des matériaux amenant des charges négatives à la surface du silicium [44,45]. L'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), est un diélectrique qui possède une forte densité de charges fixes négatives. C'est pourquoi il est souvent utilisé pour passiver

le silicium cristallin dopé p. L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut être réalisé avec une technique de dépôt par couche atomique, ALD (*Atomic layer deposition*) ou par PECVD. Ce type de passivation a également été utilisé pour passiver du silicium cristallin dopé n [46,47].

L'inconvénient que présentent tous les diélectriques discutés jusqu'à présent ( $\text{a-SiO}_x$ ,  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour passiver un cristal de silicium est leur caractère isolant. Ils sont généralement utilisés pour passiver les meilleures cellules solaires à hétérojonction, telles que les PERT (*Passivated Emitter Rear Totally diffused*) ou les PERL (*Passivated Emitter Rear Locally diffused*) qui peuvent atteindre 25% de rendement de conversion en laboratoire [48]. Cependant, comme tous ces diélectriques sont des isolants, le métal des électrodes a besoin d'être en contact direct avec le cristal de silicium pour collecter les charges. Ceci engendre de nouvelles recombinaisons à l'interface cristal/métal. Jusqu'à présent ces recombinaisons sont limitées en dopant fortement et localement le cristal. Cependant, ces procédés sont complexes et coûteux à mettre en œuvre en raison du grand nombre d'étapes qu'ils demandent.

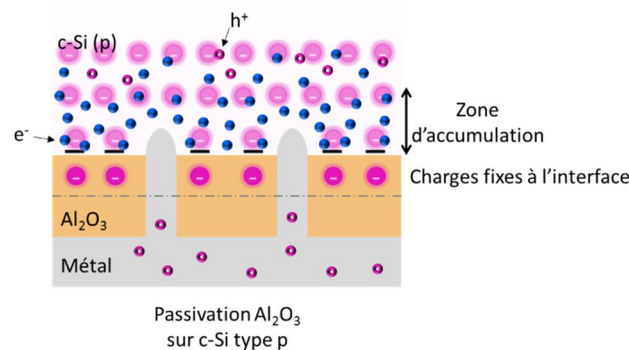


Figure 1-18 : Schéma de la passivation d'un wafer dopé p par une couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### d) $\text{a-Si:H}$

Depuis 20 ans, les cellules solaires à hétérojonction sont passivées avec une couche de silicium amorphe hydrogéné ( $\text{a-Si:H}$ ). Ces cellules ont permis d'atteindre un rendement record en laboratoire de 24,7% [49] et 23,4% à l'échelle industrielle [50]. Ces cellules solaires sont facilement industrialisables car elles nécessitent peu d'étapes de fabrication, principalement parce que la couche conductrice de  $\text{a-Si:H}$  sert simultanément de couche passivante et de contact. Dans le cas du  $\text{a-Si:H}$ , la passivation est essentiellement chimique, c'est-à-dire que la passivation des liaisons pendantes à la surface du cristal s'effectue grâce à l'hydrogène. De plus la passivation par  $\text{a-Si:H}$  est effective aussi bien sur les wafers dopés p que sur les wafers dopés n. La réalisation de ces couches nécessite un faible budget thermique puisque le dépôt est effectué par PECVD à une température inférieure à  $200^\circ\text{C}$ . Cependant, ce type de couche de passivation, en particulier lorsqu'elle est dopée p, se dégrade à des températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$  [51–53]. C'est ce problème qui nous intéresse tout particulièrement et que nous allons détailler plus en détail dans la section suivante.

## 4. Influence de la température de recuit sur la passivation

Plusieurs études ont montré que les cellules solaires de silicium à hétérojonction subissent une baisse de rendement avec des températures de recuits supérieures à  $200^\circ\text{C}$  (Figure 1-19). Ce graphique, extrait de l'article de Shütttauf [51], présente l'évolution de la durée de vie en fonction de la température de recuit. Pour un précurseur de cellule solaire  $\text{pi} / \text{c-Si} / \text{in}$ , la durée

de vie chute avec la température après un recuit à 150°C. En revanche nous pouvons voir que pour le dopage n ou pour un matériau non-dopé la durée de vie augmente avec la température jusqu'à 270°C puis commence à diminuer ensuite.

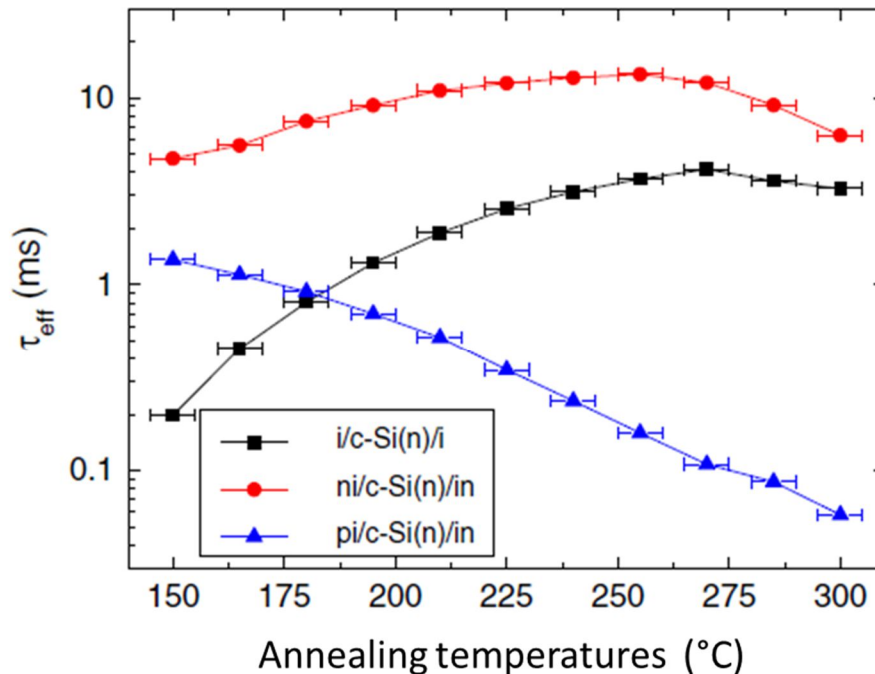


Figure 1-19 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires à un niveau d'injection de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour trois types d'échantillons pour différentes températures de recuits (1h,  $N_2$ , 150°C-300°C) [51].

La principale explication avancée jusqu'ici est la rupture des liaisons Si – H dans le silicium amorphe hydrogéné, puis l'exodiffusion de cet hydrogène, surtout en présence d'une couche dopée avec du bore [51,52]. Car l'hydrogène est plus mobile dans une couche dopée p. Ce processus entraîne la formation de liaisons pendantes, centres de recombinaisons pour des paires électron-trou.

De Wolf et Kondo [52] ont montré que l'hydrogène dans une couche dopée p diffusait à plus basse température que dans une couche non dopée. De plus ils ont montré que l'empilement d'une couche dopée p sur une couche non dopée entraînait une augmentation de la quantité d'hydrogène exo-diffusé à basse température par rapport à des couches non dopées et dopées p prises séparément. Ils ont aussi confirmé que l'exodiffusion de l'hydrogène induit une chute de la durée de vie des porteurs minoritaires.

Street et al. ont montré que l'augmentation de la température de recuit et de la concentration de dopants dans a-Si:H entraînait une augmentation du coefficient de diffusion de l'hydrogène et de la concentration de liaisons pendantes [54]. Ils ont également montré qu'une énergie d'activation de 1,2 à 1,5 eV était nécessaire pour amorcer une diffusion de l'hydrogène, quel que soit le dopage de la couche amorphe. Pour finir les auteurs ont proposé trois mécanismes pour expliquer la diffusion de l'hydrogène :

- Dans le premier, le mouvement d'un atome d'hydrogène s'effectue à travers des liaisons pendantes voisines, présentes dans le matériau.

- Dans le deuxième, un atome d'hydrogène est libéré dans un site interstitiel et diffuse jusqu'à ce qu'il soit capturé par une autre liaison pendante. Cependant ce modèle induit une diminution du nombre de liaisons pendantes avec l'augmentation du coefficient de diffusion, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.
- Dans le dernier modèle, un hydrogène en site interstitiel se déplace en brisant des liaisons Si – Si faibles et par conséquent crée de nouvelles liaisons pendantes.

Ce dernier modèle semble le plus prometteur puisqu'il est en accord avec les résultats expérimentaux et peut même expliquer l'effet Staebler-Wronski, qui montre une dégradation du silicium amorphe hydrogéné sous illumination [12].

Cela n'explique pas pourquoi dans une couche dopée p l'hydrogène diffuse à plus basse température que dans les autres couches. Johnson et Herring [55] ont proposé que dans une couche dopée p les atomes d'hydrogène sont plus mobiles parce qu'ils se trouvent sous la forme  $H^+$ . En effet, ces atomes d'hydrogène donnent leur électron aux atomes de bore présents dans la couche. Pour former un proton  $H^+$ , un atome d'hydrogène doit donner son électron au niveau de Fermi. Ce procédé est plus favorable lorsque le niveau de Fermi est bas en énergie, ce qui est le cas dans un silicium dopé p. Un atome sans électron est plus petit et se déplace donc plus facilement. Au contraire, dans une couche dopée n, en excès d'électrons, l'hydrogène va capter des électrons et se retrouver sous la forme  $H^-$ . Un atome d'hydrogène sera donc moins mobile dans une couche dopée n que dans une couche dopée p.

D'après De Wolf [25], le dopage des couches a-Si:H entraîne une modification de la position du niveau de Fermi (Figure 1-4), ce qui favorise la rupture des liaisons Si – H et donc la diffusion de l'hydrogène. C'est également la raison pour laquelle une couche tampon de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque est ajoutée entre le cristal et le a-Si:H dopé, afin d'obtenir la meilleure passivation chimique de surface possible.

La température n'a cependant pas que des effets négatifs sur une cellule solaire. Les contacts électriques tels que l'ITO (Indium Tin Oxyde) et les électrodes métalliques ont de meilleures performances lorsqu'ils sont recuits à haute température. Les propriétés optiques de l'ITO, tel que l'indice de réfraction, sont meilleures après un recuit à 400°C [56]. Les contacts métalliques présentent une résistance plus faible avec un recuit allant jusqu'à 500°C [57,58].

Il est donc important de pouvoir faire un recuit à 300-400°C pour améliorer les cellules SHJ.

## IV. Création de défauts par implantation ionique

Nous avons vu le fonctionnement d'une cellule solaire de silicium à hétérojonction et plus particulièrement l'importance de sa passivation. En présence de défauts cette passivation est dégradée. Une des questions qui se pose est celle de l'impact des défauts sur la passivation en fonction de leur localisation dans la cellule. Nous avons utilisé un faisceau d'ion  $Ar^+$  et un implantateur pour créer ces défauts de façon contrôlée dans nos échantillons.

L'implantation ionique est une technique qui consiste à utiliser des ions avec une énergie donnée pour induire des modifications dans un matériau cible. L'irradiation ionique est définie par le fait d'envoyer des ions d'une énergie suffisante afin de traverser la zone d'intérêt d'une cible en y apportant de l'énergie et pouvant s'accompagner de la formation de défauts. On parle d'implantation ionique dans le cas où l'on cherche à garder les ions projectiles dans la cible.

Nous allons créer des défauts de façon contrôlée, à une profondeur et avec une concentration définies, dans nos cellules solaires.

### 1. Interaction ion-matière

En pénétrant dans la matière les particules chargées perdent leur énergie en la transmettant aux atomes de la cible (noyaux et électrons). La perte d'énergie s'effectue différemment selon la nature et l'énergie du faisceau incident [59] :

- Dans le cas d'un faisceau incident de basse énergie (quelques keV par unité de masse atomique (u.m.a)), le ralentissement des ions est dû à une perte d'énergie nucléaire induite par les collisions élastiques (chocs balistiques) avec les noyaux des atomes de la cible. Après le transfert d'énergie cinétique, l'ion incident est dévié de sa trajectoire initiale et les atomes de la cible sont mis en mouvement. Ces atomes peuvent aller collisionner d'autres atomes de la cible.
- Dans le cas d'un faisceau de moyenne énergie (entre quelques 10 keV/uma et quelques MeV), le ralentissement des ions, au début du parcours, est dû à une perte d'énergie par collision inélastique avec les électrons appartenant aux atomes de la cible. Ces collisions entraînent l'ionisation ou l'excitation électronique des atomes de la cible. Suite à cette perte d'énergie électronique, les ions incidents sont freinés par la perte d'énergie nucléaire sur la fin de leur parcours.

Les pertes d'énergies nucléaires et électroniques sont détaillées en Annexe C.

### 2. Défauts dans le silicium générés par implantation - Notion de DPA (Déplacements par atome)

En pénétrant dans l'échantillon les ions incidents vont entrer en collision avec les atomes de la cible. Au moment de la collision, une partie de l'énergie cinétique des ions est transférée aux atomes cibles. Si l'énergie transférée par la particule incidente à l'atome est inférieure à l'énergie-seuil de déplacement atomique  $E_d$  (23 eV dans c-Si [60] et 15 eV dans le a-Si:H [61–64]), l'atome de recul ne sera pas éjecté de son site, mais oscillera autour de sa position d'équilibre. L'énergie transmise se dissipera à travers les vibrations du réseau, ce qui peut engendrer un échauffement local. Mais si l'énergie transférée par l'ion incident à l'atome cible est supérieure à  $E_d$ , ce dernier va subir un recul qui va l'éjecter de sa position initiale. Une fois éjecté l'atome, appelé atome primaire, peut avoir différents comportements en fonction de la quantité d'énergie absorbée lors de la collision :

- Si l'énergie  $T$  transmise à l'atome de recul est insuffisante pour déplacer d'autres atomes, l'atome collisionné se positionnera dans un site interstitiel et laissera une lacune à l'endroit où il se trouvait initialement. Dans un cristal cette paire interstitiel-lacune est appelée paire de Frenkel. Pour que cette paire soit stable, il faut que l'atome en site interstitiel soit assez loin de la lacune afin que l'énergie de recombinaison soit supérieure à l'énergie de déstabilisation due à la formation de cette paire.
- Si l'énergie  $T$  transmise à l'atome primaire est grande ( $T > 2E_d$ ), il pourra lui-même aller collisionner d'autres atomes et les éjecter de leur position initiale. Les atomes déplacés de leur site par les atomes primaires sont appelés des atomes secondaires. L'ensemble des déplacements des atomes primaires et secondaires, jusqu'à l'arrêt total de l'ion

incident et de tous les atomes mis en mouvement est appelé cascade de déplacements, schématisée Figure 1-20.

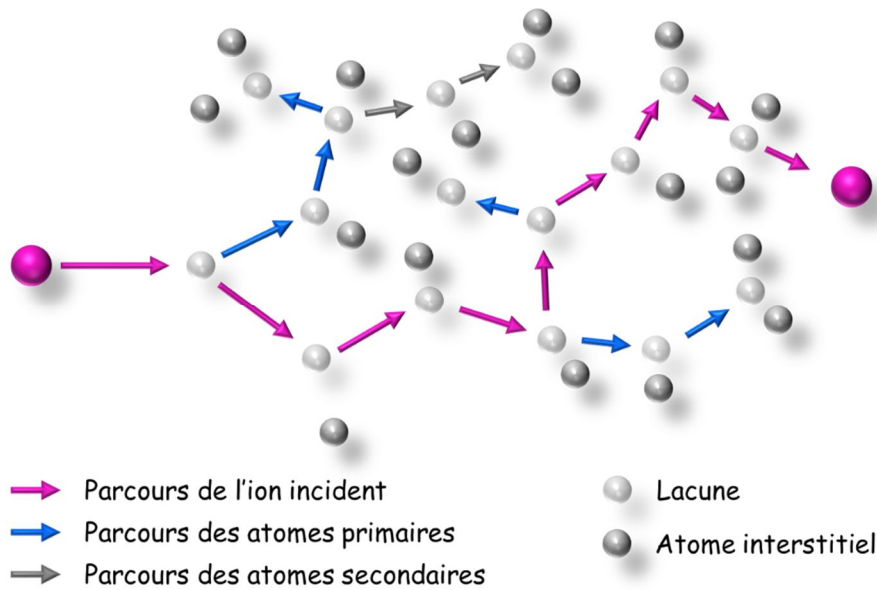


Figure 1-20 : Représentation schématique d'une cascade de déplacements.

Tout au long de son parcours dans la cible, l'ion incident perd de l'énergie en raison des différents chocs qu'il subit avec les atomes de la cible. Comme la section efficace  $\sigma_R(E, \theta)$  est inversement proportionnelle à l'énergie des ions incidents  $E$ , il y a une plus grande concentration de déplacements à la fin du parcours de l'ion.

Un paramètre important lorsque l'on parle d'implantation est le nombre de déplacements par atome (dpa), c'est le nombre d'atomes déplacés dans le volume de la cascade. Il se calcule à partir de la fluence des ions incidents  $\phi$  (en ions.cm<sup>-2</sup>), de la densité atomique du matériau  $N$  (en at.cm<sup>-3</sup>) et du nombre de défauts  $n$  crée à la profondeur souhaitée (en ion<sup>-1</sup>.Å<sup>-1</sup>). Ce dernier paramètre s'obtient avec les simulations. Les dpa s'expriment selon l'équation 1.35.

$$dpa = \frac{\phi \times n \times 10^8}{N} \quad 1.35$$

Le nombre de dpa donne le nombre moyen de déplacements que subit chaque atome dans l'échantillon. Ce nombre reste une estimation surestimée, car le logiciel SRIM de simulation ne prend pas en compte les phénomènes de recombinaisons.

L'ensemble des déplacements générés par les cascades de collisions entraîne d'importantes modifications structurales, en raison de l'éjection des atomes cibles de leur position initiale. Les dommages subis par la cible sont d'autant plus importants que la masse atomique de l'ion incident est élevée. Un atome lourd subira d'avantage de ralentissements par collision nucléaire qu'un atome léger.

### 3. Simulation

Les simulations des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, des taux de pulvérisation et de la quantité de défauts créés en fonction de la profondeur du matériau cible sont réalisées avec le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter [65]). Ce logiciel utilise le code TRIM



(TRansport of Ions in Matter) basé sur une méthode de calcul type Monte-Carlo. Le logiciel SRIM calcule les trajectoires des ions dans un solide. Ce logiciel permet d'obtenir rapidement une idée de la profondeur à laquelle les ions sont implantés. Les défauts créés sont simulés en fonction de la nature, de l'énergie et de l'angle d'incidence d'un faisceau d'ion et de la nature de la cible. Cependant plusieurs approximations sont faites lors de ces calculs. En effet ils sont effectués en se basant sur l'approximation qu'il existe uniquement des collisions binaires, l'ion incident ne voit que l'atome de la cible qu'il va collisionner, les voisins sont négligés. De plus SRIM ne génère que des défauts ponctuels, chaque atome collisionné avec une énergie supérieure à son énergie de déplacement devient un atome interstitiel et laisse une lacune derrière lui.

Les recuits dynamiques, dus par exemple à la recombinaison d'un couple interstitiel/lacune proche, ne sont pas pris en compte. Le nombre de défauts final est donc surestimé. Pour pallier à ce problème nous ajustons l'énergie seuil de déplacement à l'aide d'observations expérimentales (à 23 eV dans le c-Si et 15 eV dans le a-Si:H). L'énergie seuil de déplacement ne correspond donc plus à l'énergie qu'il faut apporter pour déplacer un atome hors de sa position d'équilibre, mais à celle qu'il faut apporter pour générer une paire interstitiel/lacune stable.

SRIM ne prend pas en compte non plus la cristallinité du matériau cible, il fait l'approximation que la cible est amorphe, les atomes sont disposés aléatoirement avec une densité moyenne que l'utilisateur choisit.

Enfin pour les simulations de pulvérisation, la rugosité de surface de l'échantillon n'est pas prise en compte et le logiciel utilise une surface idéale.

Les modifications induites par l'implantation dépendent de l'énergie, de la masse des ions, du flux, de la fluence et de l'angle d'incidence du faisceau incident, ainsi que de la masse des atomes de la cible.

Dans notre cas nous implantons des ions  $\text{Ar}^+$  dans des cellules solaires de silicium à hétérojonction, à des énergies comprises entre 100 eV et 30 keV. Dans cette gamme d'énergie les ions perdent leur énergie essentiellement par collision nucléaire. La pulvérisation induite par l'implantation est négligeable pour des fluences d'irradiation inférieures à  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  (3). Les résultats des simulations seront présentés dans le chapitre 3.

## V. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'introduire les concepts physiques qui permettent de comprendre le fonctionnement d'une cellule solaire de silicium à hétérojonction : la génération des paires électron-trou et leur séparation ; les sources de recombinaisons éventuelles ainsi que les techniques qui permettent de les éviter. Nous avons également évoqué les caractéristiques des matériaux qui composent les cellules solaires de silicium à hétérojonction tels que le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Puis, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la passivation de ces cellules avec la température. Pour finir nous avons présenté ce qu'est une implantation ionique. Nous avons passé en revue l'interaction des ions avec la matière en fonction des propriétés des faisceaux d'ions d'une part et de la cible d'autre part. Enfin nous avons présenté le logiciel de simulation qui nous permet de déterminer les paramètres tels que la profondeur à laquelle sont générés les défauts en fonction de l'énergie d'implantation utilisée.

## Références

1. NREL, "Solar Spectra: Air Mass Zero," [http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am0/am0\\_index.html#spectrum](http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am0/am0_index.html#spectrum).
2. NREL, "Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5," <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
3. H. Schlangenotto, H. Maeder, and W. Gerlach, "Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon," *Phys. Status Solidi A* **21**, 357–367 (1974).
4. A. Li, "Interaction of Nanoparticles with Radiation," <https://ned.ipac.caltech.edu/level5/Sept03/Li/Li4.html>.
5. D. Macdonald and L. J. Geerligs, "Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4061 (2004).
6. S. Olibet, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif, "Model for a-Si:H/c-Si interface recombination based on the amphoteric nature of silicon dangling bonds," *Phys. Rev. B* **76**, (2007).
7. M. H. Brodsky and D. Kaplan, "Hydrogenation and the density of defect states in amorphous silicon," *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 431–435 (1979).
8. J. C. Knights and G. Lucovsky, "Hydrogen in amorphous semiconductors," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **9**, 211–283 (1980).
9. R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling, "The Preparation and Properties of Amorphous Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **116**, 77 (1969).
10. W. E. Spear, R. J. Loveland, and A. Al-Sharbaty, "The temperature dependence of photoconductivity in a-Si," *J. Non-Cryst. Solids* **15**, 410–422 (1974).
11. W. Spear and P. Lecomber, "Substitutional Doping of Amorphous Silicon," *Solid State Commun.* **17**, 1193–1196 (1975).
12. D. L. Staebler and C. R. Wronski, "Optically induced conductivity changes in discharge-produced hydrogenated amorphous silicon," *J. Appl. Phys.* **51**, 3262–3268 (1980).
13. R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 2005).
14. M. J. Powell and S. C. Deane, "Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon," *Phys. Rev. B* **48**, 10815–10827 (1993).
15. M. J. Powell and S. C. Deane, "Defect-pool model and the hydrogen density of states in hydrogenated amorphous silicon," *Phys. Rev. B* **53**, 10121–10132 (1996).
16. J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications (Wiley-Blackwell, 2006).
17. J. Damon-Lacoste, "Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H / c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène.", phdthesis, Ecole Polytechnique X (2007).
18. J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Mater. Res. Bull.* **3**, 37–46 (1968).
19. S. Lee, J. K. Arch, S. J. Fonash, and C. R. Wronski, "The mobility gaps in a-Si:H and its effects on solar cell performance," in (IEEE, 1990), pp. 1624–1629.
20. R. A. Street, "Sweep-out measurements of band-tail carriers in a-Si: H," *Philos. Mag. Part B* **60**, 213–236 (1989).
21. S. G. Greenbaum, W. E. Carlos, and P. C. Taylor, "Local bonding arrangements of boron in doped hydrogenated amorphous silicon," *J. Appl. Phys.* **56**, 1874 (1984).
22. J. Knights, T. Hayes, and J. Mikkelsen, "Direct Determination of Coordination of Arsenic in Doped Amorphous Silicon Using Exafs," *Bull. Am. Phys. Soc.* **22**, 319–319 (1977).

23. A. Asano and M. Stutzmann, "Structural changes in boron-doped hydrogenated amorphous silicon during long-time annealing below the deposition temperature," *Phys. Rev. B* **42**, 5388–5390 (1990).
24. M. von Allmen and A. Blatter, *Laser-Beam Interactions with Materials*, Springer Series in Materials Science (Springer Berlin Heidelberg, 1995), Vol. 2.
25. W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, and F. Roca, eds., *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, Engineering Materials (Springer Berlin Heidelberg, 2012), Vol. 0.
26. O. Madani Ghahfarokhi, "Investigation of microcrystalline silicon emitters and DC sputtered ZnO:Al as front contact in silicon heterojunction solar cells," Oldenburg : BIS der Universität Oldenburg (2014).
27. J. V. Li, R. S. Crandall, D. L. Young, M. R. Page, E. Iwaniczko, and Q. Wang, "Capacitance study of inversion at the amorphous-crystalline interface of n-type silicon heterojunction solar cells," *J. Appl. Phys.* **110**, 114502 (2011).
28. J. P. Kleider, A. S. Gudovskikh, and P. Roca i Cabarrocas, "Determination of the conduction band offset between hydrogenated amorphous silicon and crystalline silicon from surface inversion layer conductance measurements," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 162101 (2008).
29. O. A. Maslova, J. Alvarez, E. V. Gushina, W. Favre, M. E. Gueunier-Farret, A. S. Gudovskikh, A. V. Ankudinov, E. I. Terukov, and J. P. Kleider, "Observation by conductive-probe atomic force microscopy of strongly inverted surface layers at the hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.* **97**, 252110 (2010).
30. W. Favre, "Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions : caractérisations et modélisations," phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI (2011).
31. J. Dziewior and W. Schmid, "Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon," *Appl. Phys. Lett.* **31**, 346–348 (1977).
32. P. P. Altermatt, J. Schmidt, G. Heiser, and A. G. Aberle, "Assessment and parameterisation of Coulomb-enhanced Auger recombination coefficients in lowly injected crystalline silicon," *J. Appl. Phys.* **82**, 4938–4944 (1997).
33. S. Rein, T. Rehr, W. Warta, and S. W. Glunz, "Lifetime spectroscopy for defect characterization: Systematic analysis of the possibilities and restrictions," *J. Appl. Phys.* **91**, 2059–2070 (2002).
34. A. B. Sproul, "Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors," *J. Appl. Phys.* **76**, 2851–2854 (1994).
35. A. G. Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review," *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **8**, 473–487 (2000).
36. P. E. Gruenbaum, R. A. Sinton, and R. M. Swanson, "Light-induced degradation at the silicon/silicon dioxide interface," *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1407–1409 (1988).
37. M. Hofmann, S. Janz, C. Schmidt, S. Kambor, D. Suwito, N. Kohn, J. Rentsch, R. Preu, and S. W. Glunz, "Recent developments in rear-surface passivation at Fraunhofer ISE," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1074–1078 (2009).
38. J. Benick, K. Zimmermann, J. Spiegelman, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Rear side passivation of PERC-type solar cells by wet oxides grown from purified steam," *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19**, 361–365 (2011).
39. R. Hezel and R. Schörner, "Plasma Si nitride—A promising dielectric to achieve high-quality silicon MIS/IL solar cells," *J. Appl. Phys.* **52**, 3076–3079 (1981).
40. T. Cham Thi, K. Koyama, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Passivation characteristics of SiNx/a-Si and SiNx/Si-rich-SiNx stacked layers on crystalline silicon," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 169–173 (2012).

41. J. D. M. J Schmidt, "Recent Progress in the Surface Passivation of Silicon Solar Cells Using Silicon Nitride," (2004).
42. T. Lauinger, J. Moschner, A. G. Aberle, and R. Hezel, "Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 530–543 (1998).
43. S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, and R. Hezel, "Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **10**, 271–278 (2002).
44. R. Hezel and K. Jaeger, "Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells," *J Electrochem Soc* **136**, 518–523 (1989).
45. G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F. W. Dekkers, S. De Wolf, and G. Beaucarne, "Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3438–3443 (2006).
46. B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, P. P. Altermatt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112107 (2007).
47. B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Silicon surface passivation by atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.* **104**, 44903 (2008).
48. M. A. Green, "The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution," *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **17**, 183–189 (2009).
49. M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama, "24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer," *IEEE J. Photovolt.* **4**, 96–99 (2014).
50. B. Demareux, "Passivating contacts for homojunction solar cells using a-Si:H/c-Si hetero-interfaces," *ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE* (2014).
51. J. W. A. Schüttauf, C. H. M. van der Werf, I. M. Kielen, W. G. J. H. M. van Sark, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, "Improving the performance of amorphous and crystalline silicon heterojunction solar cells by monitoring surface passivation," *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2245–2248 (2012).
52. S. D. Wolf and M. Kondo, "Boron-doped a-Si:H/c-Si interface passivation: Degradation mechanism," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112109 (2007).
53. S. D. Wolf and M. Kondo, "Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination," *J. Appl. Phys.* **105**, 103707 (2009).
54. R. A. Street, C. C. Tsai, J. Kakalios, and W. B. Jackson, "Hydrogen diffusion in amorphous silicon," *Philos. Mag. Part B* **56**, 305–320 (1987).
55. N. M. Johnson and C. Herring, "Charge States of Hydrogen in p-Type and n-Type Silicon," *Mater. Sci. Forum* **38–41**, 961–966 (1989).
56. M. Gulen, G. Yildirim, S. Bal, A. Varilci, I. Belenli, and M. Oz, "Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24**, 467–474 (2013).
57. J.-S. Cho, S. Baek, S.-H. Park, J. H. Park, J. Yoo, and K. H. Yoon, "Effect of nanotextured back reflectors on light trapping in flexible silicon thin-film solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **102**, 50–57 (2012).
58. C. Guillén and J. Herrero, "Surface-properties relationship in sputtered Ag thin films: Influence of the thickness and the annealing temperature in nitrogen," *Appl. Surf. Sci.* **324**, 245–250 (2015).
59. E. Balanzat and S. Bouffard, "Basic Phenomena of the Particle-Matter Interaction," *Solid State Phenom.* **30–31**, 7–74 (1992).

60. M. J. Caturla, T. D. de la Rubia, and G. H. Gilmer, "Recrystallization of a planar amorphous-crystalline interface in silicon by low energy recoils: A molecular dynamics study," *J. Appl. Phys.* **77**, 3121–3125 (1995).
61. S. Coffa, J. M. Poate, D. C. Jacobson, and A. Polman, "Impurity trapping and gettering in amorphous silicon," *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2916–2918 (1991).
62. S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen, and P. Fuoss, "Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon," *Phys. Rev. B* **44**, 3702–3725 (1991).
63. S. Sato, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo, "Electric properties of undoped hydrogenated amorphous silicon semiconductors irradiated with self-ions," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **285**, 107–111 (2012).
64. S. Sato, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo, "Anomalous enhancement in radiation induced conductivity of hydrogenated amorphous silicon semiconductors," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **286**, 29–34 (2012).
65. J. F. Ziegler, U. Littmark, and J. P. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, The Stopping and Ranges of Ions in Matter (Pergamon, 1985).

## CHAPITRE 2 : Techniques expérimentales

|             |                                                                                            |           |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.</b>   | <b>Cellules solaires de silicium à hétérojonction</b>                                      | <b>42</b> |
| 1.          | Réacteur RF-PECVD et dépôts plasma                                                         | 43        |
| 2.          | Paramètres de dépôt                                                                        | 44        |
| <b>II.</b>  | <b>Implantation – Création de défauts</b>                                                  | <b>45</b> |
| 1.          | Implanteur IRMA                                                                            | 45        |
| 2.          | Implantation dans un réacteur plasma                                                       | 47        |
| <b>III.</b> | <b>Caractérisations</b>                                                                    | <b>48</b> |
| 1.          | Mesures de la passivation                                                                  | 49        |
| a)          | Photoconductance                                                                           | 49        |
| i.          | Principe de fonctionnement                                                                 | 49        |
| ii.         | Instrumentation                                                                            | 49        |
| b)          | Photoluminescence (PL)                                                                     | 51        |
| i.          | Principe de fonctionnement                                                                 | 51        |
| ii.         | Banc de mesure                                                                             | 51        |
| iii.        | Calcul de la densité de porteurs photogénérés                                              | 52        |
| 2.          | Changements structuraux                                                                    | 53        |
| a)          | Ellipsométrie Spectroscopique (SE)                                                         | 53        |
| i.          | Principe de fonctionnement                                                                 | 53        |
| ii.         | Instrumentation                                                                            | 54        |
| iii.        | Simulations et traitement des données                                                      | 55        |
| b)          | Microscopie Electronique en Transmission (MET)                                             | 56        |
| i.          | Instrumentation                                                                            | 56        |
| ii.         | Principe de fonctionnement                                                                 | 56        |
| iii.        | Les modes de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission                 | 58        |
| iv.         | Technique d'analyse chimique EDX et spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) | 58        |
| v.          | EFTEM-SI (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy Spectrum Imaging)               | 58        |
| vi.         | Préparation des échantillons                                                               | 59        |
| c)          | Spectroscopie Raman                                                                        | 60        |
| i.          | Principe de la mesure                                                                      | 60        |
| ii.         | Instrumentation                                                                            | 60        |
| 3.          | Contenu en hydrogène                                                                       | 60        |
| a)          | Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)                                         | 60        |
| i.          | Principe de mesure                                                                         | 60        |
| ii.         | Instrumentation                                                                            | 61        |
| b)          | Mesures d'exo-diffusion ou de spectrométrie de désorption thermique                        | 61        |
| <b>IV.</b>  | <b>Recuit sous atmosphère contrôlée</b>                                                    | <b>62</b> |
| <b>V.</b>   | <b>Conclusion</b>                                                                          | <b>62</b> |
|             | <b>Références</b>                                                                          | <b>63</b> |

Dans ce chapitre nous décrivons les dispositifs expérimentaux utilisés pour la fabrication, l'implantation et la caractérisation de nos précurseurs de cellules solaires. Ici le terme précurseur désigne une cellule solaire encore incomplète composée du wafer de silicium monocristallin (c-Si) et des couches de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), mais où la couche d'oxyde transparent conducteur et les contacts métalliques sont absents.

## I. Cellules solaires de silicium à hétérojonction

Les cellules solaires que nous utilisons dans cette étude sont composées d'un wafer de silicium monocristallin (100) dopé n, qui absorbe le rayonnement solaire. De chaque côté de ce wafer est déposée une fine couche de silicium amorphe hydrogéné carboné de 2 nm pour éviter l'épitaxie du silicium [1]. Sur ces couches nous déposons une couche tampon de 20 nm de silicium amorphe hydrogéné non dopé. Puis, en face arrière, nous déposons une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé  $n^+$  de 25 nm pour former un champ de surface arrière (Back Surface Field (BSF)), ce qui réduit la recombinaison. En face avant, nous déposons une couche de silicium amorphe hydrogéné de 25 nm, le dopage de cette couche est ajusté en fonction de l'échantillon étudié.

Rappelons que le dopage avec des ions bore de la couche amorphe hydrogénée entraîne une modification de la position du niveau de Fermi, ce qui favorise la rupture des liaisons Si – H et donc la diffusion de l'hydrogène (Chapitre 1, III, 4), c'est pourquoi la couche tampon de silicium amorphe hydrogéné est indispensable.

Ces couches de Si amorphe hydrogéné (a-Si:H) sont déposées à l'aide du réacteur de dépôt ARCAM [2] à 200°C [3]. Le schéma d'une cellule solaire de silicium à hétérojonction finalisée est présenté Figure 2-1a. Nous travaillons sur des précurseurs de cellules solaires implantés, dont le schéma est présenté Figure 2-1b.

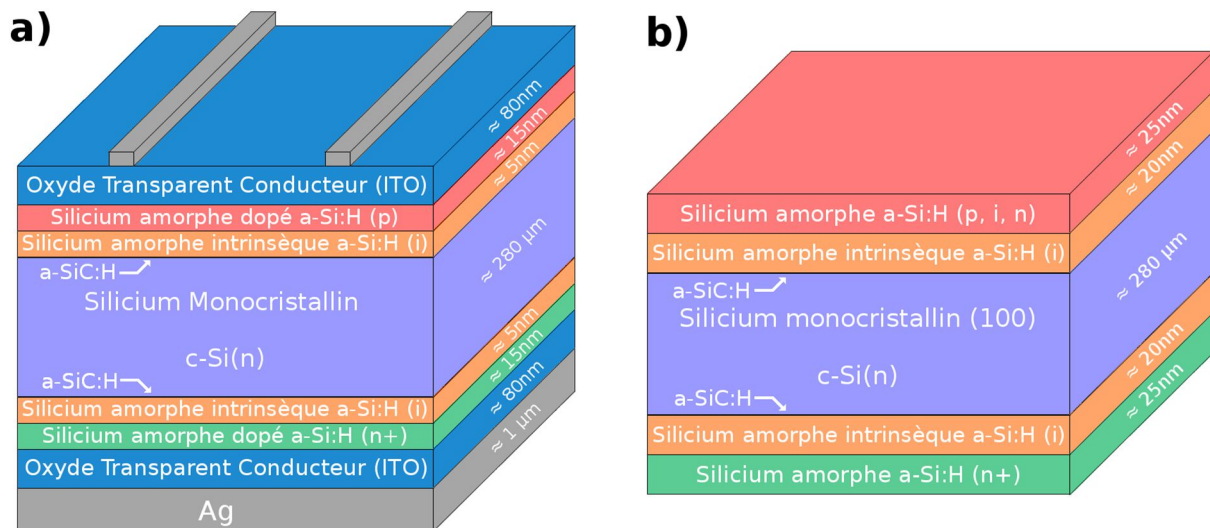


Figure 2-1 : (a) Schéma de la structure d'une cellule solaire de silicium à hétérojonction et (b) schéma d'un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction.

Dans la partie suivante nous détaillons le réacteur utilisé pour réaliser les dépôts et rappelons quelques principes de base sur les dépôts plasma, puis nous détaillons les paramètres de dépôt utilisés pour la fabrication des échantillons.

## 1. Réacteur RF-PECVD et dépôts plasma

Le réacteur ARCAM [2], présenté Figure 2-2, est un réacteur de dépôt PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) qui utilise comme décharge une fréquence RF de 13,56 MHz pour générer le plasma.

Cette technique de dépôt est basée sur un procédé chimique, dans lequel un gaz précurseur est dissocié à l'aide de décharges électriques. Cette technique peut être effectuée à basse température ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) et sur de grandes surfaces.

Un plasma est un gaz ionisé macroscopiquement neutre. L'ionisation des atomes et des molécules du gaz est obtenue par apport d'énergie au système. Cette énergie peut être apportée sous forme thermique, optique ou électrique. Dans notre cas les décharges électriques sont établies dans le mélange de gaz, en appliquant une tension RF entre deux électrodes parallèles. Les électrons de haute énergie dissocient les précurseurs gazeux à travers des collisions. Pour initier le plasma, du  $\text{SiH}_4$  est introduit dans la chambre, puis une tension alternative (puissance RF) est appliquée entre les électrodes. Les électrons sont alors accélérés par le champ électrique. Les électrons avec suffisamment d'énergie dissocient les molécules du gaz de silane. Les électrons vont d'abord réagir avec les molécules (réactions primaires) pour ioniser ou dissocier le silane. Les espèces issues de l'ionisation du silane sont :  $\text{Si}^+$ ,  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$  ou  $\text{SiH}_3^+$  et négatifs et celles issues de la dissociation peuvent être  $\text{Si}$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  ou  $\text{SiH}_3$ . Les espèces majoritairement formées sont neutres [4]. Les réactions secondaires font intervenir les produits des réactions primaires et les molécules de silane. Ces réactions secondaires peuvent induire la création de poudre et sont donc à limiter dans notre cas. Les paramètres qui influent sur les réactions secondaires sont la pression et le taux de dissociation. Les paramètres étant dépendants les uns des autres, leur réglage doit donner lieu au meilleur compromis entre l'efficacité des réactions primaires et le minimum de réactions secondaires.

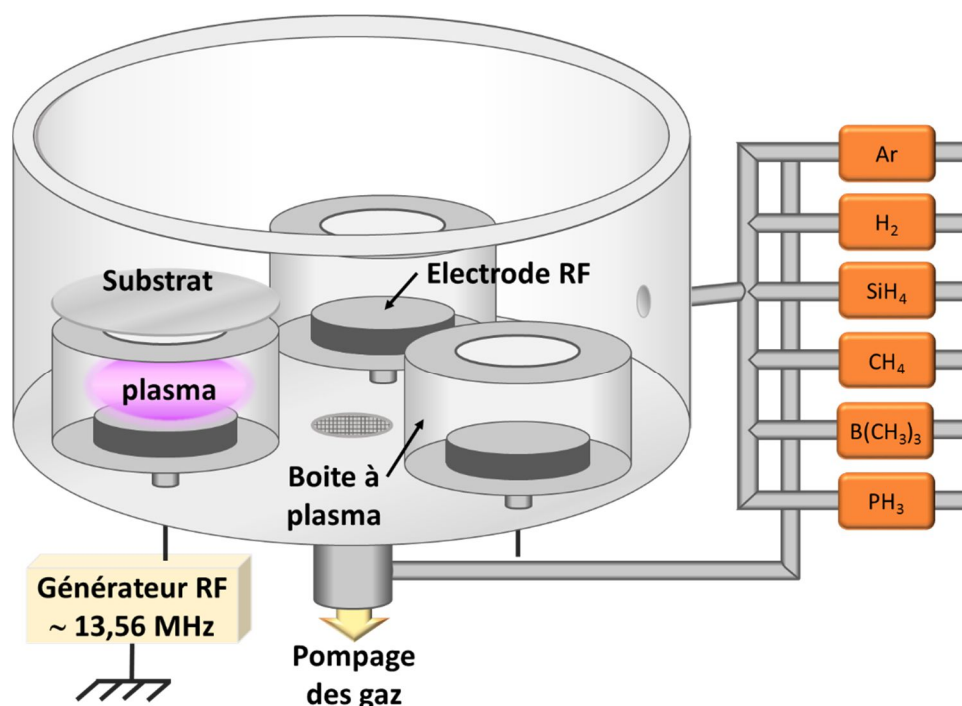


Figure 2-2 : Schéma du réacteur ARCAM utilisé pour les dépôts, la distance entre les deux électrodes est de 28 mm.

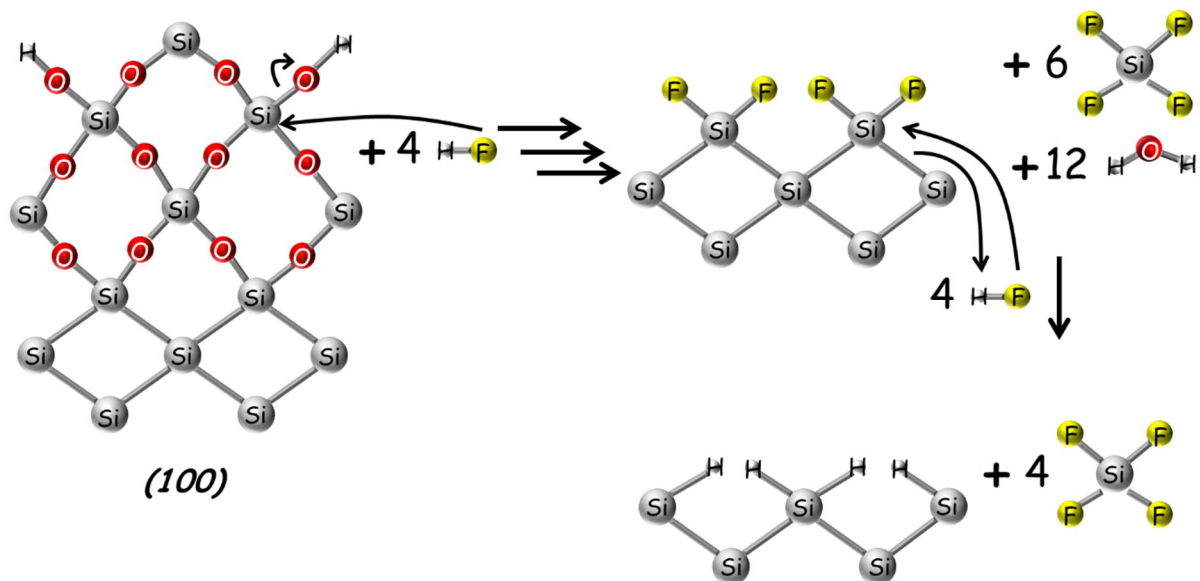


Les différentes espèces peuvent réagir avec le substrat. Les espèces chargées vont aller bombarder la surface de l'échantillon tandis que les espèces neutres vont se déposer par diffusion.

Un des grands avantages de cette technique est qu'il est possible de déposer des films de composition variable grâce aux différents gaz disponibles. Avec cette technique il est donc possible de déposer une couche de a-SiC:H en mélangeant du silane ( $\text{SiH}_4$ ) et du méthane ( $\text{CH}_4$ ), tout comme il est possible de déposer une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque en utilisant uniquement du silane. Le dopage des couches est réalisé en ajoutant du triméthylborane ( $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ) ou de la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) respectivement pour les dopages p ou n.

## 2. Paramètres de dépôt

Les wafers utilisés pour cette étude proviennent du fabricant Topsil. Ils ont une épaisseur de  $280\text{ }\mu\text{m}$  et une résistivité comprise entre  $1 - 5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les wafers FZ (Float Zone), dopés avec du phosphore sont polis sur chaque face. Avant tout dépôt, le wafer de silicium monocristallin (100) est immergé dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) à 5% durant 30 secondes. Cette étape permet de dissoudre la couche d'oxyde de silicium natif présent à la surface puis de passiver les liaisons pendantes à la surface du cristal par des atomes d'hydrogène issus de la réaction chimique [5] (Réaction 2-1).



Réaction 2-1 : Schéma de réaction de la dissolution de l'oxyde de silicium (100) par l'acide fluorhydrique. (HF) [6].

De l'azote gazeux est utilisé pour sécher les wafers. Après le bain d'HF (acide fluorhydrique) les wafers sont directement transférés dans le réacteur de dépôt et mis sous vide. Afin d'éliminer les molécules de l'air, d'eau ou tout autre molécule indésirable, considérée comme impureté dans la couche déposée, le vide initial avant les dépôts doit au minimum atteindre la valeur de  $1 \times 10^{-6}$  mbar. Pour que la densité de défauts soit minimale [3], la température du réacteur est maintenue constante à une valeur de  $200^\circ\text{C}$ . Dans les tableaux suivants nous présentons les gaz utilisés et les paramètres de dépôt tels que les débits, les pressions de travail, les puissances RF appliquées et les temps de dépôt. Les débits sont donnés en SCCM (centimètre cube par minute dans les conditions standards de température et pression).

Tableau 2-1 : Gaz et paramètres de dépôt des couches de silicium amorphe qui forme le BSF en face arrière.

| T = 200°C  | SiH <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub> | PH <sub>3</sub> | Pression | Puissance | Temps |
|------------|------------------|-----------------|-----------------|----------|-----------|-------|
| Unités     | sccm             | sccm            | sccm            | mTorr    | w         | s     |
| a-SiC:H    | 25               | 50              | 0               | 40       | 1         | 30    |
| a-Si:H     | 50               | 0               | 0               | 50       | 1         | 300   |
| a-Si:H (n) | 50               | 0               | 1               | 50       | 1         | 290   |

Tableau 2-2 : Gaz et paramètres de dépôt des couches de silicium amorphe hydrogéné dopé (n) déposées en face avant.

| T = 200°C  | SiH <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub> | PH <sub>3</sub> | Pression | Puissance | Temps |
|------------|------------------|-----------------|-----------------|----------|-----------|-------|
| Unités     | sccm             | sccm            | sccm            | mTorr    | W         | s     |
| a-SiC:H    | 25               | 50              | 0               | 40       | 1         | 30    |
| a-Si:H     | 50               | 0               | 0               | 50       | 1         | 300   |
| a-Si:H (n) | 50               | 0               | 1               | 50       | 1         | 290   |

Tableau 2-3 : Gaz et paramètres de dépôt des couches de silicium amorphe hydrogéné non-dopé (i) déposées en face avant.

| T = 200°C | SiH <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub> | Pression | Puissance | Temps |
|-----------|------------------|-----------------|----------|-----------|-------|
| Unités    | sccm             | sccm            | mTorr    | w         | s     |
| a-SiC:H   | 25               | 50              | 40       | 1         | 30    |
| a-Si:H    | 50               | 0               | 50       | 1         | 580   |

Tableau 2-4 : Gaz et paramètres de dépôt des couches de silicium amorphe hydrogéné dopé (p) déposées en face avant.

| T = 200°C  | Ar  | SiH <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub> | B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Pression | Puissance | Temps |
|------------|-----|------------------|-----------------|----------------------------------|----------|-----------|-------|
| Unités     |     | sccm             | sccm            | sccm                             | mTorr    | W         | s     |
| a-SiC:H    | Non | 25               | 50              | 0                                | 40       | 1         | 30    |
| a-Si:H     | Non | 50               | 0               | 0                                | 50       | 1         | 300   |
| a-Si:H (p) | Oui | 50               | 0               | 20                               | 100      | 2         | 290   |

## II. Implantation – Création de défauts

### 1. Implanter IRMA

IRMA (Implanteur pour la Recherche en Métallurgie et en Astrophysique) est l'accélérateur d'ions qui est utilisé pour implanter les ions argon dans les précurseurs de cellules solaires. Il est composé d'une source Nier-Bernas (Figure 2-3) dans laquelle sont générés les ions souhaités.

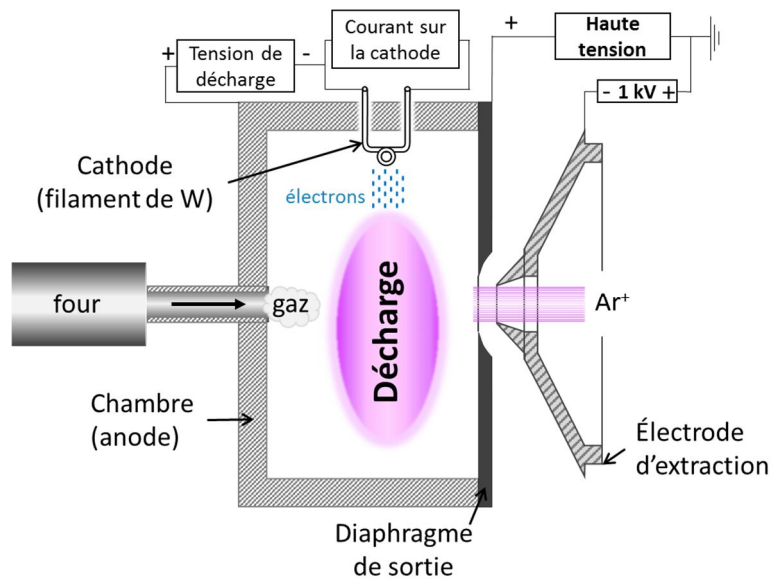


Figure 2-3 : Source Nier-Bernas.

C'est une source à cathode chaude qui permet d'émettre des ions à partir de solides ou de gaz. La cathode est un filament de tungstène (W) qui est chauffé par l'application d'un courant de 90 A et émet les électrons nécessaires à la décharge. L'anode est la chambre de la source. Avec cette source une très grande partie des éléments du tableau périodique peuvent être ionisés puis accélérés, les éléments non disponibles sur l'implanteur sont ceux qui sont limités par leur température de fusion ou leur potentiel d'ionisation. Le faisceau d'ions positifs produit dans la source est accéléré à l'aide d'une différence de potentiel.

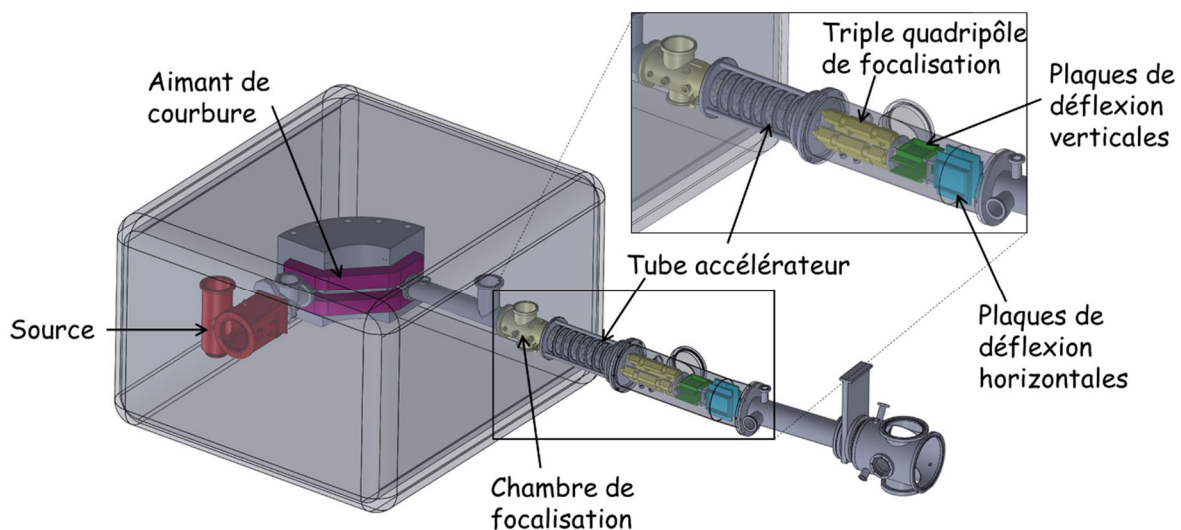


Figure 2-4: Schéma de l'implanteur IRMA [plan ingénieur de Sémiramis].

Afin d'obtenir un faisceau monoatomique et monoénergétique, un aimant de courbure et une fente placés devant le faisceau souhaité, trient le faisceau en masse et en énergie (Figure 2-4). Le faisceau sélectionné traverse un triplet de focalisation et des plaques de déflexion qui permettent de balayer le faisceau sur la surface d'implantation. Avant d'arriver sur l'échantillon placé dans la chambre d'implantation, le faisceau passe à travers un diaphragme qui permet de

délimiter la zone implantée. Cet implanteur peut usuellement accélérer des ions entre 5 et 190 keV et le balayage du faisceau permet d'obtenir des surfaces implantées homogènes.

Les implantations ont été réalisées par M. Jérôme Bourçois, avec un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ , à des énergies comprises entre 1 keV et 30 keV avec des fluences variant de  $10^{10} \text{ Ar.cm}^{-2}$  à  $7 \times 10^{16} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et des courants variant de 80 nA à 2  $\mu\text{A}$ . Dans notre cas, le diaphragme placé devant l'échantillon permet une surface d'implantation de  $28,27 \text{ cm}^2$  (1/4 de wafer 4'').

## 2. Implantation dans un réacteur plasma

Pour les implantations à plus basse énergie nous avons utilisé un réacteur plasma à source micro-onde RCE (Résonance Cyclotron Electronique) du LSPM (Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux) à Villetaneuse (Figure 2-5) [7]. Ces implantations ont été réalisées avec l'aide de M. Karim Ouaras.

Dans ce réacteur, le plasma est initié par une décharge micro-onde à basse pression fonctionnant sur le principe RCE. La présence de l'aimant engendre un champ magnétique permanent qui force les électrons mobiles présents dans le plasma à adopter une trajectoire hélicoïdale dans la zone de la source. Le champ magnétique guide donc les électrons le long des lignes de champ, augmentant ainsi la probabilité de collision avec les atomes du gaz. La basse pression permet au plasma de se répandre dans toute la chambre.

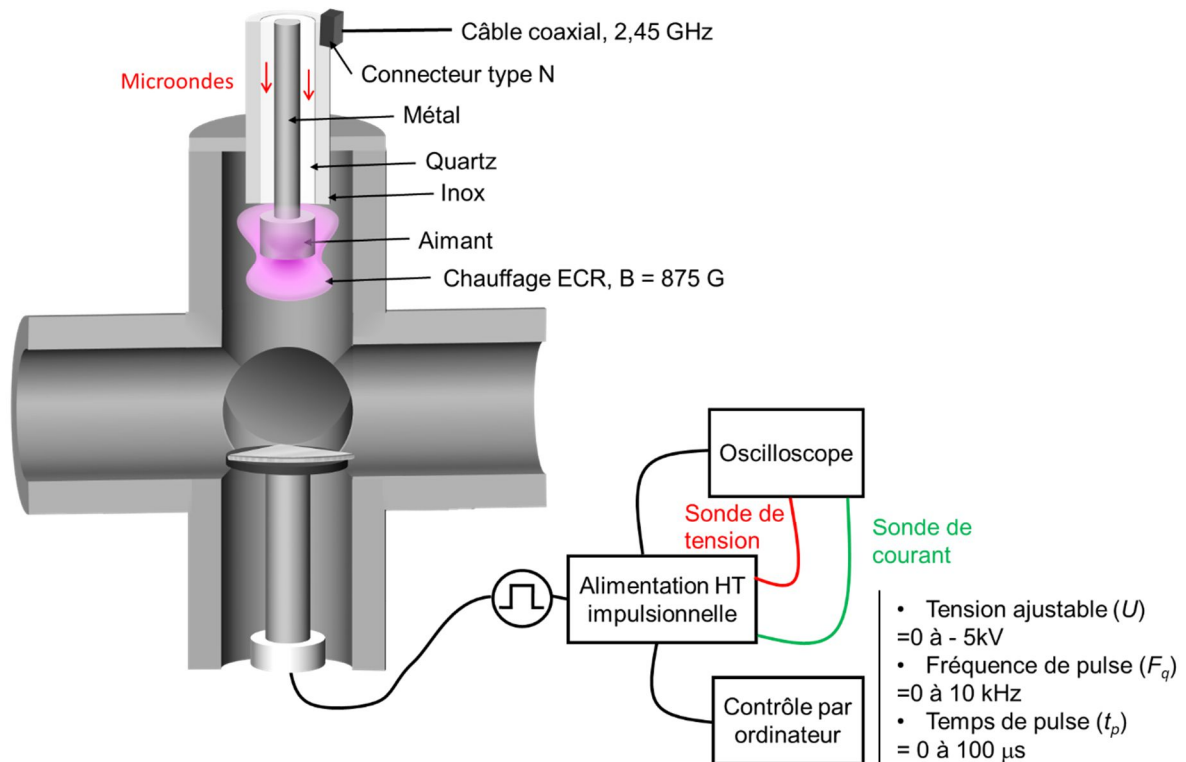


Figure 2-5 : Schéma du réacteur plasma utilisé pour les implantations à basse énergie.

Une tension négative pulsée est appliquée sur le porte échantillon pour accélérer les ions, les décharges sont de 10  $\mu\text{s}$  à une fréquence de 500 Hz (500 pulse/sec). Le temps d'implantation est fonction de la fluence souhaitée. Les conditions d'implantation sont regroupées dans le

Tableau 2-5. La pression initiale dans la chambre est de  $3,2 \cdot 10^{-5}$  mbar et, lors du traitement, la pression d'argon est de  $10^{-3}$  mbar.

Tableau 2-5 : Paramètres pour les implantations effectuées à l'aide du réacteur plasma micro-onde.

| Energie (eV) | Fluence (Ar.cm <sup>-2</sup> ) | Débit de gaz (sccm) | Pression de travail (mbar) | Courant (mA) | Durée du pulse (μs) | Fréquence du pulse (Hz) | Temps (s) |
|--------------|--------------------------------|---------------------|----------------------------|--------------|---------------------|-------------------------|-----------|
| 100          | $10^{15}$                      | 2                   | $1,3 \cdot 10^{-3}$        | 4,4          | 10                  | 500                     | 145       |
| 100          | $10^{16}$                      | 4                   | $2 \cdot 10^{-3}$          | 15,6         |                     |                         | 36        |
| 1000         | $10^{15}$                      | 2                   | $1,3 \cdot 10^{-3}$        | 17,6         |                     |                         | 133       |

### III. Caractérisations

Les précurseurs de cellules solaires ont été caractérisés et analysés avec différentes techniques tout au long de nos études. Celles-ci sont présentées Figure 2-6.

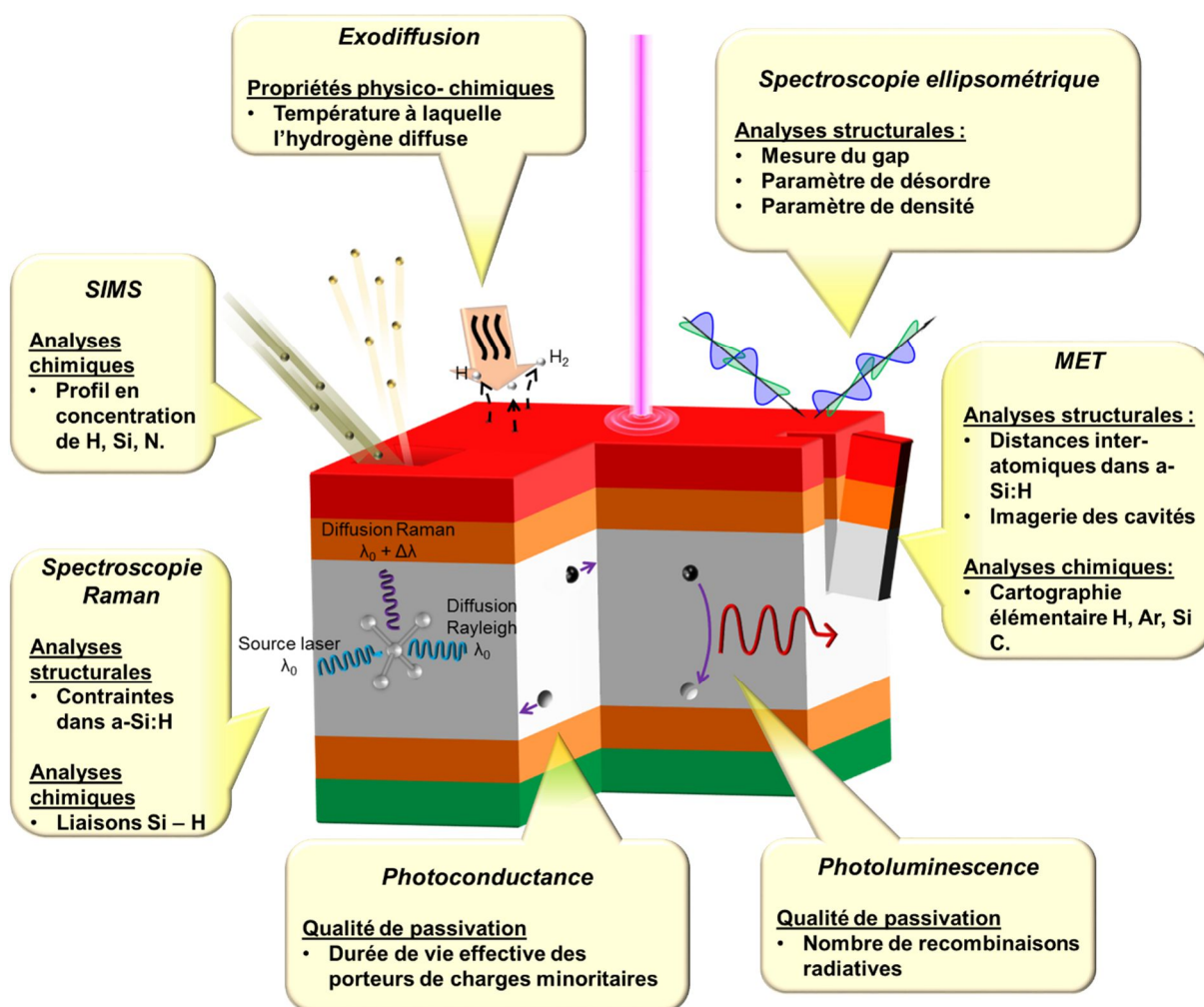


Figure 2-6 : Techniques de caractérisation et d'analyse utilisées pour nos études.

## 1. Mesures de la passivation

La dégradation de la passivation peut être caractérisée par des mesures de photoconductance et de photoluminescence.

### a) Photoconductance

#### i. Principe de fonctionnement

La photoconductance permet de déterminer la durée de vie des porteurs minoritaires générés lors d'une illumination [8,9]. En présence de défauts, les porteurs minoritaires se recombinent rapidement (au niveau des défauts) ce qui fait baisser leur durée de vie (Figure 2-7). Cette mesure s'effectue sans contact direct, elle repose sur l'analyse de la variation de conductivité dans la cellule soumise à une excitation lumineuse. La conductance dans le matériau est reliée à la densité de porteurs minoritaires en excès par l'équation 2.1 [8]. Nous parlons de photoconductance et non de conductivité, car nous considérons la concentration moyenne de porteurs photogénérés dans le volume,  $\Delta p$ , que nous multiplions par l'épaisseur du wafer  $d$ .

$$\Delta\sigma = qd(\mu_n + \mu_p)\Delta p_{av} \quad 2.1$$

Avec  $\Delta\sigma$  : Variation de photoconductance par rapport à la valeur d'équilibre.

$q$  : Charge élémentaire.

$\mu_n$  et  $\mu_p$  : Mobilité des électrons et des trous respectivement.

$\Delta p_{av}$  : Excès de porteurs minoritaires moyenné sur l'épaisseur de l'échantillon.

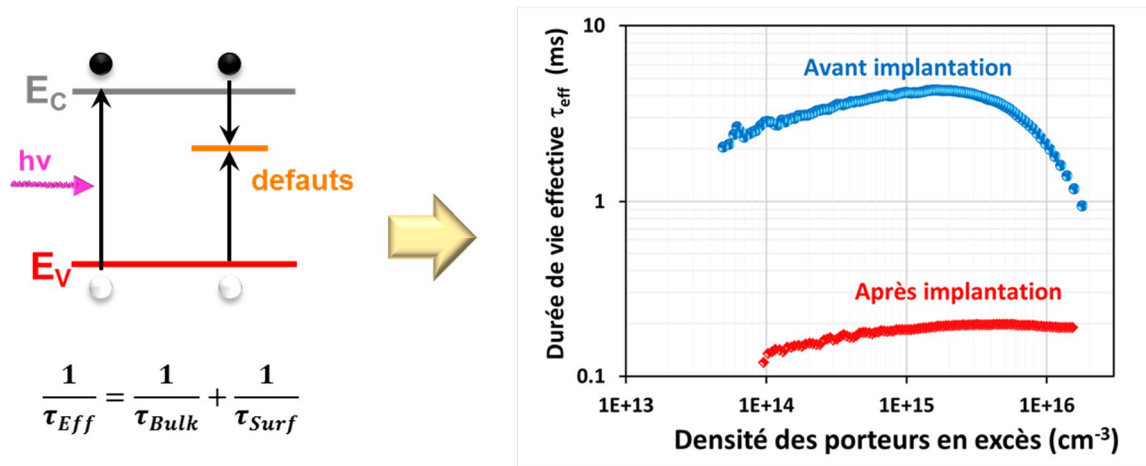


Figure 2-7: Illustration de l'effet des défauts sur la durée de vie effective des porteurs de charges en excès.

#### ii. Instrumentation

Ces mesures ont été effectuées grâce au Lifetime Tester WCT-120 de Sinton Consulting. Le système, schématisé Figure 2-8, est composé d'un plateau sur lequel est placé l'échantillon. Sous le plateau se situe une bobine parcourue par un courant qui permet de mesurer la conductivité par induction. Les porteurs minoritaires sont générés à l'aide d'une lampe flash, le flux lumineux est mesuré par une cellule de référence. La durée de vie des porteurs minoritaires en mode transitoire (mode utilisé pour les mesures) est donnée par l'équation 2.2

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta p(t)}{\frac{d\Delta p(t)}{dt}} \quad 2.2$$



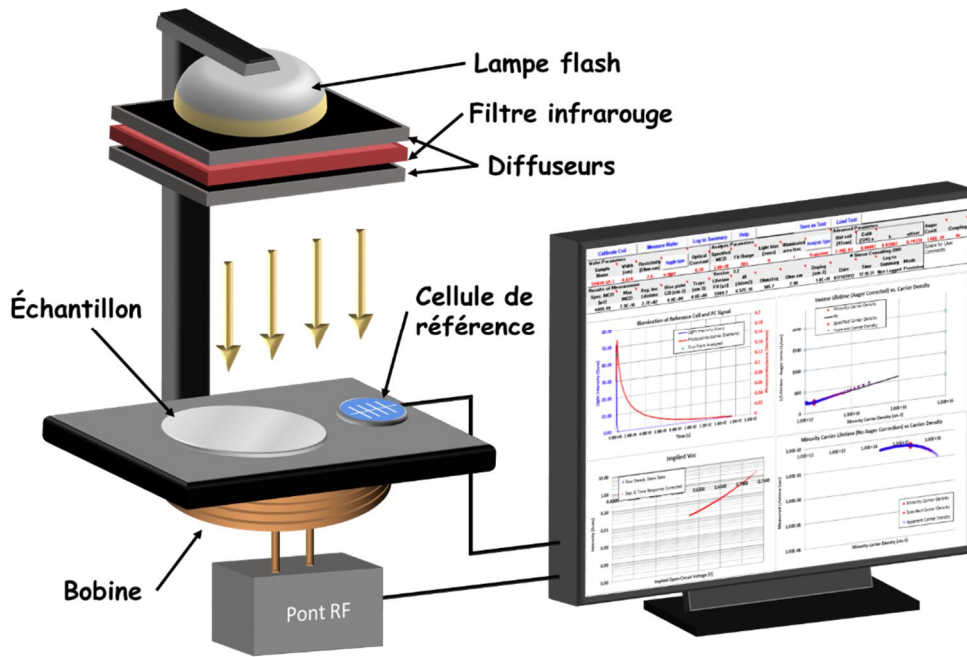


Figure 2-8 : Schéma d'un Lifetime Tester WCT-120 de Sinton Consulting, adaptée de [10].

Une feuille Excel regroupe toutes les informations de la mesure.

De ces mesures, nous pouvons extraire, entre autres, la courbe de durée de vie effective des porteurs minoritaires en fonction de la densité de ces porteurs.

Nous obtenons aussi une valeur de  $V_{oc}$  implicite, qui est calculée à l'aide de l'équation 2.3.

$$V_{oc,impl} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{(N_d + \Delta p_{1sun}) \times \Delta p_{1sun}}{n_i^2} \right) \quad 2.3$$

Avec  $V_{oc,impl}$  : Tension de circuit ouvert implicite (mV)

$k$  : Constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  : Température (K)

$q$  : Charge élémentaire ( $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )

$N_d$  : Densité d'atomes dopants dans le wafer

$\Delta p_{1sun}$  : Densité de porteurs en excès à 1 Soleil<sup>1</sup>

$n_i^2$  : Densité de porteurs intrinsèques ( $7,4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-6}$ )

La tension implicite (i-Voc) est au maximum égale à l'écart entre les quasi-niveaux de Fermi de notre précurseur de cellule solaire, mesuré sous une illumination correspondant à 1 Soleil. Cette valeur est celle que nous espérons obtenir pour la cellule finale, si les autres étapes n'engendrent pas de dégradations.

<sup>1</sup> Par définition 1 Soleil =  $1000 \text{ W.m}^{-2}$

### b) Photoluminescence (PL)

#### i. Principe de fonctionnement

Les mesures de photoluminescence permettent de déterminer la qualité de passivation du précurseur de cellules solaires [11,12]. Les paires électron-trou générées dans le matériau par l'absorption des photons du laser se recombinent de façon radiative ou non-radiative (Figure 2-9).

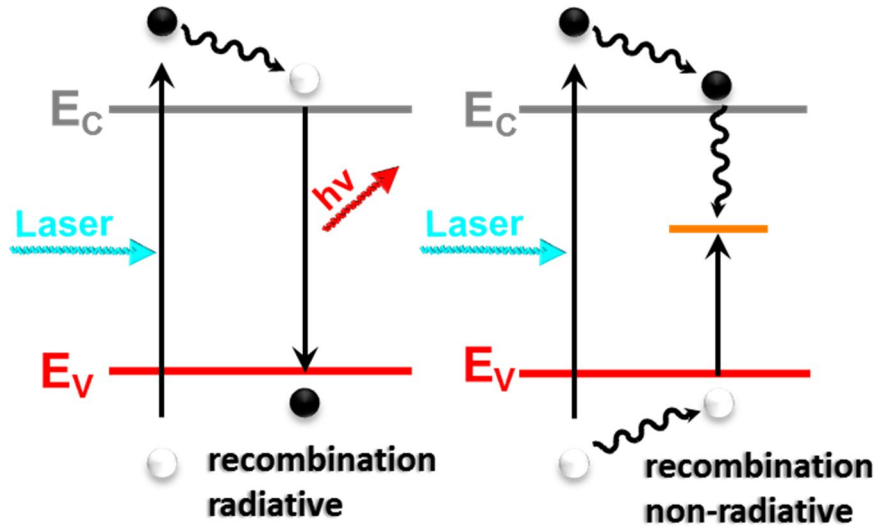


Figure 2-9: Principe des mesures de photoluminescence : recombinaisons radiatives et non-radiatives (présence de défauts) après l'illumination par un laser à 488 nm.

La photoluminescence permet de mesurer l'émission de lumière provenant des recombinaisons radiatives dans le silicium cristallin. En présence de défauts les recombinaisons non radiatives dominent. Nous observons alors une diminution de l'intensité de photoluminescence du silicium cristallin.

L'intensité de photoluminescence peut être déterminée à partir de l'équation 2.4 [13].

$$I_{PL} = A(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2\hbar^3c^2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_{F_n} - E_{F_p}}{kT}\right) d(\hbar\omega) \quad 2.4$$

Avec  $A(\hbar\omega)$  : absorbance du matériau à l'énergie  $\hbar\omega$

$E_{F_n} - E_{F_p}$  : Différence entre les quasi-niveaux de Fermi.

#### ii. Banc de mesure

Dans notre cas les spectres d'émission de photoluminescence ont été obtenus en excitant l'échantillon avec un laser argon (bleu) à 488 nm avec une puissance de 20 mW. Le signal de la photoluminescence émise par l'échantillon a été enregistré en utilisant un spectromètre Triax320 de Horiba Jobin-Yvon, équipé d'une photodiode InGaAs refroidie à l'azote liquide, pour les mesures effectuées dans la région infrarouge jusqu'à 1600 nm (0,77 eV). Le laser incident est normal à l'axe d'entrée du monochromateur et l'angle d'incidence sur l'échantillon est d'environ 45° (Figure 2-10).



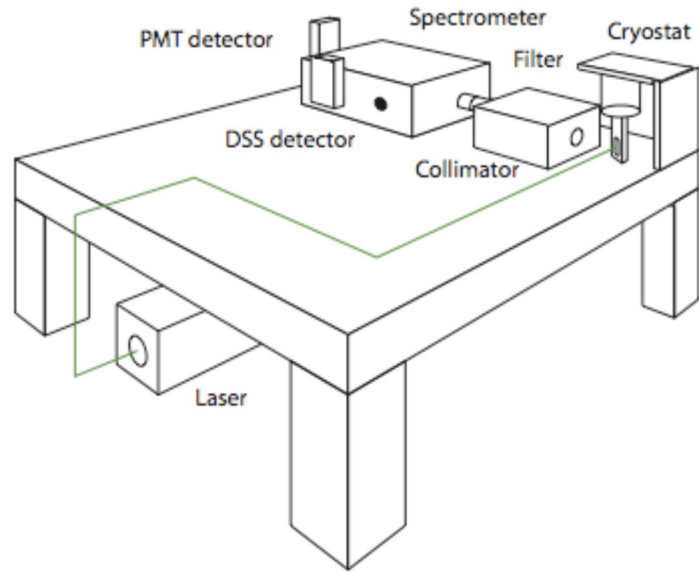


Figure 2-10 : Schéma de l'installation du banc de mesure de photoluminescence.

iii. Calcul de la densité de porteurs photogénérés

A une profondeur donnée, la densité de porteurs en excès générés par le laser dans l'échantillon peut être calculée pour relier les mesures de photoluminescence aux mesures de photoconductance.

Le taux de génération des paires électron-trou ( $G(\lambda, x)$ ) par longueur d'onde ( $\lambda$ ) est égal au produit du flux de photon incident par le taux d'absorption des photons ( $\alpha(\lambda)$ ) dans le matériau (équation 2.5).

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda) \phi(\lambda, x) \quad 2.5$$

Le flux de photons ( $\phi(\lambda, x)$ ) pénétrant dans le matériau, à une profondeur  $x$ , pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, dépend des coefficients d'absorption et de réflexion ( $R(\lambda)$ ) à la longueur d'onde choisie. Il est donné par la formule suivante :

$$\phi(\lambda, x) = \phi_0(\lambda)(1 - R(\lambda))e^{-\alpha(\lambda)x} \quad 2.6$$

Avec  $\phi_0(\lambda)$  : Flux incident par longueur d'onde à la surface du matériau, en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le flux de photons incident se calcule à partir de la densité de puissance ( $H$ ) de la source monochromatique utilisée, ici le laser.

$$\phi_0 = H \cdot \frac{\lambda}{hc} \quad 2.7$$

Avec  $h$  : Constante de Planck,  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$c$  : Célérité de la lumière,  $c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$H$  : Densité de puissance du laser, en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ , mesurée à partir de :

$$H = \frac{P}{S} \quad 2.8$$

Avec P : Puissance du laser, en W.

S : Surface éclairée par le laser, autrement dit la surface du spot lumineux, en m<sup>2</sup>.

En considérant un diamètre de 1,5 mm pour le spot laser, nous obtenons une densité de puissance de :  $H = 2829 \text{ W.m}^{-2}$ , ce qui correspond à presque 3 Soleil (1 Soleil =  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ ).

Le laser ayant une longueur d'onde de 488 nm, dans nos conditions expérimentales le flux de photons incident est de  $\phi_0 = 6,95 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à comparer à  $\phi_0 = 2,46 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , en considérant une densité de puissance de 1 Soleil.

Le laser voit son flux de photons divisé par deux à une profondeur de  $\frac{\ln 2}{\alpha}$ . Le coefficient d'absorption de nos précurseurs de cellules solaires peut varier entre  $250\,000 \text{ cm}^{-1}$  et  $350\,000 \text{ cm}^{-1}$  en fonction des traitements subis par la cellule, ces valeurs sont obtenues à partir des mesures d'ellipsométrie. Le flux de photons est donc divisé par deux à une profondeur comprise entre 20 et 28 nm.

$$\phi(\lambda, x) = \phi_0(\lambda)(1 - R_{FAV}(\lambda))(e^{-\alpha(\lambda)x}) \quad 2.9$$

Avec  $R_{FAV}$  : Coefficient de réflexion en face avant.

d : Epaisseur du wafer.

Après avoir traversé la couche de silicium amorphe hydrogéné d'une épaisseur de 25 nm, le laser perd 77% et 86 % de son flux de photons pour des coefficients d'absorption du silicium amorphe de  $250\,000 \text{ cm}^{-1}$  et  $350\,000 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Les coefficients d'absorption et de réflexion sont déterminés à partir des mesures d'ellipsométrie.

Le taux de génération intégré sur toute la profondeur de l'échantillon, d'après l'équation 2.5 est donné par l'équation 2.10 :

$$G(\lambda) = \alpha(\lambda) \phi_0(\lambda)[1 - R_{FAV}(\lambda)](e^{-\alpha(\lambda)d} - 1) \quad 2.10$$

La densité de porteurs est ensuite déterminée à partir de l'équation 2.11.

$$\Delta p = G \times \tau_{eff} \quad 2.11$$

Après les mesures de qualité de passivation nous nous intéressons aux changements structuraux induits par l'implantation et les recuits. Pour cela nous utilisons l'ellipsométrie spectroscopique (SE), des mesures de Microscopie Electronique en Transmission (MET) ainsi que des mesures de spectroscopie Raman.

## 2. Changements structuraux

### a) Ellipsométrie Spectroscopique (SE)

#### i. Principe de fonctionnement

Les mesures d'ellipsométrie sont des mesures optiques basées sur le changement d'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion sur la surface du matériau (Figure 2-11) [14]. Ces changements sont dus à la différence des coefficients de réflexion pour les

composantes du champ électrique parallèles  $p$  et perpendiculaires  $s$  au plan incident. Ces coefficients dépendent de la constante diélectrique du matériau et permettent de remonter à l'indice de réfraction complexe du matériau.

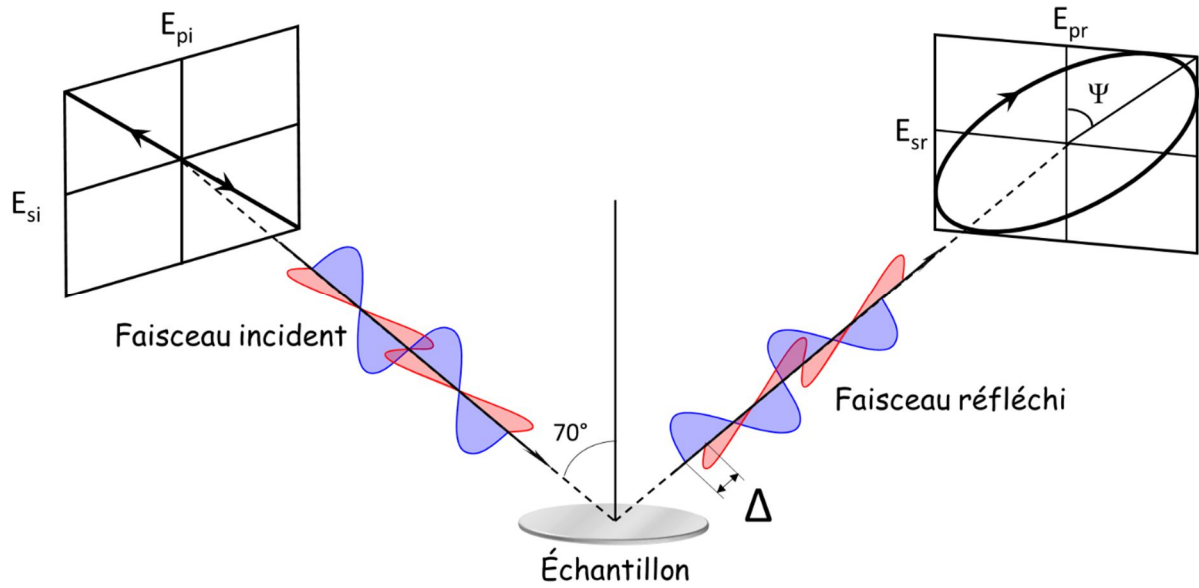


Figure 2-11 : Représentation schématisée de la réflexion d'une onde électromagnétique sur un échantillon (principe de l'ellipsométrie).

Expérimentalement, l'ellipsomètre mesure les paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  qui sont les angles ellipsométriques. La tangente de  $\psi$  étant le rapport des modifications des amplitudes des composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique après réflexion du faisceau lumineux sur la surface.

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad 2.12$$

Avec  $r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}}$  et  $r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}}$

L'angle  $\Delta$  est la différence entre les déphasages parallèle et perpendiculaire des ondes réfléchies.

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad 2.13$$

Cette technique permet de déterminer un grand nombre de paramètres structuraux de l'échantillon tels que l'épaisseur des couches qui constituent l'échantillon, leur gap ainsi que des indications sur le désordre et la densité. Cette technique a en plus l'avantage d'être non destructive.

## ii. Instrumentation

L'ellipsomètre utilisé pour faire les mesures est un UVISEL 2 de chez Horiba-Jobin-Yvon [15] qui permet de faire des mesures dans la gamme 0,6 à 6,5 eV. Le pas en énergie utilisé lors de nos mesures est de 0,02 eV et l'angle entre le détecteur et la lampe est de  $70^\circ$ .

### iii. Simulations et traitement des données

Nos échantillons sont composés d'un empilement de plusieurs couches. Par conséquent lorsque la lumière incidente est réfléchiée sur l'échantillon, il y a l'apparition d'interférences dues au déphasage induit par les réflexions sur les différentes interfaces. L'obtention des angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  à plusieurs énergies permet de déterminer les paramètres de systèmes complexes à l'aide d'une pseudo-fonction diélectrique simulée. Les simulations se font en créant un modèle optique correspondant à l'échantillon étudié. Pour cela il est essentiel de connaître la composition de l'échantillon, afin de déterminer l'ordre de grandeur de chaque paramètre à ajuster et ainsi réaliser l'ajustement. L'optimisation de cet ajustement se fait en minimisant l'écart entre les intensités  $I_s$  (simulées) et  $I_c$  expérimentales (mesurées par le détecteur).  $I_s$  et  $I_c$  sont reliées aux angles ellipsométriques par les équations 2.14 et 2.15.

$$I_s = \sin 2\psi \sin \Delta \quad 2.14$$

$$I_c = \sin 2\psi \cos \Delta \quad 2.15$$

Le modèle le plus simple, présenté Figure 2-12, est utilisé pour les ajustements d'ellipsométrie d'échantillons avec un empilement i / c-Si / in ou ni / c-Si / in.

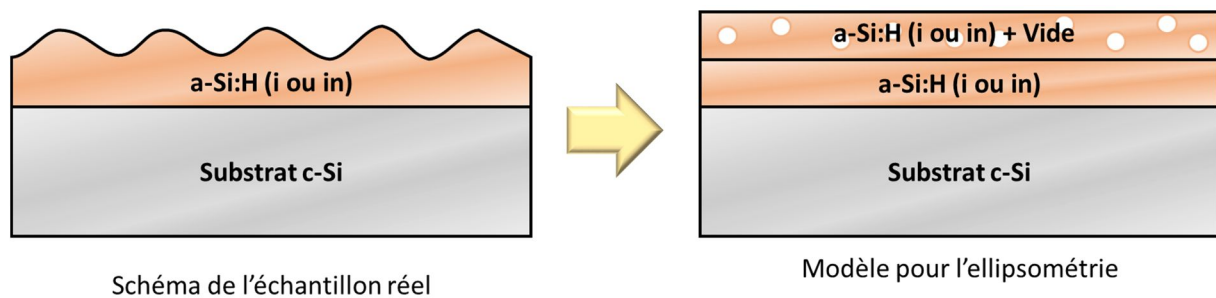


Figure 2-12 : Modèle utilisé pour les ajustements des mesures ellipsométriques des échantillons i / c-Si / in et ni / c-Si / in.

Pour les échantillons pi / c-Si / in les paramètres des couches i et p sont trop différents pour pouvoir ajuster avec une seule couche, c'est pourquoi il faut un modèle plus complexe qui est présenté Figure 2-13.

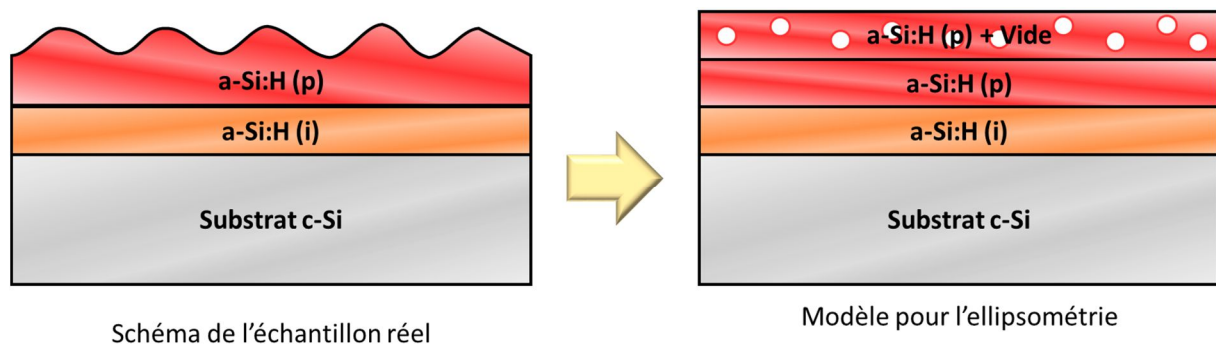


Figure 2-13: Modèle utilisé pour les ajustements des mesures ellipsométriques des échantillons pi / c-Si / in.

La fonction diélectrique du substrat étant connue [16,17], il est possible de déterminer celle de la couche déposée à l'aide du logiciel Delta Psi 2. Pour cela nous utilisons le modèle de Tauc-Lorentz. Il permet de remonter aux propriétés optiques, de déterminer le gap du matériau et les épaisseurs des couches. Les paramètres qu'il est possible d'ajuster avec le modèle de Tauc-Lorentz sont [18,19] :

- $E_g$  : le gap de Tauc du matériau (eV).
- $E_0$  : l'énergie du centre du pic de l'oscillateur Lorentzien, qui représente l'énergie du maximum d'absorption (eV).
- $A$  : l'amplitude du pic de l'oscillateur Lorentzien, en relation avec la densité du matériau (eV).
- $C$  : la largeur à mi-hauteur de l'oscillateur Lorentzien, en relation avec le désordre du matériau (eV).

### *b) Microscopie Electronique en Transmission (MET)*

#### *i. Instrumentation*

Les modifications structurales et chimiques sont observées par microscopie électronique en transmission (MET). Les trois microscopes électroniques utilisés sont :

- TECNAI G<sup>2</sup> 20 (JANNuS Orsay), fonctionnant avec un filament LaB<sub>6</sub> à une tension de 200 kV, équipé d'un spectromètre EDX et d'un filtre d'image Gatan (GIF) [20].
- Titan Themis 200 (NanoTEM), fonctionnant avec un canon à émission de champ (XFEG) à une tension de 200 kV, équipé d'un détecteur Chemistem Super-X (EDX) et d'un correcteur Cs sonde [21].
- Titan ETEM Themis (NanoMax), fonctionnant avec un canon à émission de champ (XFEG) à une tension de 300 kV, équipé d'un correcteur d'aberrations sphériques de la lentille objectif et d'un détecteur EDX [22].

Le microscope TECNAI G<sup>2</sup> 20, a permis d'imager les cavités produites après l'implantation ainsi que de détecter l'hydrogène par des mesures EFTEM-SI. Ces mesures ont été faites par M. Cédric Baumier. Le Titan Themis 200 a permis d'imager chimiquement les échantillons à l'aide du détecteur super X. Le Titan ETEM a permis d'imager en haute résolution nos échantillons et d'en déduire des diffractions du silicium amorphe par traitement d'image pour mettre en évidence des contraintes suite à l'implantation. Les mesures sur les microscopes Titan ont été réalisées par Mme. Ileana Florea.

#### *ii. Principe de fonctionnement*

La microscopie électronique en transmission permet d'imager et d'étudier la microstructure ainsi que la composition chimique d'un matériau à l'échelle atomique (pour les images en haute résolution). L'image obtenue est le résultat des interactions entre les électrons et les différents matériaux traversés.

Afin de présenter brièvement le fonctionnement des microscopes électroniques en transmission, un schéma présentant l'ensemble des éléments permettant leur fonctionnement est présenté Figure 2-14.

Le faisceau d'électrons utilisé pour imager notre échantillon est généré dans le canon puis est accéléré à travers une série de lentilles et de diaphragmes qui le focalisent sur l'échantillon.

L'image électronique obtenue est le résultat des interactions entre les électrons et les différents matériaux traversés [23].

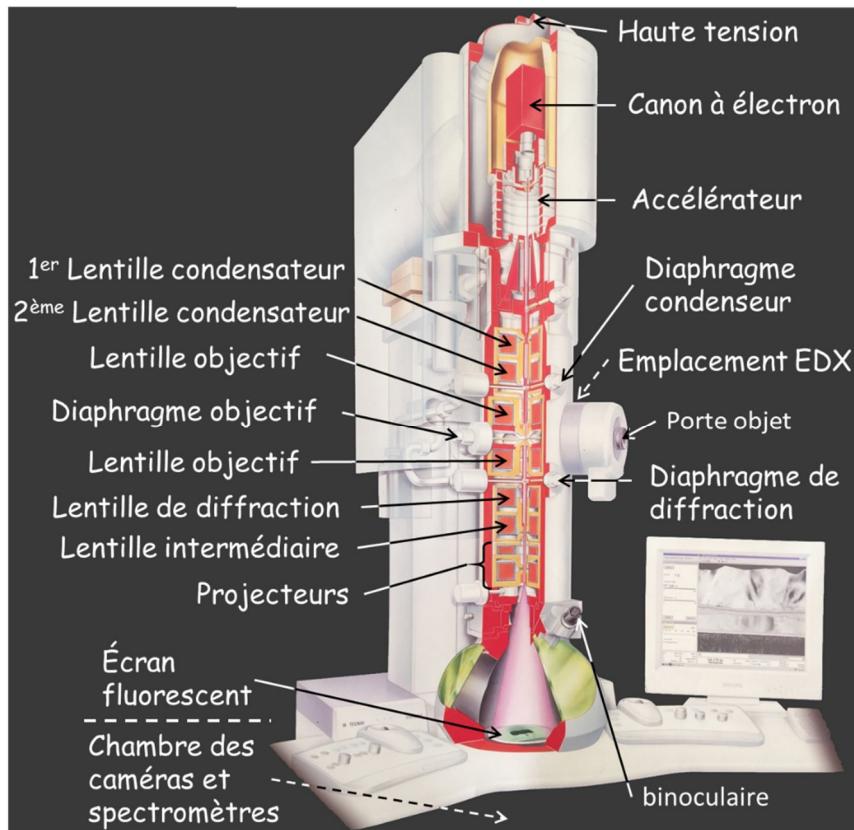


Figure 2-14 : Schéma technique d'un microscope électronique en transmission. [Poster FEI au CSNSM, adapté par C. Baumier].

Différentes interactions interviennent entre les électrons produits par le MET et les échantillons, dont certaines nous intéressent pour analyser nos échantillons. Chacune de ces interactions spécifiques correspond à des techniques de microscopie ; nous présentons celles que nous avons utilisées pour l'étude des précurseurs de cellules solaires Figure 2-15.

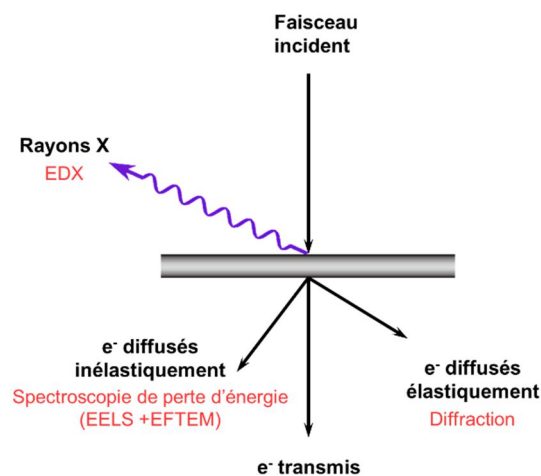


Figure 2-15 : Interaction du faisceau d'électron avec la lame de microscopie.

iii. *Les modes de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission*

Le mode image appelé aussi champ clair, permet de visualiser l'échantillon avec une résolution de quelques angströms (0,25 nm pour le Tecnai G20 et jusqu'à 0,07 nm pour les Titan). C'est principalement les électrons diffusés élastiquement qui permettent la formation de l'image.

Le mode de diffraction permet d'étudier la structure cristallographique de l'échantillon [24,25]. C'est donc ici les électrons diffractés qui sont sélectionnés pour former le diagramme de diffraction électronique, assimilable à une image dans l'espace réciproque de l'échantillon. Ce phénomène est régi par la loi de Bragg (équation 2.16) [26,27].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad 2.16$$

Avec  $d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire

$\theta$  : Angle de Bragg.

iv. *Technique d'analyse chimique EDX et spectroscopique EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)*

Les techniques EDX et EELS correspondent respectivement aux rayons X et aux électrons inélastiques récoltés par leur détecteur respectif. Ces rayonnements permettent l'analyse chimique de l'échantillon étudié. Ces techniques (EDX et EELS) peuvent être quantitatives, si un échantillon étalon est disponible. Dans notre cas, la complexité des analyses de nos échantillons nous a contraint à des analyses qualitatives.

Le signal de perte d'énergie (EELS) correspond aux électrons inélastiques issus de l'interaction du faisceau d'électrons du MET (200 kV pour le Tecnai G20) avec l'échantillon qu'il traverse. Les électrons inélastiques sont collectés dans un spectromètre (le GIF) qui permet de filtrer en énergie ces électrons [28]. Cette technique est plus efficace lorsque la zone d'observation est mince (inférieur à 50 nm). Cet effet est dû aux plasmons de basse énergie, de l'ordre de la dizaine d'électrons volt. Plus l'échantillon est épais, plus la contribution du plasmon est importante, ce qui a pour effet de masquer le signal de l'échantillon. Le signal EELS permet d'obtenir des informations telles que la composition chimique et la signature de certaines excitations électroniques caractéristiques. Cette technique utilisée dans un MET a une résolution en énergie faible, mais a l'avantage d'une très bonne résolution spatiale.

Ces deux techniques sont complémentaires du fait que la technique EELS est plus adaptée pour les éléments légers et que l'analyse des photons X l'est pour les éléments plus lourds.

Dans notre cas nous utilisons le signal EELS pour effectuer des cartographies chimiques, cette sous-technique est appelée imagerie EFTEM de l'anglais "Energy Filtered Transmission Electron Microscopy".

v. *EFTEM-SI (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy Spectrum Imaging)*

Les électrons inélastiques transmis sont collectés avec le GIF-TRIDIEM de GATAN [29] et sont analysés sous le mode appelé EFTEM-SI qui nous permet d'effectuer des cartographies chimiquement sélectives. En effet, dans le mode EFTEM spectrum imaging (EFTEM-SI), nous utilisons le faisceau d'électrons du MET en faisceau parallèle pour former les images de la zone d'intérêt. Chaque cliché est filtré en énergie par le prisme du GIF sur la gamme de perte

d'énergie d'électron choisie. Le type de données ainsi récolté est présenté Figure 2-16 [28]. Nos résultats sont présentés au chapitre 4.

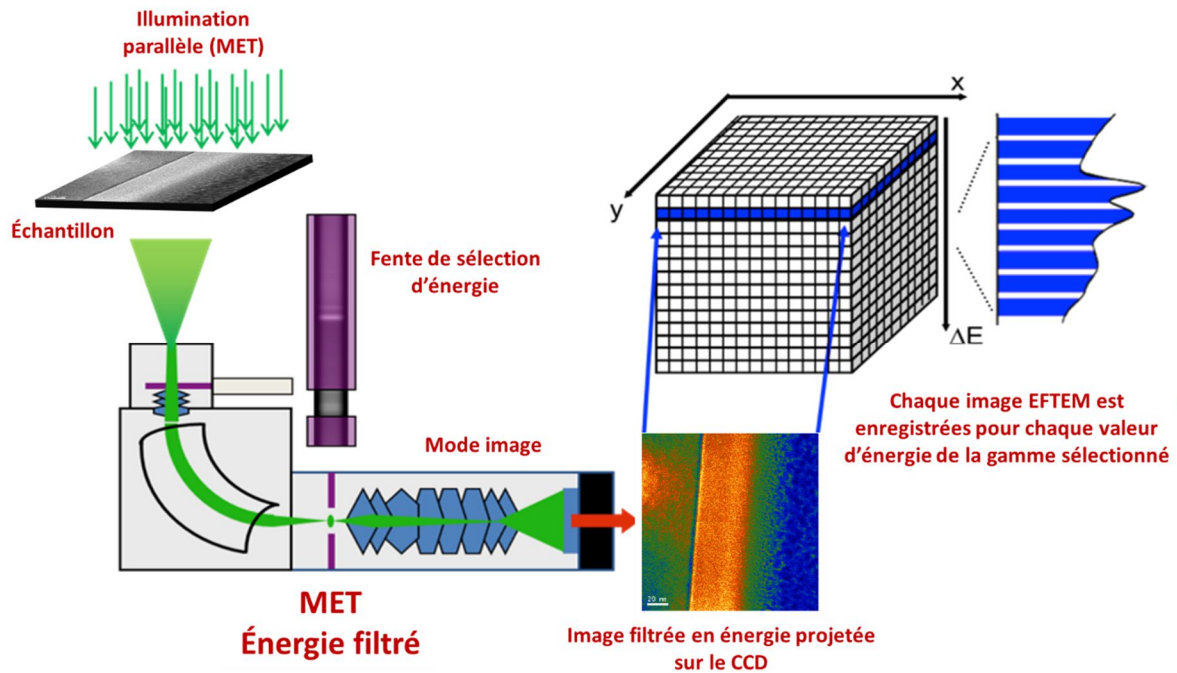


Figure 2-16 : Schéma explicatif de l'obtention des données récoltées dans le mode EFTEM-SI [28].

#### vi. Préparation des échantillons

Pour pouvoir analyser des échantillons en microscopie électronique en transmission, il faut que les zones observables soient très fines, de l'ordre d'une centaine de nanomètres, afin de permettre la transmission des électrons. Nous avons utilisé deux techniques pour amincir nos échantillons :

##### - Amincissement mécanique

Dans le cas de l'amincissement mécanique, l'échantillon est d'abord découpé en fines lamelles de 3 mm de long à l'aide d'une scie à fil diamanté. Puis deux lamelles sont collées ensemble avec la face d'intérêt à l'intérieur du « sandwich ». A l'aide d'une tripode l'échantillon est aminci par frottement doux, avec des disques diamantés abrasifs de taille de grains de plus en plus fins. Pour finir, l'échantillon est collé sur une lame de microscopie puis est bombardé avec un faisceau d'ion  $\text{Ar}^+$  (de 2 keV) provenant du PIPS [30] pour l'amincir localement, afin de rendre une zone suffisamment mince pour l'imagerie de MET. Les lames de MET obtenues par cette technique ont été réalisées avec l'aide de Mmes Stéphanie Jublot-Leclerc et Lucie Delauche. Cependant le PIPS amène des ions argon et des défauts supplémentaires, qui ne proviennent pas de l'implantation, par conséquent les lames présentées dans ce manuscrit sont réalisées avec un FIB.

##### - Amincissement à l'aide d'une sonde ionique focalisée (FIB : Focused Ion Beam)

Le but d'un amincissement par FIB, est l'usinage d'une lame mince d'une épaisseur compatible avec l'imagerie MET. Cette technique consiste à déposer une couche métallique (Pt) afin de protéger la surface du matériau pendant l'attaque par un faisceau d'ions focalisé de gallium



(jusqu'à 30 keV), qui permet de creuser la lame mince dans l'échantillon avant de l'extraire [31]. Les lames obtenues par FIB ont été réalisées par Mme Ileana Florea.

### *c) Spectroscopie Raman*

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive qui permet de déterminer la présence de contraintes dans le matériau [32,33]. Cette technique nous permet également de caractériser les liaisons Si – H.

#### *i. Principe de la mesure*

Cette technique est basée sur la détection de photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. En effet, lorsqu'un faisceau lumineux est focalisé sur un échantillon, une partie de la lumière est diffusée. Cette lumière diffusée est composée de deux types de photons :

- Les photons diffusés de manière élastique (sans perte d'énergie), c'est la diffusion Rayleigh. Ces photons sont majoritaires.
- Les photons diffusés de manière inélastique (avec perte ou gain d'énergie (phonons), correspondant aux processus Stokes et anti-Stokes) après leur interaction avec l'échantillon, participent à la diffusion Raman. Il y a environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents.

La perte d'énergie responsable de l'effet Raman est due à l'interaction du faisceau incident avec les modes vibrationnels (phonons) des atomes de l'échantillon. La variation d'énergie observée sur les photons Raman correspond à l'énergie des phonons et nous renseigne alors sur la structure moléculaire et la composition chimique de l'échantillon.

#### *ii. Instrumentation*

L'appareil utilisé pour les mesures de Raman est un LabRAM ARAMIS [34] de chez Horiba Jobin-Yvon. Il est équipé de 4 lasers de longueur d'ondes différentes : 785nm, 633 nm, 532 nm et 473 nm. Nous utilisons le laser bleu à 473 nm car sa longueur de pénétration dans le matériau correspond à la zone que nous souhaitons étudier, à savoir la couche amorphe.

Nous avons vu que l'hydrogène était indispensable à la passivation de la cellule, nous nous sommes donc intéressés au devenir de ces atomes d'hydrogène après implantation et recuits. Pour cela nous avons réalisé des mesures Raman, des mesures SIMS et des mesures d'exo-diffusion.

## **3. Contenu en hydrogène**

### *a) Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)*

#### *i. Principe de mesure*

Le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique permettant d'analyser la composition chimique d'un échantillon en fonction de sa profondeur. Pour ce faire, un faisceau d'ions primaires de faible énergie (tension de 4 kV et un courant de 5 nA) est envoyé sur l'échantillon. Les atomes de surface de l'échantillon sont alors pulvérisés et une fraction est ionisée en ions secondaires. Une tension de 2 kV étant appliquée sur l'échantillon, les ions issus

de la pulvérisation sont accélérés vers un spectromètre de masse qui détermine leur rapport  $m/q$  et ainsi leur nature chimique.

## ii. Instrumentation

Les mesures pour cette étude ont été faites par François Jomard avec le SIMS dynamique IMS-7f CAMECA du Laboratoire GEMaC (Groupe d'Etude de la Matière Condensée) de l'Université de Versailles. Ce SIMS, schématisé Figure 2-17, possède deux sources primaires : une avec des ions césium ( $\text{Cs}^+$ ) qui produit des ions secondaires négatifs et l'autre avec des ions oxygène ( $\text{O}_2^+$ ) qui produit des ions secondaires positifs. Pour notre étude nous utilisons la source  $\text{Cs}^+$  en mesurant les ions secondaires positifs  $\text{MCs}^+$ , pour les ions électropositifs tels que l'hydrogène ou le carbone, et  $\text{MCs}_2^+$ , pour les ions électronégatifs tels que l'oxygène ou le fluor, afin de minimiser les effets de matrice. Le détecteur présent sur ce SIMS est un secteur magnétique à double focalisation.

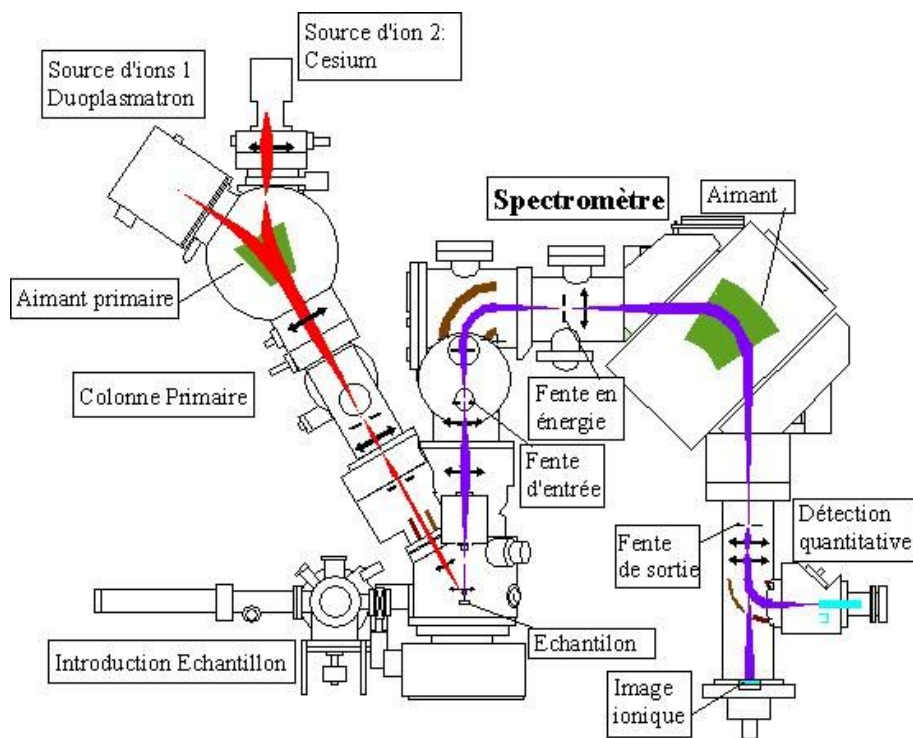


Figure 2-17: Schéma de principe du spectromètre de masse à ions secondaires (SIMS) dynamique à secteur magnétique IMS7f CAMECA au GEMaC [35].

Les résultats obtenus sont en coups sur le détecteur en fonction du temps de pulvérisation. Pour convertir le temps en profondeur nous mesurons à posteriori la profondeur du cratère créé à l'aide d'un profilomètre. Pour convertir le nombre de coups en concentration d'atomes, l'utilisation d'étalons est indispensable. Nous obtenons donc la concentration d'atomes (d'hydrogène par exemple) en fonction de la profondeur dans la cellule.

## b) Mesures d'exo-diffusion ou de spectrométrie de désorption thermique

Nous avons effectué des mesures d'exo-diffusion ou spectrométrie de désorption thermique, afin de vérifier si l'implantation avait une influence sur la température à laquelle l'hydrogène sort de l'échantillon [36,37]. Cette technique consiste à faire sortir l'hydrogène que contient un

échantillon en le chauffant de la température ambiante jusqu'à 800°C, avec une rampe de température de 10°C/min. Un spectromètre de masse quadripolaire (QMS) mesure la quantité de molécules H<sub>2</sub> dans la chambre (hydrogène échappé de l'échantillon + pression partielle). Le spectromètre utilisé est un EQP300 de Hiden Analytical.

#### **IV. Recuit sous atmosphère contrôlée**

Après la dégradation des performances de la cellule induite par l'implantation contrôlée, nous avons recuit les cellules afin de guérir les défauts générés lors de cette implantation. Les recuits ont été réalisés avec un four Vacuum Solder Reflow Oven SRO-704 de chez ATV technologie [38]. Le four est piloté par le logiciel WinATV, qui permet de créer le profil de recuit souhaité. Dans notre cas les recuits sont effectués sous atmosphère de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (4% H<sub>2</sub>), avec une première étape de pompage qui permet d'éliminer l'oxygène indésirable de la chambre de recuit puis la pression de travail est de 1 bar de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Une rampe de montée en température est de 30 minutes, suivie d'un plateau de 30 minutes pour le recuit. Pour finir, la descente en température jusqu'à la température ambiante est de 30 minutes.

#### **V. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté le réacteur de dépôt dont nous nous sommes servis pour faire les dépôts des couches de silicium amorphe hydrogéné afin de synthétiser les échantillons. Nous avons détaillé l'implanteur et le réacteur plasma utilisés pour faire les implantations des ions Ar<sup>+</sup> à différentes énergies afin d'étudier l'impact des défauts sur les propriétés de la cellule. Pour finir nous avons présenté les différentes techniques utilisées pour caractériser et analyser les modifications induites par les implantations puis les recuits.

## Références

1. M. Labrune, "Silicon surface passivation and epitaxial growth on c-Si by low temperature plasma processes for high efficiency solar cells," phdthesis, Ecole Polytechnique X (2011).
2. P. R. i Cabarrocas, J. B. Chévrier, J. Huc, A. Lloret, J. Y. Parey, and J. P. M. Schmitt, "A fully automated hot-wall multiplasma-monochamber reactor for thin film deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A* 9, 2331–2341 (1991).
3. R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 2005).
4. J. P. M. Schmitt, "Fundamental mechanisms in silane plasma decompositions and amorphous silicon deposition," *J. Non-Cryst. Solids* 59–60, 649–657 (1983).
5. E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, and T. B. Bright, "Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces," *Phys. Rev. Lett.* 57, 249–252 (1986).
6. H. Ubara, T. Imura, and A. Hiraki, "Formation of Si - H bonds on the surface of microcrystalline silicon covered with SiO<sub>x</sub> by HF treatment," *Solid State Commun.* 50, 673–675 (1984).
7. K. OUARAS, "Mécanismes de formation et dynamiques du transport des poussières de carbone et de tungstène dans un plasma Micro-Onde magnétisé et non-magnétisé," Thèse de doctorat, L'UNIVERSITE PARIS XIII SORBONNE PARIS (2016).
8. R. A. Sinton and A. Cuevas, "Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data," *Appl. Phys. Lett.* 69, 2510 (1996).
9. A. Cuevas, R. A. Sinton, and M. Stuckings, "Determination of recombination parameters in semiconductors from photoconductance measurements," in (IEEE, 1996), pp. 16–19.
10. "Sinton Instruments - Industry Leading Technology for Silicon PV Process Control," <http://www.sintoninstruments.com/>.
11. S. Tardon, M. Rösch, R. Brüggemann, T. Unold, and G. H. Bauer, "Photoluminescence studies of a-Si:H/c-Si-heterojunction solar cells," *J. Non-Cryst. Solids* 338–340, 444–447 (2004).
12. S. Tardon and R. Brüggemann, "Characterization of the interface properties in a-Si : H/c-Si heterostructures by photoluminescence," *J. Phys. Appl. Phys.* 43, 115102 (2010).
13. A. Datta, M.-H. Song, J. Wang, M. Labrune, S. Chakroborty, P. Roca i Cabarrocas, and P. Chatterjee, "Photoluminescence spectrum from heterojunction with intrinsic thin layer solar cells: An efficient tool for estimating wafer surface defects," *J. Non-Cryst. Solids* 358, 2241–2244 (2012).
14. H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
15. "UVISEL 2 : Une Nouvelle Génération d'Ellipsomètre Spectroscopique - HORIBA," <http://www.horiba.com/fr/scientific/products/ellipsometers/spectroscopic-ellipsometers/uvisel-2/uvisel-2-scientific-spectroscopic-ellipsometer-16101/>.
16. G. E. Jellison, "Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry," *Opt. Mater.* 1, 41–47 (1992).
17. D. E. Aspnes and A. A. Studna, "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV," *Phys. Rev. B* 27, 985–1009 (1983).
18. G. E. Jellison Jr., V. I. Merkulov, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, G. Eres, D. H. Lowndes, and J. B. Caughman, "Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films* 377–378, 68–73 (2000).

19. G. E. Jellison and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Appl. Phys. Lett.* 69, 371 (1996).
20. "Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM) - Microscope Electronique en Transmission," <http://www.csnsm.in2p3.fr/Microscope-Electronique-en-224>.
21. "CNRS/C2N : Technologie des semiconducteurs, des Nanostructures et Analyses (LPN)," <http://www.lpn.cnrs.fr/fr/SousTheme/ANST.php>.
22. "NanoMax | Laboratoire des Solides Irradiés," <https://portail.polytechnique.edu/lisi/fr/equipements/cimex-microscopie-electronique/nanomax>.
23. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Springer US, 2009).
24. J. W. Edington, *Electron Diffraction in the Electron Microscope* (Macmillan Education UK, 1975), Vol. Vol.2.
25. J. W. Edington, *Typical Electron Microscope Investigations* (Macmillan Education UK, 1976), Vol. Vol.4.
26. F. Fortuna, "Rugosité et instabilité de croissance lors de l'épitaxie du silicium en phase solide: rôle de l'irradiation ionique = Growth instability and roughness during silicon solid phase epitaxy: role of ion beam irradiation," Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (1995).
27. C. Sabathier, "Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides," Doctorat, Université Paris Sud - Paris XI (2003).
28. "Spectrum Imaging | Gatan, Inc.," <http://www.gatan.com/techniques/spectrum-imaging>".
29. "GIF Tridiem for M&M - GIF\_Tridiem.pdf," (n.d.).
30. "Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM) - Préparation de lames minces," <http://www.csnsm.in2p3.fr/Preparation-de-lames-minces-825>.
31. J. Ayache, L. Beaunier, J. Pottu- Boumendil, G. Ehret, and D. Laub, *Guide de Préparation Des Échantillons Pour La Microscopie Électronique En Transmission. Tome 2, Techniques., Intégrations* (PU Saint-Etienne, 2007).
32. W. Sinke, T. Warabisako, M. Miyao, T. Tokuyama, S. Roorda, and F. W. Saris, "Transient structural relaxation of amorphous silicon," *J. Non-Cryst. Solids* 99, 308–323 (1988).
33. V. Paillard, P. Puech, R. Sirvin, S. Hamma, and P. Roca i Cabarrocas, "Measurement of the in-depth stress profile in hydrogenated microcrystalline silicon thin films using Raman spectrometry," *J. Appl. Phys.* 90, 3276 (2001).
34. "LabRAM Series - labrambro.pdf," (n.d.).
35. "File:SIMS Instrument sketch.JPG - Wikimedia Commons," [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SIMS\\_Instrument\\_sketch.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SIMS_Instrument_sketch.JPG).
36. W. Beyer, "Hydrogen effusion: a probe for surface desorption and diffusion," *Phys. B Condens. Matter* 170, 105–114 (1991).
37. S. D. Wolf and M. Kondo, "Boron-doped a-Si:H/c-Si interface passivation: Degradation mechanism," *Appl. Phys. Lett.* 91, 112109 (2007).
38. "ATV Technologie GmbH Vacuum reflow ovens, void free vacuum soldering, formic acid soldering, hydrogen soldering," <http://www.atv-tech.de/en/p01-solder-reflow-ovens.html>.

## CHAPITRE 3 : Implantation ionique de cellules solaires de silicium à hétérojonction

|             |                                                                                |            |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>I.</b>   | <b>Simulations SRIM</b>                                                        | <b>66</b>  |
| <b>II.</b>  | <b>Dégradation des cellules avec la température de recuit</b>                  | <b>70</b>  |
| <b>III.</b> | <b>Implantation avec IRMA</b>                                                  | <b>71</b>  |
| 1.          | Energie d'accélération de 1 keV                                                | 71         |
| a)          | Dégradation de la durée de vie lors du dépôt d'ITO                             | 71         |
| b)          | Implantation d'ions Ar <sup>+</sup> à 1 keV                                    | 73         |
| 2.          | Implantation avec une énergie de 5 keV                                         | 77         |
| 3.          | Implantation à une énergie de 30 keV                                           | 80         |
| i.          | Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée p en face avant            | 80         |
| ii.         | Précurseur de cellule solaire avec une couche non dopée en face avant          | 82         |
| iii.        | Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée n en face avant            | 83         |
| 4.          | Implantation avec une énergie de 17 keV                                        | 88         |
| a)          | Implantation à 17 keV avec une fluence de 10 <sup>12</sup> Ar.cm <sup>-2</sup> | 88         |
| i.          | Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée p en face avant            | 89         |
| ii.         | Précurseur de cellule solaire avec une couche non-dopée en face avant          | 90         |
| iii.        | Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée n en face avant            | 92         |
| b)          | Dépendance en fluence                                                          | 98         |
| 5.          | Implantation avec une énergie de 10 keV                                        | 100        |
| i.          | Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée n en face avant            | 101        |
| ii.         | Précurseur de cellule solaire avec une couche non dopée en face avant          | 102        |
| iii.        | Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée p en face avant            | 104        |
| <b>IV.</b>  | <b>Discussion</b>                                                              | <b>111</b> |
|             | <b>Références</b>                                                              | <b>115</b> |

Dans ce chapitre nous étudions les conséquences d'une implantation aux ions  $\text{Ar}^+$  sur les précurseurs de cellules solaires. Pour cela, nous commençons en présentant les profils de défauts obtenus par les simulations SRIM en fonction de l'énergie du faisceau d'ions incidents. Après, nous nous intéressons à l'impact, en terme de propriétés électroniques, des défauts générés par des implantations faites avec l'implanteur IRMA sur des échantillons composés d'une épaisseur de silicium amorphe hydrogéné de 45 nm (20 nm d'a-Si:H non-dopé suivi de 25 nm d'a-Si:H dopé n ou p ou non-dopé). L'impact d'une implantation à une énergie de 1 keV sur nos échantillons nous permet de compléter les réponses déjà apportées dans la littérature sur la dégradation des performances d'une cellule après un dépôt d'ITO [1–4]. Puis l'énergie d'implantation de 5 keV est utilisée, ce qui permet aux ions de pénétrer plus profondément dans le matériau tout en restant dans les couches de silicium amorphe hydrogéné. Nous étudions également l'impact de l'implantation suivie du recuit sur les durées de vie effective des porteurs de charge minoritaires ( $\tau_{\text{eff}}$ ) ainsi que sur les mesures de photoluminescence. Nous constaterons qu'à cette énergie les effets de l'implantation sont minimes. Par contre, dans le cas d'une implantation à 30 keV les défauts sont créés profondément dans le cristal, cela détériore de façon irréversible le  $\tau_{\text{eff}}$ . Pour finir, nous présentons les implantations à 10 keV et 17 keV pour lesquelles les profils de défauts s'arrêtent respectivement au niveau et juste après l'interface amorphe/cristal. Ceci conduit également à une dégradation de  $\tau_{\text{eff}}$ , mais aussi à une plus grande robustesse de la cellule face au recuit, qui se traduit par des valeurs de durée de vie après recuit pouvant être plus élevées que la durée de vie dans l'état après dépôt.

## I. Simulations SRIM

Les implantations ont été réalisées à différentes énergies. Pour prévoir la profondeur de création des défauts dans le matériau en fonction de l'énergie d'implantation, des simulations ont été réalisées avec le logiciel SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [5].

Les simulations apportent des informations sur la quantité de défauts, normalisée par la fluence, pour des énergies d'implantation de 100 eV, 1 keV, 10 keV, 17 keV, et 30 keV, les résultats de ces simulations sont présentés Figure 3-1.

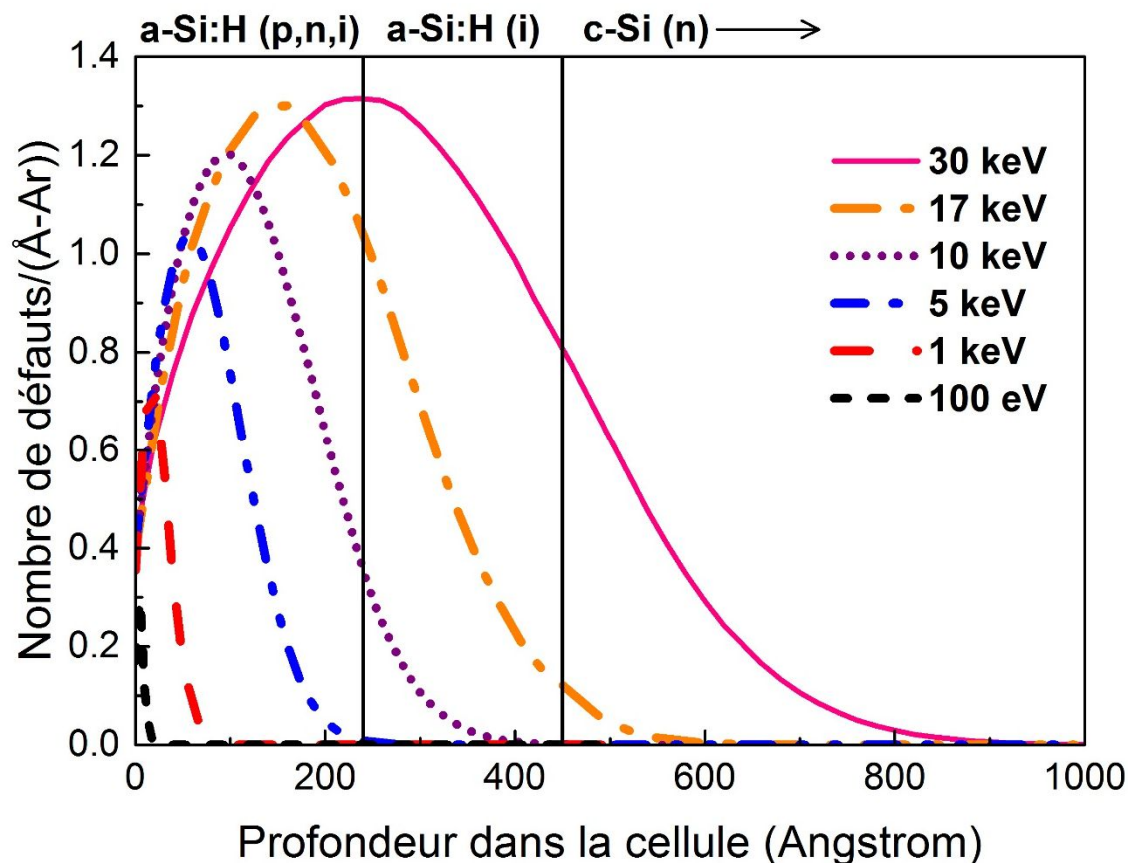


Figure 3-1 : Courbes de simulation SRIM du nombre de défauts (normalisé par la fluence) créés dans le silicium par des ions  $Ar^+$  à 100 eV et à 1, 5, 10, 17 et 30 keV, dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si en fonction de la profondeur d'implantation. Les simulations ont été réalisées dans le mode « Full damage cascade » avec des énergies de seuil de déplacement de 15 et 23 eV pour les atomes de silicium, respectivement dans le silicium amorphe hydrogéné et cristallin. L'énergie de seuil de déplacement pour l'hydrogène est de 10 eV.

La distribution en profondeur du nombre de défauts a été simulée en utilisant le mode « full damage cascade ». Pour ces simulations, les énergies seuil de déplacement ont été prises respectivement à 15 eV et 10 eV pour les atomes de silicium et d'hydrogène dans le silicium amorphe hydrogéné [6–9] et à 23 eV pour le silicium dans le c-Si  $\langle 100 \rangle$  [10]. Les résultats de simulation sont montrés en échelle linéaire sur la Figure 3-1 et en échelle semi-logarithmique sur la Figure 3-2.

L'implantation d'ions  $Ar^+$  à 100 eV, crée des défauts juste sous la surface de l'échantillon, jusqu'à 3 nm dans la première couche de silicium amorphe hydrogéné, présentée sur la Figure 3-1. A 1 keV, les ions et donc les défauts sont créés plus profondément dans le silicium amorphe et s'étendent sur une profondeur de 13 nm dans la première couche amorphe (Figure 3-2). Avec une énergie de 5 keV les ions génèrent des défauts jusque dans l'a-Si:H non dopé, c'est-à-dire à une profondeur de 36 nm. Les profils en profondeur du nombre de défauts générés en fonction de l'énergie d'implantation sont présentés pour plus de lisibilité, avec une échelle semi-logarithmique, sur la Figure 3-2. A 10 keV les défauts sont créés jusqu'à l'interface amorphe/cristal avec quelques défauts dans le cristal, le profil de défauts s'étend jusqu'à 56 nm sous la surface. Avec une énergie de 17 keV les ions créent des défauts jusqu'à 78 nm et jusqu'à 109 nm avec une énergie de 30 keV.



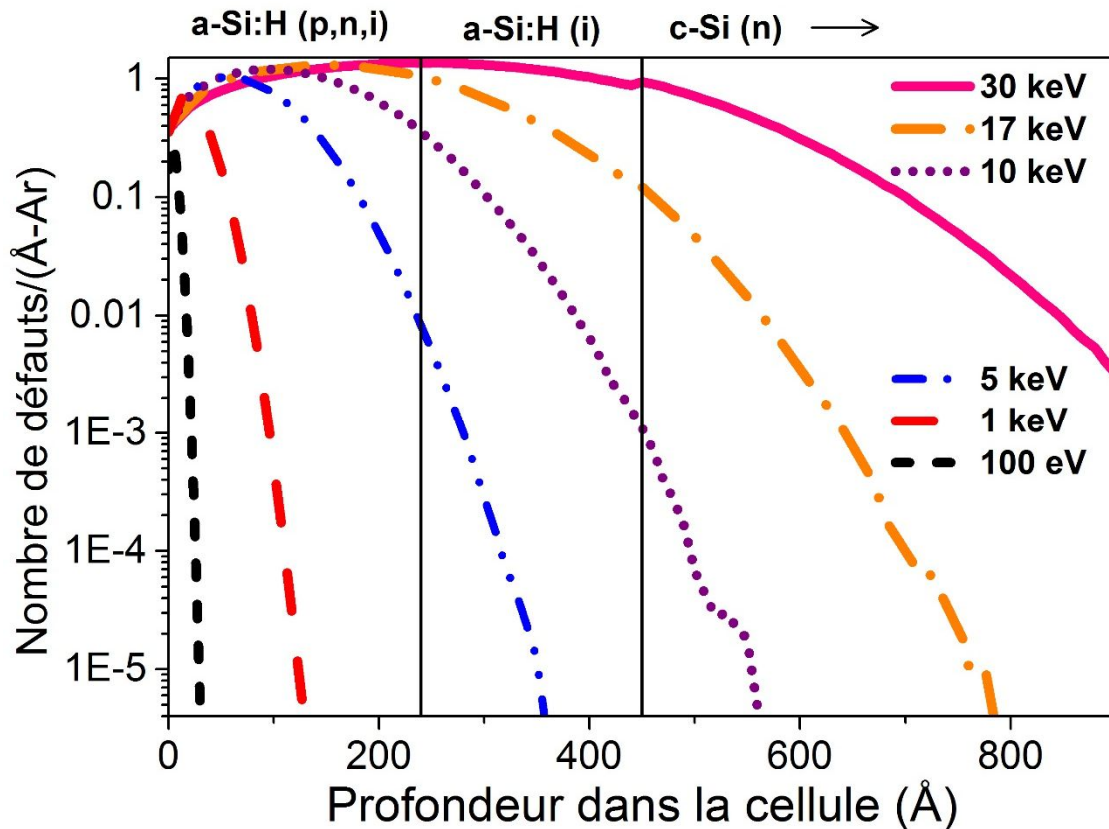


Figure 3-2 : Résultats, représentés avec une échelle semi-logarithmique, des simulations SRIM du nombre de défauts (normalisé par la fluence), créés par des ions  $\text{Ar}^+$  à 100 eV puis à 1, 5, 10, 17 et 30 keV dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si en fonction de la profondeur d'implantation.

Les simulations SRIM permettent de déterminer la profondeur à laquelle sont créés les défauts comme nous l'avons vu plus haut. Elles donnent également accès à la quantité de matière pulvérisée (équation C.34), au nombre de déplacements par atome (dpa) déterminé à partir de l'équation 1.35, à la distance moyenne que parcourent les ions dans le matériau ( $R_p$ ) et aux pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique ; toutes ces données sont regroupées dans le Tableau 3-1. Le nombre de défauts donné par SRIM étant normalisé par la fluence, il faut multiplier ce nombre de défauts par la fluence d'implantation pour avoir le nombre réel de défauts créés dans le matériau. Par exemple, à une énergie de 10 keV, le logiciel SRIM prévoit environ  $1,2 \text{ défauts} \cdot (\text{\AA}-\text{Ar})^{-1}$  au maximum du profil. Multiplier ce nombre par une fluence de  $10^{14} \text{ Ar} \cdot \text{cm}^{-2}$  conduit à une concentration d'atomes déplacés de  $1,2 \times 10^{22} \text{ défauts} \cdot \text{cm}^{-3}$  à une profondeur de 9 nm. Considérant une densité atomique du silicium d'environ  $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , ces conditions d'implantations provoquent approximativement le déplacement de 1 atome de silicium sur 5 (0,2 dpa) au maximum du profil. Les quantités de défauts dans la couche amorphe, dans le cristal ou dans la totalité du précurseur de cellule solaire sont obtenues en intégrant le profil de défauts à la fluence d'implantation souhaité, puis en multipliant par la surface implantée soit  $28,27 \text{ cm}^2$ .

Tableau 3-1 : Paramètres d'endommagement du matériau obtenus par les simulations SRIM en fonction de l'énergie et de la fluence d'implantation des ions  $Ar^+$  pour nos conditions expérimentales.

| Energie des ions $Ar^+$                                                    | 100 eV               | 1 keV                |                      |                      | 5 keV                | 10 keV               |                      | 17 keV               |                      |                      | 30 keV               |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                                            |                      | $7 \times 10^{13}$   | $10^{14}$            | $10^{16}$            |                      | $10^{12}$            | $10^{14}$            | $10^{11}$            | $10^{12}$            | $10^{13}$            |                      |
| Fluence d'irradiation<br>( $Ar \cdot cm^{-2}$ )                            | $10^{16}$            |                      |                      | $10^{16}$            | $10^{15}$            | $10^{12}$            | $10^{14}$            | $10^{11}$            | $10^{12}$            | $10^{13}$            | $10^{12}$            |
| Profondeur de pénétration<br>(nm)                                          | 3                    |                      | 13                   |                      | 36                   |                      | 56                   |                      | 78                   |                      | 109                  |
| Rp (nm)                                                                    | 1,3                  |                      | 3,9                  |                      | 10,4                 |                      | 17,1                 |                      | 26,7                 |                      | 40,8                 |
| Concentration de défauts<br>créés par ion incident                         | 3                    |                      | 29                   |                      | 129                  |                      | 241                  |                      | 386                  |                      | 629                  |
| Concentration de défauts<br>créés au maximum du<br>profil ( $cm^{-3}$ )    | $3 \times 10^{23}$   | $5,1 \times 10^{21}$ | $7,3 \times 10^{21}$ | $7,3 \times 10^{23}$ | $10^{23}$            | $1,2 \times 10^{20}$ | $1,2 \times 10^{22}$ | $1,3 \times 10^{19}$ | $1,3 \times 10^{20}$ | $1,3 \times 10^{21}$ | $1,3 \times 10^{20}$ |
| Dpa au maximum du profil                                                   | 6                    | 0,1                  | 0,15                 | 15                   | 2                    | $2,4 \times 10^{-3}$ | 0,24                 | $2,6 \times 10^{-4}$ | $2,6 \times 10^{-3}$ | $2,6 \times 10^{-2}$ | $2,6 \times 10^{-3}$ |
| Concentration de défauts à<br>l'interface amorphe/cristal<br>( $cm^{-3}$ ) | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | $1,1 \times 10^{17}$ | $1,1 \times 10^{19}$ | $1,2 \times 10^{18}$ | $1,2 \times 10^{19}$ | $1,2 \times 10^{20}$ | $9,4 \times 10^{19}$ |
| Nombre de défauts créés<br>dans l'amorphe                                  | $7,3 \times 10^{17}$ | $5,5 \times 10^{16}$ | $8 \times 10^{16}$   | $8 \times 10^{18}$   | $3,4 \times 10^{18}$ | $6,5 \times 10^{15}$ | $6,5 \times 10^{17}$ | $10^{15}$            | $10^{16}$            | $10^{17}$            | $1,4 \times 10^{16}$ |
| Nombre de défauts créés<br>dans le cristal                                 | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | 0                    | $10^{12}$            | $10^{14}$            | $1,7 \times 10^{13}$ | $1,7 \times 10^{14}$ | $1,7 \times 10^{15}$ | $3,3 \times 10^{15}$ |
| Epaisseur de matière<br>pulvérisée (nm)                                    | $9,5 \times 10^{-2}$ | $6,8 \times 10^{-3}$ | $9,6 \times 10^{-3}$ | $9,6 \times 10^{-1}$ | $2 \times 10^{-1}$   | $2,5 \times 10^{-4}$ | $2,5 \times 10^{-2}$ | $2,6 \times 10^{-5}$ | $2,6 \times 10^{-4}$ | $2,6 \times 10^{-3}$ | $2,8 \times 10^{-4}$ |
| Pouvoir d'arrêt nucléaire<br>( $keV \cdot nm^{-1}$ )                       | 0,1                  |                      | 0,28                 |                      | 0,45                 |                      | 0,5                  |                      | 0,53                 |                      | 0,53                 |
| Pouvoir d'arrêt<br>électronique<br>( $keV \cdot nm^{-1}$ )                 | 0,01                 |                      | 0,032                |                      | 0,071                |                      | 0,1                  |                      | 0,13                 |                      | 0,18                 |

Comme illustré sur les Figure 3-1 et Figure 3-2, l'augmentation de l'énergie du faisceau d'ions génère des défauts plus profondément dans le matériau. L'augmentation de la fluence entraîne une augmentation de la concentration de défauts créés. Pour des fluences de  $10^{15}$  ou  $10^{16}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, chaque atome de silicium présent dans la zone implantée est déplacé plusieurs fois, ce qui modifie sensiblement le matériau. Nous verrons par la suite que les conséquences ne sont pas les mêmes selon que ces défauts soient créés dans l'a-Si:H ou dans le c-Si.

Bien que SRIM ne permette pas de déterminer avec une très grande précision la quantité et la localisation des défauts créés, en raison des diverses approximations citées au chapitre 1, il donne néanmoins une bonne idée de la région dans laquelle les défauts sont créés.

## **II. Dégradation des cellules avec la température de recuit**

Les cellules solaires de silicium à hétérojonction sont limitées concernant des post-traitements en température par l'effusion de l'hydrogène qui les passive. La sortie de l'hydrogène libère les liaisons pendantes à l'interface amorphe/cristal, qui sont des centres de recombinaisons pour les porteurs de charge minoritaires, ce qui a pour effet de faire chuter la durée de vie des échantillons. Cette dégradation de la durée de vie avec la température a été illustrée dans la littérature avec des échantillons composés de couches de silicium amorphe hydrogéné plus minces que ceux utilisés dans cette étude [11,12].

Nos précurseurs de cellules solaires sont composés d'une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque de 20 nm et d'une autre couche de 25 nm dont le dopage est ajusté en fonction de l'échantillon étudié. Nous avons donc une épaisseur totale de silicium amorphe de 45 nm. La Figure 3-3 montre l'influence de la nature de la couche sur la dégradation de la durée de vie effective avec la température de recuit et vérifions si l'épaisseur des couches de silicium amorphe a un impact sur cette dégradation comparé à celle obtenue dans la littérature [11].

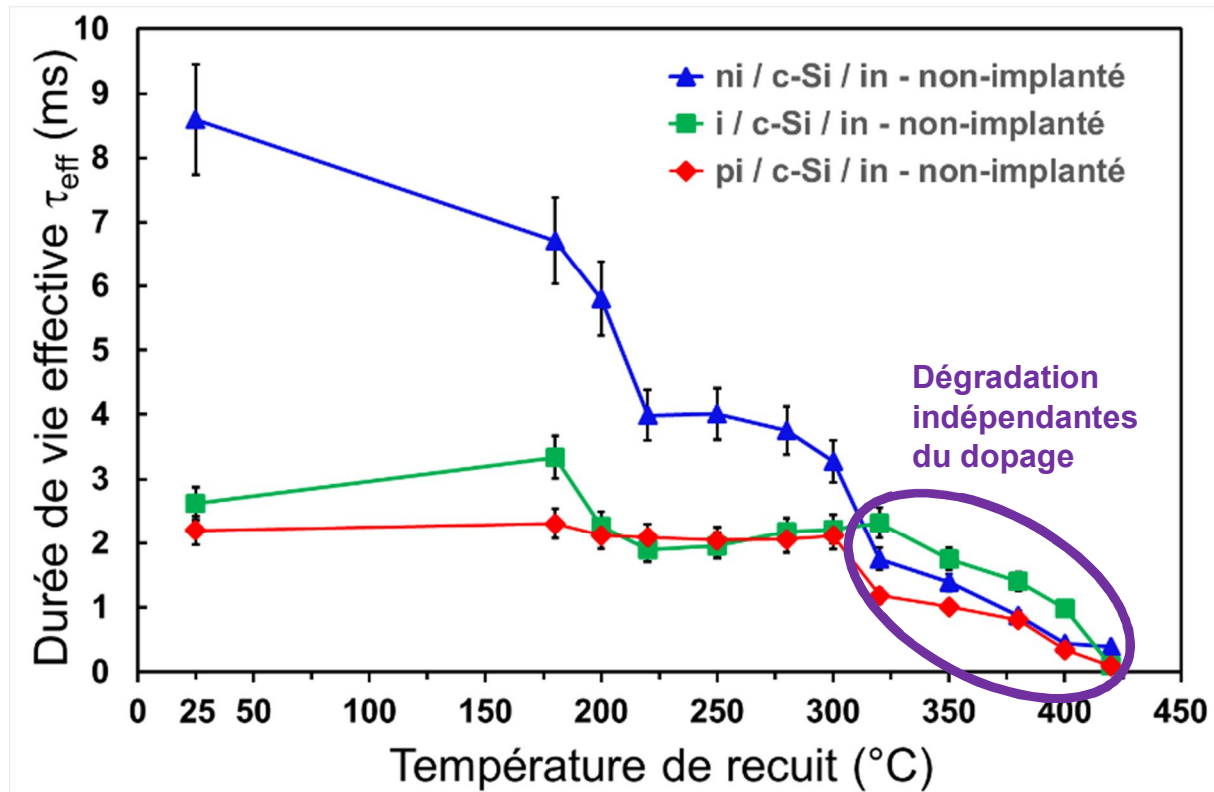


Figure 3-3 : Dégradation de la durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si pour des températures de recuits entre 180°C et 420°C.

Les échantillons montrent tous une dégradation de la durée de vie après un recuit à 200°C, qui se démarque des résultats présentés dans la littérature. Cette différence peut être expliquée par la différence d'épaisseur des couches de silicium amorphe [13]. Ce qui est surprenant c'est que la durée de vie du précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in se dégrade fortement à basse température, jusqu'à 200°C, alors que le précurseur pi / c-Si / in présente moins de dégradation. Cette plus faible dégradation peut être due à un vieillissement de l'échantillon antérieur aux recuits de cette étude [14], en effet les échantillons sont conservés quelques mois à l'air sans précaution particulière avant d'être recuits et analysés. Ce vieillissement induit une dégradation de la durée de vie qui peut stabiliser la cellule vis-à-vis d'un recuit modéré. Cette différence de comportement peut également être expliquée par la différence de durée de vie effective initiale, en effet plus la passivation est bonne, moins elle est stable. Après un recuit à 320°C les courbes de durée de vie en fonction de la température ont le même comportement quel que soit le dopage, nous pouvons en conclure que la dégradation observée est indépendante du dopage.

### III. Implantation avec IRMA

#### 1. Energie d'accélération de 1 keV

##### a) Dégradation de la durée de vie lors du dépôt d'ITO

Pour récolter les charges en face avant d'une cellule solaire tout en laissant passer la lumière, une couche d'oxyde transparent conducteur (en anglais Transparent Conductive Oxide, TCO) est déposée sur la couche d'a-Si:H. Dans le cas des cellules solaires de silicium à hétérojonction,

cette couche a également d'autres avantages comme de permettre de compenser la faible conductivité du silicium amorphe.

En effet, des couches de silicium amorphe hydrogéné dopé avec du phosphore ou du bore ont respectivement des conductivités de l'ordre de  $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [15], ce qui est faible comparé à celle du c-Si(n) qui est comprise entre 1 et  $5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Cette couche TCO permet aussi d'assurer un contact ohmique entre la couche d'a-Si:H et les électrodes en argent. En effet, le travail de sortie de l'argent est supérieur au travail de sortie de la couche de silicium amorphe hydrogéné dopé n. Lors de la mise en contact de l'argent avec l'a-Si:H, un équilibrage des niveaux de Fermi va s'effectuer et une barrière de potentiel (barrière de Schottky) s'opposant au passage des électrons va se former. Pour finir la couche de TCO sert également de couche antireflets.

Cette couche de TCO, généralement de l'ITO (Indium Tin Oxide), est déposée par pulvérisation cathodique, comme illustrée par la Figure 3-4. Ce dépôt se fait à l'aide d'un plasma initié par un transfert d'énergie électrique, provenant d'une décharge RF appliquée à un mélange de gaz argon/oxygène. Le plasma est composé d'électrons, d'ions argon et oxygène, d'espèces neutres et de photon (UV + visible). Sous l'effet d'un champ électrique, les espèces positives présentes dans le plasma ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^+$ ) sont accélérées sur la cathode (cible d'ITO). Les ions entrent alors en collision avec la cible, ce qui pulvérise les atomes d'indium, d'étain et d'oxygène qui la constituent. Ces atomes se déposent ensuite sur l'échantillon.

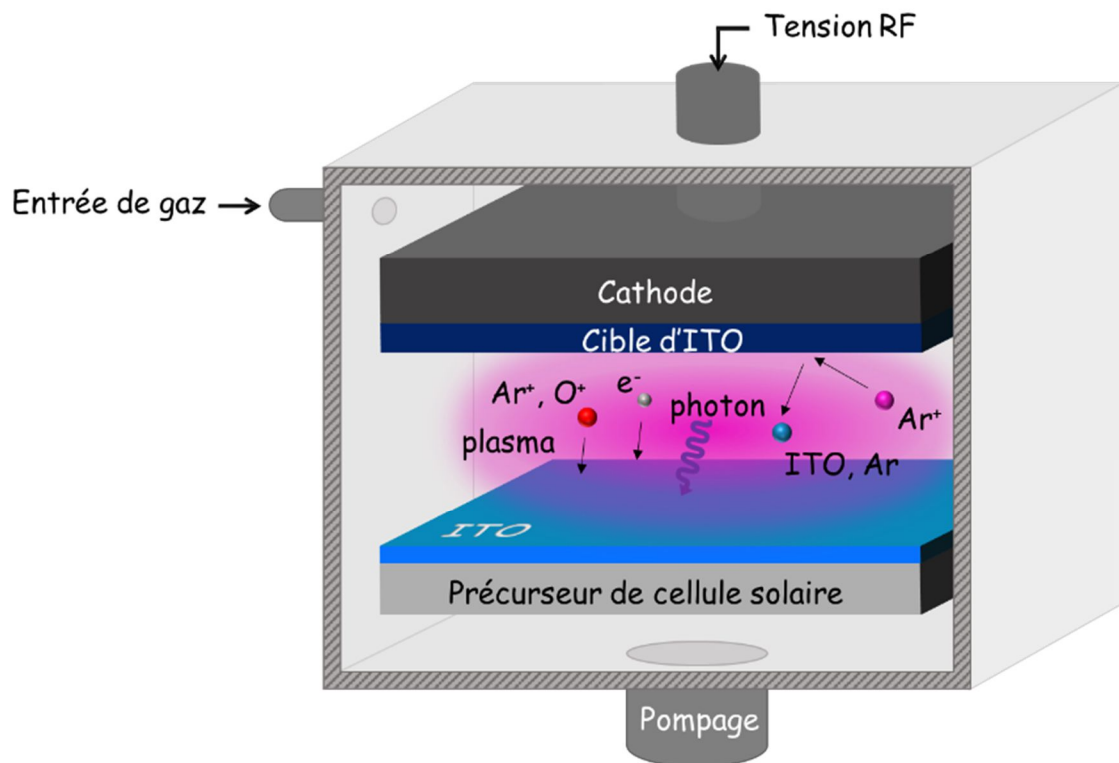


Figure 3-4 : Représentation schématique d'un bâti de pulvérisation cathodique lors d'un dépôt d'ITO. Au centre du plasma sont représentées les espèces susceptibles d'endommager la passivation d'un wafer de silicium monocristallin passivé par une couche de silicium amorphe hydrogéné.

La littérature indique que l'on observe une dégradation entre 60 et 90% de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires et de la tension de circuit ouvert implicite après le

dépôt d'ITO [1–4]. Une récupération des performances de la cellule s'opère après un recuit à des températures inférieures à 200°C.

Dans la littérature, différentes hypothèses sont avancées sur la ou les cause(s) de cette dégradation. Des liaisons pendantes, qui induisent la baisse de la durée de vie peuvent être créées par la luminescence du plasma, un bombardement ionique ou une irradiation électronique, comme illustré Figure 3-4 [16]. En 2007, Lu et al. [17] ont démontré que la dégradation est due à la méthode de dépôt. En effet en déposant une couche de  $\text{MgF}_2$  par évaporation par faisceau d'électrons, aucune dégradation n'est observée. Cette hypothèse est confirmée par Demarex et al. qui ont montré que le  $\text{ZnO}$  déposé par pulvérisation cathodique entraîne une dégradation alors que le  $\text{ZnO}$  déposé par dépôt chimique en phase vapeur organométallique ne conduit pas à la dégradation de la passivation [1]. En 2011, Illiberi et al [3] ont montré qu'une variation de l'énergie cinétique des ions  $\text{Ar}^+$  du plasma entre 7 et 70 eV ne change pas la dégradation de la passivation. En revanche une dégradation linéaire de la durée de vie est présentée avec l'augmentation du flux d'ions entre  $6 \times 10^{14}$  et  $6 \times 10^{15} \text{ ion.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Dans cet article ils tentent également de séparer l'effet du bombardement ionique de celui de la luminescence du plasma en recouvrant l'échantillon avec une plaque de verre. La plaque de verre protège l'échantillon du bombardement ionique tout en laissant passer une partie des UV ( $< 7 \text{ eV}$ ). Une dégradation moins importante est obtenue en présence de la plaque de verre. Ils en déduisent que la dégradation est due à une synergie du bombardement ionique et de la luminescence. Mais en 2013, Demarex et al, ont montré que la dégradation serait essentiellement causée par la luminescence du plasma, ce qui explique la réversibilité de la dégradation. Cependant une partie de la dégradation n'est pas encore expliquée, elle peut provenir des UV ayant une énergie supérieure à 7.8 eV (photons absorbés par la plaque de quartz), des irradiations électroniques ou du bombardement ionique. C'est là qu'apparaît tout l'intérêt d'une technique où seuls les ions parviennent jusqu'à l'échantillon.

### *6) Implantation d'ions $\text{Ar}^+$ à 1 keV*

Rappelons qu'avec l'implanteur IRMA, les ions  $\text{Ar}^+$  sont générés à partir d'un plasma d'argon initié dans la source puis sont accélérés, avec l'application d'une haute tension, vers l'échantillon. L'avantage de cette technique est la possibilité d'accélérer les ions tout en empêchant les UV d'atteindre l'échantillon. En comparaison, dans un plasma de dépôt, les ions argon peuvent avoir des énergies allant jusqu'à 150 eV [18]. Avec cette énergie les défauts sont créés jusqu'à une profondeur de 3,3 nm (déterminé avec le logiciel SRIM). Cependant la limite basse de la gamme d'énergie de l'implanteur IRMA est de 1 keV pour l'accélération d'ions  $\text{Ar}^+$ . C'est pourquoi nous avons augmenté les épaisseurs de silicium amorphe hydrogéné afin que les implantations des ions  $\text{Ar}^+$  dues au plasma et celles de l'implanteur IRMA soient comparables. Nous avons choisi d'utiliser une épaisseur de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque de 20 nm et une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé de 25 nm. Ainsi, à l'énergie de 1 keV les ions  $\text{Ar}^+$  créent des défauts jusqu'à 16 nm sous la surface. Plus précisément, nous avons implanté des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in, du côté pi, avec les ions  $\text{Ar}^+$  (Figure 3-5).

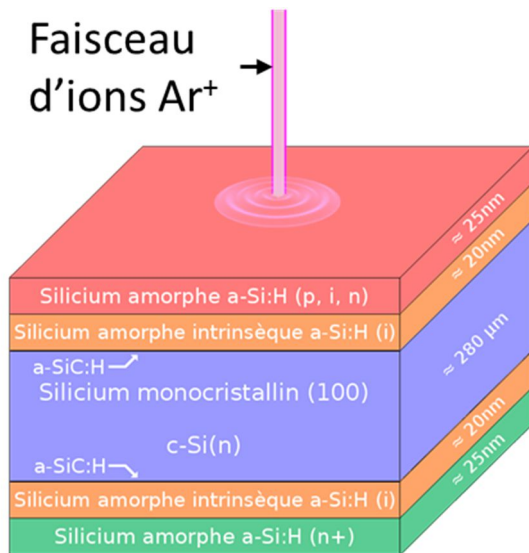


Figure 3-5 : Schéma d'une implantation par des ions  $\text{Ar}^+$  d'un précurseur de cellule solaire à hétérojonction  $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ . Le faisceau balaye la surface de l'échantillon afin d'obtenir une implantation homogène.

L'évolution de la durée de vie effective des porteurs minoritaires, pour une densité de porteurs en excès de  $10^{15}\text{ cm}^{-3}$ , avant (bleu) et après implantation (rouge) à 1 keV, à différentes fluences est présentée Figure 3-6.

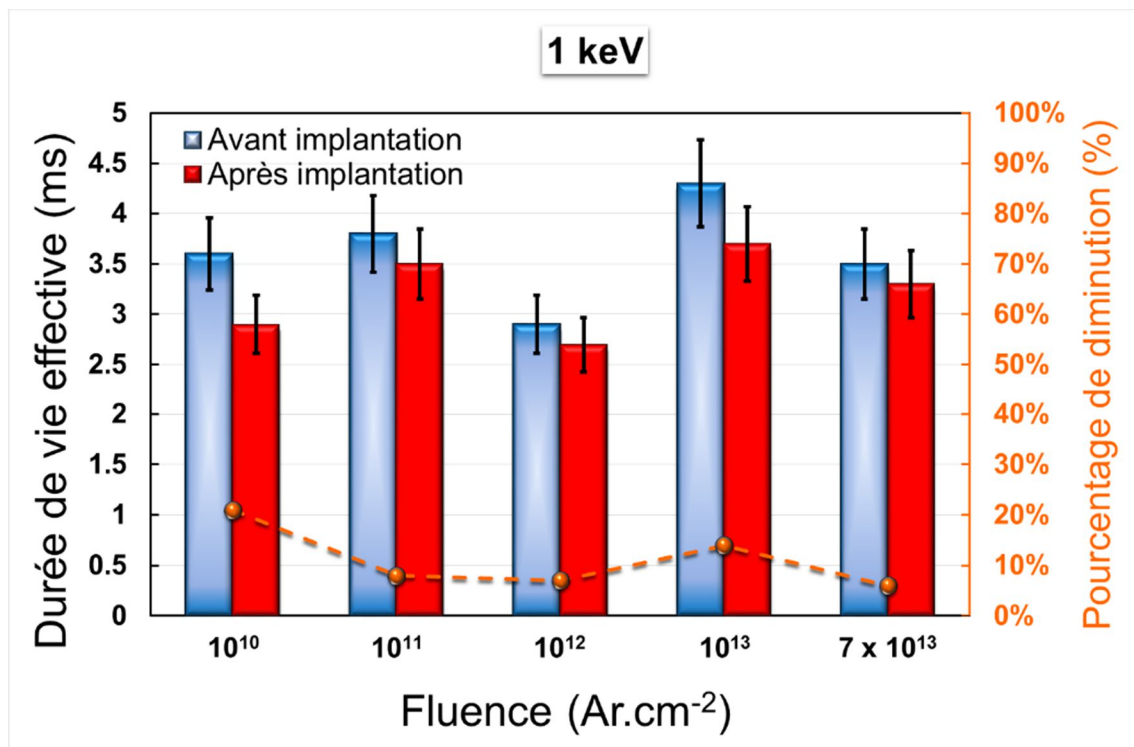


Figure 3-6 : Evolution de la durée de vie effective des porteurs minoritaires, pour une densité de porteurs en excès de  $10^{15}\text{ cm}^{-3}$ , de précurseurs de cellules solaires  $pi / c\text{-Si} / in$ , avant et après implantation à 1 keV, pour des fluences d'implantation de  $10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $10^{13}$  et  $7 \times 10^{13}\text{ Ar.cm}^{-2}$ .

La faible diminution de la durée de vie, comparée à celle observée après un dépôt d'ITO, n'est pas corrélée à la fluence d'implantation dans la gamme étudiée. En effet, pour une fluence de  $10^{10}\text{ Ar.cm}^{-2}$ , la durée de vie diminue de 19%, alors qu'elle ne diminue que de 8% pour une fluence de  $10^{12}\text{ Ar.cm}^{-2}$  et de 6% pour une fluence de  $7 \times 10^{13}\text{ Ar.cm}^{-2}$ . Cependant il peut se passer quelques semaines à quelques mois entre le dépôt des couches de silicium amorphe et les implantations. Nous avons donc mesuré la durée de vie effective des échantillons non



implantés après 3 mois de vieillissement (les échantillons sont gardés à l'air sans précaution particulière), rapportée sur la Figure 3-7.

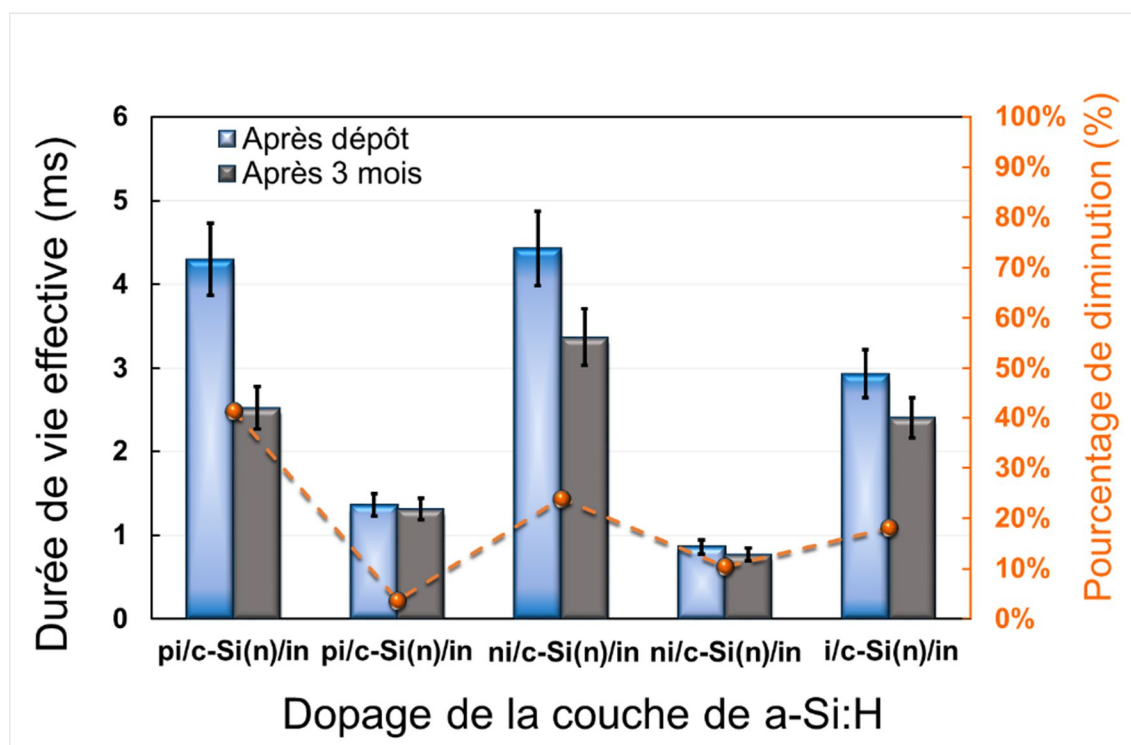


Figure 3-7 : Durée de vie, pour une densité de porteurs en excès de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , pour des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in (2 échantillons), i / c-Si / in et ni / c-Si / in (2 échantillons), après dépôt et après un vieillissement de trois mois à l'air sans précaution particulière.

La durée de vie effective des porteurs minoritaires diminue donc dans le temps, les cellules évoluent et la passivation se dégrade. Plus la durée de vie initiale est élevée plus la dégradation dans le temps est importante. De plus, un échantillon avec une couche dopée p en face avant subira une plus grande dégradation de la passivation que des échantillons avec une couche non dopée ou dopée n en face avant. Nous pouvons proposer plusieurs hypothèses à ce phénomène. La première est une effusion de l'hydrogène qui libérerait des liaisons pendantes. La deuxième hypothèse est la brisure de liaisons Si – Si faibles induite par exemple par les UV environnementaux [14].

Nous avons également mesuré l'évolution de la passivation des cellules par photoluminescence, dont les courbes sont reportées Figure 3-8. La photoluminescence permet de mesurer les recombinaisons radiatives, bande à bande, dans le substrat de silicium cristallin. L'intensité du signal obtenu donne une bonne indication de la qualité du wafer ainsi que de sa passivation de surface [19,20].



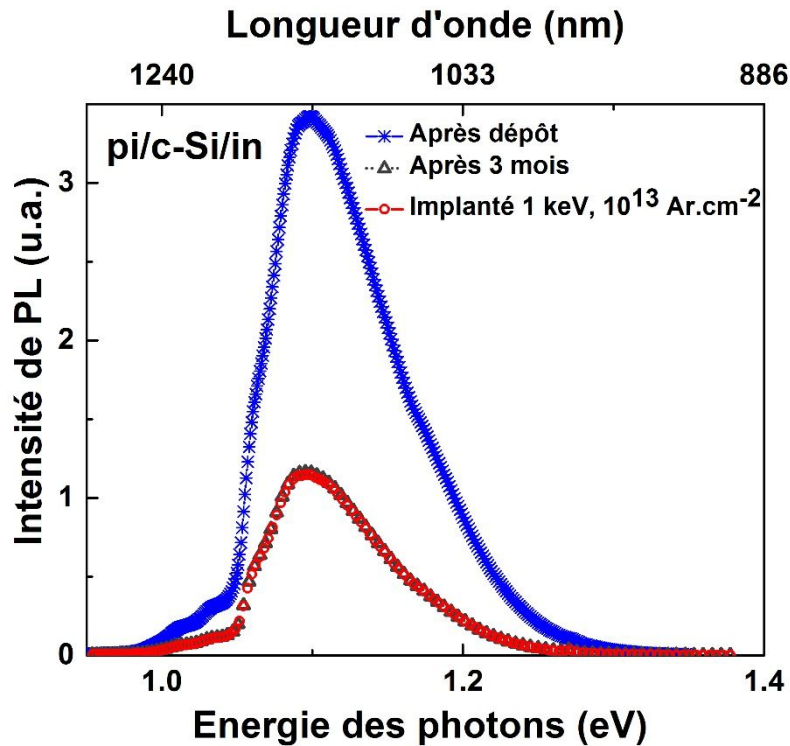


Figure 3-8 : Spectres de photoluminescence d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in, après dépôt (bleu), après 3 mois de stockage à l'air (gris) et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  avec une énergie de 1 keV et une fluence de  $10^{13} \text{ Ar.cm}^{-2}$  (rouge).

Dans ces mesures de photoluminescence, les spectres observés correspondent aux recombinaisons radiatives du silicium cristallin. La courbe bleue correspond à la cellule après dépôt, la courbe en gris au précurseur de cellule solaire mesuré 3 mois après le dépôt et la courbe en rouge à l'échantillon implanté à 1 keV. Nous observons une diminution de l'intensité de photoluminescence après implantation. Cette diminution induite par l'implantation à 1 keV est comparable au vieillissement de l'échantillon dans le temps, comme nous l'avons vu pour les mesures de  $\tau_{\text{eff}}$  (Figure 3-6 et Figure 3-7).

Or, pour cette étude nous utilisons une épaisseur de silicium amorphe hydrogéné de 45 nm. Ainsi, à 1 keV, les ions  $\text{Ar}^+$  créent des défauts jusqu'à 16 nm sous la surface. Le rapport de la distance entre la zone implantée (16 nm) et l'épaisseur totale de la couche amorphe (45 nm) est de 2/5. Ce rapport est de 1/5, pour une implantation à 150 eV avec une distance d'implantation de 3,3 nm dans une couche d'amorphe de 20 nm d'épaisseur totale (Figure 3-9).

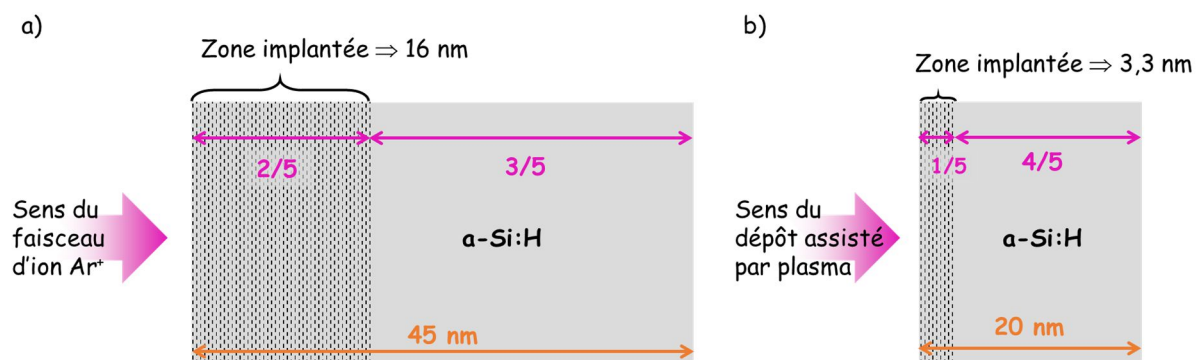


Figure 3-9 : Schéma illustrant le ratio de d'épaisseur endommagée par rapport à l'épaisseur totale de silicium amorphe hydrogéné pour des implantations d'ions Ar<sup>+</sup> à 1 keV dans une couche de 45 nm et à 150 eV dans une couche de 20 nm.

Dans un cas, 2/5 de la couche amorphe est endommagée avec des ions argon à 1 keV provenant de l'implanteur, alors que dans le cas du plasma d'argon, les ions s'implantent seulement sur 1/5 de cette couche amorphe. La dégradation de la durée de vie induite par le plasma est toutefois plus importante que dans le cas de l'implantation des ions Ar<sup>+</sup> avec l'implanteur [1–4]. Nous pouvons donc en conclure que la dégradation des performances des cellules n'est pas due majoritairement au bombardement des ions Ar<sup>+</sup> provenant du plasma pour le dépôt d'ITO. Nous apportons ainsi une preuve supplémentaire à la littérature, que les UV ont un rôle significatif dans la dégradation des précurseurs de cellules solaires lors du dépôt d'ITO.

Pour déterminer les paramètres du faisceau d'ions qui induira des dégradations significatives de la durée de vie effective des précurseurs, nous avons utilisé des énergies d'implantation de plus en plus importantes, telles que 5, 10, 17 et 30 keV.

## 2. Implantation avec une énergie de 5 keV

Un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in a été implanté du côté pi avec des ions d'argon à une énergie de 5 keV. A cette énergie, le logiciel SRIM prédit que les défauts sont créés uniquement dans la couche amorphe (25 nm de silicium amorphe hydrogéné dopé p + 20 nm d'intrinsèque), jusqu'à 36 nm sous la surface (Figure 3-1). Les défauts sont créés principalement dans la couche de silicium amorphe dopé avec une distance moyenne projetée du parcours des ions (Rp) égale à 10 nm (Tableau 3-1). A cette énergie de 5 keV, avec une fluence de 10<sup>15</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>, le logiciel SRIM prédit que nous avons créé un maximum de 10<sup>23</sup> défauts.cm<sup>-3</sup> à une profondeur de 6 nm. Ceci provoque le déplacement de chaque atome de silicium 2 fois (2 dpa) dans la couche d'a-Si:H dopé p (Tableau 3-1). Les durées de vie effective des porteurs de charge en fonction de la densité de ces porteurs de charge en excès dans les échantillons après dépôt, ainsi que dans les échantillons implantés avant et après un recuit à 300°C, sont représentés sur la Figure 3-10. La courbe en points bleus indique la durée de vie en fonction de la densité de ces porteurs en excès dans l'échantillon après dépôt. La courbe avec des losanges rouges montre la durée de vie de l'échantillon implanté à 5 keV, avec une fluence de 10<sup>15</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>. Enfin, la courbe avec les triangles verts montre la durée de vie après l'implantation et recuit à 300°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> pendant 30 minutes.

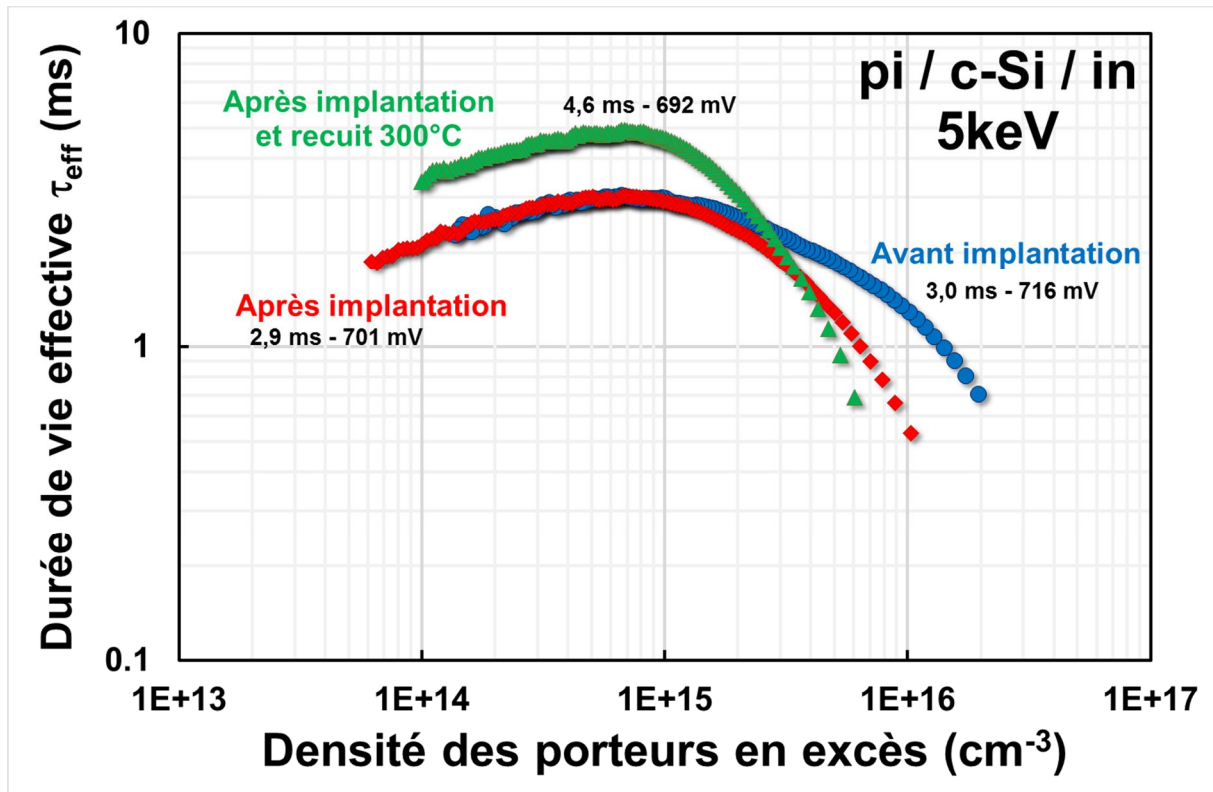


Figure 3-10 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in, après dépôt, après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et recuit à  $300^\circ\text{C}$ . La  $\tau_{\text{eff}}$  est prise à une densité de porteurs de charge en excès de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  alors que le  $i\text{-}V_{\text{oc}}$  est calculé pour une exposition de 1 Soleil, ces valeurs sont indiquées à côté des courbes.

Ces résultats montrent qu'une implantation à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  est insuffisante pour détériorer de manière significative la passivation de la cellule solaire. En effet, la durée de vie, prise à une densité de porteurs en excès de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , change à peine entre 3 ms avant l'implantation (points bleus) et 2,9 ms après implantation (losanges pleins rouges). La  $\tau_{\text{eff}}$  diminue de manière significative après l'implantation à haut niveau d'injection ( $10^{16} \text{ porteurs.cm}^{-3}$ ), ce qui est généralement associé à une limitation due aux recombinaisons Auger dans le cristal. Or à cette énergie, les défauts sont créés uniquement dans la couche amorphe, nous ignorons encore quelle peut être la cause d'une telle chute de la durée de vie à fort taux d'injection. Mais le fait le plus marquant est qu'après un recuit à  $300^\circ\text{C}$ , la durée de vie effective (triangles pleins verts) augmente jusqu'à 4,6 ms à  $10^{15} \text{ porteurs.cm}^{-3}$ . La  $\tau_{\text{eff}}$  augmente à faible densité de porteurs mais chute fortement à haute densité de porteurs jusqu'à atteindre une valeur inférieure à celle des échantillons implantés et non implantés pour une densité de porteurs en excès supérieure à  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . En revanche, le  $i\text{-}V_{\text{oc}}$  diminue après l'implantation de 716 mV à 701 mV et diminue à nouveau après un recuit à 692 mV. Cette valeur, prise à 1 Soleil, correspond à une densité de porteurs en excès de  $8,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour l'échantillon non-implanté, de  $6,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour un échantillon implanté et de  $5,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour un échantillon implanté puis recuit à  $300^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à la zone de haute densité de porteurs en excès où nous observons une diminution de la durée de vie effective.

Rappelons que la photoluminescence donne une bonne indication de la qualité du wafer ainsi que de la passivation de sa surface. Les mesures de photoluminescence (Figure 3-11a) sont en

accord avec les mesures de photoconductance. Plus précisément nous observons une diminution de l'intensité de photoluminescence et une bonne récupération de l'intensité après un recuit à 300°C.

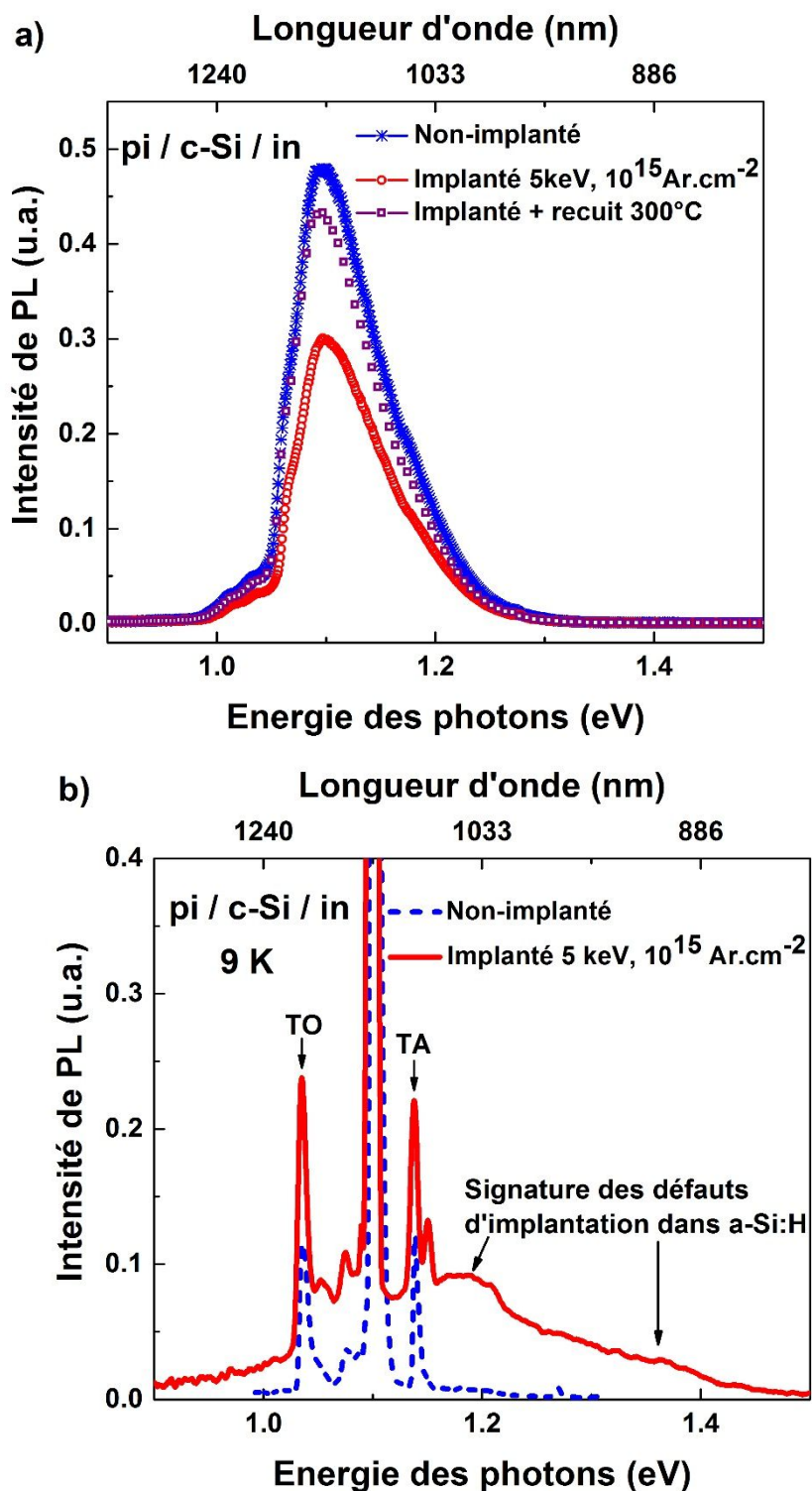


Figure 3-11 : (a) Spectres de photoluminescence d'un précurseur de cellule solaire a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in avant et après implantation à 5 keV, avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm $^{-2}$  et après un recuit à 300°C, mesuré à température ambiante. (b) Spectre de PL avant et après implantation, mesurés à 9 K (b).

Les mesures de photoluminescence à basse température, permettent d'observer la levée de dégénérescence des modes Transverse optique (TO = 1,03 eV) et transverse acoustique (TA = 1,13 eV) ainsi que la signature des défauts créés dans l'amorphe. La courbe de photoluminescence de l'échantillon implanté à 5 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (Figure 3-11b), présente deux nouvelles composantes qui sont absentes de la courbe de l'échantillon non-implanté, aux alentours de 1,2 et 1,4 eV.

Les résultats ci-dessus montrent clairement que, si les ions implantés n'atteignent pas l'interface a-Si:H/c-Si, l'implantation ionique a un effet mineur sur la passivation du wafer c-Si par a-Si:H. Pour impacter plus fortement notre cellule, nous avons implanté des ions Ar<sup>+</sup> à une énergie de 30 keV dans les différents types d'échantillons utilisés pour cette étude. Ceci permet d'étudier l'impact de la création de défauts due au bombardement ionique, au niveau de l'interface a-Si:H/c-Si et dans le c-Si.

### 3. Implantation à une énergie de 30 keV

A une énergie de 30 keV, les calculs effectués avec SRIM prévoient que de nombreux défauts sont créés dans le cristal, avec un parcours moyen projeté Rp d'environ 40 nm. Ce parcours moyen correspond à une distance moyenne d'implantation localisée juste avant l'interface amorphe/cristal comme le montre la Figure 3-1. Les échantillons ont été implantés avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. A cette fluence environ  $1,3 \times 10^{20}$  défauts.cm<sup>-3</sup> sont créés au maximum du profil de défaut, ce qui correspond à une distance d'implantation de 23 nm sous la surface. A l'interface amorphe/cristal environ  $9 \times 10^{19}$  défauts.cm<sup>-3</sup> sont créés, si nous considérons une épaisseur d'interface de 1 nm on obtient  $9 \times 10^{12}$  défauts.cm<sup>-2</sup> à cette même interface, alors que la densité initiale de défauts à l'interface est d'environ  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup> [21].

Nous avons implanté trois types d'échantillons, pi / c-Si / in, i / c-Si / in et ni / c-Si / in, avec des ions Ar<sup>+</sup> à une énergie de 30 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. Nous allons maintenant regarder l'impact de l'implantation et des recuits sur la passivation de ces précurseurs de cellules solaires par photoconductance et photoluminescence. Puis nous comparerons les résultats obtenus en fonction du type de dopage de la face avant.

#### i. Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée p en face avant

L'ensemble des évolutions des durées de vie effective des porteurs de charge ( $\tau_{\text{eff}}$ ) dans le wafer de c-Si passivé par une couche d'a-Si:H pour des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in est présenté Figure 3-12. Plus précisément, les évolutions de durées de vie présentées sur la Figure 3-12a correspondent à chacun des cas suivants : après implantation et une première série de recuits à 200°C, 250°C et 300°C, tandis que sur la Figure 3-12b nous présentons l'évolution de la durée de vie après implantation et recuits dans la gamme 300°C à 420°C. Afin de mieux comparer ces évolutions pour les différents dopages en face avant, le bilan des mesures de durées de vie dans chacune des structures (avant et après implantation) est présenté sur la Figure 3-15.

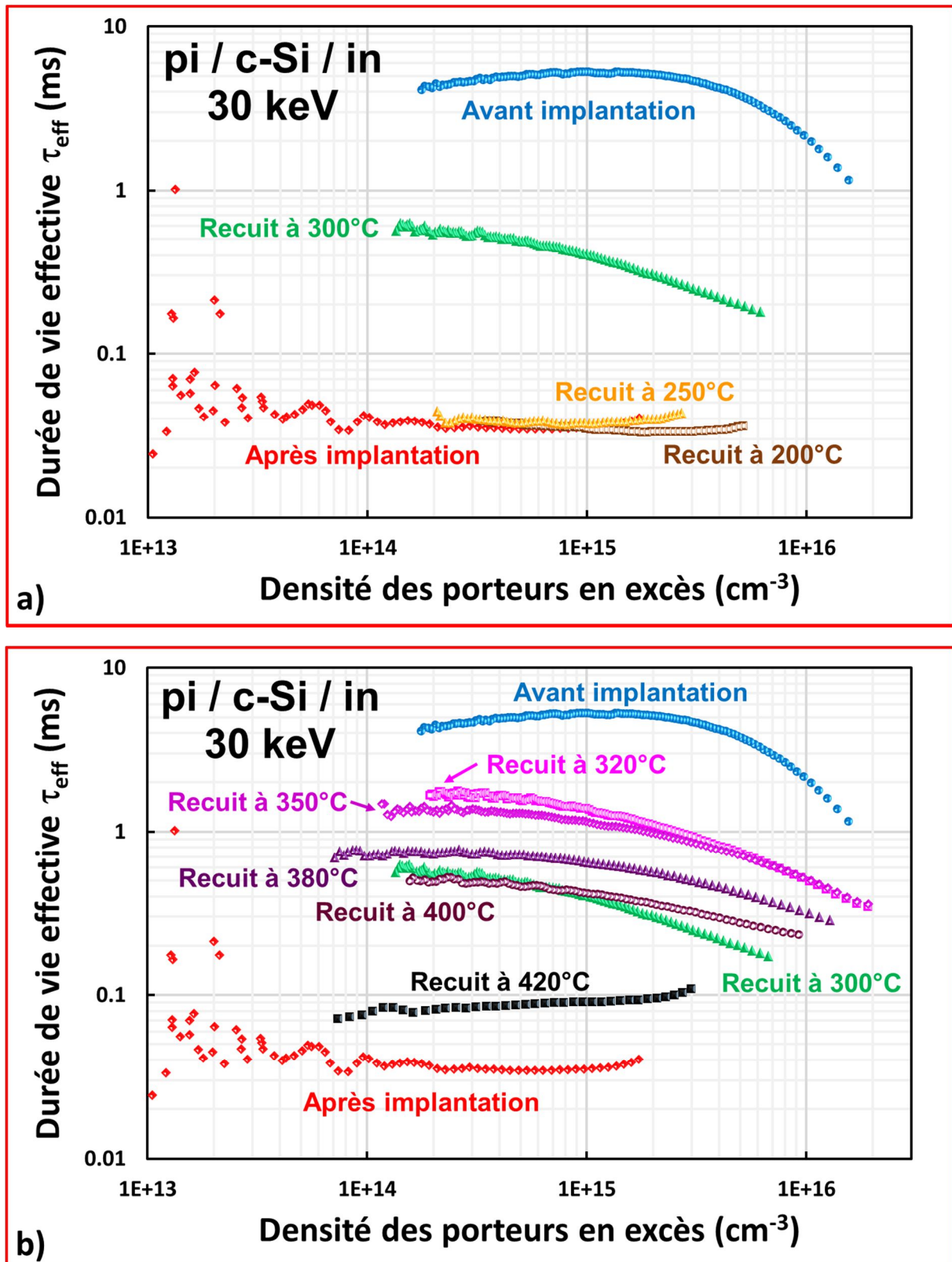


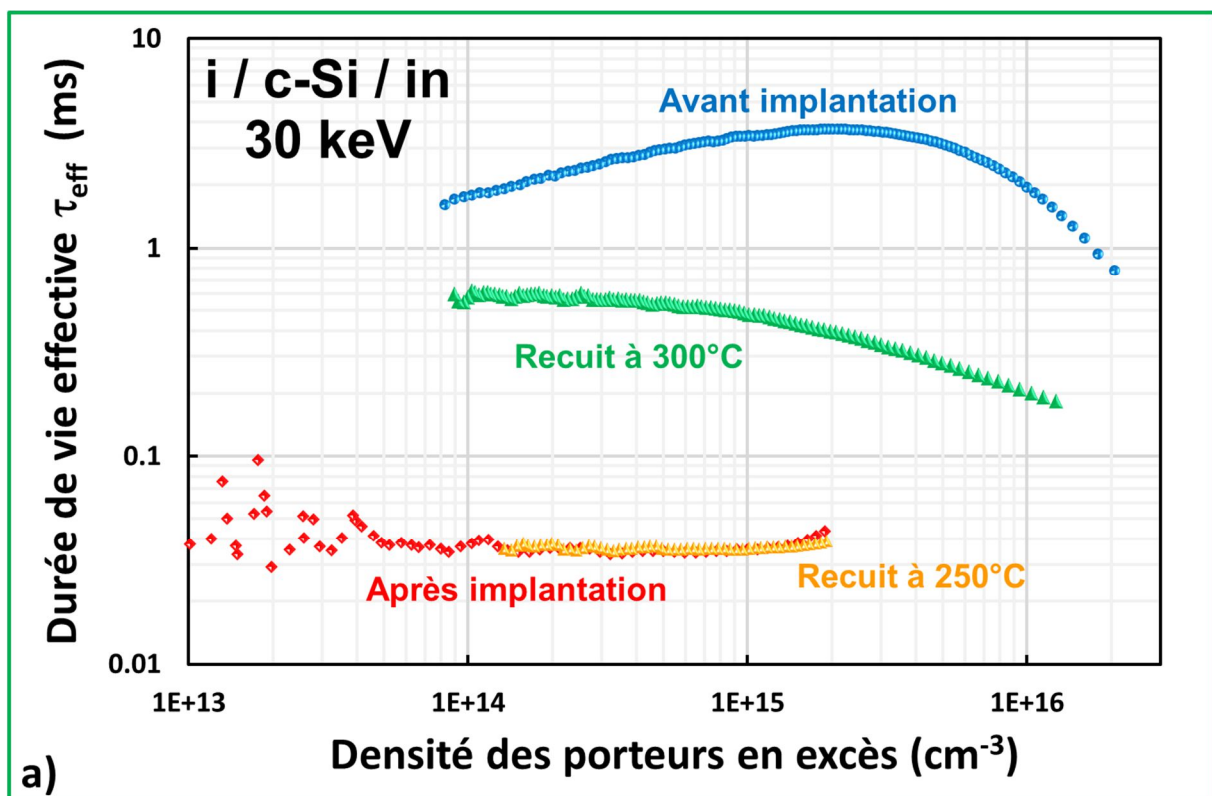
Figure 3-12 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires  $a$ -Si:H/c-Si avec un empilement  $\pi$  / c-Si /  $i$ n, avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 30 keV avec une fluence de  $10^{12} Ar.cm^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 300°C (a) et entre 300°C et 420°C (b).



La Figure 3-12, montre qu'une implantation à une énergie de 30 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup> dégrade fortement la durée de vie. Celle-ci devient inférieure à 35  $\mu$ s (losanges pleins rouges), pour une densité de porteurs en excès de  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Les recuits à 200°C (carrés vides marrons) et 250°C (triangles vides jaunes) pendant 30 minutes sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> ne sont pas suffisants pour réparer les dégâts causés par l'implantation (Figure 3-12a). Après un recuit à 300°C (triangles pleins verts) la durée de vie commence à augmenter et ce jusqu'à une température de recuit de 320°C (carrés vides roses) permettant d'atteindre une valeur de 1,4 ms. Cependant la durée de vie reste inférieure à la durée de vie initiale, avant implantation, qui était de 5 ms (points bleus). Après un recuit à 350°C (losanges vides violets) la durée de vie baisse de nouveau jusqu'à une température de recuit de 420°C, où  $\tau_{eff}$  devient inférieure à 100  $\mu$ s (carrés pleins noirs). Comme nous l'avons vu sur la Figure 3-3, avec des échantillons non implantés, la baisse de la durée de vie se produit pour des températures de recuit supérieures à 320°C. Elle est attribuée à l'effusion des atomes d'hydrogène de la couche d'a-Si:H et de l'interface a-Si:H/c-Si en face arrière. Cette effusion libère les liaisons pendantes de l'interface ce qui génère des centres de recombinaisons pour les porteurs de charge minoritaires.

ii. *Précurseur de cellule solaire avec une couche non dopée en face avant*

L'évolution de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires en fonction de la température de recuit pour des précurseurs de cellules avec un empilement i / c-Si / in implantés avec des ions Ar<sup>+</sup> à une énergie de 30 keV est présentée sur la Figure 3-13.



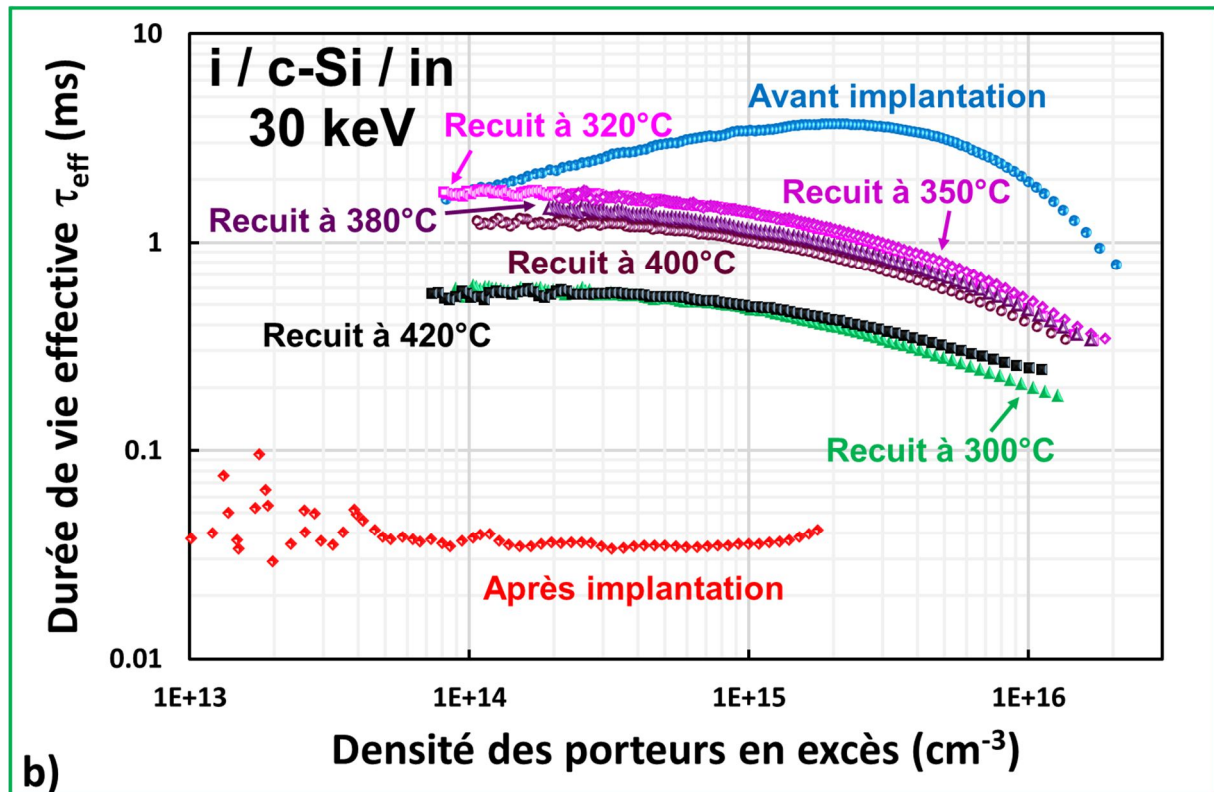


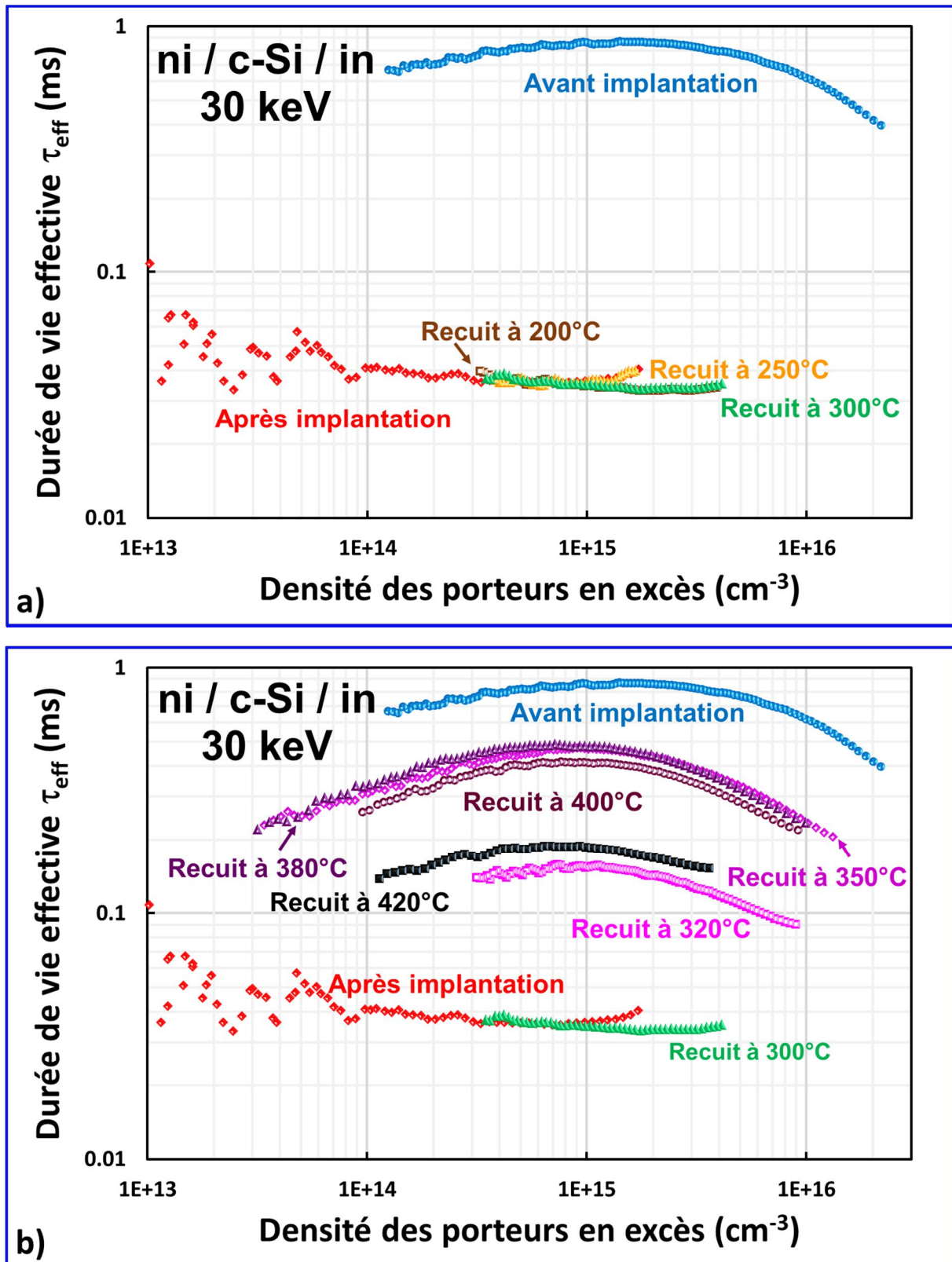
Figure 3-13 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement i / c-Si / in, avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 30 keV avec une fluence de  $10^{12} Ar.cm^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits à 250°C et 300°C (a) et entre 300°C et 420°C (b).

Pour les échantillons passivés avec une couche de silicium amorphe non dopé en face avant, l'implantation à 30 keV avec une fluence de  $10^{12} Ar.cm^{-2}$  induit également une forte diminution de la durée de vie (losanges pleins rouges). La durée de vie passe de 3,4 ms (points bleus) à 35  $\mu s$  après implantation. La Figure 3-13a montre qu'un recuit à 250°C (triangles vides jaunes) n'est pas suffisant pour améliorer la durée de vie. Comme dans le cas précédent il faut un recuit à 300°C (triangles pleins verts) pour observer un début d'amélioration de la durée de vie. La durée de vie augmente jusqu'à une température de recuit de 350°C (losanges vides violets) où la durée de vie atteint 1,4 ms mais reste inférieure à la durée de vie initiale (Figure 3-13b). Avec des températures de recuits plus élevées, la durée de vie diminue de nouveau jusqu'à une température de 420°C (carrés pleins noirs) où elle revient à la valeur obtenue après un recuit à 300°C (0,5 ms).

### iii. Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée n en face avant

Pour le dernier type de précurseur, avec un empilement ni / c-Si / in, l'évolution des durées de vie effective en fonction de la température de recuit après implantation est présentée sur la Figure 3-14.





L'implantation avec les ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 30 keV est suffisante pour complètement dégrader le précurseur de cellule solaire. En effet la durée de vie tombe à 36  $\mu\text{s}$  (losanges pleins rouges). Le recuit à 300°C (triangles pleins verts) durant 30 minutes sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$ , n'est pas suffisant pour guérir les défauts générés par l'implantation (Figure 3-14b). Il faut augmenter la température de recuit à 320°C (carrés vides roses) pour commencer à observer une amélioration. Jusqu'à une température de 380°C (triangles vides violets) où la durée de vie remonte à 0,5 ms, mais reste inférieure à la durée de vie avant implantation, qui était de 0,9 ms (points bleus). Pour des recuits à 400°C (cercles prunes) et 420°C (carré pleins noirs), la durée de vie baisse de nouveau.

Afin de comparer l'évolution des durées de vie avec la température en fonction du dopage nous avons tracé l'évolution des durées de vie effective en fonction de la température pour chaque type d'échantillon utilisé dans cette étude sur la Figure 3-15. Tous les échantillons sont constitués d'un empilement de couches (i) a-Si:H/(n) a-Si:H en face arrière. Etant donné que les échantillons ont la même composition en face arrière, les modifications observées sont attribuées aux propriétés de la face avant, jusqu'à 300°C - 320°C. A plus haute température la face arrière n'est plus stable et induit une dégradation de la durée de vie, comme nous l'avons observé avec les échantillons non implantés (Figure 3-3). La courbe avec les losanges noirs représente la durée de vie d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in non implanté en fonction de la température de recuit. Les symboles pleins (points, carrés et triangles) représentent la durée de vie avant l'implantation des échantillons pi / c-Si / in, i / c-Si / in et ni / c-Si / in, respectivement. Ces échantillons présentent des valeurs différentes de durées de vie initiale avant l'implantation, en raison de la variation des paramètres de dépôt et de la différence de nature des couches empilées en face avant. Les symboles vides représentent la durée de vie après l'implantation à 30 keV, avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$  suivie d'un recuit à des températures de plus en plus élevées pour chaque type de précurseur. Indépendamment du type de dopage de l'échantillon, l'implantation induit une baisse de la durée de vie. En effet, dans ces conditions d'implantation, une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$  est suffisante pour faire baisser la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires dans le wafer en dessous de 50  $\mu\text{s}$ , quel que soit le type de précurseur de cellule solaire considéré.

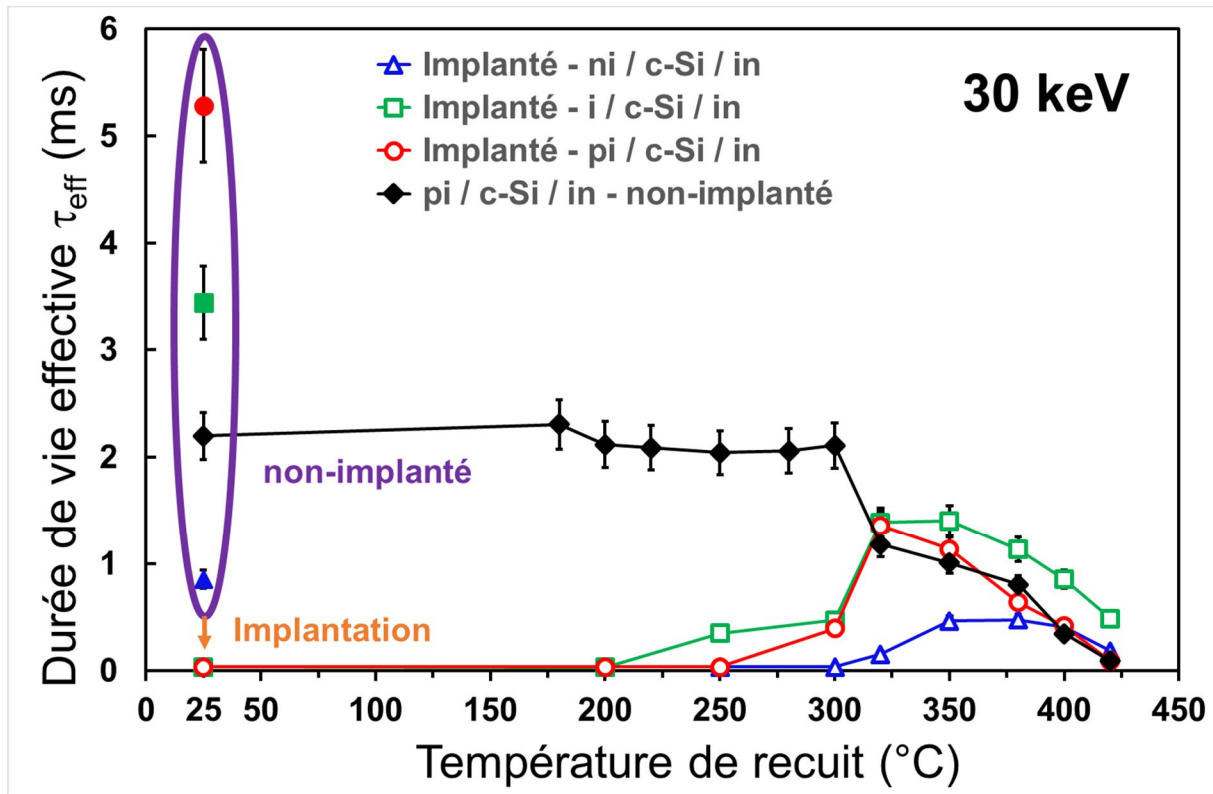
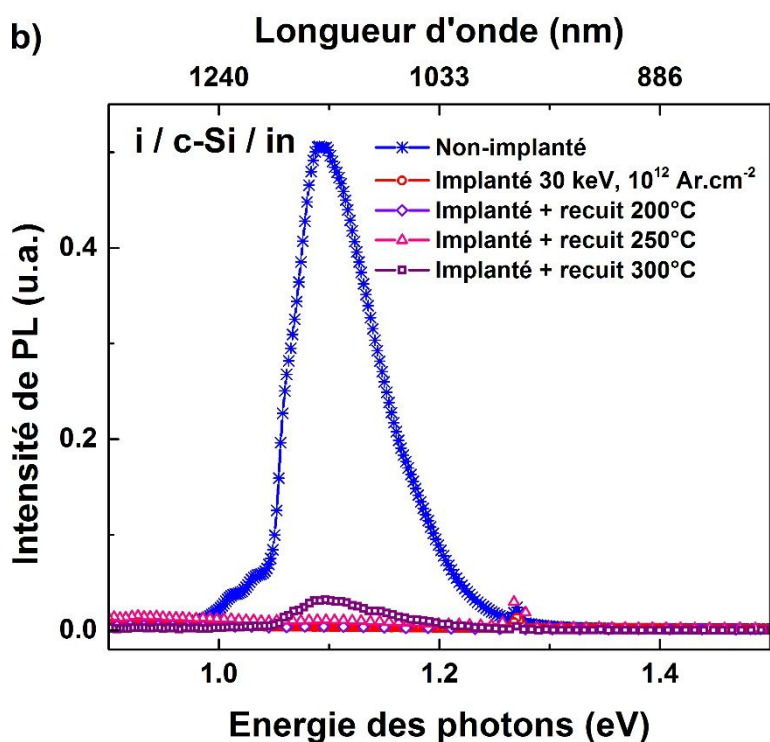
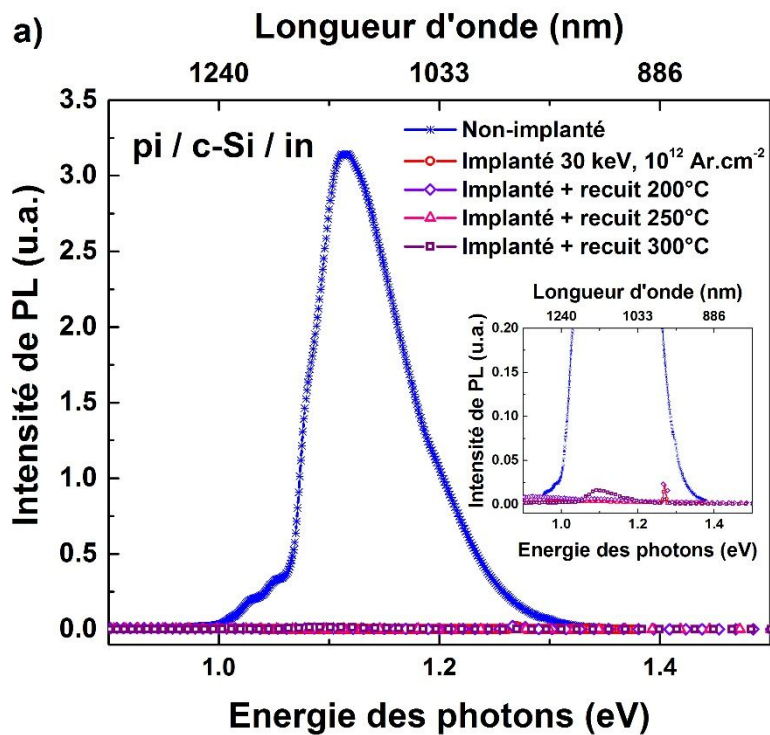


Figure 3-15 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si, après dépôt et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 30 keV, avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , puis après implantation suivie d'une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures.

Comme présenté Figure 3-15, après l'implantation à 30 keV avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , le précurseur i / c-Si / in voit sa durée de vie augmenter après un recuit à 250°C et ce jusqu'à 350°C. La durée de vie du précurseur pi / c-Si / in augmente après le recuit à 300°C jusqu'à un recuit de 320°C. Le précurseur ni / c-Si / in commence à récupérer une meilleure durée de vie après un recuit de 350°C jusqu'à 380°C. Néanmoins dans tous les cas, les recuits après implantation ne suffisent pas à retrouver la durée de vie initiale. Pour tous les types de dopage, la durée de vie effective diminue de nouveau pour des températures de recuits supérieures, probablement limitée par la face arrière. Cette diminution est comparable à celle observée lors du recuit de l'échantillon non-implanté (losanges noirs).

Des résultats similaires sont observés avec les mesures de photoluminescence dont les courbes sont présentées sur la Figure 3-16. En effet, une forte diminution de l'intensité de photoluminescence est observée après une implantation à 30 keV avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$ . Ceci se vérifie quel que soit le type de dopage en face avant du précurseur de cellule solaire. Pour les recuits, l'échantillon implanté avec une couche dopée n en face avant ne montre aucune augmentation de l'intensité de photoluminescence du silicium cristallin après le recuit à 300°C (Figure 3-16 c). Pour l'échantillon avec une couche dopée p, le recuit à 300°C permet d'améliorer faiblement l'intensité de photoluminescence (Figure 3-16 a). Alors que les  $\tau_{\text{eff}}$  sont identiques pour les précurseurs i / c-Si / in et pi / c-Si / in après un recuit à 300°C. En revanche, pour un échantillon passivé par une couche de silicium amorphe hydrogéné non dopé l'intensité de photoluminescence augmente plus significativement après le recuit à 300°C (Figure 3-16 b).

Cependant, le recuit ne permet pas de retrouver l'intensité de PL initiale, quelle que soit la température de recuit.



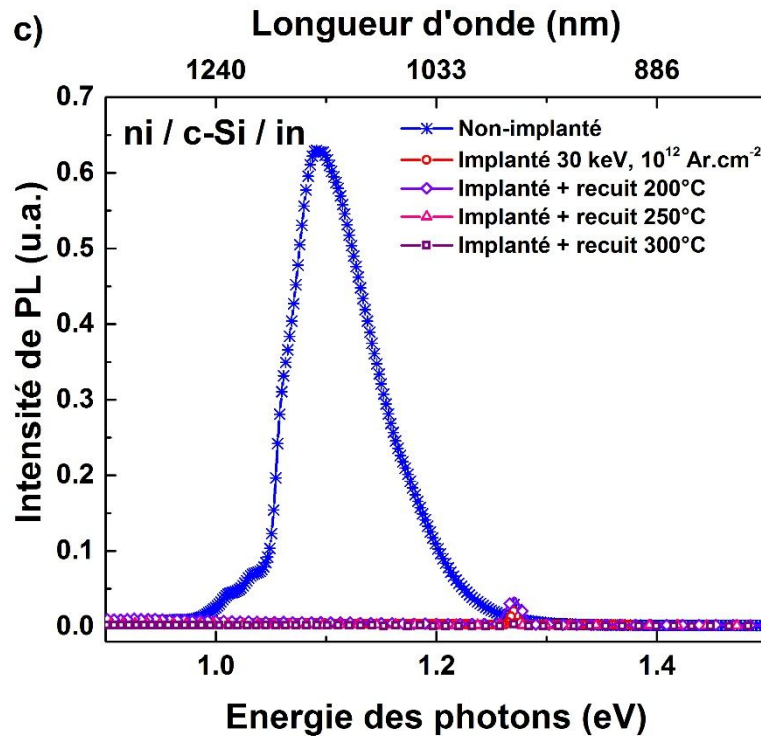


Figure 3-16 : Spectres de photoluminescence de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement a) pi / c-Si / in, b) i / c-Si / in and c) ni / c-Si / in, avant et après implantation à 30 keV avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , puis recuit à 200°C, 250°C et 300°C.

Pour résumer, l'implantation à 5 keV n'entraîne pas de dégradation de manière significative de la durée de vie, tandis que l'implantation à 30 keV provoque une forte baisse de la durée de vie due à la création de défauts dans le cristal. Dans ce dernier cas, un recuit à 300°C ne suffit pas à guérir tous les défauts d'implantation car nous créons trop de défauts profondément dans le cristal. Des températures de recuit plus importantes ne sont pas efficaces car l'hydrogène, utilisé pour passiver la couche amorphe et le cristal en face arrière, diffuse vers l'extérieur de la cellule. En effet à haute température, les courbes de durée de vie en fonction de la température de recuit pour les échantillons implantés rejoignent celle de l'échantillon non implanté.

#### 4. Implantation avec une énergie de 17 keV

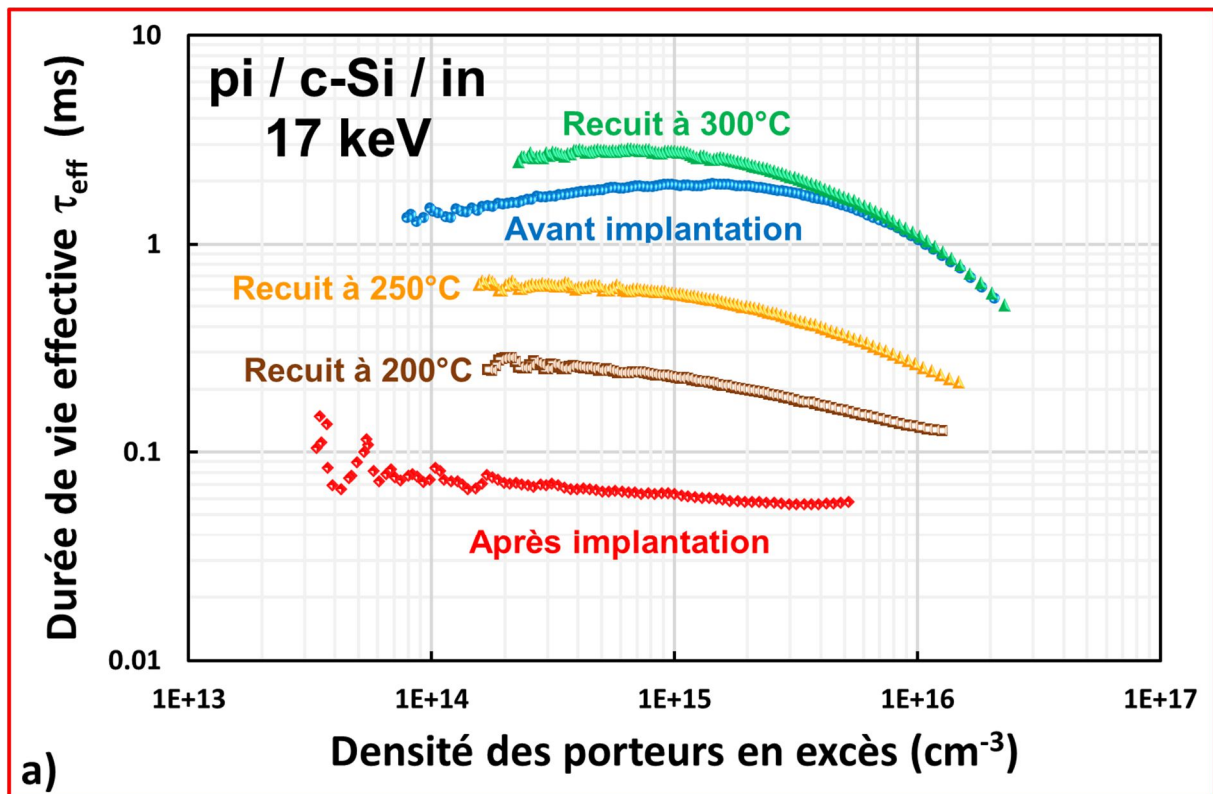
##### a) Implantation à 17 keV avec une fluence de $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$

Avec une énergie d'implantation de 17 keV, les simulations SRIM indiquent que le profil de défauts pénètre moins profondément dans le précurseur de cellule solaire qu'à 30 keV (Figure 3-1). Par conséquent moins de défauts sont créés dans le cristal pour une même fluence d'implantation. Pour les implantations à 17 keV, le profil de défauts se prolonge jusqu'à 78 nm en dessous de la surface avec un  $R_p$  de 26 nm. A une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$  SRIM indique qu'au maximum du profil de défauts (16 nm sous la surface), il se crée environ  $1,3 \times 10^{20} \text{ défauts.cm}^{-3}$ , comme pour l'implantation à 30 keV discutée ci-dessus (Tableau 3-1). Dans le cristal, pour la même énergie et la même fluence d'implantation nous avons créé environ 10 fois moins de défauts qu'à 30keV ( $1,7 \times 10^{14} \text{ défauts}$ , cette valeur est obtenue en intégrant le profil sur toute la profondeur du cristal implanté puis en multipliant par le surface implanté soit  $28,27 \text{ cm}^2$ ) et environ  $1,2 \times 10^{19} \text{ défauts.cm}^{-3}$  à l'interface amorphe/cristal.

Chacun des trois types de précurseur de cellule solaire est implanté à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. L'impact sur la passivation est déterminé par photoconductance et photoluminescence.

*i. Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée p en face avant*

L'évolution de la durée de vie d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in après une implantation à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et des recuits à 200°C, 250°C et 300°C est tracée Figure 3-17a. L'évolution de la durée de vie du même échantillon, après une implantation et des recuits entre 300°C et 420°C, est représentée Figure 3-17b.





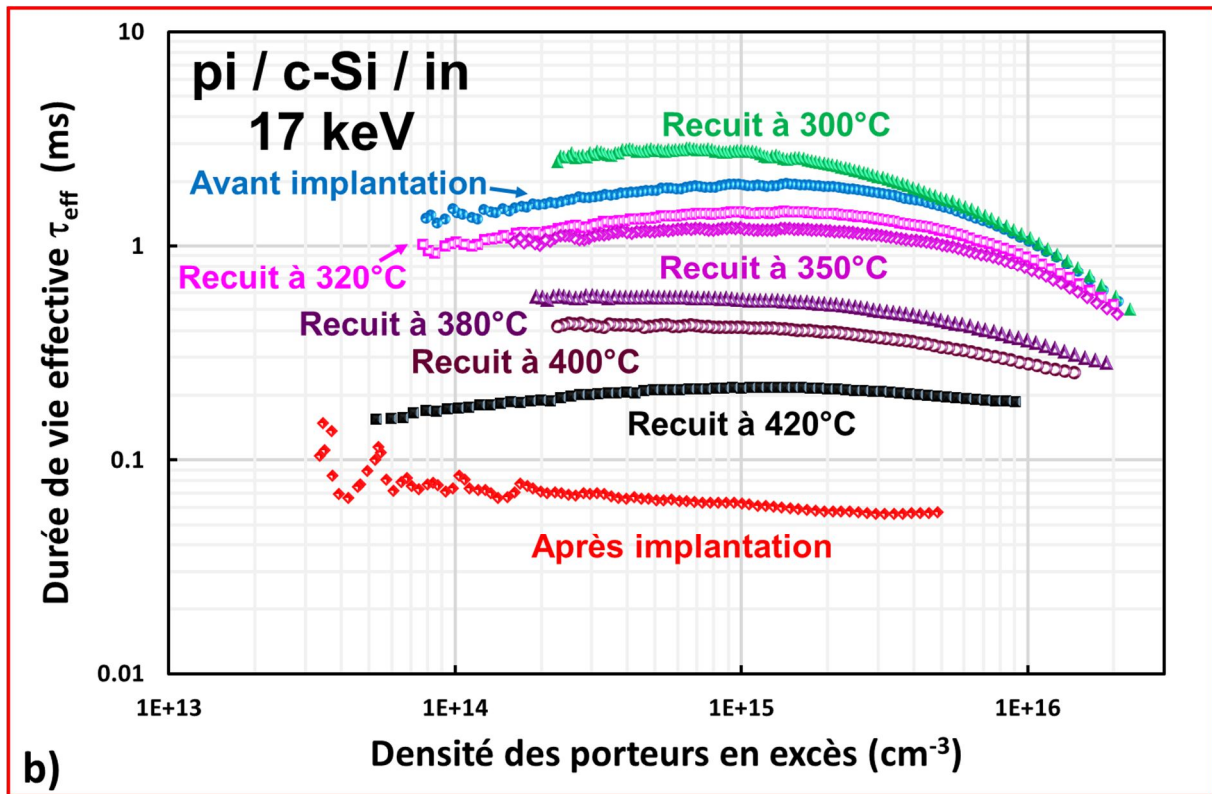


Figure 3-17 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in, avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 17 keV avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 300°C (a) et entre 300°C et 420°C (b).

L'implantation à 17 keV avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$  (losanges pleins rouge) induit une forte diminution de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires, de 1.9 ms à 63  $\mu\text{s}$  pour une densité de porteurs en excès de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Un recuit à 200°C (carrés vides marrons) de 30 minutes sous  $N_2-H_2$  permet une légère augmentation de la durée de vie jusqu'à 227  $\mu\text{s}$ . La durée de vie continue à augmenter avec le recuit, jusqu'à une température de 300°C (carrés pleins verts). A cette température de recuit, la durée de vie à une densité de porteurs de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  est de 2,7 ms et donc supérieure à la durée de vie avant implantation. La durée de vie est plus élevée que la durée de vie initiale à faible densité de porteurs, tandis qu'à haute densité de porteurs, les courbes convergent toutes les deux vers 0,5 ms à une densité de porteurs en excès de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Avec des températures de recuits supérieures à 300°C la durée de vie baisse de nouveau. La durée de vie atteint 484  $\mu\text{s}$  après un recuit à 420°C (carrés pleins noirs).

#### ii. Précurseur de cellule solaire avec une couche non-dopée en face avant

L'évolution des durées de vie effective des porteurs de charge minoritaires en fonction de la température de recuit pour des précurseurs de cellules solaires avec un empilement i / c-Si / in implantés avec des ions  $Ar^+$  à une énergie de 17 keV et une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$  est présentée Figure 3-18.

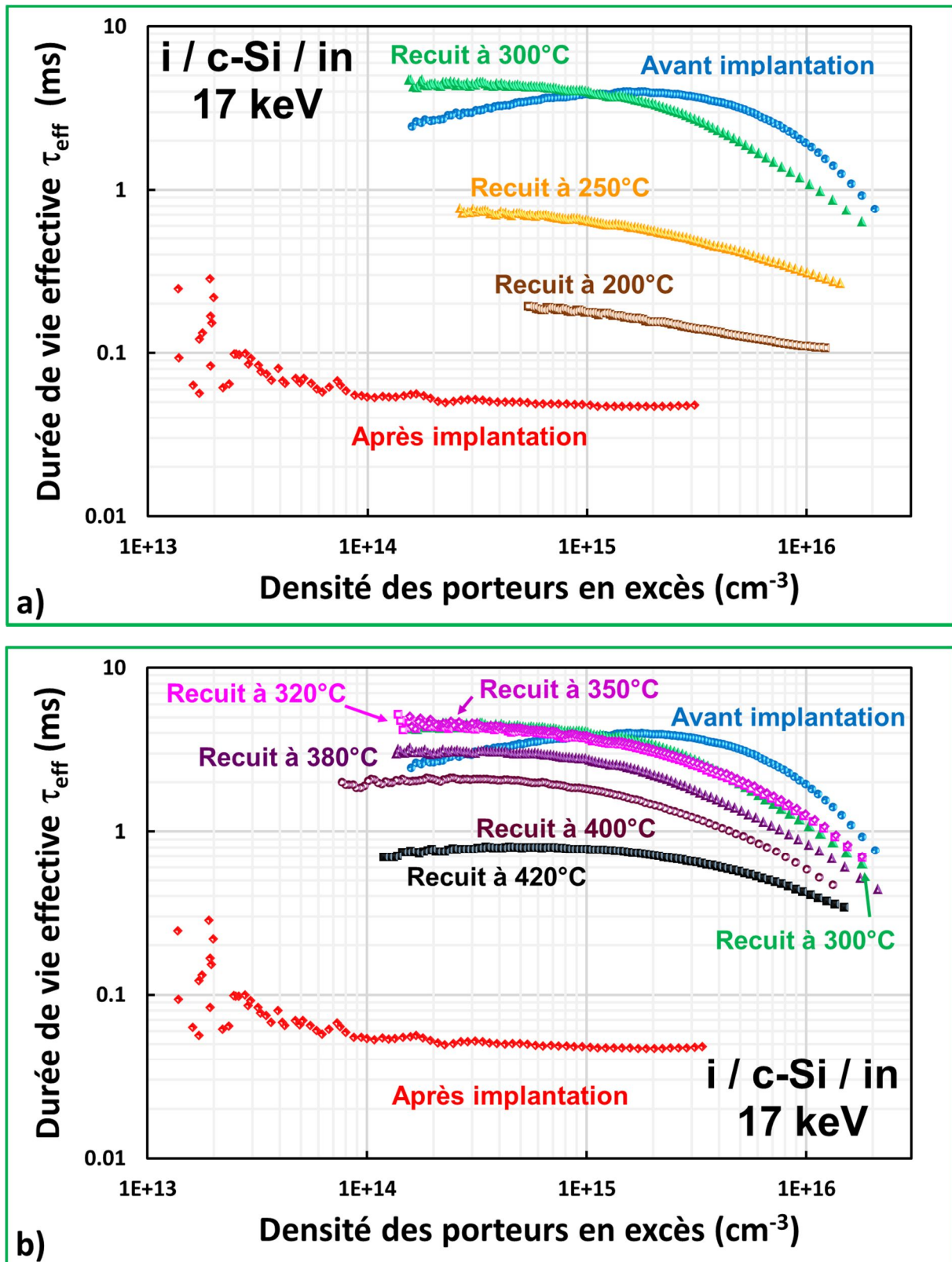


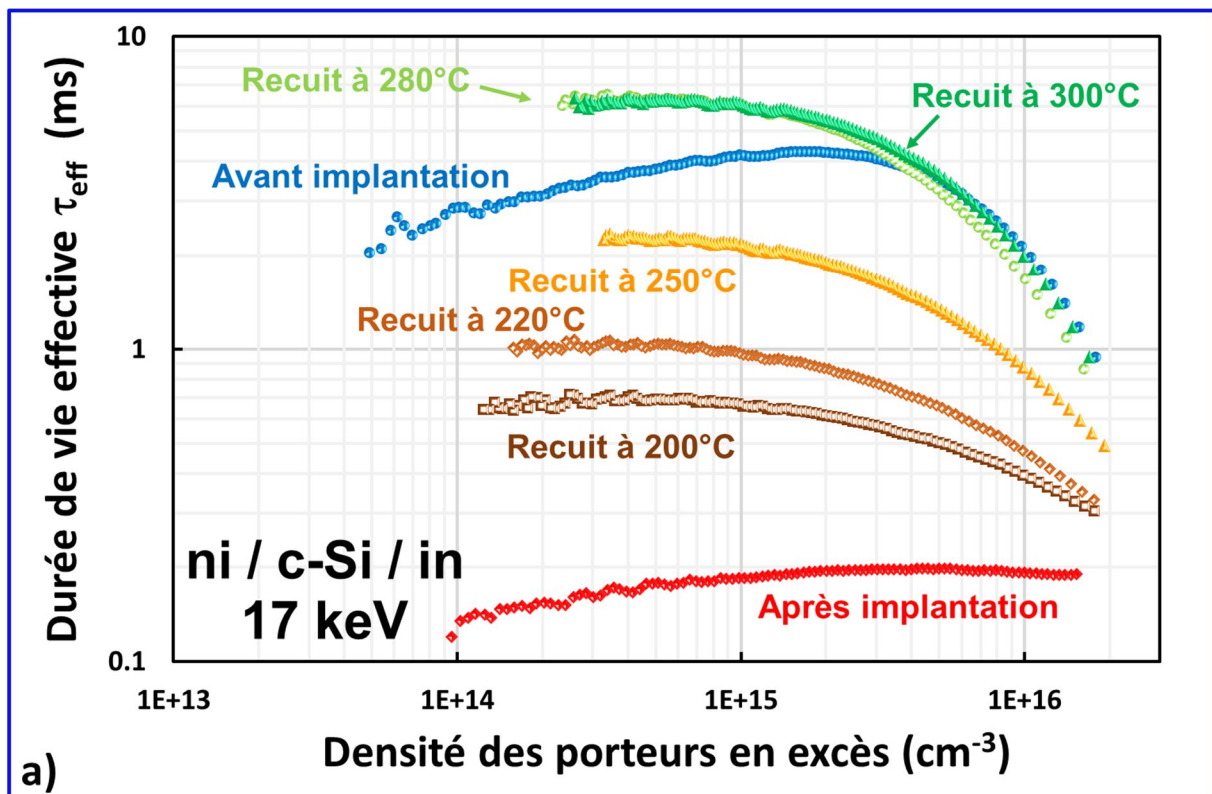
Figure 3-18 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement i / c-Si / in, avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 17 keV avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 300°C (a) et entre 300°C et 420°C (b).



Après une implantation à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, la durée de vie du précurseur de cellule solaire i / c-Si / in baisse de 3,9 ms (points bleus) à 48  $\mu$ s (losanges pleins rouges), à une densité de porteurs de charge minoritaires de  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Un recuit à 200°C (carrés vides marrons) permet d'amorcer une amélioration, avec un  $\tau_{eff}$  de 177  $\mu$ s. Après un recuit à 300°C (triangle pleins verts) la durée de vie, 4 ms, redevient identique à celle de l'échantillon avant implantation, 3,9 ms (Figure 3-18a). Sur la Figure 3-18a, on constate également que la courbe de durée de vie de l'échantillon implanté et recuit à 300°C est supérieure à celle de l'échantillon non-implanté sur la gamme de densité de porteurs en excès de  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> à  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. Alors que pour des densités de porteurs en excès supérieures à  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup> la courbe de durée de vie effective passe en dessous de celle de l'échantillon non-implanté. En augmentant la température de recuit (Figure 3-18b), la durée de vie commence à baisser légèrement, 3,7 ms après un recuit à 320°C (carrés vides roses) et 350°C (losanges vides violets). Puis la durée de vie diminue pour atteindre une valeur de 0,8 ms après un recuit à 420°C (carrés pleins noirs)

iii. Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée n en face avant

L'évolution de la durée de vie effective du précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in, après implantation à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup> pour des températures de recuits comprises entre 200°C et 300°C est présentée Figure 3-19a. L'évolution des durées de vie pour des températures comprises entre 300°C et 420°C est quant à elle présentée Figure 3-19b.



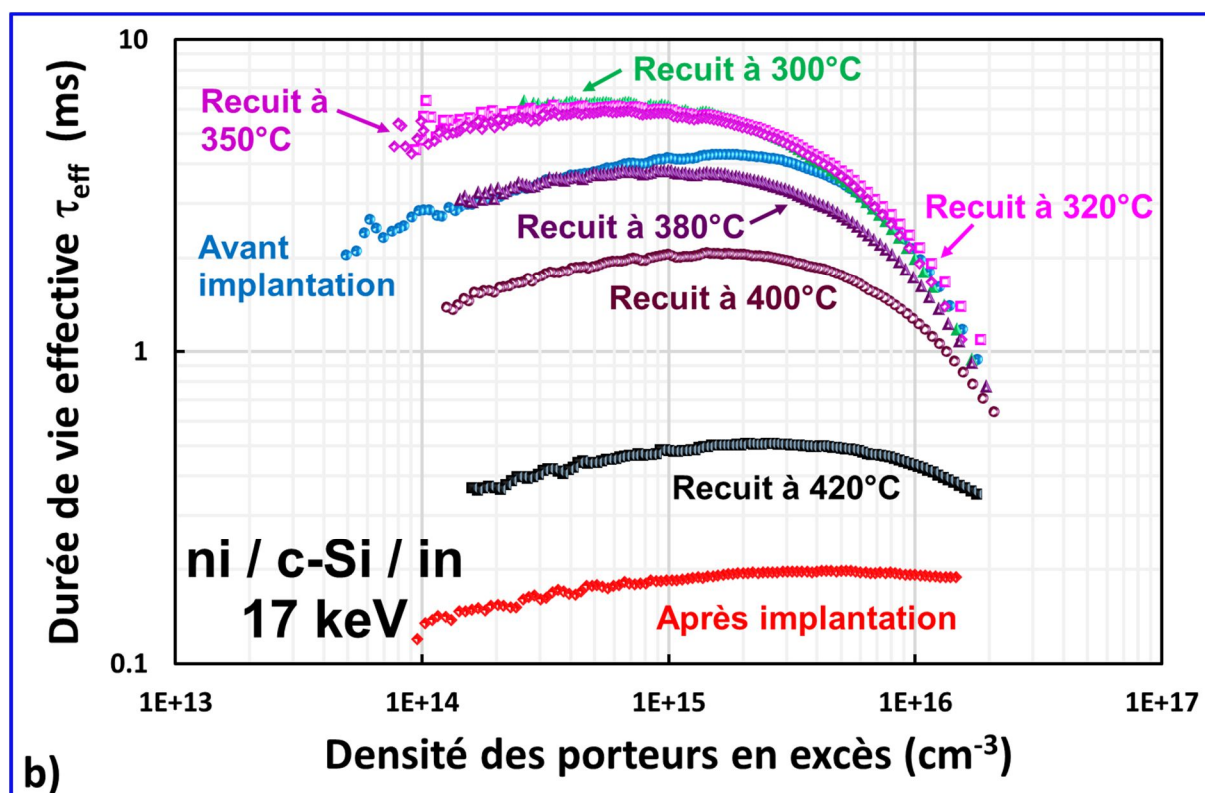


Figure 3-19 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement ni / c-Si / in, avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 17 keV avec une fluence de  $10^{12} Ar.cm^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 300°C (a) et entre 300°C et 420°C (b).

Encore une fois, l'implantation dégrade la durée de vie effective de 4,2 ms (points bleus) à 0,2 ms (losanges pleins rouges). Dès un premier recuit à 200°C (carrés vides marrons) la durée de vie augmente jusqu'à 0,7 ms. La durée de vie continue à augmenter avec la température jusqu'à un recuit de 280°C (cercles vides verts clairs), où elle atteint 6,1 ms, ce qui est supérieur à celle de l'échantillon non-implanté. Les courbes de durée de vie avec un recuit à 280°C et 300°C sont au-dessus de celle de l'échantillon non-implanté sur la gamme de densité de porteurs en excès de  $10^{14} cm^{-3}$  à  $3 \times 10^{15} cm^{-3}$ , puis convergent vers la courbe de l'échantillon non implanté pour des densités de porteurs en excès supérieures à  $3 \times 10^{15} cm^{-3}$ . La durée de vie reste supérieure ou égale à 5,8 ms jusqu'à une température de recuit de 350°C (losanges vides violets). Après un recuit à 380°C la durée de vie baisse à 3,8 ms (triangles vides violets), puis à 2 ms après un recuit à 400°C (cercles vides prunes) et enfin à 0,5 ms après le recuit à 420°C (carrés pleins noirs).

Afin de comparer l'évolution des durées de vie en fonction de la température après l'implantation à 17 keV pour chaque dopage nous les avons regroupées Figure 3-20.

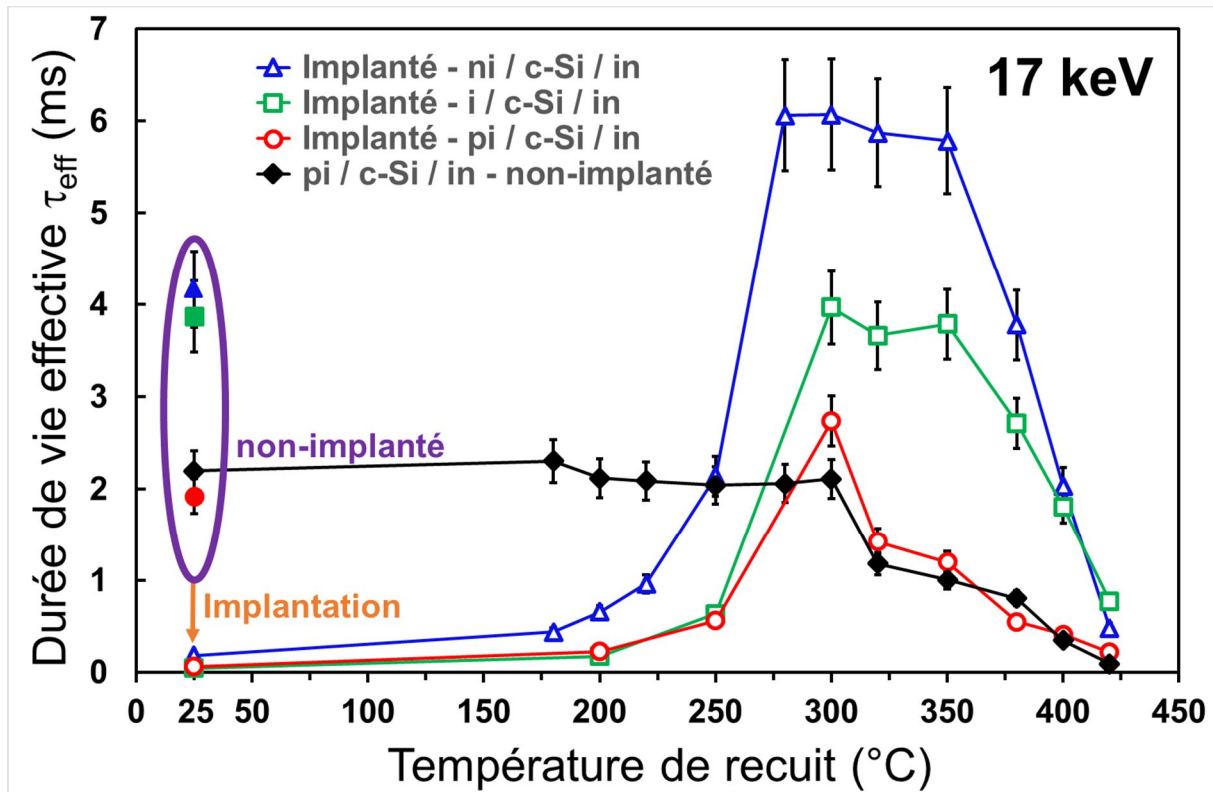


Figure 3-20 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si, avant et après l'implantation à 17 keV, avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins, à 25°C, représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires avant l'implantation et les symboles vides après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures.

L'implantation à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup> dégrade la durée de vie quel que soit le type de dopage de la couche en face avant (Figure 3-20).

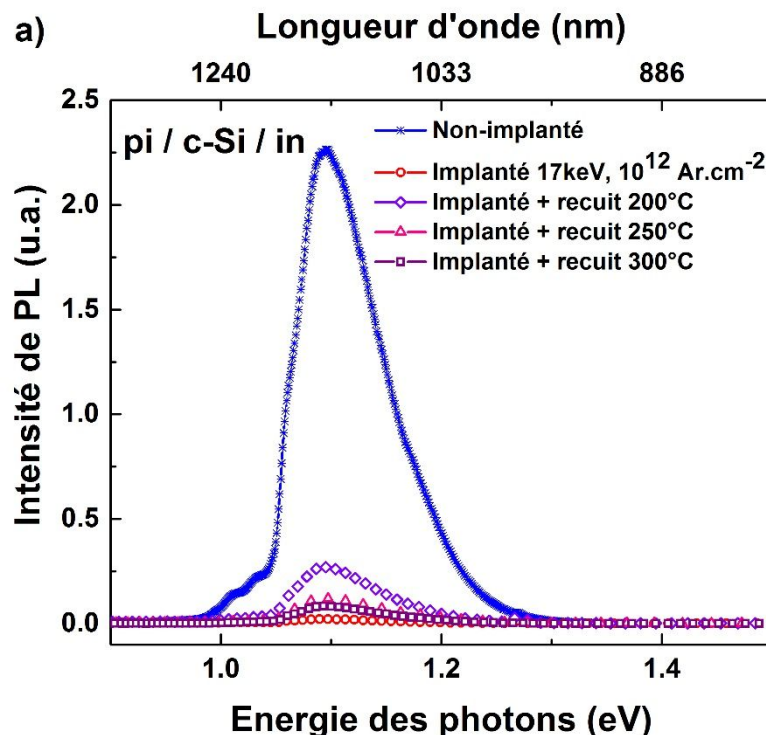
Résultat intéressant, le recuit après l'implantation permet de récupérer une bonne durée de vie et même de dépasser la valeur initiale pour les précurseurs avec une couche dopée n (courbe avec les triangles bleus) et dopée p (courbe avec les cercles rouges). La dépendance de la durée de vie en fonction de la température de recuit pour le précurseur de cellule solaire sans implantation est représentée de nouveau comme référence. Après une implantation à 17 keV, les recuits entre 280°C et 350°C produisent la meilleure amélioration de la durée de vie, elle passe de 0,2 ms à près de 6 ms. L'échantillon ni / c-Si / in après l'implantation à 17 keV et des recuits à des températures comprises entre 280°C et 350°C montre des valeurs de durées de vie effective plus élevées que celle de l'échantillon non implanté, atteignant une très haute durée de vie ~ 6 ms. Le précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in présente également une meilleure valeur de durée de vie (2,7 ms) après un recuit à 300°C qu'avant implantation (1,9 ms). La durée de vie avant implantation est plus élevée pour le précurseur i / c-Si / in, à 3,9 ms et l'implantation et le recuit à 300°C permet de revenir à la valeur de la durée de vie initiale, à 4 ms.

Lorsque l'on considère la dégradation des échantillons induite par l'augmentation de la température de recuit on constate que la durée de vie du précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in commence à se dégrader à une température plus faible que les deux autres précurseurs. En effet dès le recuit à 320°C la durée de vie baisse de 2,7 ms à 1,4 ms alors qu'il faut attendre une

température de recuit de 380°C pour les précurseurs ni / c-Si / in et i / c-Si / in pour observer une baisse aussi marquée de  $\tau_{\text{eff}}$ . Cet effet déjà observé dans la littérature [11] peut s'expliquer par une mobilité des atomes d'hydrogène plus importante dans le silicium amorphe hydrogéné dopé p [12].

En dépit de la forte baisse de la durée de vie induite par l'implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 17 keV, des recuits à des températures supérieures à 280°C permettent de récupérer une durée de vie supérieure à 1 ms. De plus, la durée de vie reste supérieure à 1 ms pour des températures de recuit jusqu'à 350°C, quel que soit le type de dopage de l'échantillon considéré. En comparaison, le recuit d'échantillons non implantés, quel que soit le type de dopage, à des températures supérieures à 200°C et 300°C provoque une diminution de la durée de vie (Figure 3-3). Nous pouvons généraliser en affirmant que l'implantation suivie d'un recuit d'un précurseur de cellule solaire entraîne une amélioration de sa durée de vie, à condition que les défauts ne soient pas créés trop profondément dans le cristal comme dans le cas de l'implantation à 30 keV, où les recuits à basse températures ( $< 380^\circ\text{C}$ ) n'ont pas permis de guérir tous les défauts d'implantation avant l'effusion de l'hydrogène de la couche non implantée.

Comme dans la série précédente, nous avons effectué des mesures de photoluminescence pour confirmer les tendances observées sur la durée de vie effective. Sur la Figure 3-31, nous présentons les spectres de photoluminescence des précurseurs de cellules solaires (a) pi / c-Si / in, (b) i / c-Si / in et (c) ni / c-Si / in.



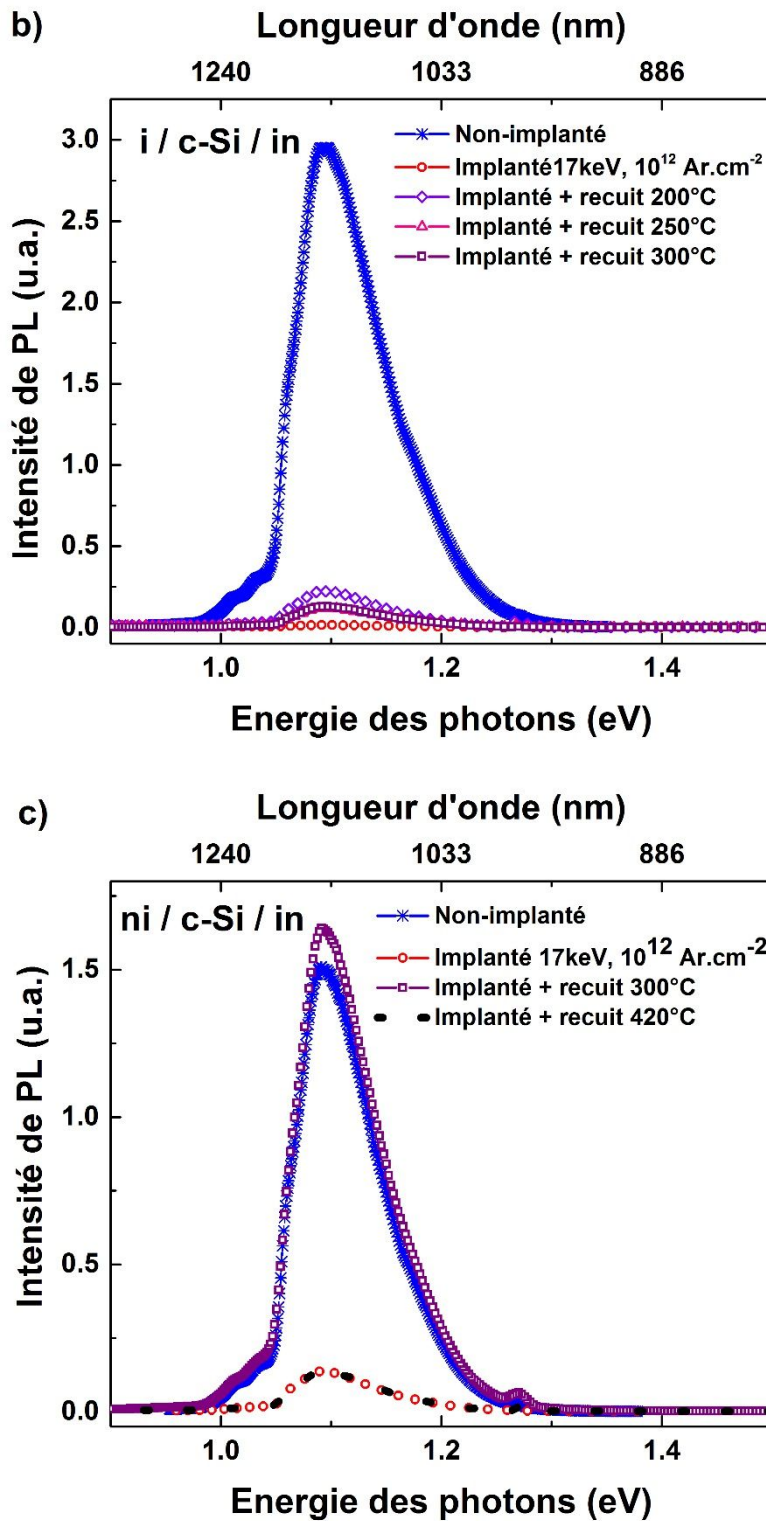


Figure 3-21 : Spectres de photoluminescence de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement a) pi / c-Si / in, b) i / c-Si / in and c) ni / c-Si / in, avant et après implantation à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, puis recuits à 200°C, 250°C et 300°C (pour (a) et (b)) et à 300°C et 420°C (pour (c)).

En accord avec les résultats de la Figure 3-20, les mesures de photoluminescence montrent qu'après l'implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, l'intensité du signal de recombinaison radiative du silicium cristallin diminue fortement quel que soit le



dopage de la couche en face avant. En revanche, sur la Figure 3-21a après l'implantation et un recuit à 200°C l'intensité de PL du précurseur pi / c-Si / in augmente, mais baisse de nouveau avec un recuit à 300°C, ce résultat est en désaccord avec les mesures de photoconductance. Le même comportement est observé pour le précurseur i / c-Si / in sur la Figure 3-21b. Néanmoins pour le précurseur ni / c-Si / in, un recuit à 300°C permet de récupérer complètement et même d'améliorer l'intensité de photoluminescence, confirmant l'effet bénéfique de l'implantation ionique suivi d'un recuit, effet observé sur l'ensemble des mesures de photoconductance. Enfin, à des températures de recuit élevées, l'intensité de photoluminescence diminue de façon continue. Nous pouvons expliquer les différences observés entre les mesures de photoconductance et de photoluminescence pour les précurseurs pi / c-Si / in et i / c-Si / in par un vieillissement des échantillons. En effet, tous les échantillons ont été synthétisés à la même date, puis l'échantillon ni / c-Si / in a été implanté et recuit, alors que les deux autres précurseurs ont été implantés et recuits 6 mois plus tard. Ce qui signifierait que les mesures de photoluminescence sont plus sensible au processus de vieillissement de la cellule que les mesures de photoconductance.

Le spectre de photoluminescence mesuré à 9K (Figure 3-22) permet d'observer la signature des défauts produits par l'implantation dans a-Si:H autour de 1,2 eV, la signature est moins marquée que pour les résultats présentés pour une implantation à 5 keV ( $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>) car la fluence utilisée ici est beaucoup plus faible.

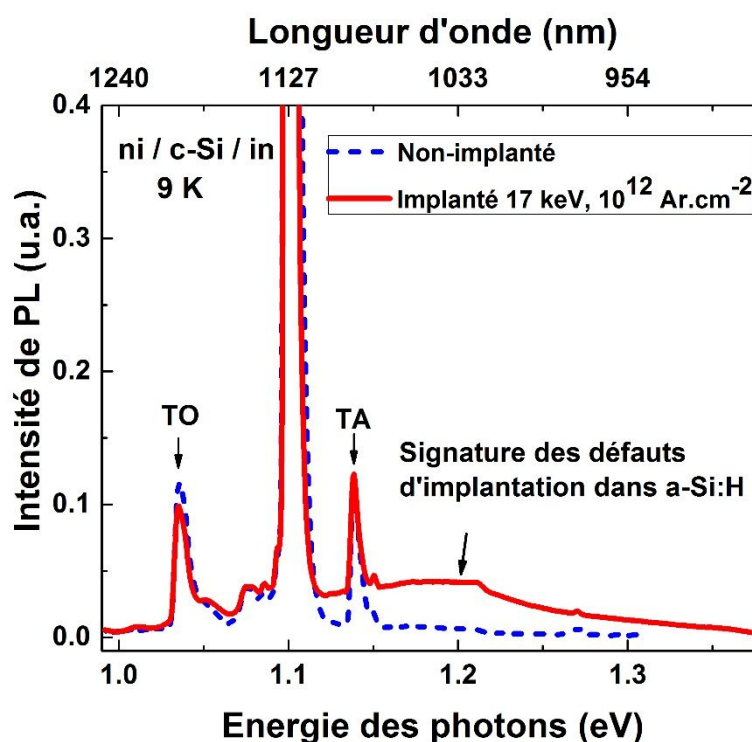


Figure 3-22 : Spectres de photoluminescence, mesurés à 9 K d'un précurseur de cellule solaire a-Si:H/c-Si avec un empilement ni / c-Si / in avant et après implantation à 17 keV, avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>.

Avec une implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à une énergie de 17 keV et une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, suivie d'un recuit autour de 300°C nous pouvons rétablir voire améliorer les performances d'un précurseur de cellule solaire. A 30 keV,  $3,3 \times 10^{15}$  défauts sont générés dans le cristal, alors que

seulement  $1,7 \times 10^{14}$  défauts sont créés à une énergie de 17 keV soit 10 fois moins, pour la même fluence d'implantation. A 30 keV le recuit ne permet pas de retrouver la durée de vie avant implantation alors qu'à 17 keV, selon le dopage, le recuit permet de retrouver la durée de vie initiale voire une durée de vie plus élevée. Ce résultat confirme que créer trop de défauts dans le cristal est préjudiciable. En revanche comme on peut le voir dans le cas d'une implantation à une énergie de 5 keV, l'implantation et donc la création de défauts dans le silicium amorphe ne pose pas de problème, et semble au contraire être bénéfique. Etudions maintenant l'effet de la fluence d'implantation, soit la quantité d'ions implantés à 17 keV.

### *b) Dépendance en fluence*

Avec une fluence de  $10^{11}$  Ar.cm<sup>-2</sup> la durée de vie diminue de 86% (Figure 3-23). Cette diminution atteint 96% avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et 97% avec une fluence d'implantation de  $10^{13}$  Ar.cm<sup>-2</sup>.

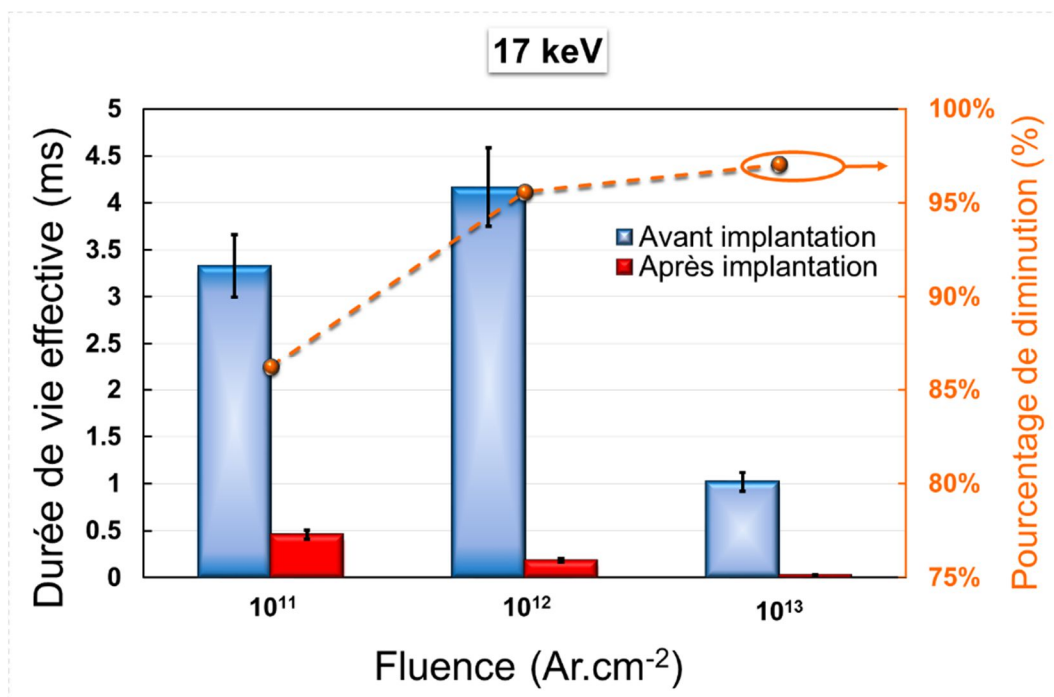


Figure 3-23 : Dépendance en fluence d'une implantation à 17 keV d'un précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in. La courbe en pointillés représente le pourcentage de diminution de la durée de vie après l'implantation.

Comme dans le cas précédent, après l'implantation nos précurseurs de cellules solaires subissent des recuits de 30 minutes sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, à des températures de plus en plus élevées. Les résultats de l'évolution de la  $\tau_{\text{eff}}$  en fonction de la température de recuit pour chaque fluence d'implantation sont présentés Figure 3-24.

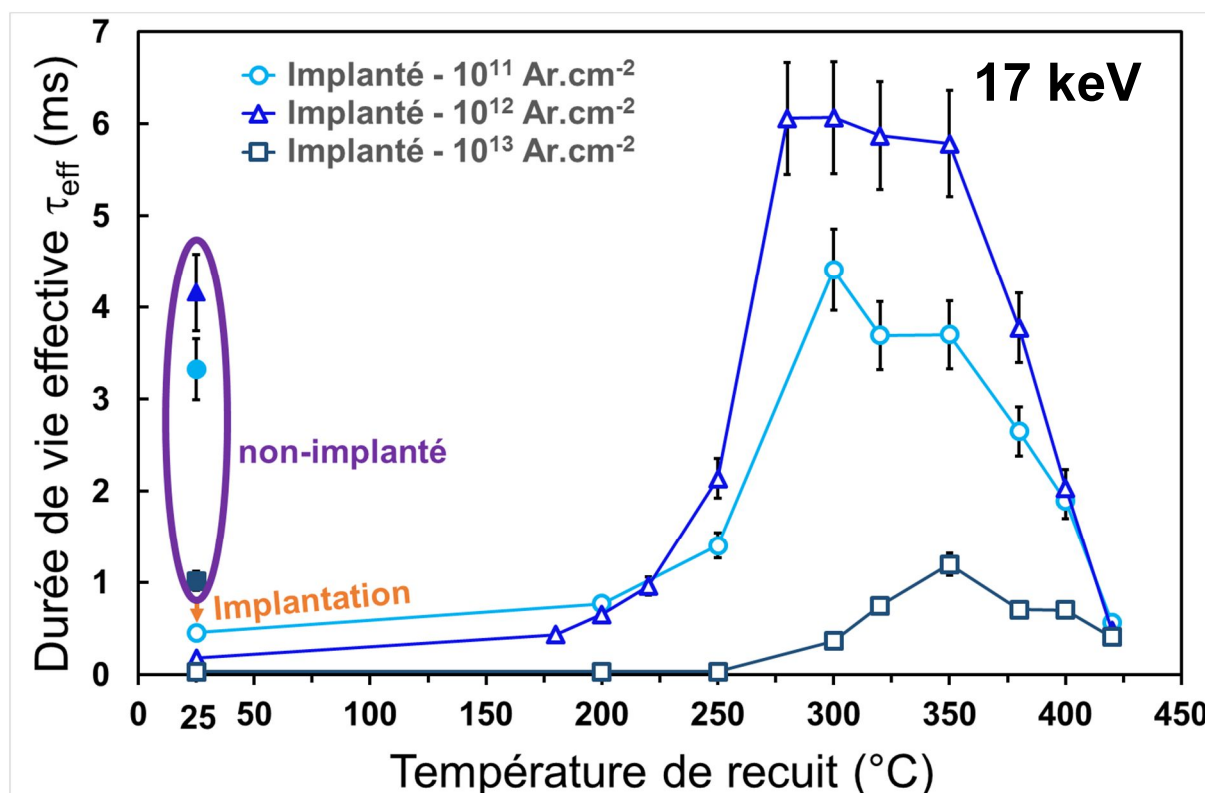


Figure 3-24 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires ni/c-Si(n)/in, après dépôt et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 17 keV, à différentes fluences, puis après implantation et une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures.

Après l'implantation à 17 keV avec une fluence de  $10^{13}$  Ar.cm $^{-2}$ , un recuit de 300°C est nécessaire pour commencer à obtenir une amélioration de la durée de vie effective. Après un recuit à 350°C la durée de vie effective, de 1,2 ms, dépasse légèrement celle de l'échantillon avant l'implantation. Avec une implantation à une fluence de  $10^{11}$  Ar.cm $^{-2}$ , la durée de vie commence à s'améliorer avec une température de recuit de 200°C. Après un recuit à 300°C, elle dépasse la durée de vie initiale, mais diminue de nouveau légèrement après un recuit à 320°C. C'est avec une implantation à 17 keV à une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm $^{-2}$ , que la durée de vie obtient la meilleure amélioration, avec près de 2 ms supplémentaires et ce sur une plus grande gamme de température, entre 280°C et 350°C.

Nous avons implanté différents types de précurseurs de cellules solaires à une énergie de 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm $^{-2}$ , l'implantation a fortement dégradé la durée de vie effective de la cellule en raison des défauts créés dans le silicium cristallin et à l'interface amorphe/cristal. Cependant un recuit permet de récupérer la durée de vie initiale voire une durée de vie supérieure. De plus l'implantation permet de conserver une durée de vie supérieure à 1 ms jusqu'à une température de recuit de 400°C (Figure 3-20).

Cependant, l'échantillon qui retrouve la meilleure durée de vie après implantation et recuit et sur la plus large gamme de température est le précurseur ni / c-Si / in. Or, les échantillons composés de couches dopées n sont connus pour être plus résistants vis-à-vis du recuit [11,12].



La couche dont nous souhaitons améliorer la tenue en température est la couche avec un dopage p.

### 5. Implantation avec une énergie de 10 keV

En réduisant l'énergie d'implantation, les ions créent des défauts moins profondément dans la cellule. La courbe de simulation SRIM, pour l'implantation à 10 keV présentée Figure 3-1, montre que les défauts sont créés principalement dans la couche amorphe et ne semblent pas atteindre l'interface. Mais en regardant les simulations sur une échelle semi-logarithmique (Figure 3-2), nous constatons que quelques défauts sont également créés dans le cristal. Ainsi, à cette énergie, nous créons principalement des défauts dans la couche amorphe et à l'interface a-Si:H/c-Si, jusqu'à 56 nm en dessous de la surface et avec un  $R_p$  de 17 nm (Tableau 3-1). Le faible endommagement du cristal dû à l'implantation à l'énergie de 10 keV permet d'étudier la dépendance en fluence présentée sur la Figure 3-25. A une fluence de  $10^{10}$  Ar.cm<sup>-2</sup> l'implantation n'induit pas de baisse de la durée de vie effective car seulement  $10^{10}$  défauts sont créés dans le cristal. Avec une fluence d'implantation de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup> la durée de vie baisse de 20% et la concentration de défauts dans le cristal augmente d'un facteur 100. A une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> la concentration de défauts dans le cristal augmente de nouveau d'un facteur 100 par rapport à l'implantation à une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, mais cette fois-ci la durée de vie effective baisse de près de 90% après l'implantation.

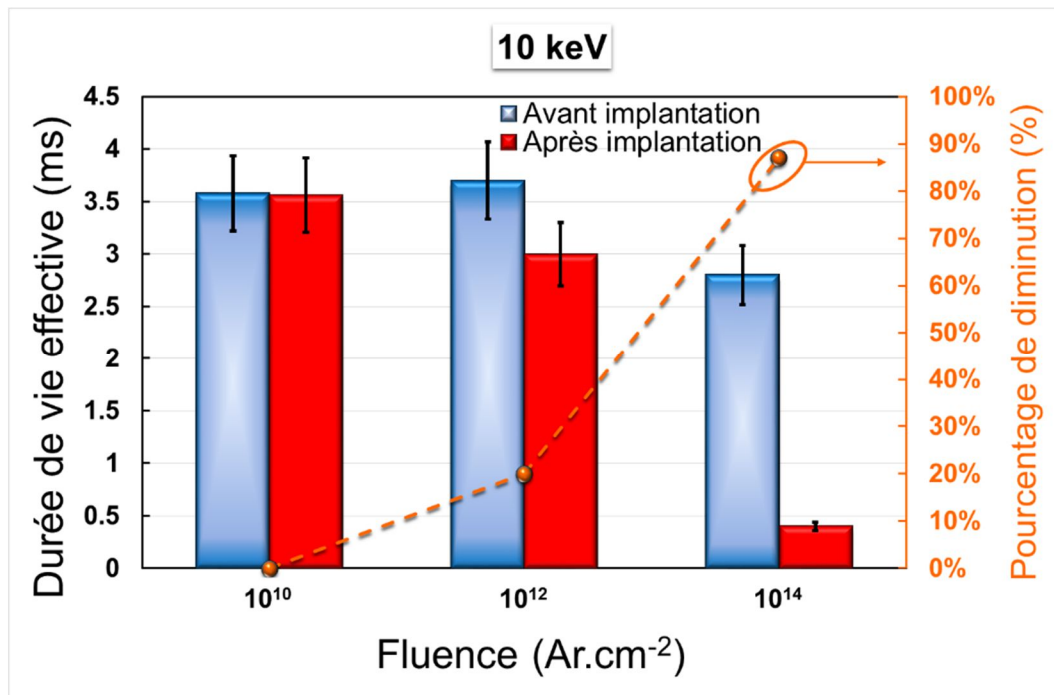


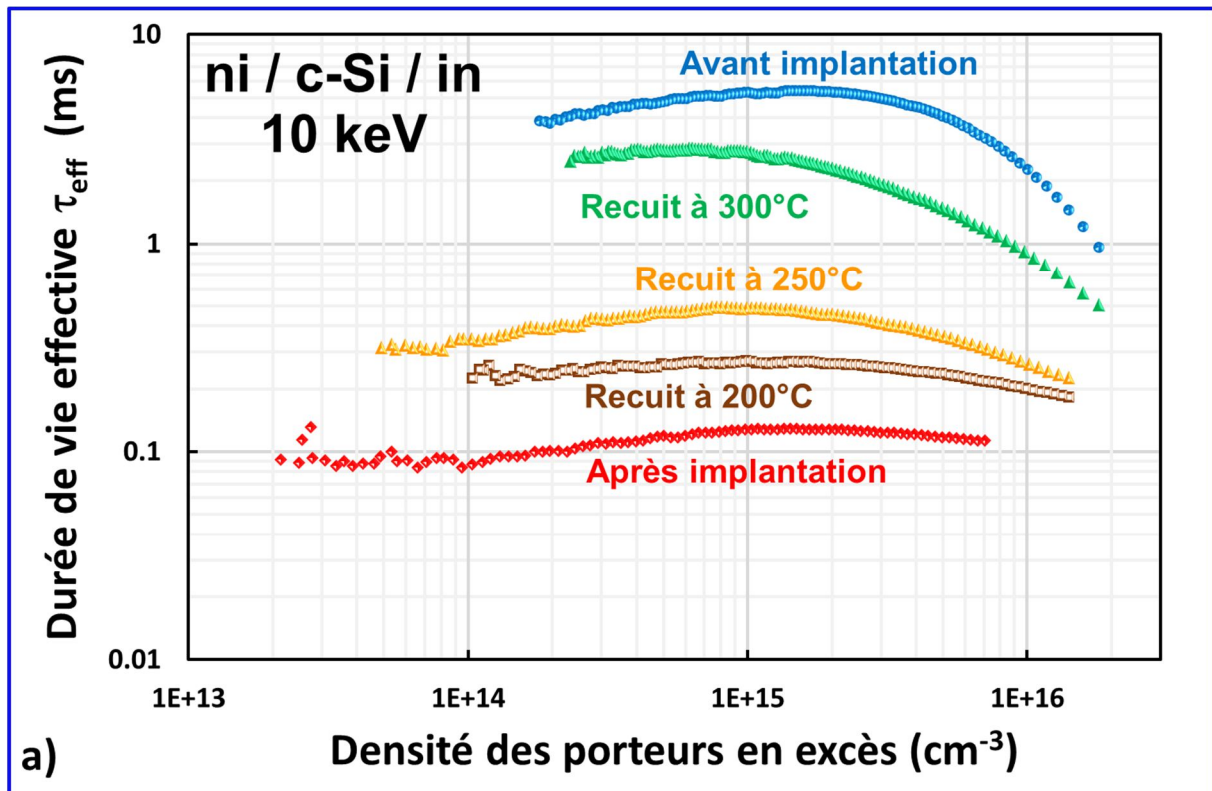
Figure 3-25 : Dépendance en fluence d'une implantation à 10 keV d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in. La courbe en pointillés représente le pourcentage de diminution de durée de vie après l'implantation.

Pour l'implantation à une énergie de 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, le logiciel SRIM prédit que le profil maximal de défauts est à 11 nm sous la surface avec environ  $1,2 \times 10^{22}$  défauts.cm<sup>-3</sup>. Cela fait environ 1 atome déplacé sur 5 à cet endroit (0,2 dpa). Dans le cristal environ  $10^{14}$  défauts sont créés et environ  $10^{19}$  défauts.cm<sup>-3</sup> (équivalent à  $10^{12}$  défauts.cm<sup>-2</sup>) à l'interface amorphe/cristal.

A une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (cents fois plus faible),  $10^{12}$  défauts sont créés dans le cristal et une diminution de seulement 20% de la durée de vie est observée. A 17 keV avec une fluence de  $10^{11}$  Ar.cm<sup>-2</sup>,  $1,7 \times 10^{13}$  défauts étaient créés dans le cristal, ce qui induisait une diminution de la durée de vie de 86%. Il y a donc une concentration seuil de défauts au-delà de laquelle les défauts dans le cristal sont préjudiciables pour la cellule. Cette valeur seuil se situe entre  $10^{12}$  et  $1,7 \times 10^{13}$  défauts.

*i. Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée n en face avant*

Afin de comparer avec les résultats les plus significatifs de l'implantation à 17 keV, nous implantons un précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in avec des ions Ar<sup>+</sup> d'une énergie de 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. Après l'implantation, l'échantillon a été recuit sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> durant 30 minutes à des températures de plus en plus élevées. Les différentes courbes de durée de vie après implantation et recuits pour des températures comprises entre 200°C et 300°C sont présentées Figure 3-26a. Les courbes de durée de vie des échantillons implantés et recuits à des températures entre 300°C et 420°C sont présentées sur la Figure 3-26b. Sur chaque graphique sont ajoutées les courbes de durée de vie du précurseur implanté et non implanté pour comparaison.



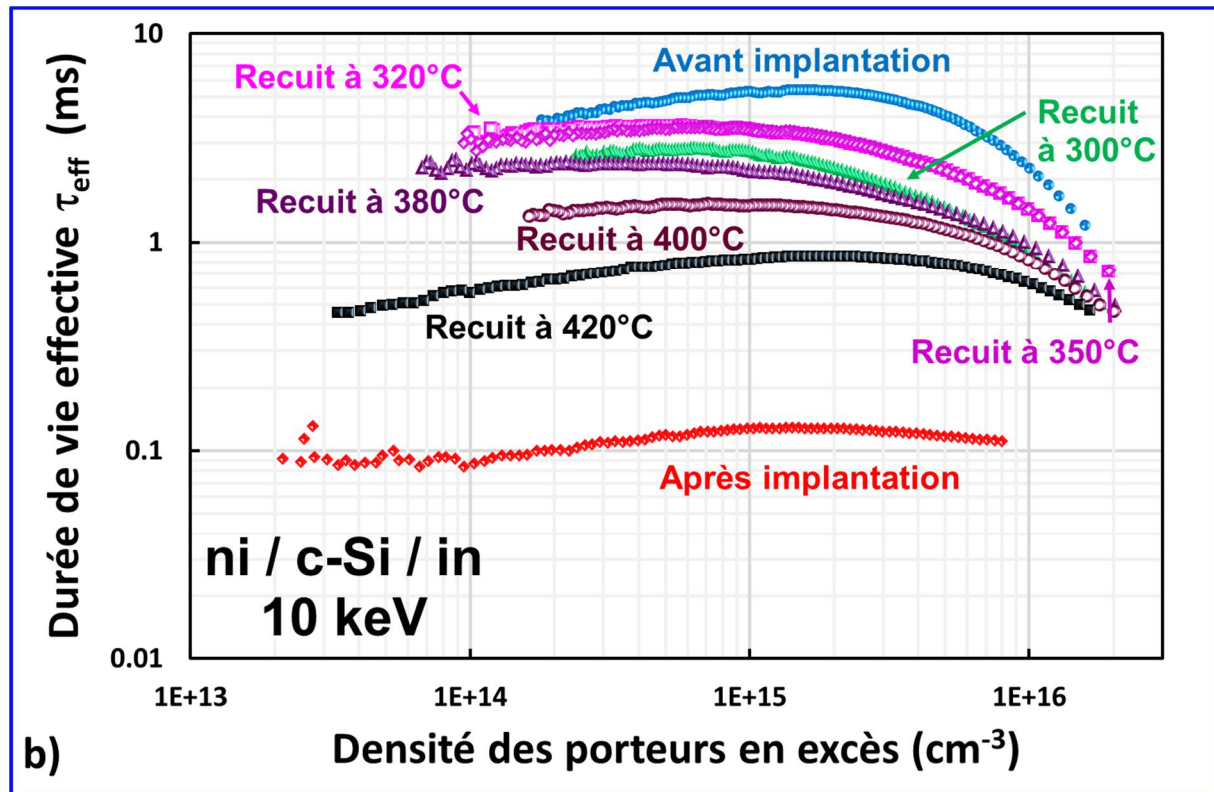


Figure 3-26 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement ni / c-Si / in, avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 300°C (a) et entre 300°C et 420°C (b).

L'implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  du précurseur ni / c-Si / in, provoque la dégradation de la durée de vie de 5,3 ms (points bleus) à 128  $\mu\text{s}$  (losanges pleins rouges). Le recuit à 200°C (carrés vides marrons) permet d'avoir une amélioration allant à 0,27 ms. Après un recuit à 300°C (triangles pleins verts) la durée de vie remonte à 2,7 ms. Ce recuit permet d'obtenir une bonne durée de vie mais celle-ci reste en dessous de la valeur initiale. C'est après un recuit à 350°C (losanges vides violets) que la durée de vie est la plus élevée, à 3,5 ms, après l'implantation, mais là encore elle reste inférieure à la durée de vie avant implantation. Avec des températures de recuit plus élevées, la durée de vie commence à baisser, en raison de l'effusion de l'hydrogène, jusqu'à la température de recuit de 420°C (carrés pleins noirs) où la durée de vie atteint 0,8 ms.

ii. *Précurseur de cellule solaire avec une couche non dopée en face avant*

Les courbes de durée de vie d'un précurseur de cellule solaire i / c-Si / in avant et après implantation et implantation + recuits sont présentées Figure 3-27.

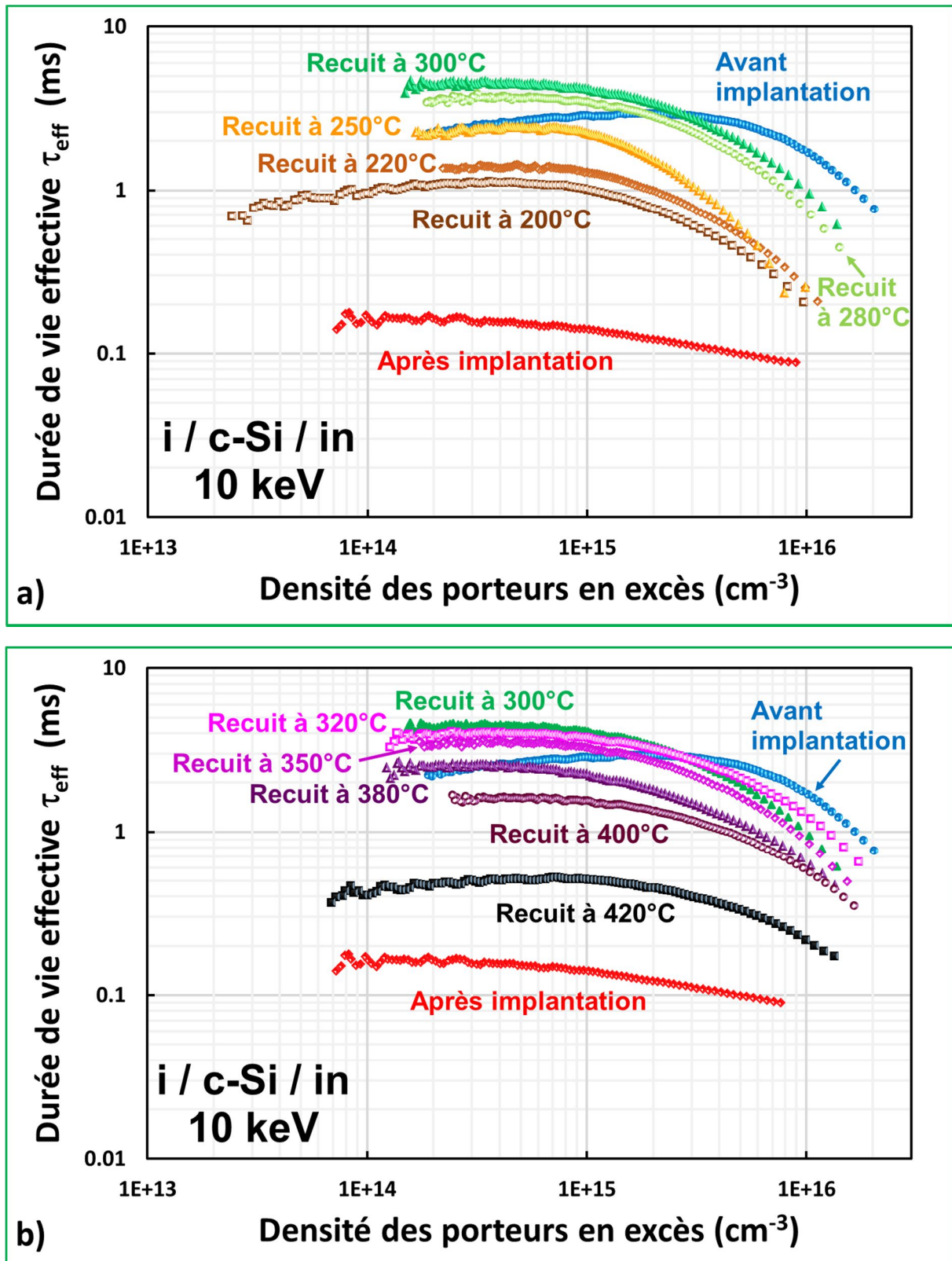
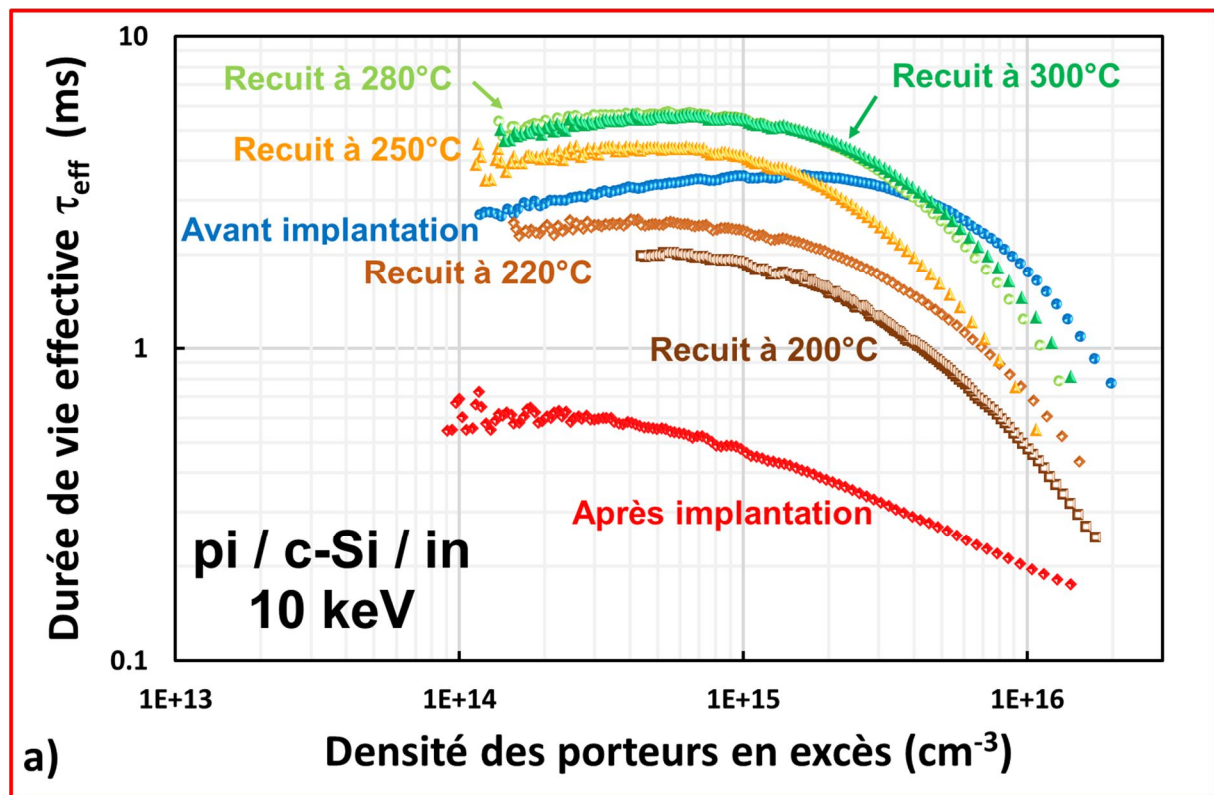


Figure 3-27 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement i / c-Si / in, avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 300°C (a) et entre 300°C et 420°C (b).

Suite à la baisse de la durée de vie induite par l'implantation (losanges pleins rouges), le recuit à 200°C (carrés vides marrons) permet de récupérer une durée de vie de 1 ms. Le recuit à 280°C (cercles vides verts clairs) améliore la durée de vie à 3,5 ms, c'est-à-dire au-dessus de la durée de vie avant l'implantation (points bleus) à 2,9 ms, à une densité de porteurs en excès de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . La durée de vie après le recuit à 300°C, à la même densité de porteurs en excès, augmente jusqu'à 4,1 ms (triangles pleins verts). Les courbes de photoconductance pour l'échantillon implanté et recuits à 280°C et 300°C sont supérieures à celle de l'échantillon non implanté sur la gamme de densité de porteurs en excès entre  $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Pour des densités de porteurs en excès supérieures à  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  les courbes de durée de vie chutent rapidement en dessous de celle de l'échantillon non implanté (Figure 3-27a). Le recuit à 320°C (carrés vides roses) permet encore d'améliorer la durée de vie à une densité de porteurs de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  jusqu'à 4,8 ms. Cependant, la courbe de durée de vie à cette température passe en dessous de celle après le recuit à 300°C pour des densités de porteurs en excès entre  $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , puis à plus forte densité de porteurs, la courbe repasse au-dessus de celle à 300°C, mais reste en dessous de celle de l'échantillon non implanté (Figure 3-27b). Pour des températures de recuits de 350°C (losanges vides violets) à 420°C (carrés pleins noirs) la durée de vie baisse continuellement avec la température jusqu'à atteindre 0,5 ms.

iii. *Précurseur de cellule solaire avec une couche dopée p en face avant*

Pour finir, nous avons implanté un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in. Les courbes de durée de vie pour chaque température de recuit après l'implantation sont présentées sur la Figure 3-28. Encore une fois, l'implantation fait baisser la durée de vie, de 3,6 ms (points bleus) à 464  $\mu\text{s}$  (diamant pleins rouges).





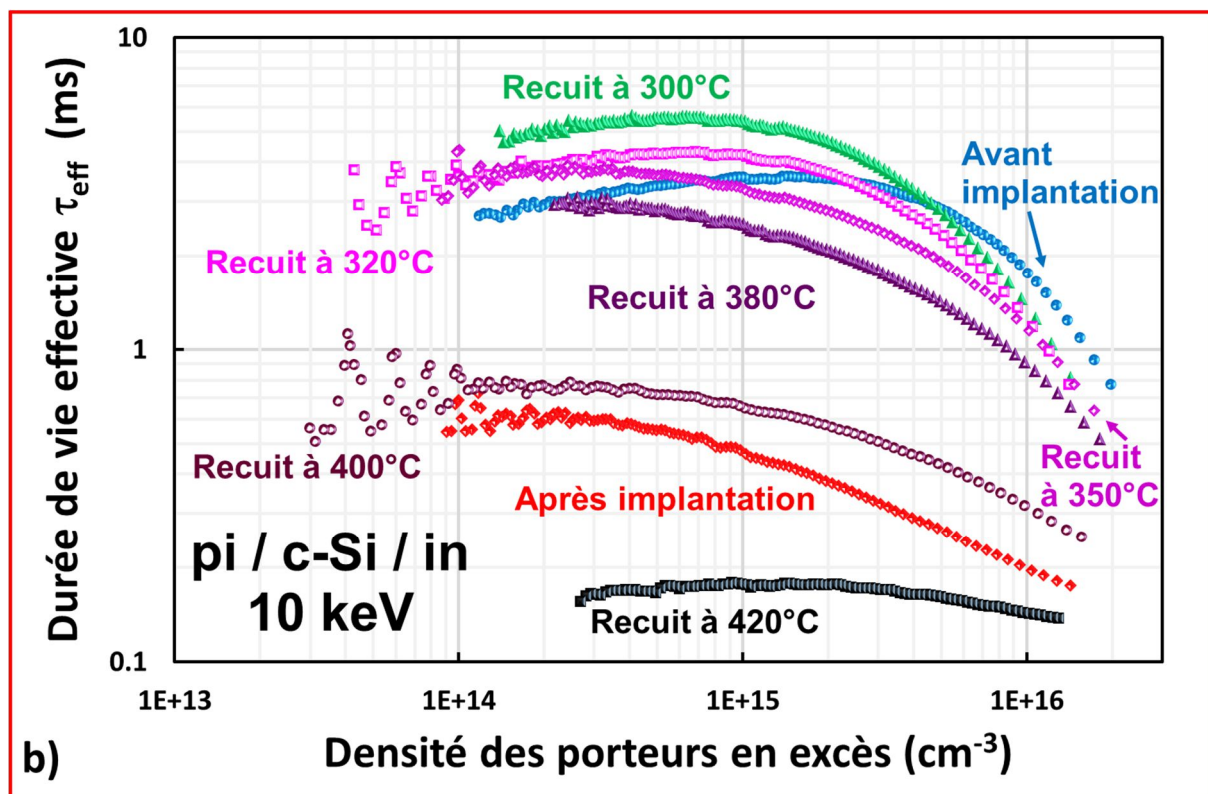


Figure 3-28 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in, avant et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 300°C (a) et entre 300°C et 420°C (b).

Le recuit à 200°C (carrés vides marrons) amorce une amélioration de la durée de vie qui augmente à 1,6 ms à une densité de porteurs de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , mais la courbe chute très vite pour des hautes densités de porteurs. La durée de vie continue à s'améliorer avec l'augmentation de la température de recuit, jusqu'à la température de 280°C (cercles vides verts clairs) où la durée de vie est à 5,4 ms. Le recuit à 300°C (triangle pleins verts) induit une légère diminution de la durée de vie (de 29  $\mu\text{s}$ ) à une densité de porteurs de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Cette courbe de durée de vie est légèrement en dessous de celle du recuit à 280°C à faible densité de porteurs mais passe légèrement au-dessus à forte densité de porteurs (Figure 3-28b). Le recuit à une température de 320°C (cercles vides roses) entraîne la dégradation de la durée de vie à 3,2 ms. La durée de vie continue à diminuer avec la température de recuit jusqu'à 420°C où la durée de vie n'est plus que de 176  $\mu\text{s}$ .

La durée de vie effective des porteurs de charge  $\tau_{\text{eff}}$  pour les différents précurseurs de cellules solaires implantés avec des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 10 keV, avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et recuits à différentes températures est présentée sur la Figure 3-29. La courbe de la dégradation de la durée de vie avec la température du précurseur de cellule pi / c-Si / in non implanté, a été ajoutée pour comparaison. Indépendamment du type de dopage l'implantation induit une baisse significative de la durée de vie.

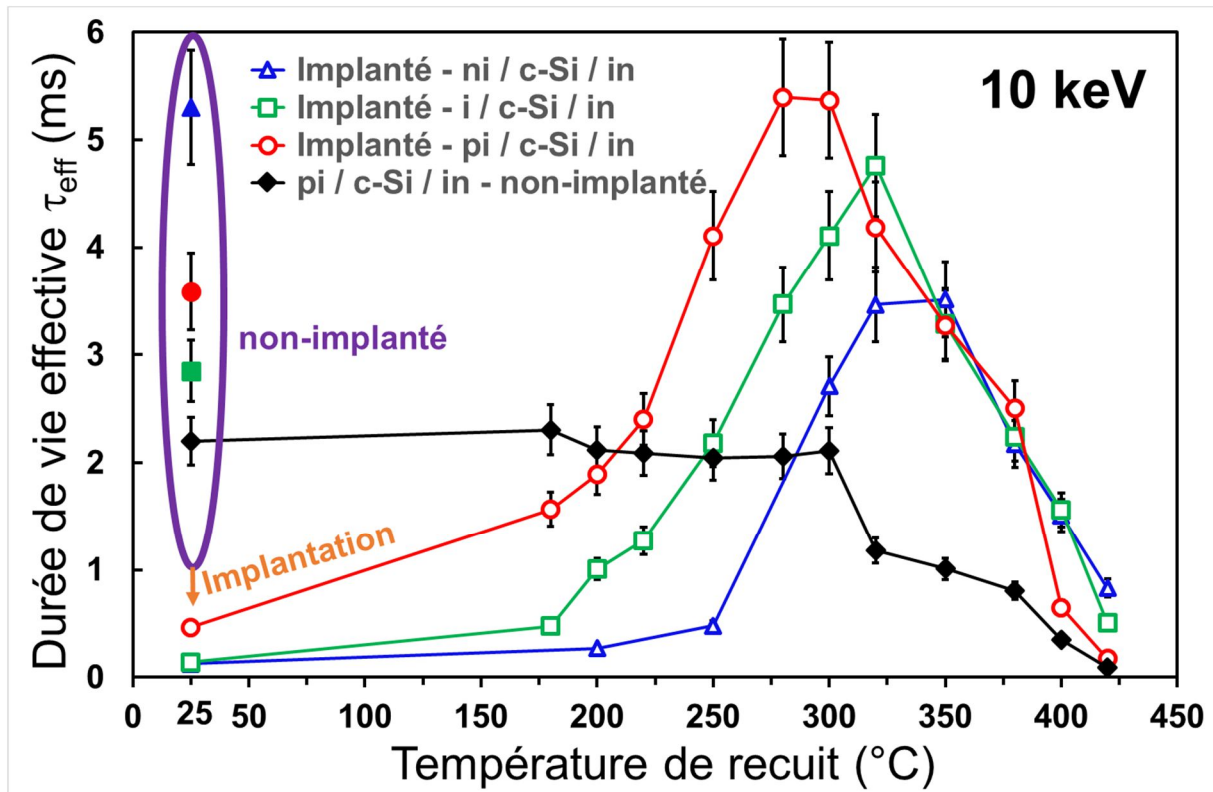


Figure 3-29 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si, avant et après l'implantation à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins, à 25°C, représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires avant l'implantation et les symboles vides après l'implantation et les recuits successifs à des températures différentes.

Ici encore, le recuit permet de récupérer une bonne valeur de  $\tau_{\text{eff}}$ , voire de dépasser la valeur de  $\tau_{\text{eff}}$  initiale. Pour les précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in et i / c-Si / in, un recuit à 300°C permet d'obtenir une valeur de durée de vie supérieure à celle de l'échantillon non implanté. Pour le précurseur ni / c-Si / in le maximum de la durée de vie est obtenu avec un recuit à 350°C. Quel que soit le type de dopage de l'échantillon, l'implantation à 10 keV suivie d'un recuit allant jusqu'à 380°C permet de garder une durée de vie supérieure à 2 ms. Le recuit de l'échantillon non-implanté provoque au contraire la diminution de la durée de vie pour des températures supérieures à 300°C (Figure 3-3). L'implantation des précurseurs de cellules solaires suivie d'un recuit entraîne donc une amélioration de la durée de vie ainsi qu'une amélioration de la robustesse pour des températures comprises entre 300°C et 400°C.

Une dégradation similaire de la durée de vie et une bonne guérison après recuit est observée à des énergies d'implantation de 10 keV et 17 keV. Ceci peut être expliqué par le fait que, pour les conditions d'énergie et fluence, 10 keV/ $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et 17 keV/ $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, la même quantité de défauts est créée dans le cristal,  $\sim 1,5 \times 10^{14}$  défauts, avec une densité de défauts d'interface d'environ  $10^{12}$  défauts.cm<sup>-2</sup>.

Un décalage en température de l'augmentation de la durée de vie des courbes de recuits pour les précurseurs implantés à 10 keV est visible Figure 3-29. En effet, l'échantillon dopé p récupère à plus basse température que l'échantillon non dopé (i), lequel récupère à une température inférieure à celle de l'échantillon dopé n. Ce comportement est similaire à celui observé sur la dégradation de la durée de vie effective en fonction de la température de recuit

pour les trois types de dopage [11] et peut être lié au fait que, dans la couche p, la diffusion de l'hydrogène démarre à une température plus basse que pour la couche i ou la couche n. En revanche, contrairement à l'implantation à 17 keV, les courbes se superposent pour des températures de recuit supérieures à 350°C. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une limitation par la face arrière des échantillons qui n'a pas été implantée et qui est la même pour tous les échantillons, comme nous avons observé sur la Figure 3-3 pour les échantillons non implantés.

Les mesures de photoconductance permettent également de déterminer le  $i-V_{oc}$  de l'échantillon (Figure 3-30). Le  $V_{oc}$  implicite ( $i-V_{oc}$ ) est la tension de circuit ouvert qu'aurait la cellule finale si les étapes suivantes ne la dégradaient pas. L'implantation induit une diminution du  $i-V_{oc}$  et les recuits entre 280°C et 380°C permettent de récupérer des valeurs  $i-V_{oc}$  supérieures à 700 mV, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le  $i-V_{oc}$  initial. Ceci contraste avec le précurseur de cellule solaire non implanté qui ne montre aucune amélioration au cours du recuit, mais plutôt une diminution dès que la température de recuit dépasse 300°C.

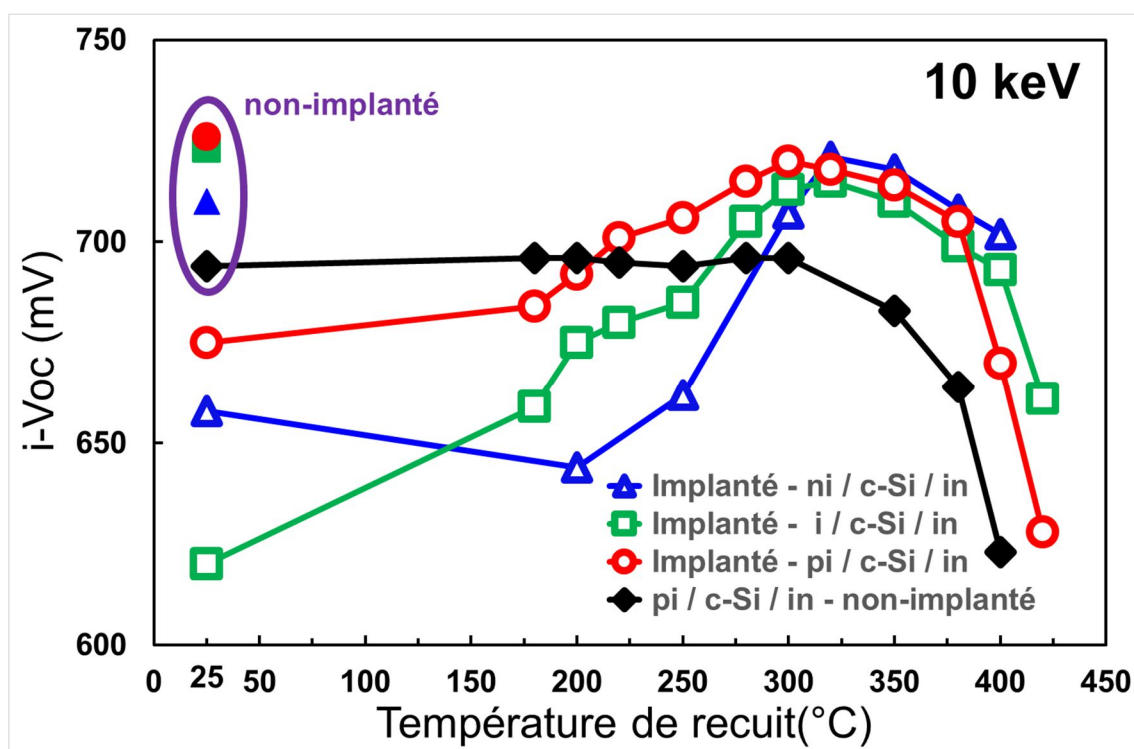
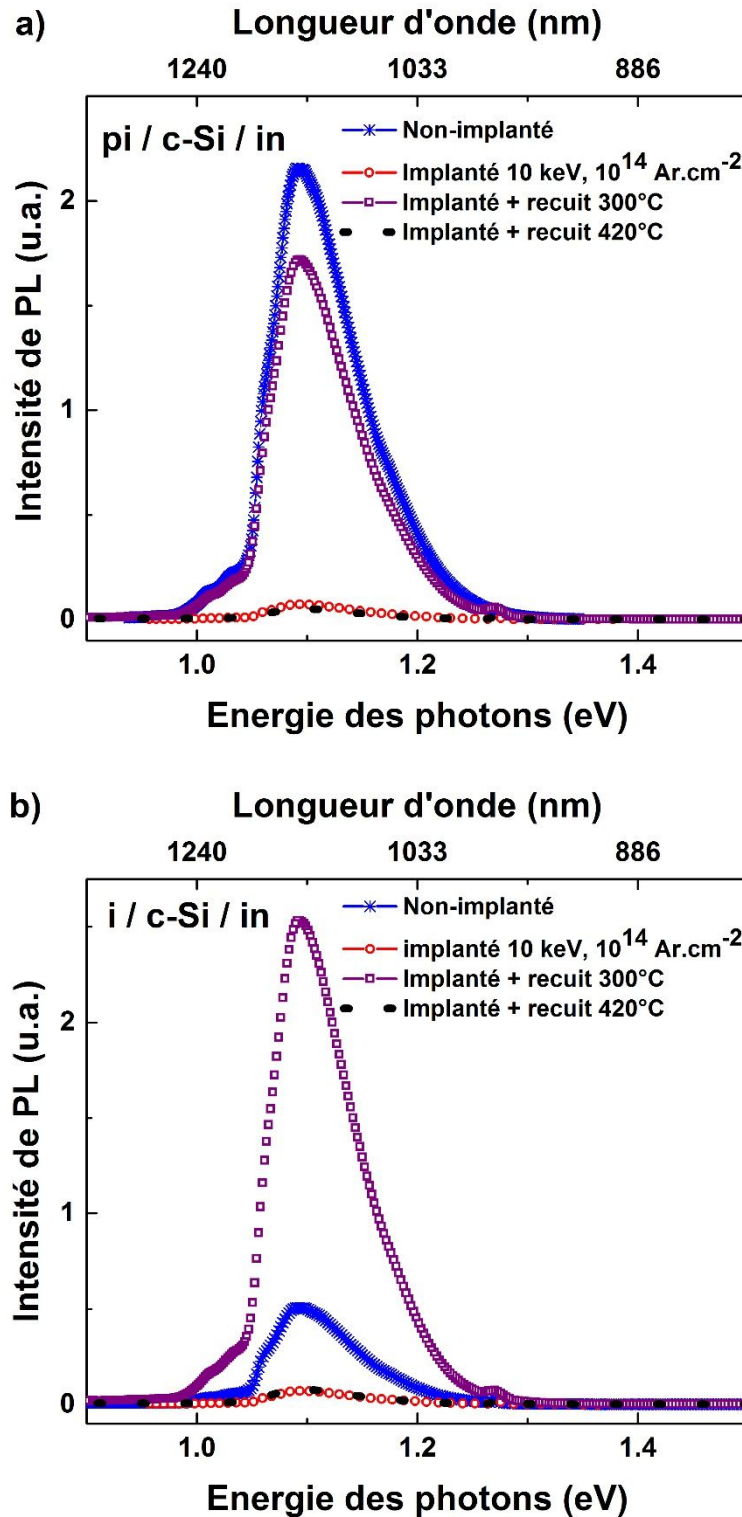


Figure 3-30 : Tension de circuit ouvert implicite de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si, avant et après l'implantation à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et des recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la tension de circuit ouvert implicite des précurseurs de cellules solaires, à 25°C, avant l'implantation et les symboles vides après l'implantation et une série de recuits à des températures différentes.

Comme déjà discuté, la qualité de la passivation peut aussi être caractérisée par des mesures de photoluminescence. Après l'implantation, l'intensité de photoluminescence du silicium cristallin diminue fortement pour tous les échantillons (Figure 3-31). Un recuit à 300°C permet de récupérer un bon signal pour les échantillons composés d'une couche dopée p en face avant. Une intensité comparable à celle de l'échantillon non implanté est obtenue. Le recuit guérit une partie des défauts, diminuant le nombre de centres de recombinaisons non radiatives créés lors de l'implantation. Pour l'échantillon avec une couche non dopée en face avant, le recuit à 300°C



engendre une intensité de photoluminescence largement supérieure à celle de l'échantillon non implanté. Enfin, pour un échantillon avec une couche dopée n en face avant, l'intensité de photoluminescence avec un recuit à 250°C et 300°C augmente, mais reste très faible par rapport à l'intensité de l'échantillon sans implantation. Avec un recuit à 400°C, la passivation se dégrade à nouveau, l'intensité de la photoluminescence est aussi faible qu'après l'implantation.



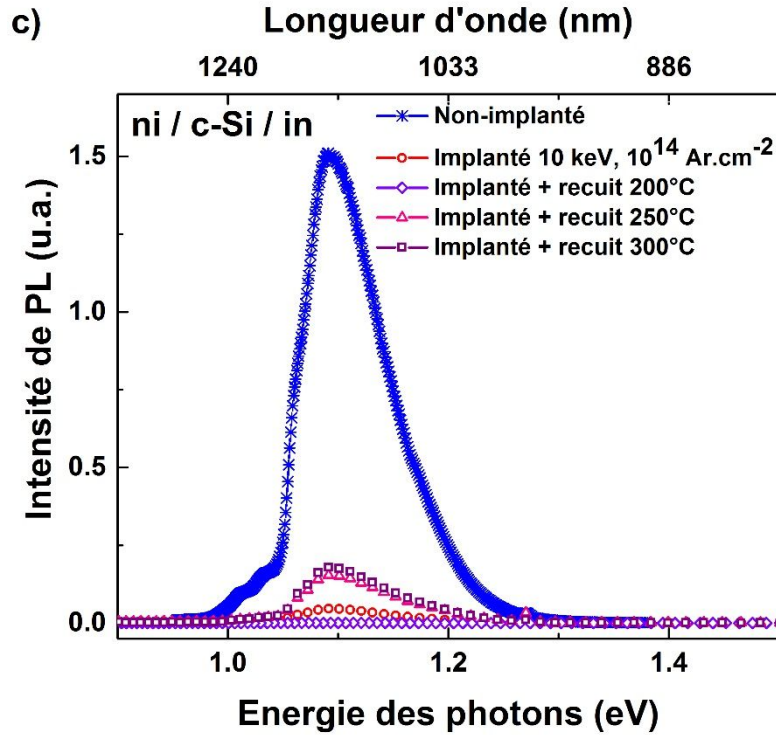


Figure 3-31 : Spectres de photoluminescence de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement a) pi / c-Si / in, b) i / c-Si / in and c) ni / c-Si / in, avant et après implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm $^{-2}$ , puis recuits à 300°C et 420°C (pour (a) et (b)) et à 200°C, 250°C et 300°C (pour (c)).

La signature des défauts d'implantation dans le silicium amorphe hydrogéné, à 1,2 eV et 1,35 eV, est visible sur les mesures de photoluminescence faites à 9K sur la Figure 3-32. Les deux pics diminuent avec le recuit à 300°C, signe que le recuit permet de guérir une partie des défauts d'implantation.

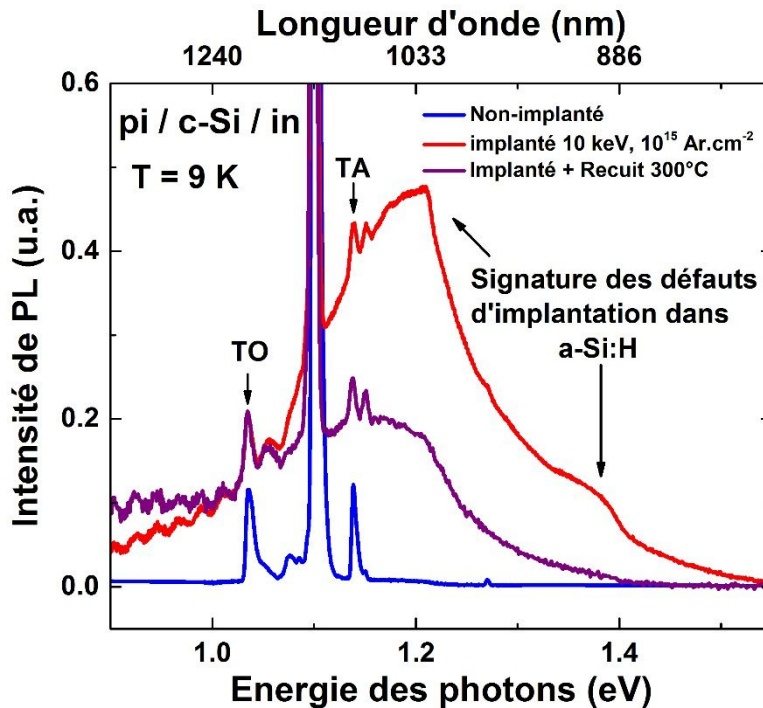


Figure 3-32 : Spectres de photoluminescence, mesurés à 9 K, d'un précurseur de cellule solaire a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in avant et après implantation à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et recuit à 300°C.

L'implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> induit une baisse de la durée de vie quel que soit le dopage de la couche amorphe. Le recuit après implantation de l'échantillon in / c-Si / in ne permet pas de récupérer la durée de vie initiale, bien que le recuit à 350°C permette d'obtenir une durée de vie de 3,5 ms. En revanche pour un échantillon avec une couche dopée p en face avant, couche qui est la plus sensible à la température, un recuit à 280°C permet d'augmenter la durée de vie à 5,4 ms, alors que la durée de vie avant implantation était de 3,6 ms. De plus, la durée de vie reste supérieure à 2 ms même après un recuit à 380°C. A haute température nous constatons que les courbes des différents dopages se superposent. Ce qui pourrait être attribué à la dégradation de la face arrière (non-implantée) de la cellule.

## IV. Discussion

Nous avons présenté des données détaillées sur les effets de l'implantation ionique et du recuit post-implantation sur la qualité de la passivation de l'interface a-Si:H/c-Si. À 5 keV, lorsque les défauts d'implantation se limitent à la couche a-Si:H, sans affecter le c-Si, ils ont peu d'effet sur la qualité de la passivation, nous observons toutefois une baisse de Voc, que nous ne récupérons pas avec un recuit à 300°C. Par contre, lorsque l'énergie d'implantation ionique est suffisamment élevée pour atteindre le substrat de c-Si (30 keV), alors la passivation diminue fortement à quelques dizaines de micro-secondes et ne peut pas être totalement restaurée avec le recuit avant que la dégradation de la face non-implantée intervienne. Les conditions d'implantation les plus intéressantes pour les précurseurs de cellules solaires sont donc des implantations à des énergies de 10 keV et 17 keV et plus précisément lorsque le maximum de défauts est créé dans la couche amorphe avec quelques défauts dans le cristal. Les ions argon avec une énergie de 17 keV créent environ 100 fois plus de défauts dans le cristal qu'avec une énergie de 10 keV. Toutefois à 10 keV la fluence utilisée ( $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>) est 100 fois plus élevée qu'à 17 keV ( $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>), cela conduit à la même quantité de défauts créés dans le cristal pour les deux conditions ( $\sim 1,5 \times 10^{14}$  défauts), mais à différentes profondeurs. La photoconductance et les mesures de photoluminescence montrent que la durée de vie diminue après l'implantation. Ceci est dû aux défauts créés dans le cristal qui sont des centres de recombinaisons pour les porteurs de charge minoritaires générés lors de l'illumination. Les mesures de photoconductance montrent qu'après un recuit à des températures supérieures à 200°C, la durée de vie augmente. Elle est maximale dans la gamme de recuits comprise entre 250°C et 350°C. Cette gamme de température est trop faible pour guérir des défauts dans le silicium cristallin. Pourtant, les défauts d'implantation créés à 10 keV et 17 keV sont guéris et la durée de vie augmente au cours du recuit. Ceci peut être attribué à la faible concentration de défauts dans le cristal (environ  $1,5 \times 10^{14}$  défauts). Il est bien connu que les défauts sont instables dans un environnement ordonné. En effet, une certaine énergie de surface est nécessaire pour maintenir l'interface entre un défaut et une région cristalline. Dans le cas de défauts di-interstitiels ou dilacunaires, les défauts peuvent être guéris à des températures comprises entre 100 et 250°C [22]. En revanche, à 30 keV, les défauts sont créés plus profondément dans le cristal, jusqu'à 100 nm, et même avec une faible fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, la baisse de la durée de vie et de l'intensité de photoluminescence ne sont pas totalement récupérés après un recuit. En effet, dans ce cas, la température de recuit nécessaire pour guérir tous les défauts créés dans le cristal est trop élevée, la dégradation de la passivation de la face arrière, par exo-diffusion de l'hydrogène intervient avant que tous les défauts créés lors de l'implantation soient guéris.

Les courbes de photoluminescence mesurées à 9 K pour les échantillons implantés sont regroupées Figure 3-33. Sur cette figure la signature des défauts dans le silicium amorphe hydrogéné apparaît clairement à 1,2 eV. L'intensité du pic est la plus élevée avec une implantation à 10 keV et une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>.

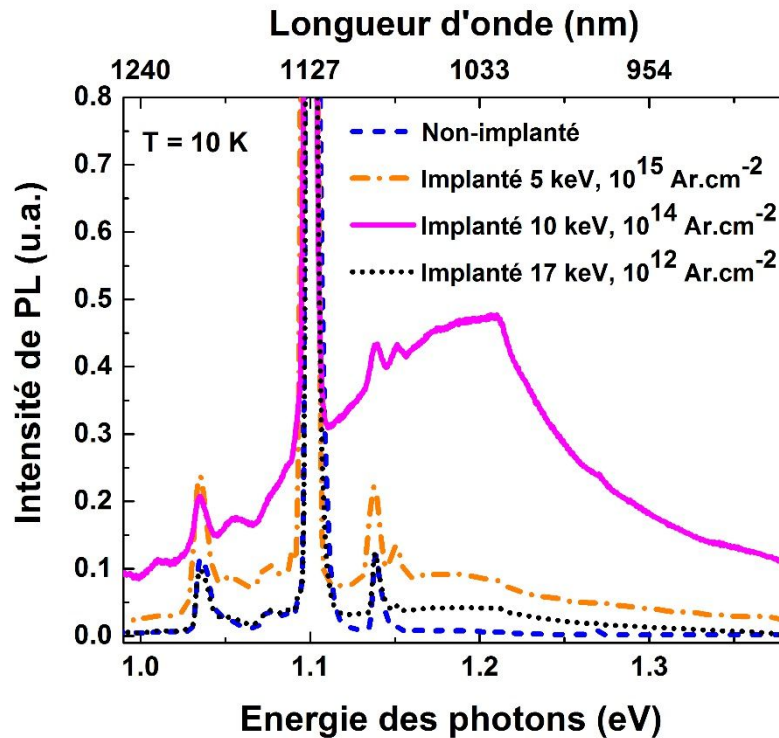


Figure 3-33 : Spectres de photoluminescence, mesurés à 9 K, de précurseurs de cellule solaires a-Si:H/c-Si après implantation à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et à 17 keV avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

Les courbes de photoconductance des échantillons implantés à 10 keV et 17 keV puis recuits à 300°C, quel que soit le dopage, présentent une chute de la durée de vie à forte densité de porteurs plus prononcée que les courbes des échantillons non-implantés. Cette chute est plus forte avec l'augmentation de la fluence d'implantation (Figure 3-34), donc avec la concentration de défauts générés dans le silicium amorphe.

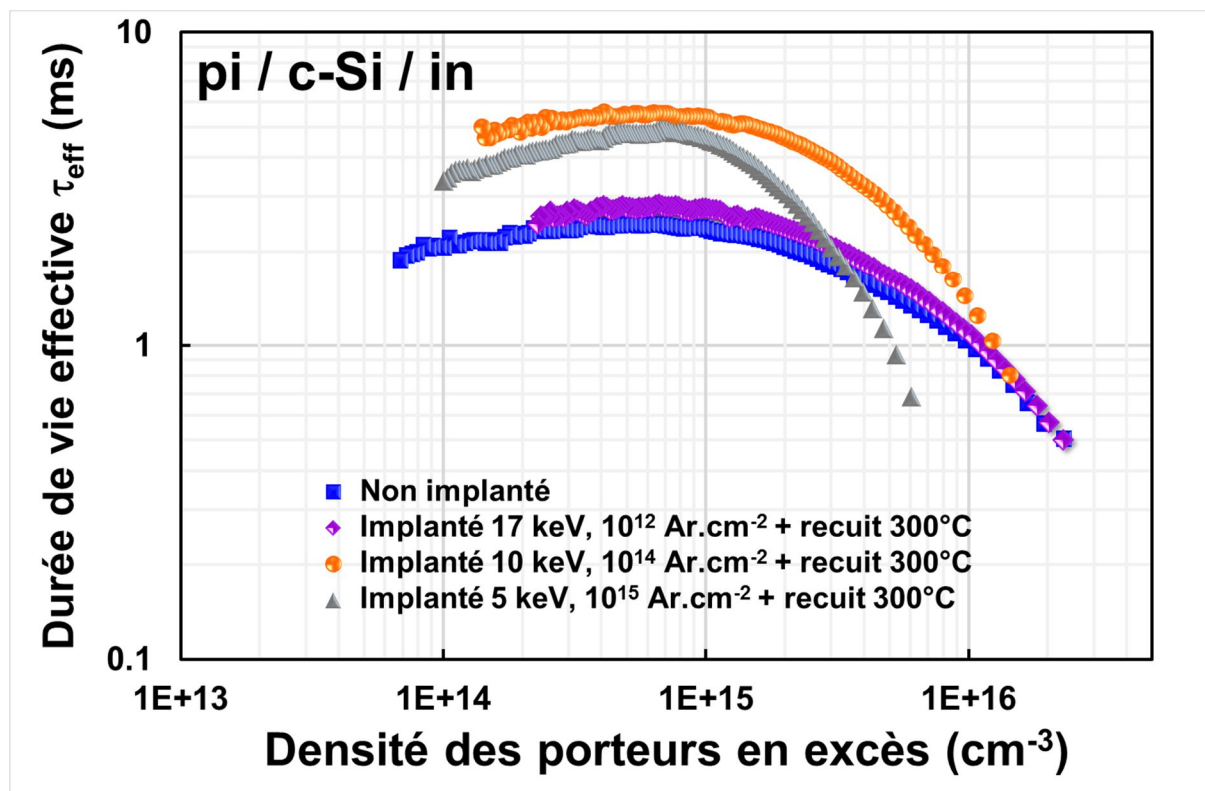


Figure 3-34 : Variation de la durée de vie effective pour des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in non implantés (carrés bleus), implantés à 17 keV avec une fluence de  $10^{12} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et recuits à  $300^\circ\text{C}$  (losanges violets), implantés à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et recuits à  $300^\circ\text{C}$  (points oranges) et implantés à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et recuits à  $300^\circ\text{C}$  (triangles gris).

La chute de la durée de vie à haute densité de porteurs est donc due aux défauts générés par implantation dans le silicium amorphe hydrogéné. Ces mesures mettent en évidence un effet inattendu, de l'impact de la modification de la structure du silicium amorphe hydrogéné sur les recombinaisons à haute densité de porteurs dans le silicium cristallin.

Pour des échantillons non-implantés, un recuit à des températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$  induit l'exodiffusion des atomes d'hydrogène [11,12]. Nous avançons deux hypothèses pour expliquer la tenue de la durée de vie dans nos échantillons jusqu'à des températures de  $400^\circ\text{C}$  suite aux implantations. La première hypothèse est que les défauts générés par l'implantation piègent l'hydrogène, ce qui retarde sa sortie de l'échantillon pendant le recuit. La seconde hypothèse est que lors de l'implantation, les ions  $\text{Ar}^+$  dilatent le silicium amorphe, ce qui peut faciliter l'incorporation de l'hydrogène du gaz de recuit ( $\text{N}_2\text{-H}_2$ ), au cours du processus de recuit. Ces mécanismes de réservoir d'hydrogène dans le silicium amorphe, pourraient expliquer la récupération de la durée de vie malgré les recuits à basse température. Par exemple, l'échantillon pi / c-Si / in est celui qui récupère à des températures de recuits plus basses que les autres structures pour une implantation à 10 keV. Or, dans la couche dopée p, les atomes d'hydrogène sont plus mobiles, car ils donnent leurs électrons au système silicium-bore et ainsi les atomes d'hydrogène se trouvent sous la forme  $\text{H}^+$ . Les atomes d'hydrogène étant plus mobiles, ils ont besoin de moins d'énergie pour aller passiver les défauts d'implantation et la durée de vie amorçe son amélioration à plus basse température. En revanche, dans la couche dopée n, les atomes d'hydrogène sont moins mobiles, ils se trouvent principalement sous la

forme  $H^-$  [23] ce qui explique que la durée de vie augmente à des températures de recuits plus élevées que l'échantillon dopé p.

L'amélioration de la durée de vie après l'implantation et le recuit pourrait aussi être expliquée par la réorganisation du réseau de liaisons dans le silicium amorphe et à l'interface amorphe/cristal. En effet, les défauts d'implantation et les recuits ultérieurs permettent de réorganiser la structure de la couche amorphe vers une configuration plus stable. En outre, l'implantation à 5 keV étaye notre hypothèse selon laquelle la modification de la couche amorphe lors de l'implantation est cruciale. A cette énergie, les ions sont arrêtés dans la couche amorphe, de sorte que les défauts ne sont pas créés à l'interface a-Si:H/c-Si, ni dans le cristal. En conséquence, les mesures de durée de vie (Figure 3-10) et de photoluminescence (Figure 3-11a) montrent une faible diminution de la durée de vie (3,0 ms  $\rightarrow$  2,9 ms) lors de l'implantation mais le recuit à 300°C permet toutefois d'augmenter la durée de vie (4,6 ms) au-dessus de la valeur avant implantation. Le fait que la durée de vie effective reste élevée (même à une telle température de recuit après l'implantation à 5 keV) indique que les changements dans la couche amorphe sont essentiels pour une passivation robuste du silicium cristallin.



## Références

1. B. Demaurex, S. De Wolf, A. Descoeurdes, Z. Charles Holman, and C. Ballif, "Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering," *Appl. Phys. Lett.* **101**, 171604 (2012).
2. I. P. Sobkowicz, "Study and optimization of the growth of a-Si:H on wet-chemically textured c-Si substrates for the enhancement of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells," phdthesis, Ecole Polytechnique X (2014).
3. A. Illiberi, P. Kudlacek, A. H. M. Smets, M. Creatore, and M. C. M. van de Sanden, "Effect of ion bombardment on the a-Si:H based surface passivation of c-Si surfaces," *Appl. Phys. Lett.* **98**, 242115 (2011).
4. D. Zhang, A. Tavakoliyaraki, Y. Wu, R. A. C. M. M. van Swaaij, and M. Zeman, "Influence of ITO deposition and post annealing on HIT solar cell structures," *Energy Procedia* **8**, 207–213 (2011).
5. J. F. Ziegler, U. Littmark, and J. P. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, The Stopping and Ranges of Ions in Matter (Pergamon, 1985).
6. S. Coffa, J. M. Poate, D. C. Jacobson, and A. Polman, "Impurity trapping and gettering in amorphous silicon," *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2916–2918 (1991).
7. S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen, and P. Fuoss, "Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon," *Phys. Rev. B* **44**, 3702–3725 (1991).
8. S. Sato, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo, "Electric properties of undoped hydrogenated amorphous silicon semiconductors irradiated with self-ions," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **285**, 107–111 (2012).
9. S. Sato, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo, "Anomalous enhancement in radiation induced conductivity of hydrogenated amorphous silicon semiconductors," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **286**, 29–34 (2012).
10. M. J. Caturla, T. D. de la Rubia, and G. H. Gilmer, "Recrystallization of a planar amorphous-crystalline interface in silicon by low energy recoils: A molecular dynamics study," *J. Appl. Phys.* **77**, 3121–3125 (1995).
11. J. W. A. Schüttauf, C. H. M. van der Werf, I. M. Kielen, W. G. J. H. M. van Sark, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, "Improving the performance of amorphous and crystalline silicon heterojunction solar cells by monitoring surface passivation," *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2245–2248 (2012).
12. S. D. Wolf and M. Kondo, "Boron-doped a-Si:H/c-Si interface passivation: Degradation mechanism," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112109 (2007).
13. D. Deligiannis, V. Marioleas, R. Vasudevan, C. C. G. Visser, R. A. C. M. M. van Swaaij, and M. Zeman, "Understanding the thickness-dependent effective lifetime of crystalline silicon passivated with a thin layer of intrinsic hydrogenated amorphous silicon using a nanometer-accurate wet-etching method," *J. Appl. Phys.* **119**, 235307 (2016).
14. F. Lebreton, S. N. Abolmasov, F. Silva, and P. Roca i Cabarrocas, "In situ photoluminescence study of plasma-induced damage at the a-Si:H/c-Si interface," *Appl. Phys. Lett.* **108**, 51603 (2016).
15. W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, and F. Roca, eds., *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, Engineering Materials (Springer Berlin Heidelberg, 2012), Vol. 0.

16. A. Plagemann, K. Ellmer, and K. Wiesemann, "Laterally resolved ion-distribution functions at the substrate position during magnetron sputtering of indium-tin oxide films," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **25**, 1341 (2007).
17. M. Lu, S. Bowden, U. Das, and R. Birkmire, "Interdigitated back contact silicon heterojunction solar cell and the effect of front surface passivation," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 63507 (2007).
18. Y. Takagi, Y. Sakashita, H. Toyoda, and H. Sugai, "Generation processes of super-high-energy atoms and ions in magnetron sputtering plasma," *Vacuum* **80**, 581–587 (2006).
19. J. Mooney and P. Kambhampati, "Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra," *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3316–3318 (2013).
20. R. Brüggemann, "Photoluminescence and Electroluminescence from Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterostructures and Solar Cells," in *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, and F. Roca, eds. (Springer Berlin Heidelberg, 2012), Vol. 0, pp. 261–299.
21. H. Angermann, J. Rappich, L. Korte, I. Sieber, E. Conrad, M. Schmidt, K. Hübener, J. Polte, and J. Hauschild, "Wet-chemical passivation of atomically flat and structured silicon substrates for solar cell application," *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3615–3625 (2008).
22. L. Pelaz, L. A. Marqués, and J. Barbolla, "Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon," *J. Appl. Phys.* **96**, 5947 (2004).
23. N. M. Johnson and C. Herring, "Charge States of Hydrogen in p-Type and n-Type Silicon," *Mater. Sci. Forum* **38–41**, 961–966 (1989).

# CHAPITRE 4 : Modifications induites par les implantations

|             |                                                                                                                           |            |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>I.</b>   | <b>Vérification expérimentale de la position des ions Ar<sup>+</sup> implantés dans l'échantillon</b>                     | <b>118</b> |
| 1.          | Implantation d'argon à 50 keV avec une fluence de $10^{17}$ Ar.cm <sup>-2</sup>                                           | 119        |
| a)          | L'échantillon utilisé pour cette étude                                                                                    | 119        |
| b)          | Simulation SRIM                                                                                                           | 120        |
| c)          | Mesures SIMS                                                                                                              | 121        |
| d)          | Mesure EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) par imagerie MET.                                                       | 122        |
| 2.          | Implantation à 10 keV avec une fluence de $10^{15}$ Ar.cm <sup>-2</sup> .                                                 | 125        |
| a)          | Structure de l'échantillon                                                                                                | 125        |
| b)          | Profil des ions implantés par simulation SRIM                                                                             | 126        |
| c)          | Mesures SIMS                                                                                                              | 127        |
| d)          | Mesures EDX par imagerie MET.                                                                                             | 127        |
| <b>II.</b>  | <b>Modifications structurales suite à l'implantation et aux recuits</b>                                                   | <b>129</b> |
| 1.          | Mesures d'ellipsométrie de l'échantillon implanté à une énergie de 10 keV et une fluence de $10^{15}$ Ar.cm <sup>-2</sup> | 130        |
| 2.          | L'interface amorphe/cristal sous implantation et recuits                                                                  | 131        |
| a)          | Composition de l'interface d'un précurseur pi / c-Si / in                                                                 | 132        |
| b)          | Amorphisation de l'interface a-Si:H/c-Si                                                                                  | 133        |
| c)          | Cristallisation de l'interface a-Si:H/c-Si                                                                                | 133        |
| d)          | Modifications des couches amorphes - Ellipsométrie                                                                        | 135        |
| <b>III.</b> | <b>Tenue de la passivation avec la température</b>                                                                        | <b>141</b> |
| 1.          | Evolution des profils d'hydrogène lors de l'implantation et les recuits                                                   | 142        |
| 2.          | Apport d'hydrogène par le gaz de recuit                                                                                   | 144        |
| a)          | Mesures Raman                                                                                                             | 144        |
| b)          | Diffraction MET                                                                                                           | 146        |
| c)          | Recuit sous azote                                                                                                         | 149        |
| 3.          | Mesures d'exodiffusion                                                                                                    | 150        |
| 4.          | Piégeage de l'hydrogène par les défauts                                                                                   | 152        |
| a)          | Mesures Raman                                                                                                             | 152        |
| b)          | Mesures EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)                                                                          | 154        |
| <b>IV.</b>  | <b>Conclusions</b>                                                                                                        | <b>158</b> |
|             | <b>Références</b>                                                                                                         | <b>160</b> |

Dans le chapitre précédent nous avons montré que l'implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 5, 10 ou 17 keV, suivie d'un recuit à une température d'environ 300°C, permet d'obtenir une durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires supérieure à la durée de vie initiale. Lorsque la durée de vie est supérieure après implantation et recuit cela implique que la combinaison de ces deux procédés a permis d'améliorer la passivation du cristal en modifiant la structure du précurseur de cellule solaire.

Dans ce chapitre nous cherchons à déterminer quelles peuvent être les modifications structurales à l'origine de l'amélioration de la durée de vie et de la tenue en température. Pour commencer, nous souhaitons vérifier la justesse des simulations SRIM en déterminant la position des ions argon implantés par SIMS et EDX. Puis nous passerons à l'étude des modifications structurales (par ellipsométrie) induites par l'implantation et les recuits. Nous finirons par l'étude de la dynamique des atomes d'hydrogène après l'implantation et les recuits.

## **I. Vérification expérimentale de la position des ions $\text{Ar}^+$ implantés dans l'échantillon**

Nous avons déterminé les profils des ions implantés et des défauts créés dans l'échantillon grâce au logiciel de simulation SRIM. Or, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 1, le code de calcul du logiciel est basé sur plusieurs approximations qui peuvent induire des erreurs dans les résultats des simulations. Une grande partie de notre raisonnement quant à la dégradation et l'amélioration ou non de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires durant les recuits est basée sur la localisation des défauts créés. C'est pourquoi il nous a semblé important de vérifier expérimentalement la position des ions argon implantés dans nos échantillons.

Cependant la détermination du profil de gaz rares implantés dans une matrice est difficile. En effet les gaz rares sont des éléments stables, difficiles à ioniser (potentiel de 1<sup>ère</sup> ionisation : 15,76 eV [1]) et donc difficiles à détecter par SIMS lorsqu'ils se trouvent en faible concentration [2]. Or le principe des mesures SIMS est d'envoyer un faisceau d'ions primaires ( $\text{Cs}^+$  dans notre cas) sur l'échantillon, afin de générer des ions secondaires. Ce sont ces ions secondaires qui sont ensuite récoltés et analysés. Lors de nos mesures nous avons détecté l'ion moléculaire  $\text{ArCs}^+$  qui a un signal plus intense que l'ion  $\text{Ar}^+$  en cas de bombardement par des ions  $\text{Cs}^+$  [3].

Dans le cas des mesures EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), la principale limite de détection est la concentration de l'ion détecté, qui est de 0,1 % atomique pour un détecteur EDX classique, soit  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . C'est pourquoi nous avons utilisé un MET Titan équipé d'un détecteur super-X qui a une résolution de 0.02 % atomique, soit  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

La détection de l'argon à faible concentration étant difficile, nous avons commencé par implanter un précurseur de cellule solaire avec des ions  $\text{Ar}^+$  à haute énergie et avec une forte fluence.

## 1. Implantation d'argon à 50 keV avec une fluence de $10^{17} \text{ Ar.cm}^{-2}$

### a) L'échantillon utilisé pour cette étude

La structure de l'échantillon implanté est présentée sur la Figure 4-1. Ce précurseur est composé d'un wafer de silicium cristallin (100) dopé n. De chaque côté de ce wafer a été déposée une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque de 20 nm, puis une couche de silicium amorphe dopé n, selon les conditions présentées dans le chapitre 2. Pour cet échantillon la couche de silicium amorphe carboné utilisée pour éviter l'épitaxie n'a pas été déposée. Cette absence de couche carbonée est volontaire, puisque cet échantillon a initialement été implanté pour essayer d'obtenir de l'IBIEC (Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization) [4].

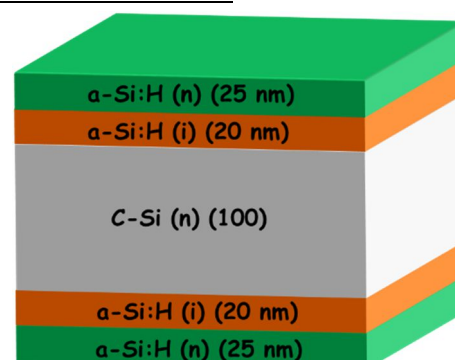


Figure 4-1 : Schéma du précurseur de cellule solaire préparé pour l'implantation à 50 keV avec une fluence de  $10^{17} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

L'épaisseur des couches de silicium amorphe hydrogéné déposées par PECVD est vérifiée par ellipsométrie. En ellipsométrie nous mesurons le changement de polarisation de la lumière après réflexion sur l'échantillon. De ce changement de polarisation sont extraites la partie réelle et imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique de l'échantillon étudié. A l'aide d'un modèle de Tauc-Lorentz et d'une bibliothèque de matériaux, nous sommes capables de déterminer l'épaisseur des couches déposées ainsi que leurs propriétés (chapitre 2). L'ajustement d'ellipsométrie et le modèle utilisé sont présentés Figure 4-2. Le modèle utilisé est celui de la Figure 2-12.

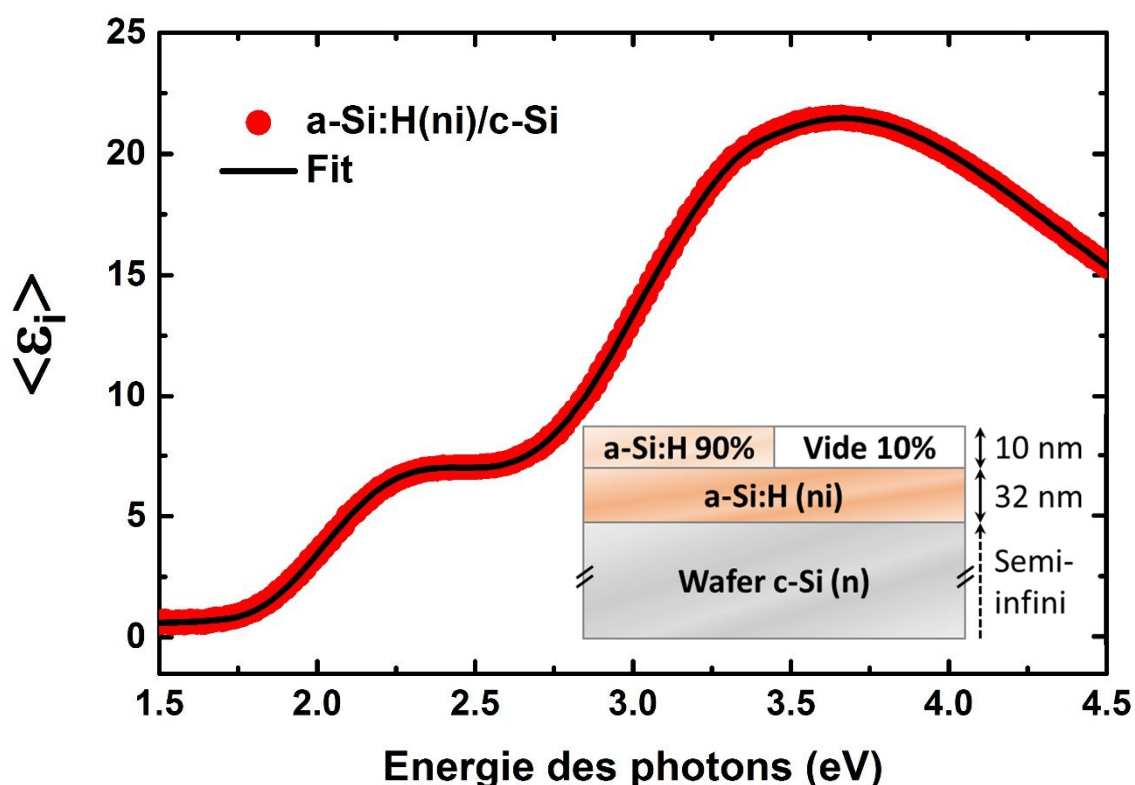


Figure 4-2 : Ajustement d'ellipsométrie et son modèle de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique.

L'ajustement d'ellipsométrie nous permet de constater que l'épaisseur de silicium amorphe déposée est de 43 nm. L'échantillon est ensuite implanté d'un côté à une température de 300°C (pour amorcer l'épitaxie) avec des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 50 keV avec une fluence de  $10^{17} \text{ Ar.cm}^{-2}$ . Des simulations SRIM sont réalisées afin de déterminer la position des ions argon implantés dans l'échantillon.

### b) *Simulation SRIM*

Les simulations SRIM (Figure 4-3) prédisent que les ions argon implantés à une énergie de 50 keV créent des défauts profondément dans le cristal. Plus précisément, jusqu'à 140 nm sous la surface comme nous le montre l'encart en échelle semi-logarithmique de la Figure 4-3. Au maximum du profil, à 56 nm,  $1,7 \times 10^{22} \text{ Ar.cm}^{-3}$  sont implantés. Au total  $2,8 \times 10^{18} \text{ Ar}$  (soit une concentration moyenne de  $7 \times 10^{21} \text{ Ar.cm}^{-3}$  sur la totalité de l'épaisseur implantée) sont introduits dans le précurseur de cellule solaire, pour une surface d'implantation de  $28,27 \text{ cm}^2$ .

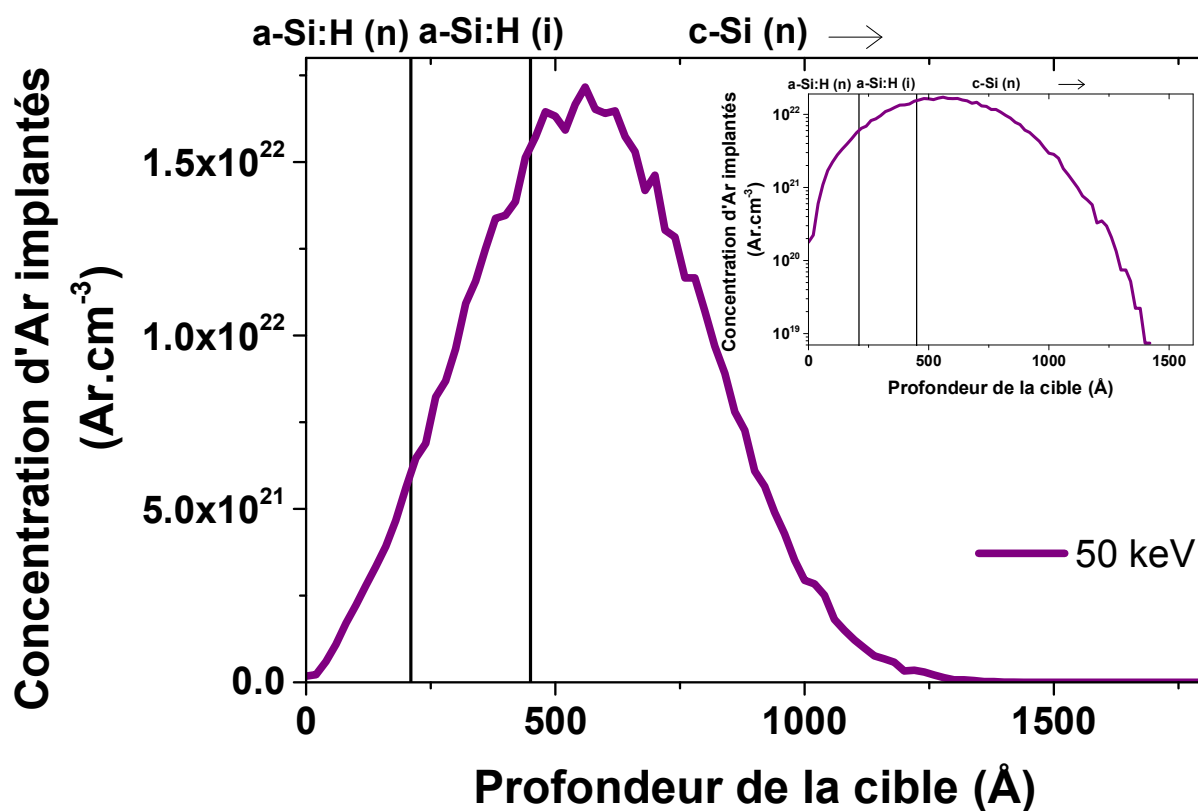


Figure 4-3 : Courbes de simulation SRIM de la concentration d'ions implantés lors de l'implantation à 50 keV avec une fluence de  $10^{17} \text{ Ar.cm}^{-2}$  dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si en fonction de la profondeur d'implantation. L'encart présente le nombre d'atomes d'argon implantés en échelle semi-logarithmique.

A cette énergie le taux de pulvérisation est de 1,37 atomes par ion incident. Avec une fluence de  $10^{17} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , la quantité de matière pulvérisée est de 27 nm (Annexe). Nous pulvérisons donc près de 2/3 de la couche amorphe.

### c) Mesures SIMS

La position expérimentale des ions argon est déterminée grâce à des mesures SIMS (Figure 4-4). Les profils d'ions argon dans le précurseur de cellule solaire ont été déterminés en ionisant les atomes de l'échantillon avec un faisceau d'ions  $\text{Cs}^+$  accéléré avec une tension de 4 kV. L'intensité du faisceau, balayé sur une surface de  $2,25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ , est de 5 nA, ce qui donne une densité de courant de  $0,02 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

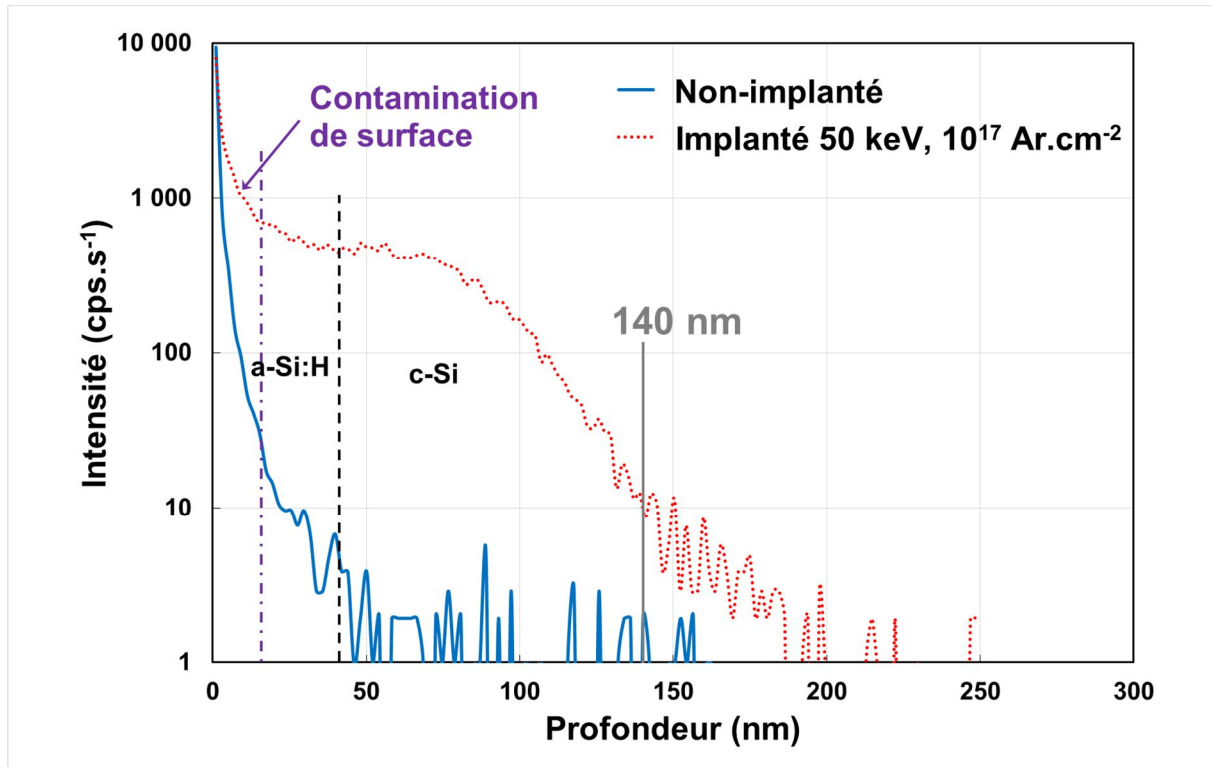


Figure 4-4 : Profil d'intensité d'argon dans les précurseurs de cellules solaires  $\text{ni} / \text{c-Si} / \text{in}$  en fonction de la profondeur avant et après implantation à une énergie de 50 keV avec une fluence de  $10^{17} \text{ Ar.cm}^{-2}$ . Faute d'échantillon étalon, les résultats sont présentés en coups par seconde et non en concentration d'argon.

Sur les mesures de SIMS la courbe bleue présente le profil des ions argon en fonction de la profondeur d'un échantillon non implanté. Cette courbe est utilisée comme référence étant donné qu'il s'agit de l'échantillon non implanté. En effet, le pic à faible épaisseur est dû à une contamination de surface. La courbe rouge présente le profil des ions argon de l'échantillon implanté avec une énergie de 50 keV et une fluence de  $10^{17} \text{ Ar.cm}^{-2}$ . Sur cet échantillon, nous retrouvons également le pic au début de la mesure, caractéristique de la contamination de surface. Le profil d'ions argon implantés s'étend jusqu'à une profondeur de 140 nm, les oscillations qui suivent peuvent être considérées comme du bruit. En raison de la forte épaisseur de matière pulvérisée ces mesures ne nous permettent pas de vérifier le profil d'ions implantés mais nous confirme qu'il est possible de détecter les ions argons par des mesures SIMS.



*d) Mesure EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) par imagerie MET.*

Les mesures EDX vont nous permettre de vérifier les résultats obtenus précédemment en s'affranchissant de l'effet de surface. Pour effectuer les mesures EDX, une coupe transverse a été réalisée par FIB, à partir de l'échantillon implanté à 50 keV avec une fluence de  $10^{17}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. La Figure 4-5 présente un cliché de MET pris en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field) de l'échantillon. Sur ce cliché sont visibles le platine (Pt) et le carbone amorphe utilisés lors de l'élaboration de la lame pour protéger l'échantillon lors de la découpe ionique, ainsi que le a-Si:H (Figure 4-5). Le silicium amorphe hydrogéné est fortement modifié, nous pouvons y distinguer une forte rugosité de surface ainsi que la présence de bulles ou de cavités. En dessous se trouve une zone de silicium cristallin fortement endommagée par l'implantation.

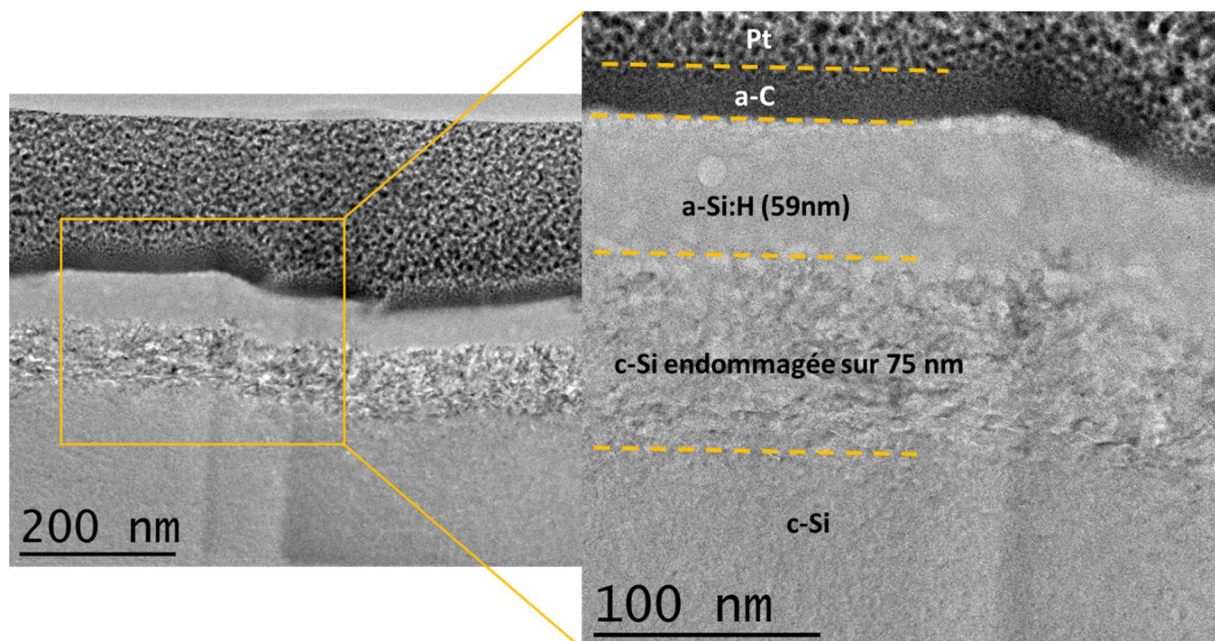


Figure 4-5 : Cliché de microscopie électronique en transmission d'un échantillon implanté avec des ions Ar<sup>+</sup> à 50 keV et une fluence de  $10^{17}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. En haut du cliché, nous retrouvons le platine (Pt) et le carbone amorphe (a-C) qui ont servi à protéger l'échantillon lors de la découpe ionique de la lame MET. En dessous, se trouve la couche de silicium amorphe hydrogéné implanté, puis le silicium cristallin fortement endommagé et enfin le silicium cristallin faiblement endommagé.

Nous avons déterminé à partir du cliché de MET en mode HAADF, une épaisseur de silicium amorphe de 59 nm, or nous avions initialement 43 nm de silicium amorphe. De plus les simulations SRIM nous ont permis de d'estimer que durant l'implantation 27 nm d'a-Si:H auraient dû être pulvérisés. Cela signifie que 43 nm du silicium cristallin ont été amorphisés. Rappelons que nous avons implanté cet échantillon à 300°C avec une forte énergie et forte fluence, dans l'espoir de cristalliser le silicium amorphe. Au lieu de cela nous avons amorphisé le cristal. L'implantation à chaud a également permis la formation de bulles de quelques nm dans le silicium amorphe [5,6].

Les mesures EDX couplées à l'imagerie HAADF (Figure 4-6) montrent l'emplacement et la nature d'une partie des ions dans l'échantillon. Les atomes d'Ar sont colorés en vert et les atomes de Si en rouge. Le cliché (a) correspond à l'échantillon observé en HAADF. Sur le

cliché (b) sont représentées les cartographies EDX des atomes d'argon et de silicium. Enfin le cliché (c) représente le couplage de l'imagerie HAADF et de la cartographie EDX permettant ainsi la localisation précise des atomes d'argon. Les spectres issus de la cartographie EDX permettent de vérifier finement la nature chimique des éléments présents dans l'échantillon (Figure 4-7), ce qui nous permet de vérifier que les atomes imagés en vert correspondent bien au signal de l'argon.

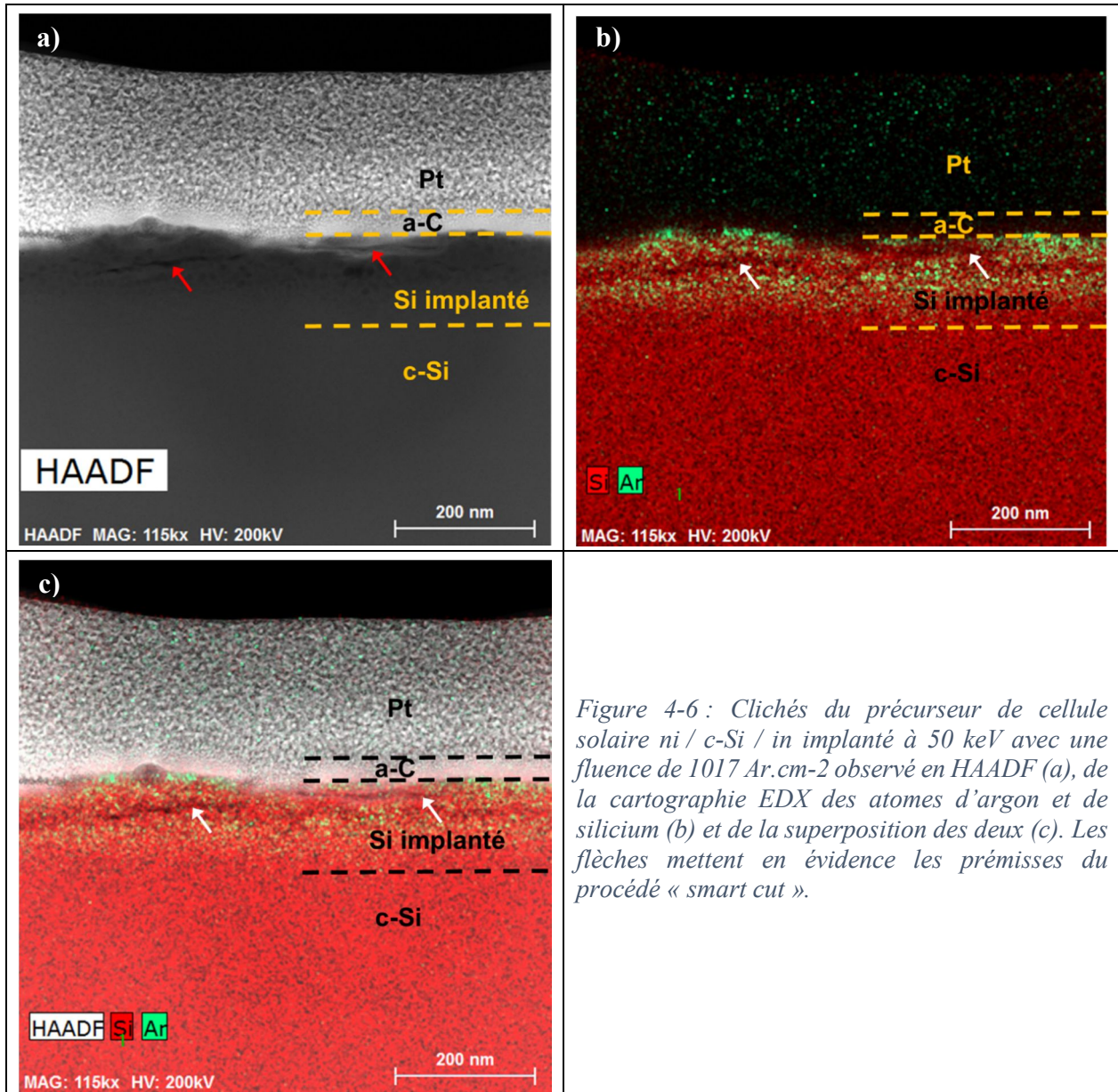


Figure 4-6 : Clichés du précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in implanté à 50 keV avec une fluence de  $1017 \text{ Ar.cm}^{-2}$  observé en HAADF (a), de la cartographie EDX des atomes d'argon et de silicium (b) et de la superposition des deux (c). Les flèches mettent en évidence les prémisses du procédé « smart cut ».

Nous constatons que les atomes d'argon sont implantés jusqu'à une profondeur de 110 nm avec une concentration légèrement plus importante en surface. Nous supposons que cela est dû à la forte pulvérisation durant l'implantation. Au milieu de la zone implantée (vers 25 nm et 45 nm sous la surface), se trouvent des ombres rectilignes sur les images (flèches Figure 4-6). Ces ombres correspondent à un regroupement de bulles d'argon qui ont été vidées lors de la découpe ionique. Ces cavités indiquent que c'est à cet endroit que la concentration d'ions était la plus importante après l'implantation. La formation de ces cavités est à la base du procédé « smart cut » [7,8] ; c'est un effet connu d'irradiation qui se produit à grande fluence. Nous observons

aussi un signal des atomes d'Ar dans le platine, cela correspond à du bruit qui est présent sur l'ensemble de l'image. En faisant abstraction de la pulvérisation, ce profil d'ions implantés déterminé avec les mesures EDX concorde avec les simulations SRIM. Cependant, en considérant la pulvérisation, les ions accélérés à la fin de l'implantation doivent être implantés plus profondément. La pulvérisation rend difficile la comparaison avec les simulations.

Suite à l'imagerie HAADF couplée aux mesures EDX, nous pouvons extraire un spectre EDX de l'ensemble de la zone imagée (Figure 4-7). Nous y observons bien les raies d'émission X caractéristiques de l'Ar provenant des seuils  $K_{\alpha 1,2}$  et  $K_{\beta 1}$  respectivement à 2,957 keV (2,955 keV) et 3,190 keV [9]

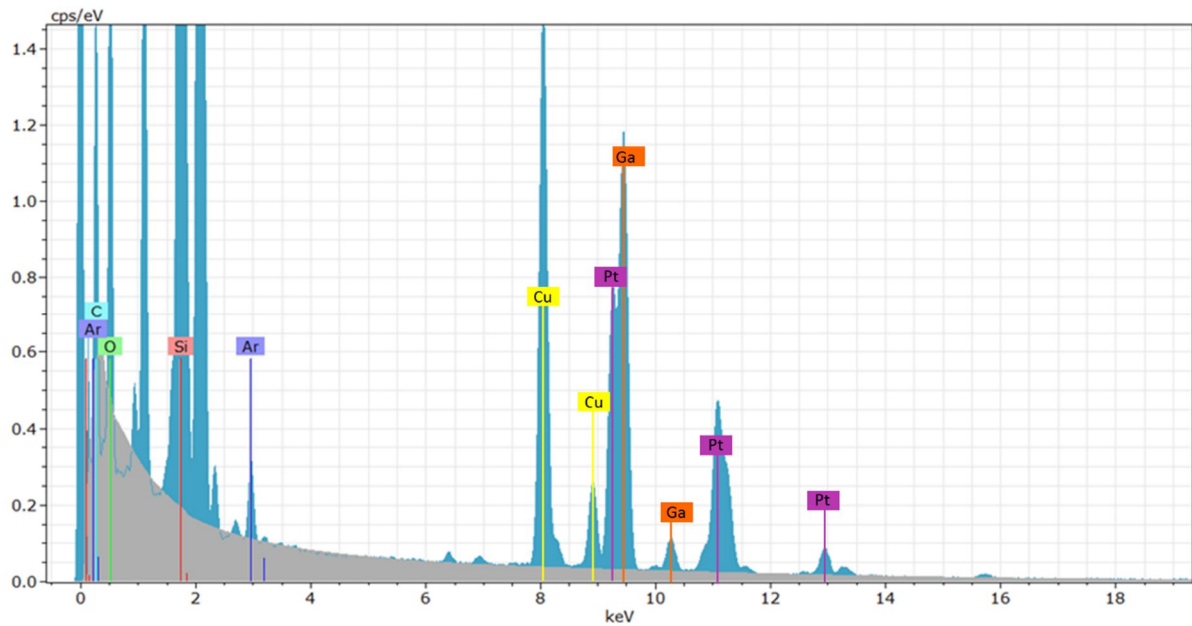


Figure 4-7 : Spectre EDX totale de la zone imagée sur la Figure 4-6 du précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in implanté à 50 keV avec une fluence de  $10^{17} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

Sur ce spectre est présent comme nous nous y attendions, le signal du Si tout comme du carbone et du platine qui viennent de la couche déposée pour la préparation de la lame par FIB. Nous retrouvons aussi du galium, qui est l'ion utilisé pour la découpe ionique, de l'oxygène dû à l'oxydation de l'échantillon à l'air et du cuivre qui provient du porte échantillon et des pièces polaires du microscope.

Nous avons ensuite, avec la même approche, analysé un échantillon implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .



## 2. Implantation à 10 keV avec une fluence de $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

### a) *Structure de l'échantillon*

L'échantillon étudié est un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in. Dont la structure est présentée sur la Figure 4-8. Il est composé d'un wafer de c-Si (100) dopé n sur lequel est déposé sur chaque face une couche de silicium amorphe hydrogéné carboné (1,5 nm) pour éviter l'épitaxie de la couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque de 20 nm, déposée au-dessus. Puis, en face avant, une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé p de 25 nm est déposée sur la couche a-Si:H (i) alors que c'est une couche dopée n qui est déposée en face arrière.

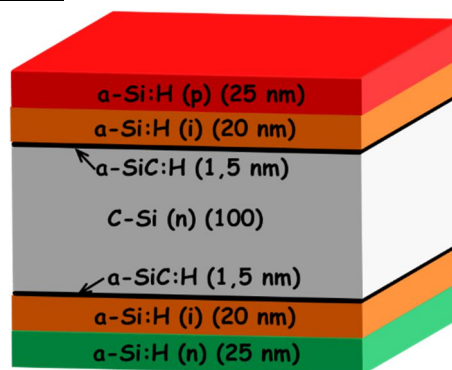


Figure 4-8 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

Nous avons vérifié les épaisseurs des couches déposées par des mesures d'ellipsométrie, présentées Figure 4-9. Le modèle utilisé pour l'ajustement est celui de la Figure 2-13 puisque nous sommes en présence d'une couche pi en face avant.

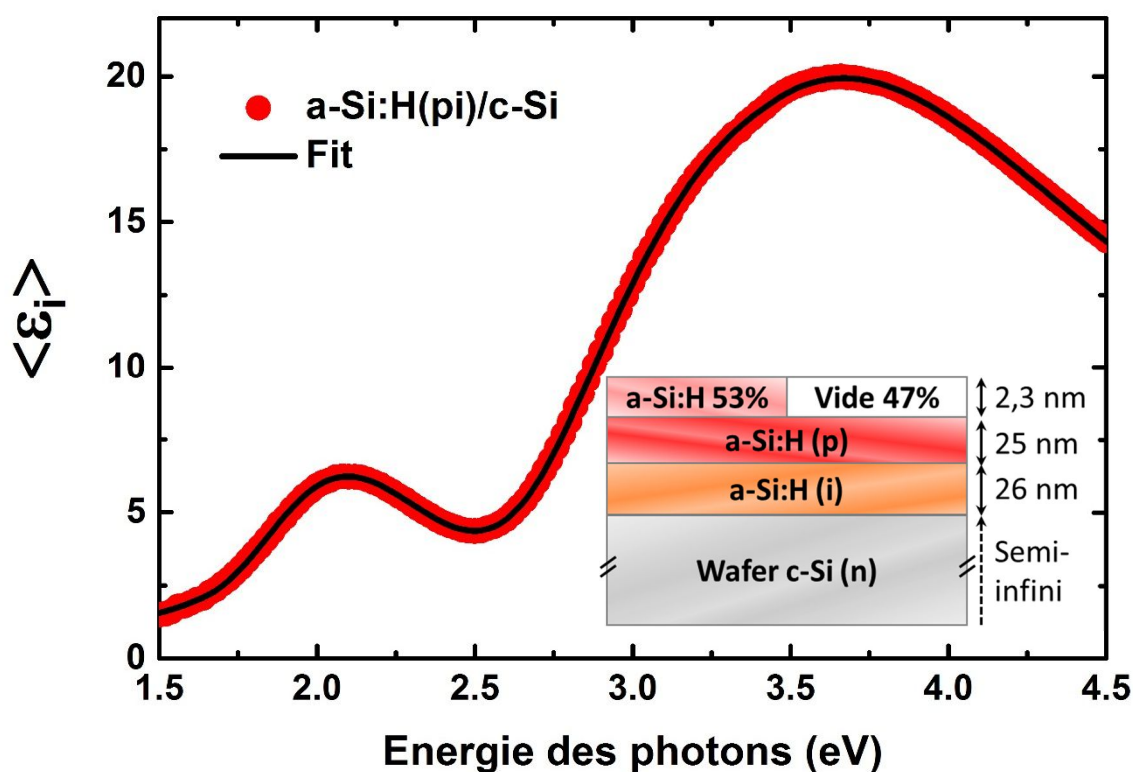


Figure 4-9 : Ajustement d'ellipsométrie et son modèle de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique.

Cet ajustement d'ellipsométrie nous apprend que nous avons déposé une couche de silicium amorphe légèrement plus importante que prévue. Nous avons 26 nm de a-Si:H (i) et 25 nm de

a-Si:H (p) ainsi que 2,3 nm de rugosité pour la couche, ce qui donne une épaisseur totale d'amorphe de 53,3 nm.

L'échantillon est implanté du côté pi avec des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , puis recuit à  $300^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$  (4% de  $\text{H}_2$ ). Des simulations SRIM nous permettent de déterminer le profil des ions implantés dans l'échantillon.

### *b) Profil des ions implantés par simulation SRIM*

Les simulations SRIM à 10 keV (Figure 4-10) prédisent que les ions sont implantés jusqu'à une profondeur de 47 nm. Au maximum du profil, à 13 nm sous la surface, la concentration d'ions implantés est de  $5,66 \times 10^{20} \text{ Ar.cm}^{-3}$ . Au total, sur l'ensemble de la zone implantée, nous avons introduit dans l'échantillon  $2,8 \times 10^{16} \text{ Ar}$  (soit une concentration moyenne sur toute l'épaisseur implantée de  $2 \times 10^{20} \text{ Ar.cm}^{-3}$ ) en considérant une surface implantée de  $28,27 \text{ cm}^2$ .

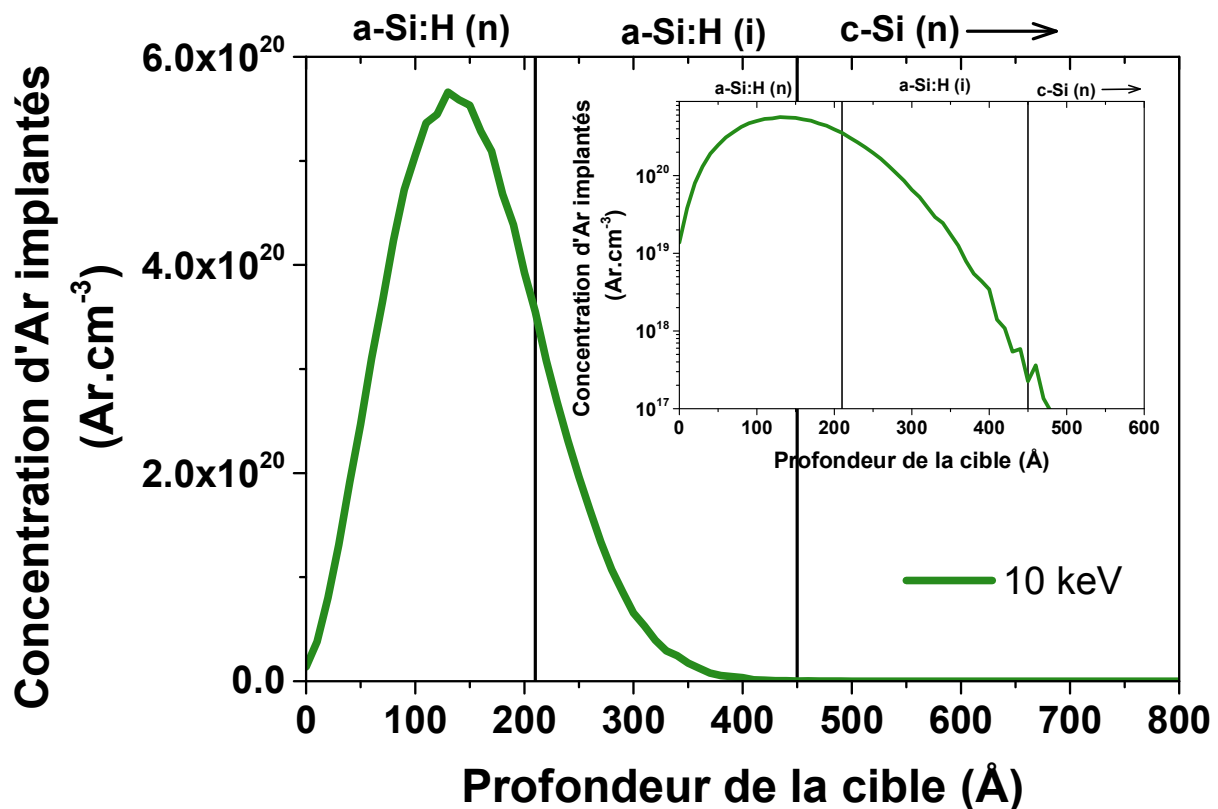


Figure 4-10 : Courbes de simulation SRIM de la concentration d'ions implantés lors de l'implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si en fonction de la profondeur d'implantation. L'encart présente le nombre d'atomes d'argon implantés en échelle semi-logarithmique

A une énergie d'implantation de 10 keV, le taux de pulvérisation est de 1,24 atomes par ion incident (Annexe). Nous utilisons une fluence d'implantation de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , ce qui correspond à une épaisseur de matière pulvérisée de 2,5 Å.

### c) Mesures SIMS

Les mesures des profils d'argon en SIMS des échantillons non-implanté, implanté à 10 keV et implanté puis recuit à 300°C sont présentées sur la Figure 4-11. Au début du profil, nous retrouvons la contamination de surface observée avec l'échantillon précédent (Figure 4-4). En comparant la courbe bleue de l'échantillon non-implanté à celle de l'échantillon implanté (courbe rouge) nous pouvons voir que la quantité d'argon dans l'échantillon implanté est supérieure à celle de l'échantillon non implanté jusqu'à une profondeur de 22 nm. Cependant l'augmentation du signal dû aux ions argon après implantation est faible comparé à l'échantillon non implanté, cela est essentiellement dû aux conditions de mesure utilisées. En effet, nous utilisons une densité de courant de  $0,02 \text{ mA.cm}^{-2}$ , or il a été montré que plus la densité de courant était faible, plus la limite de détection était haute [2,3]. Pour pouvoir détecter l'argon il faudrait soit augmenter la fluence d'implantation, soit augmenter la densité de courant de la mesure.

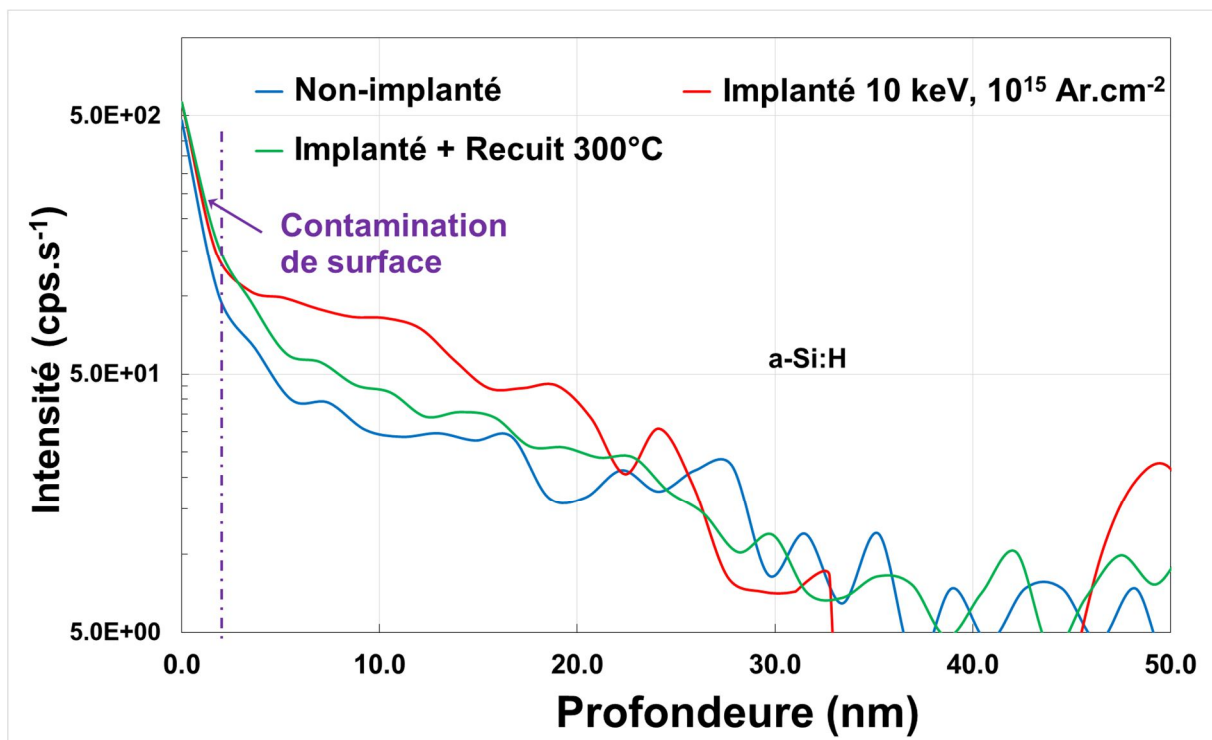
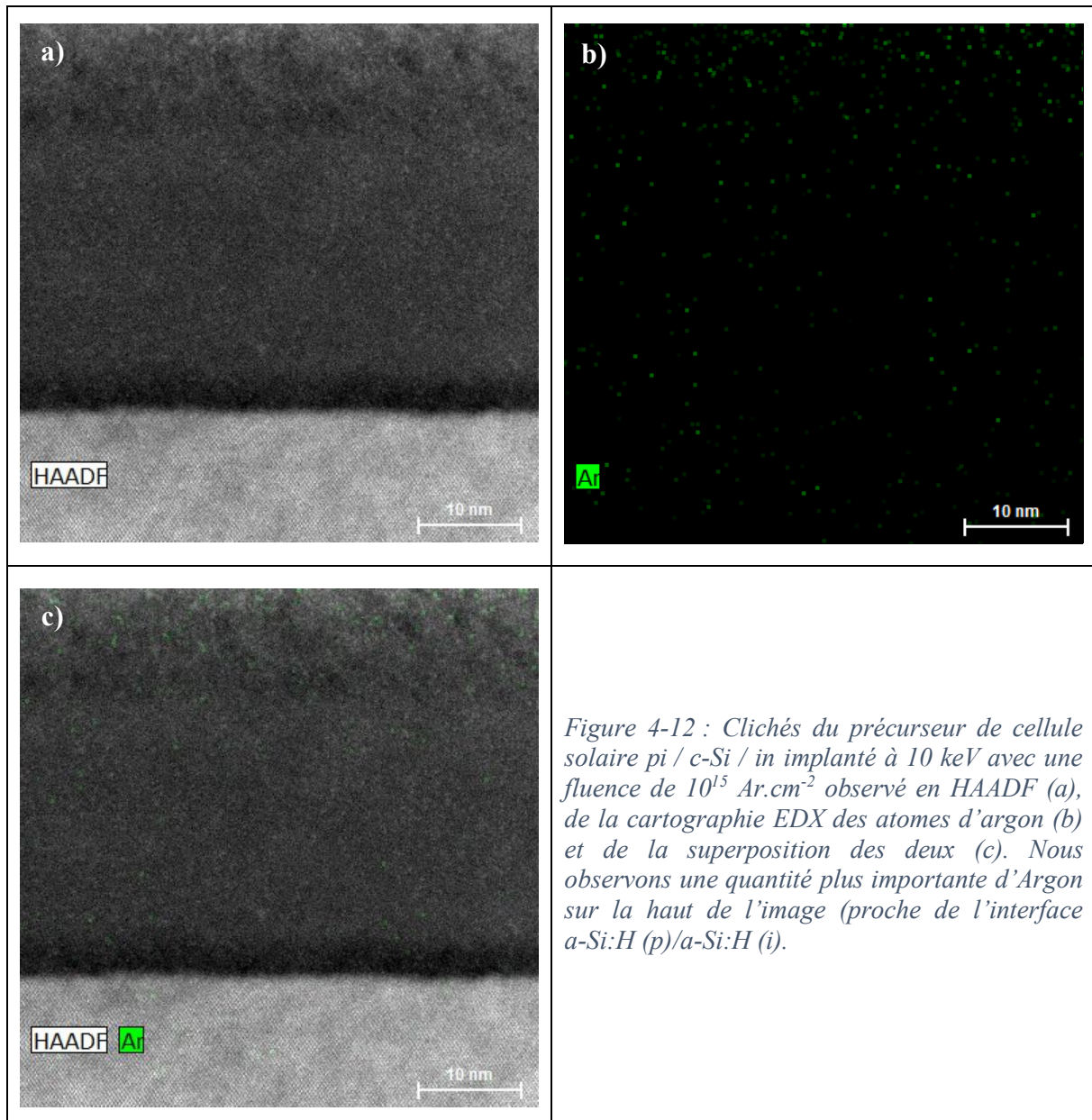


Figure 4-11 : Profil d'intensité d'argon dans les précurseurs de cellules solaires *pi / c-Si / in* en fonction de la profondeur avant implantation, après implantation à une énergie de 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et après implantation et recuit à 300°C.

Nous constatons qu'après un recuit à 300°C l'intensité du signal d'argon diminue, cela peut s'expliquer par une sortie de l'argon lors du recuit. La fluence d'implantation est trop faible et la technique pas assez sensible dans ce cas pour que le profil des ions  $\text{Ar}^+$  implantés puisse être observé précisément.

### d) Mesures EDX par imagerie MET.

Afin d'obtenir un meilleur profil des atomes d'Ar implantés dans l'échantillon, une deuxième technique a été utilisée. Nous avons essayé d'observer les ions sur une lame MET avec le détecteur super X du Titan Thémis (du LPN). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4-12.



Le cliché Figure 4-12a est une image en HAADF de l'interface amorphe/cristal après l'implantation à 10 keV. Nous constatons que l'interface est bien nette, sur cette image aucune trace de l'implantation n'est visible. Le cliché (b) présente la cartographie EDX des ions argon. L'argon est présent principalement sur le haut de l'image, sur le reste de l'image seul du bruit est présent. Cependant en regardant le spectre EDX qui correspond à l'intégration sur toute l'image nous pouvons observer le signal de l'argon. Nous pouvons en déduire qu'il y a bien de l'Argon mais qu'il est difficile à détecter.



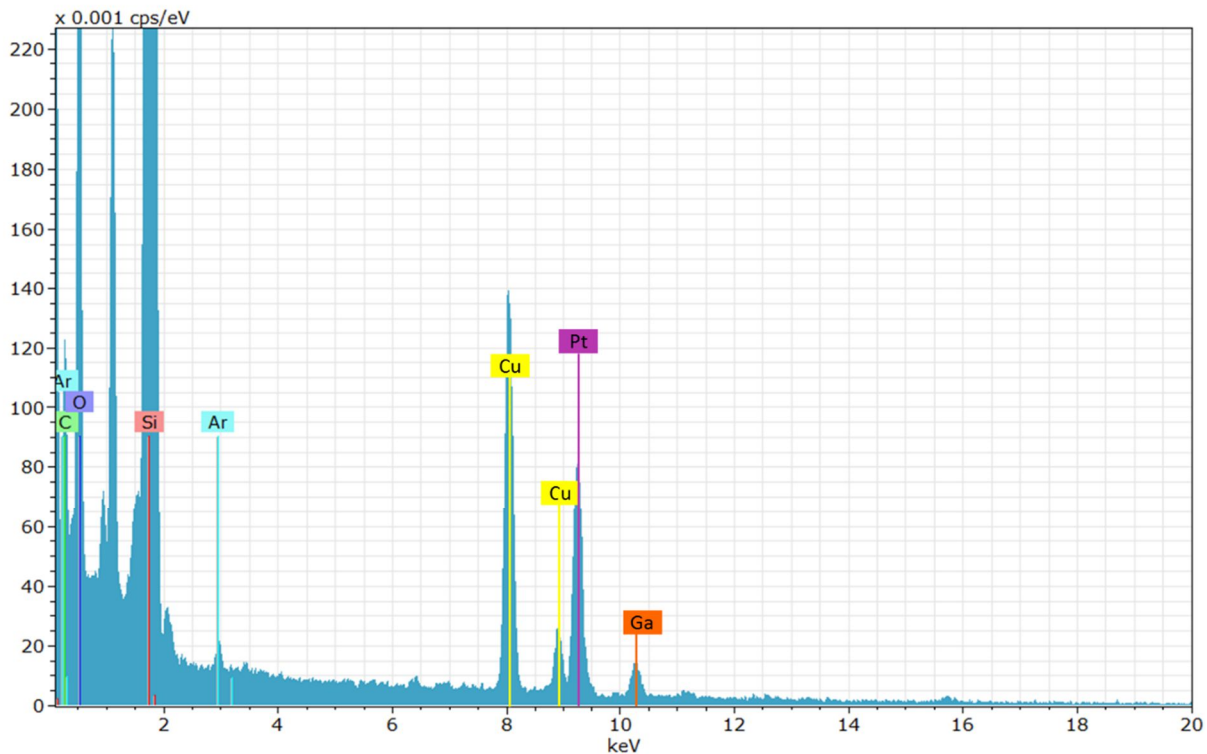


Figure 4-13 : Spectre EDX totale de la zone imagée sur la Figure 4-12 du précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

Nous retrouvons, comme dans l'échantillon implanté à 50 keV, le Si, l'O, le C, le Pt, le Ga et le Cu. Mais également un petit signal d'Ar ce qui prouve qu'il y a bien de l'argon dans l'échantillon mais que le mode cartographie n'est pas assez sensible pour l'imager.

Dans cette partie nous avons tenté de vérifier l'exactitude des simulations SRIM. Cependant les ions argon dans les concentrations que nous utilisons sont difficiles à détecter. C'est pourquoi nous avons étudié un précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in implanté avec des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 50 keV avec une fluence de  $10^{17} \text{ Ar.cm}^{-2}$ . Les mesures SIMS et EDX nous confirment qu'il est possible de détecter les ions argon. Nous avons ensuite analysé un échantillon pi / c-Si / in implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , dans le but de se rapprocher des conditions d'implantation utilisées dans le chapitre précédent. Cependant dans ces conditions la concentration d'ions  $\text{Ar}^+$  est trop faible pour que le profil soit observé nettement en SIMS et les mesures EDX permettent de déterminer qu'il y a de l'argon dans l'échantillon mais pas son profil.

## II. Modifications structurales suite à l'implantation et aux recuits

Nous avons mesuré par ellipsométrie les changements structuraux et optiques tels que l'épaisseur ou le gap des couches de silicium amorphe hydrogéné de l'échantillon utilisé dans l'étude précédente.

### 1. Mesures d'ellipsométrie de l'échantillon implanté à une énergie de 10 keV et une fluence de $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$

La partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique du précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in implanté avec des ions de 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  est présentée Figure 4-14.

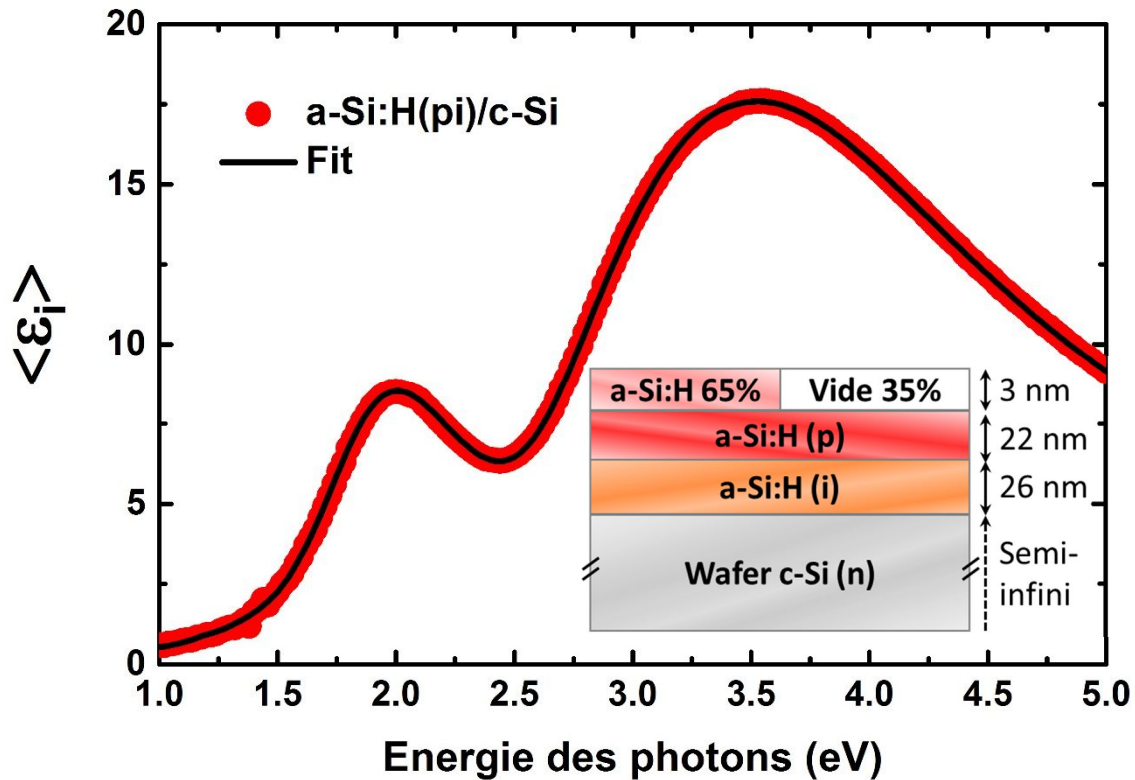


Figure 4-14 : Ajustement d'ellipsométrie et son modèle de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique du précurseur pi / c-Si / in implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

Après l'implantation, l'épaisseur totale de la couche de silicium amorphe hydrogéné est de 51 nm. Avant l'implantation, l'épaisseur de la couche totale de silicium amorphe hydrogéné était de 53,3 nm (dont 26 nm de a-Si:H (i) + 25 nm de a-Si:H (p)) (Figure 4-9). Nous ne constatons donc pas de changements significatifs d'épaisseur des couches. De plus, l'épaisseur de silicium amorphe hydrogéné pulvérisé lors de l'implantation étant de 2,5 Å, la pulvérisation peut expliquer la différence d'épaisseur observée.

Suite à l'implantation, l'échantillon a été recuit à 300°C pendant 30 min sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$ . Les modifications structurales apportées par le recuit sont présentées Figure 4-15.

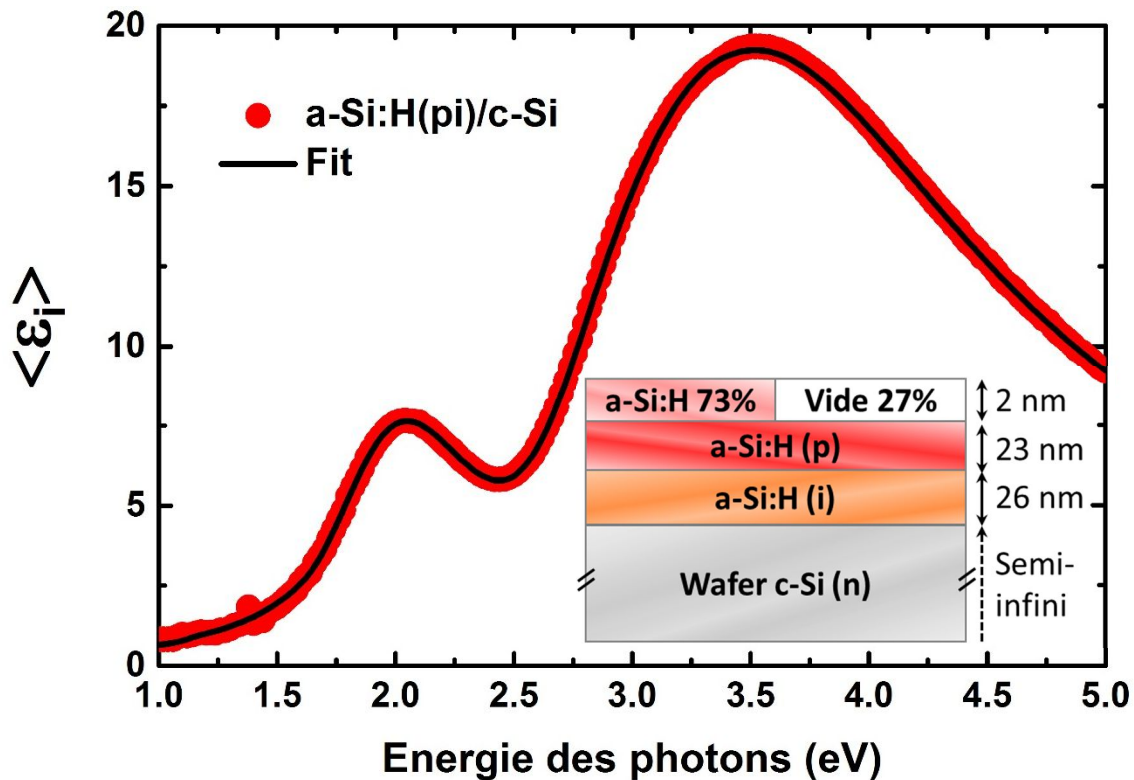


Figure 4-15 : Ajustement d'ellipsométrie et son modèle de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique du précurseur pi / c-Si / in implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , puis recuit à 300°C.

Après le recuit à 300°C les épaisseurs des différentes couches de silicium amorphe changent légèrement. Nous obtenons une épaisseur totale de silicium amorphe de 51 nm. Cependant la couche de rugosité a perdu 1 nm et la couche a-Si:H (p) en a gagné un. Le recuit a permis de diminuer le vide dans la couche et donc la rugosité.

En mesurant les épaisseurs de silicium amorphe durant nos études nous nous sommes rendu compte que ces épaisseurs variaient légèrement en fonction des traitements subis par le précurseur de cellule solaire. Nous nous sommes alors demandé s'il était possible que dans nos conditions expérimentales nous pouvions amorphiser le cristal ou cristalliser l'amorphe à l'interface.

## 2. L'interface amorphe/cristal sous implantation et recuits

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, après une implantation et un recuit à 300°C un précurseur de cellule solaire voit sa durée de vie augmenter. La durée de vie effective d'un échantillon est limitée par les recombinaisons des porteurs de charge minoritaires au niveau des défauts. Dans une cellule solaire les paires électron-trou sont générées dans le cristal (considéré comme parfait), avant d'être séparées sous l'effet du champ électrique présent à l'interface a-Si:H (p)/c-Si (n). Les principaux centres de recombinaison se situent à l'interface amorphe cristal. Cette interface est donc vitale pour la cellule, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés à sa composition.

*a) Composition de l'interface d'un précurseur  
pi / c-Si / in*

L'interface amorphe-cristal comporte un faible nombre de liaisons pendantes ( $\leq 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  pour une interface bien passivée [10]) dues au changement de structure. Cette interface comporte également des impuretés (Figure 4-16).

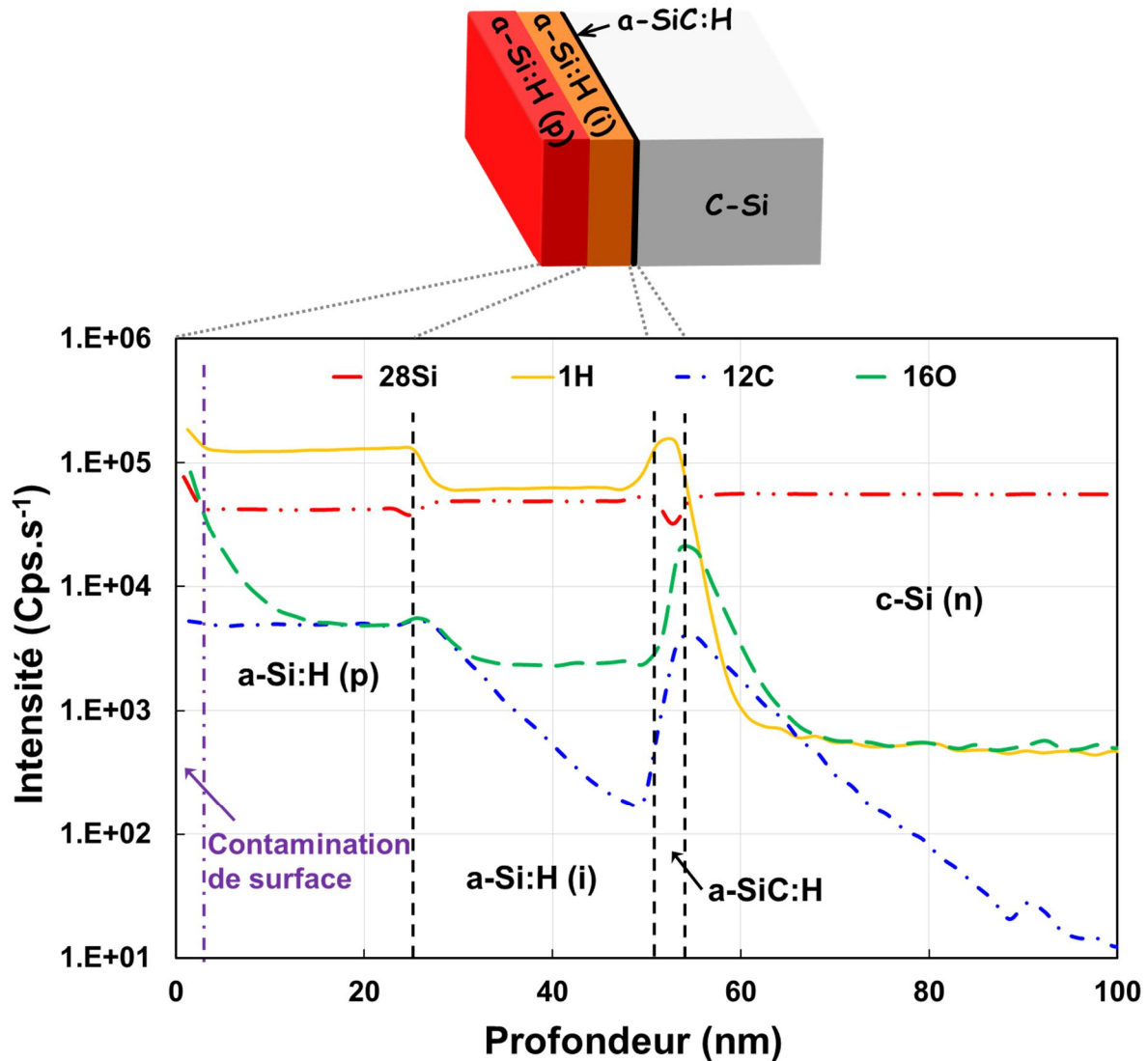


Figure 4-16 : Mesure SIMS présentant les atomes situés à l'interface amorphe/cristal d'un échantillon non implanté.

Les conditions d'analyse SIMS sont les mêmes que pour les profils des ions Ar. C'est-à-dire, que nous pulvérisons l'échantillon avec un faisceau d'ions Cs<sup>+</sup> (4 kV - 5 nA) avec une densité de courant de 0,02 mA.cm<sup>-2</sup>. Nous mesurons le signal des ions secondaires positifs MCs<sup>+</sup> (où M = <sup>14</sup>N, <sup>28</sup>Si) et les ions électronégatifs MCs<sub>2</sub><sup>+</sup> (où M = <sup>1</sup>H, <sup>12</sup>C, <sup>16</sup>O et <sup>19</sup>F) en fonction de la profondeur de l'échantillon.

La première chose que nous constatons est que les épaisseurs des couches que nous pouvons mesurer en SIMS, avec les changements d'intensité du signal d'hydrogène par exemple, sont en très bon accord avec celles déduites de la modélisation des spectres d'ellipsométrie (Figure 4-9). Nous retrouvons au début du profil (sur 3 nm), la contamination de surface, puis vient le

profil des ions présents dans la couche de silicium amorphe hydrogéné dopé p. Dans cette couche, l'intensité d'hydrogène est très importante. Le carbone et l'oxygène sont également plus intenses dans cette couche que dans celle du dessous qui est une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque. Dans la couche d'a-Si:H (i) l'intensité du signal d'hydrogène est également plus faible, ce qui est cohérent avec la plus faible concentration de liaisons pendantes dans cette couche. Ensuite vient la couche de silicium amorphe hydrogéné carboné (a-SiC:H) dans laquelle l'intensité du signal du carbone augmente mais également les intensités de l'hydrogène et de l'oxygène. Puis vient l'interface amorphe/cristal qui contient du carbone, provenant de la couche a-SiC:H et de l'oxygène dû à l'oxydation. A l'interface amorphe/cristal nous retrouvons aussi une très grande quantité d'hydrogène qui passive les liaisons pendantes.

L'interface contenant un grand nombre d'impuretés, nous nous sommes demandés si l'amélioration de la durée de vie effective suite à l'implantation et au recuit ne pouvait pas être due un déplacement de cette interface amorphe/cristal, ce qui pourrait se produire via une amorphisation du cristal, ou via une cristallisation du silicium amorphe. Cette hypothèse est renforcée par les changements d'épaisseur de silicium amorphe hydrogéné déduites des modélisations des spectres d'ellipsométrie.

#### *b) Amorphisation de l'interface a-Si:H/c-Si*

Une amorphisation du cristal est peu probable car la dose d'implantation maximale utilisée est de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, avec une énergie de 10 keV. Dans ces conditions, SRIM prédit que seulement  $10^{19}$  défauts.cm<sup>-3</sup> sont créés à l'interface amorphe/cristal. En considérant la densité atomique du silicium qui est de  $5 \times 10^{22}$  atomes.cm<sup>-3</sup>, nous arrivons à 1 atome déplacé sur 5000. Ce qui est trop faible pour amorphiser le cristal. En effet, Cerva et al trouvent une quantité de déplacements critique pour l'amorphisation de  $1,15 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> [11].

De plus, Dennis et al. montrent que la dose critique pour amorphiser un cristal de silicium dopé n avec des ions Ar<sup>+</sup>, à une énergie de 10 keV, est supérieure à  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> pour une implantation à 80 K [12]. Or nos implantations sont faites à température ambiante et l'élévation de la température augmente la valeur de la dose critique d'amorphisation [13]. De plus, comme nous l'avons montré dans le chapitre 3 tous les ions ne parviennent pas à l'interface. Il est donc peu probable que nous ayons un effet d'amorphisation de notre interface.

#### *c) Cristallisation de l'interface a-Si:H/c-Si*

Néanmoins, nous nous sommes demandés s'il était possible que l'implantation et les différents recuits apportent assez d'énergie pour cristalliser l'amorphe proche de l'interface. Il faut une énergie d'activation de 0,43 eV pour guérir une paire interstitiel/lacune isolée [14] et 2,7 eV pour recristalliser une interface amorphe/cristal (2,52 eV en présence de bore) [15]. Pour commencer la nucléation cristalline dans une matrice de silicium amorphe 5 eV sont nécessaires [16]. Il faut donc une quantité d'énergie plus importante que celle que nous utilisons (0,05 eV correspondant à une température de recuit de 300°C) pour recristalliser notre interface amorphe cristal. De plus, nous avons une couche de silicium carboné à l'interface, qui freine la cristallisation. En effet, Kennedy et al ont déterminé qu'en présence d'impuretés de carbone ( $1,8 \times 10^{20}$  atomes.cm<sup>-3</sup>), le taux de cristallisation était divisé par deux comparé à une interface sans impuretés [17]. Ils ont également déterminé que la présence d'argon diminuait fortement la recristallisation. Olson et al. ont étudié l'épitaxie en phase solide du silicium amorphe [15]. Ils ont calculé le taux de recristallisation d'une couche de silicium amorphe déposée sur un wafer de silicium (100) par dépôt sous vide assisté par faisceau d'électrons.

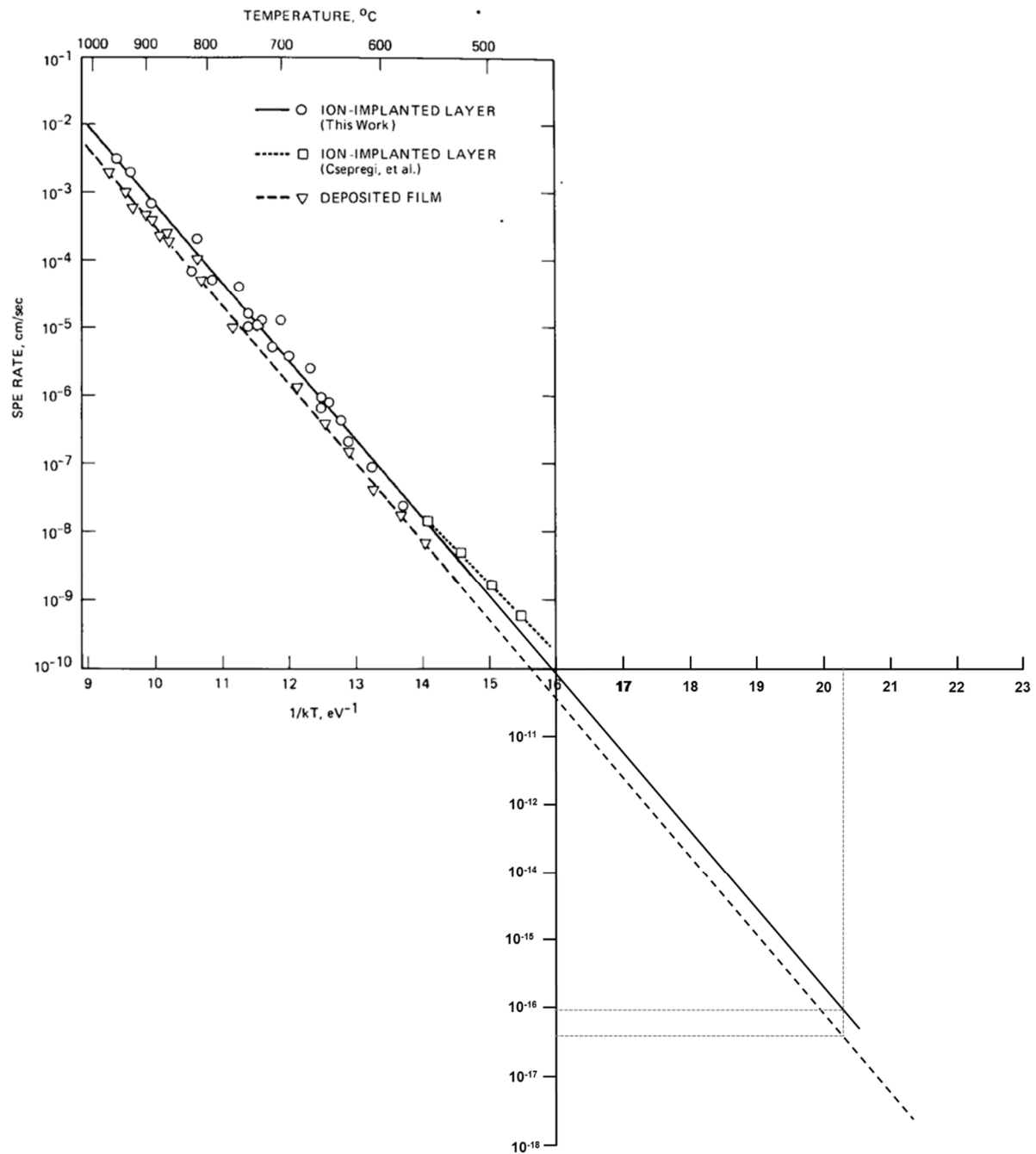


Figure 4-17 : Extrapolation des données de la Figure 13 (vitesse de cristallisation en fonction de la température) de l'article d'Olson et al.

La Figure 13 de l'article présente la vitesse de cristallisation en fonction de la température pour des valeurs comprises entre 500 et 1000°C. En extrapolant la courbe de cristallisation du film déposé jusqu'à une température de 300°C ( $1/kT = 20,3 \text{ eV}^{-1}$ ), nous obtenons une vitesse de cristallisation de  $4 \times 10^{-16} \text{ cm.s}^{-1}$  (Figure 4-17). Si l'on prend une durée de 30 minutes (durée d'un recuit), nous obtenons une épaisseur cristallisée de  $7,2 \times 10^{-4} \text{ Å}$ . Pour cristalliser 1 nm de silicium amorphe avec cette vitesse de cristallisation (à 300°C) il faudrait  $2,5 \times 10^8 \text{ s}$  (cela correspond à presque 8 ans). Ces résultats signifient que dans nos conditions il semble impossible que l'implantation et les recuits permettent la cristallisation de l'interface, même en tenant compte de l'implantation, car la vitesse de cristallisation pour une couche implantée à 300°C reste de  $10^{-16} \text{ cm.s}^{-1}$ .

Bien que l'interface amorphe/cristal contienne un grand nombre d'impuretés qui peuvent être des centres de recombinaison pour des paires électron-trou, l'amélioration de la durée de vie n'est pas due à un déplacement de cette interface. En effet nos conditions d'implantation et de recuit ne sont pas réunies pour pouvoir amorphiser le cristal ou cristalliser l'amorphe. Cela signifie également que les changements d'épaisseur de couches observés peuvent être dus à une inhomogénéité des épaisseurs des couches déposées. L'absence de cristallisation ou d'amorphisation n'excluent pas un réarrangement local des liaisons de la couche amorphe et de l'interface.

En dehors des épaisseurs des couches, les mesures d'ellipsométrie nous permettent de déterminer le changement des propriétés optiques des couches de silicium amorphe.

#### *d) Modifications des couches amorphes - Ellipsométrie*

L'échantillon que nous étudions ici est un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in qui a été implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. Cet échantillon a montré une très bonne amélioration de la durée de vie après l'implantation et les recuits à 280°C et 300°C (Figure 3-29). La structure de l'échantillon est rappelée par la Figure 4-18 ; il est composé d'une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé p déposée sur une couche non dopée en face avant et en face arrière d'une couche in. Entre les couches de a-Si:H (i) et le wafer (n) (100), nous retrouvons la couche de 1,5 nm de a-SiC:H qui permet d'éviter l'épitaxie de la couche déposée au-dessus.

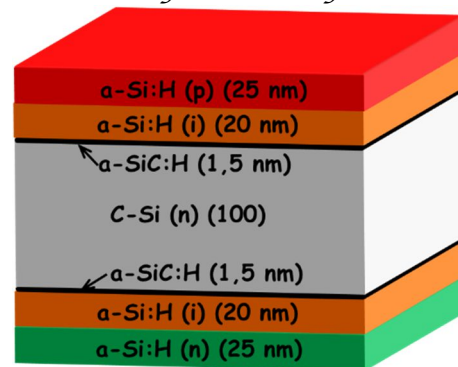


Figure 4-18 : Schéma du précurseur de cellule solaire dont les propriétés optiques sont analysées en ellipsométrie en fonction du traitement subi par l'échantillon.

Les parties imaginaires des pseudo-fonctions diélectriques  $\langle \epsilon_i \rangle$  pour les échantillons non implanté (bleu), implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (rouge) et implantés et recuits entre 250°C et 420°C (verts) sont présentés sur un graphique 3D Figure 4-19. Les deux axes horizontaux sont l'énergie des photons du faisceau de mesure incident et les traitements subis par l'échantillon, l'axe z est  $\langle \epsilon_i \rangle$ .



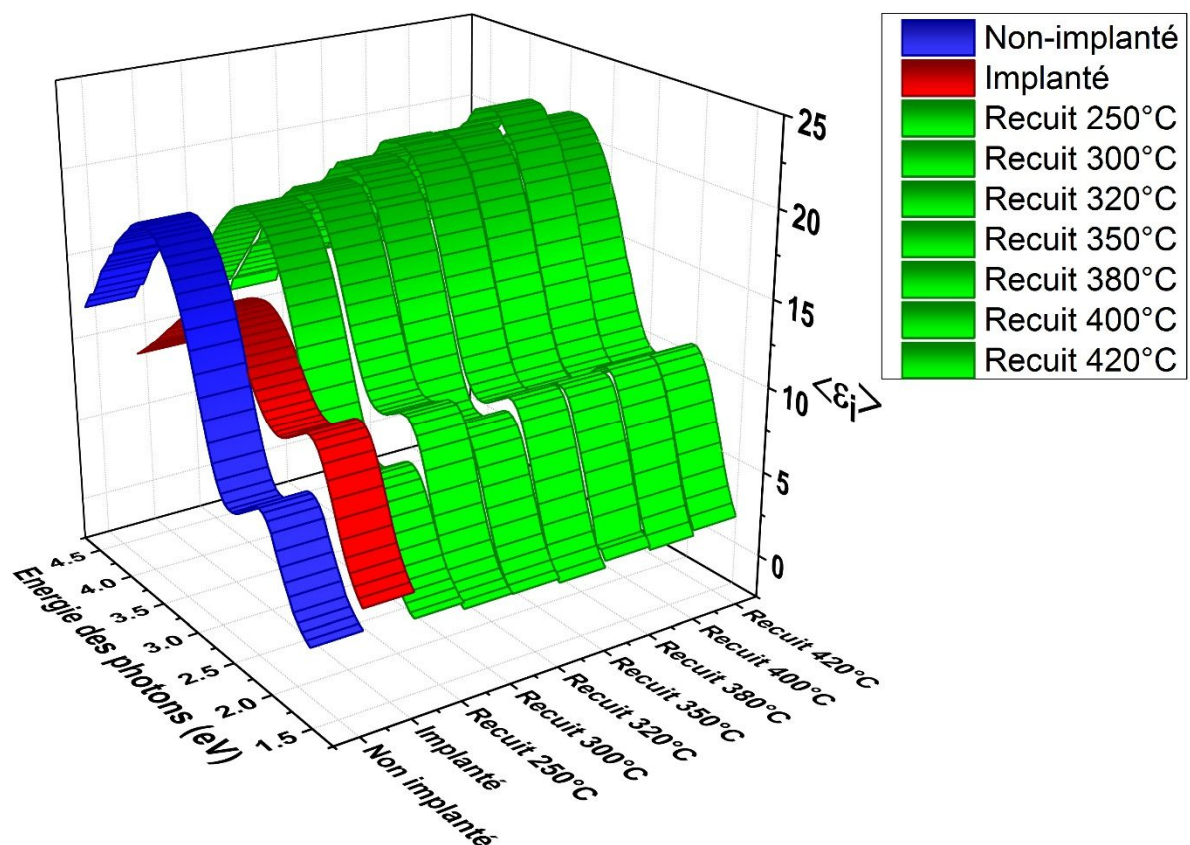


Figure 4-19 : Evolution de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique de l'empilement de couche de silicium amorphe hydrogéné du précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in avant (bleu) et après implantation à 10 keV,  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (rouge) et une série de recuits entre 250°C et 420°C (vert).

Les mesures de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique (Figure 4-19) sont ajustés pour déterminer les paramètres des couches amorphes qui composent l'échantillon tels que le gap ( $E_g$ ), le paramètre A lié à la densité et le paramètre C associé au désordre [18,19].

L'empilement pi étant difficile à modéliser, nous faisons une étude préliminaire pour déterminer l'évolution des paramètres de la couche intrinsèque après implantation et implantation + recuits. Pour cela nous utilisons des échantillons composés d'une unique couche non dopée en face avant du wafer de 25 ou 45 nm (Figure 4-20). L'échantillon constitué d'une couche de silicium amorphe hydrogéné de 25 nm est recuit sans implantation. Tandis que celui constitué d'une couche de 45 nm est implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et recuit sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> à des températures comprises entre 200°C et 420°C.

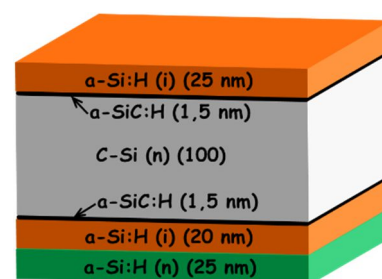


Figure 4-20 : Schéma des précurseurs de cellule solaire utilisés pour l'étude préliminaire qui consiste à déterminer l'évolution des propriétés optiques de la couche non dopée après implantation, implantation + recuit (échantillon avec une couche de a-Si:H de 45 nm) et recuit sans implantation (échantillon avec une couche de a-Si:H de 25 nm).

La Figure 4-21 montre un exemple d'ajustement d'un échantillon  $i/c\text{-Si}/i$  de référence (25 nm) avec le modèle utilisé. Les épaisseurs des couches concordent avec l'épaisseur théoriquement déposée. Le paramètre  $E_0$ , est déterminé avec le précurseur de cellule solaire de référence puis est fixé car considéré comme constant.

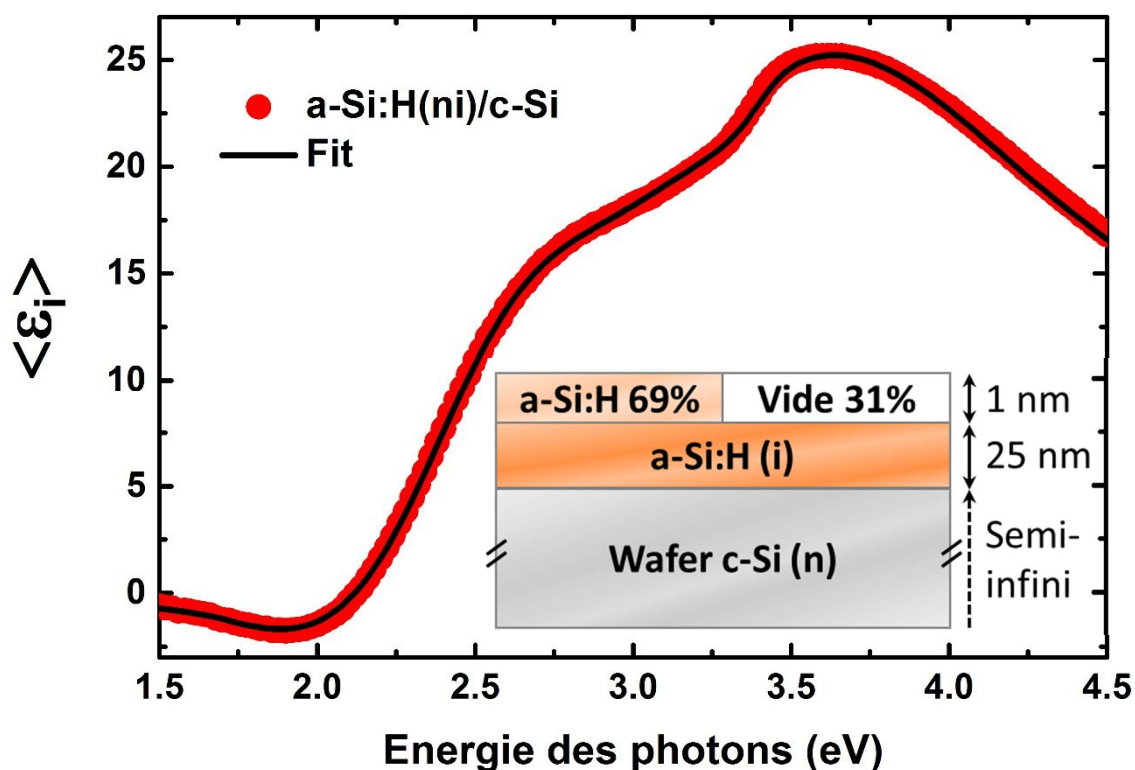
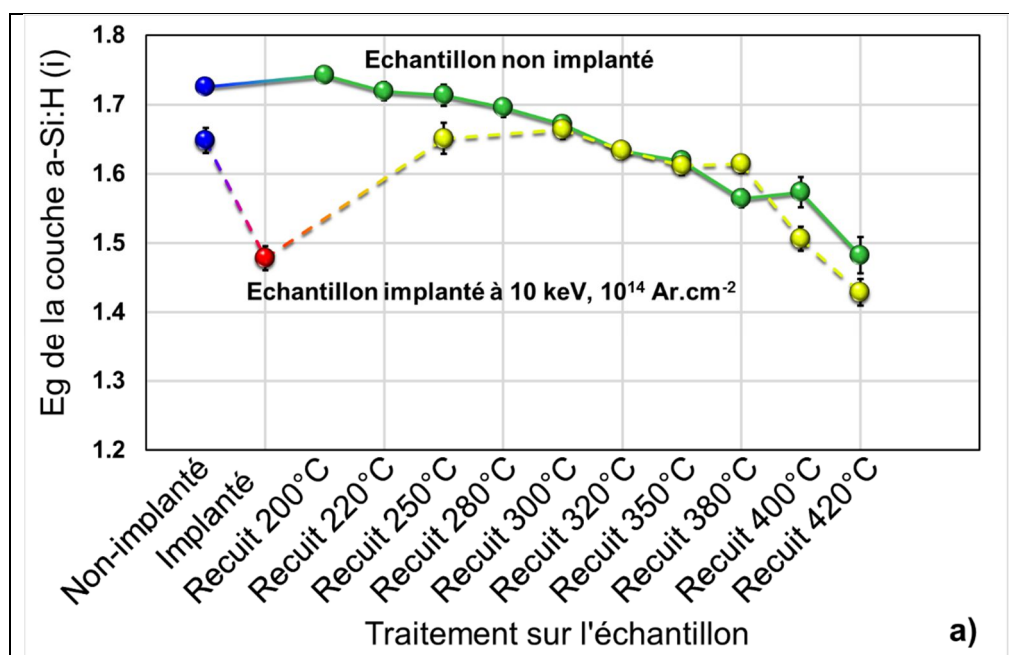
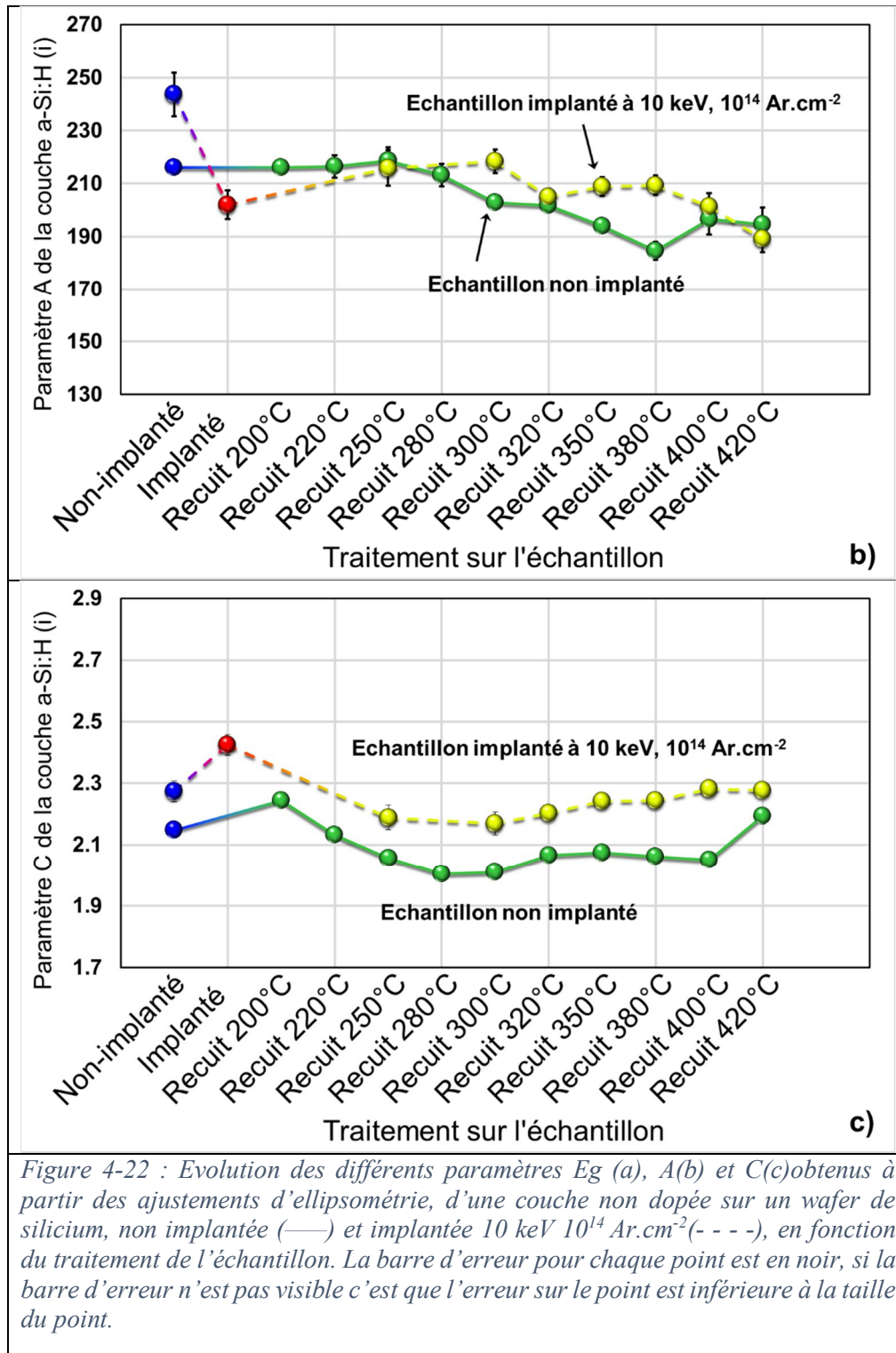


Figure 4-21 : Exemple d'ajustement d'un échantillon  $i/c\text{-Si}/i$  de référence.

L'évolution des paramètres optiques tels que le gap et les paramètres A et C issus des ajustements pour les échantillons avant et après implantation et après implantation + recuit sont présentés Figure 4-22.





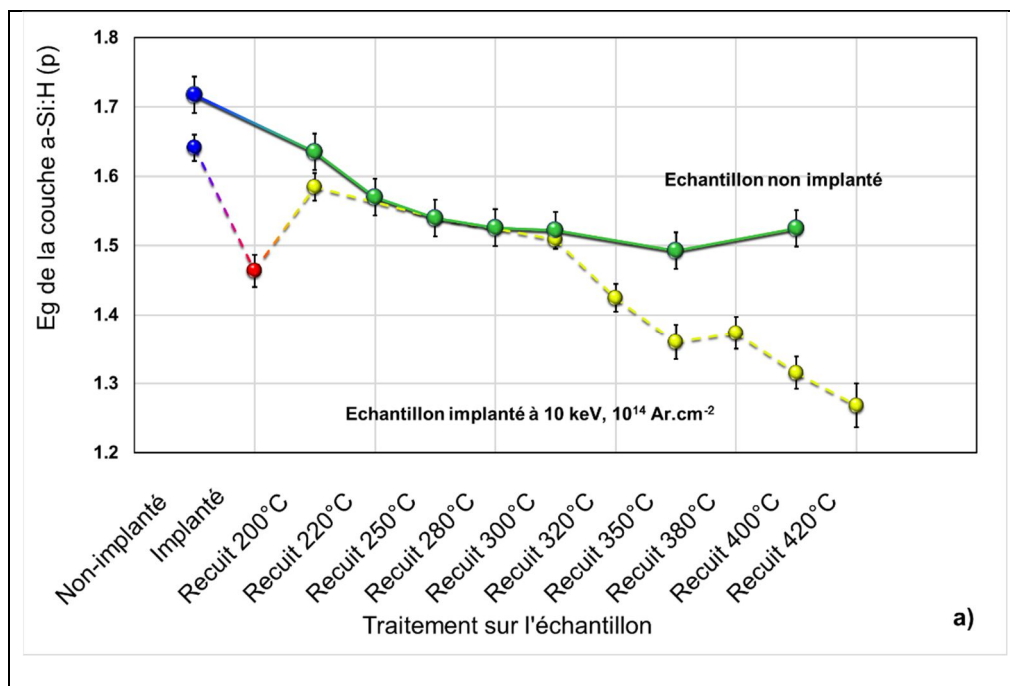
La Figure 4-22a présente l'évolution du gap d'une couche de silicium amorphe hydrogéné non implanté et implanté à 10 keV,  $10^{14}$  Ar.cm $^{-2}$ , en fonction de la température de recuit. Pour l'échantillon non implanté le gap diminue continuellement avec la température de recuit. Ces résultats sont cohérents avec l'exodiffusion de l'hydrogène qui génère des liaisons pendantes dans le silicium amorphe. L'échantillon implanté voit son gap diminuer avec l'implantation puis remonter avec le recuit jusqu'à 300°C où le gap retrouve sa valeur avant implantation. Après un recuit à 300°C le gap suit la même évolution que pour l'échantillon non implanté.

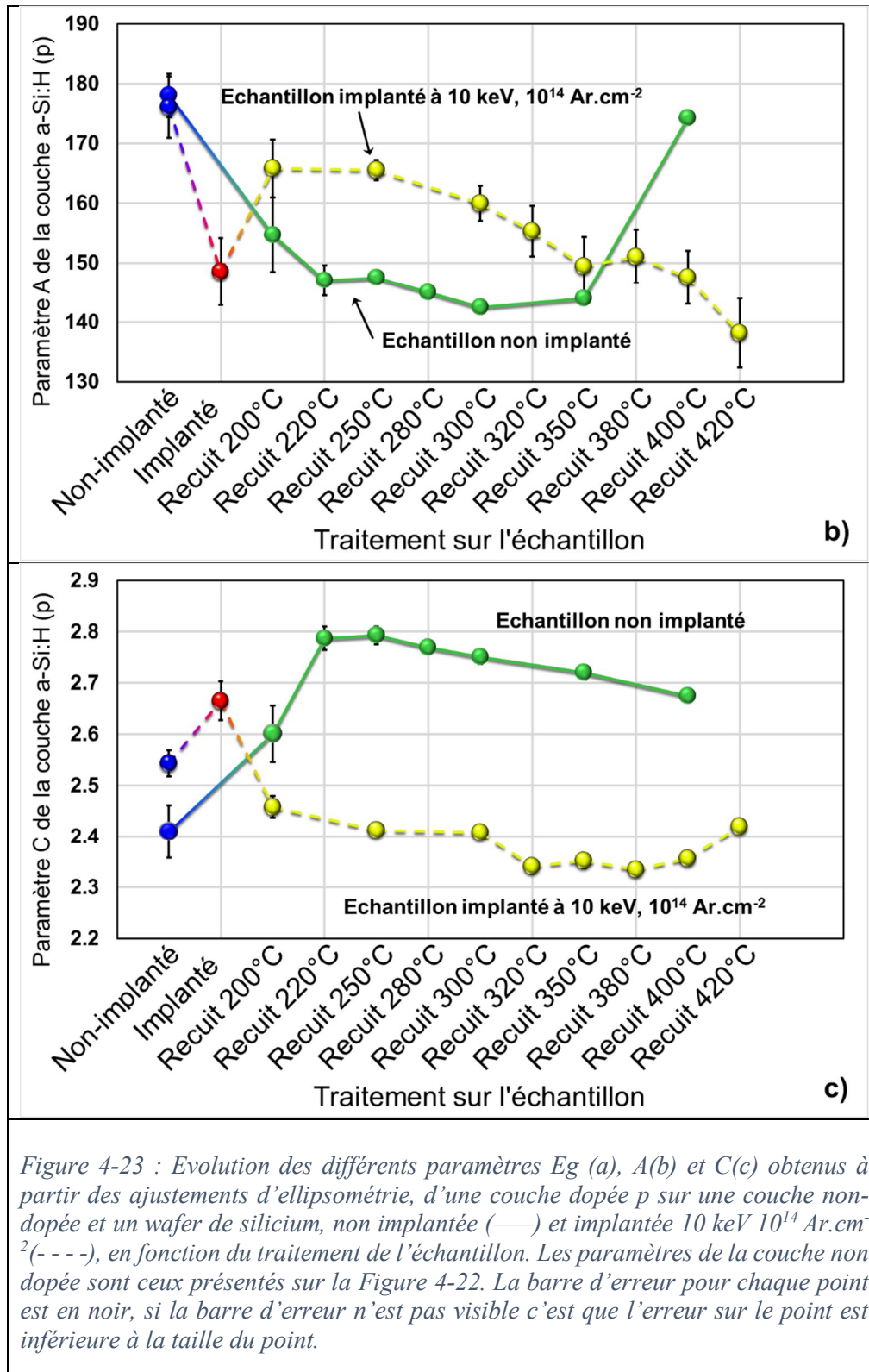
La Figure 4-22b présente l'évolution du paramètre A, ce paramètre est lié à la densité de la couche. La densité de l'échantillon non implanté reste constante jusqu'à un recuit à 250°C, puis elle diminue avec la température de recuit jusqu'à 380°C. Cette diminution de la densité peut être attribuée à l'effusion des atomes d'hydrogène ainsi qu'à l'absence de réorganisation de la couche. Après un recuit à 380°C la densité augmente de nouveau, ce phénomène peut être attribué à une réorganisation de la couche. Dans le cas de l'échantillon implanté, nous observons une diminution de la densité de la couche de silicium amorphe hydrogéné, qui peut s'expliquer par l'écartement des atomes dû au passage des ions dans la matière. En pénétrant dans le silicium les atomes d'argon vont collisionner et pousser les atomes de la cible en transférant leur énergie pour se frayer un chemin dans la matière. Cette diminution est suivie d'une légère augmentation avec des recuits jusqu'à 300°C, qui peut s'expliquer par un début de relaxation. Puis de nouveau une baisse intervient avec l'augmentation de la température de recuit due à l'exodiffusion. Notons toutefois que les changements sont faibles.

La Figure 4-22c présente l'évolution du paramètre C, associé au désordre dans la couche. Après un recuit à 200°C le paramètre C de la couche de silicium amorphe hydrogéné non implanté augmente légèrement. Avec des recuits à plus haute température, l'énergie apportée au système est plus importante et la matrice peut commencer à se réarranger et certaines tensions se relaxent, ce qui compense le désordre. Lorsque la température continue d'augmenter, le désordre croît de nouveau.

Pour l'échantillon implanté, le désordre augmente avec l'implantation puis diminue avec des recuits jusqu'à 300°C. A partir de 320°C le désordre augmente de nouveau avec la température de recuit. Il faut noter que le désordre augmente lorsque la densité diminue.

Nous nous sommes servis des résultats précédents pour ajuster les paramètres de la couche de silicium amorphe dopé p. Nous avons fixé les paramètres de la couche non-dopée et modélisé ceux de la couche dopée (Figure 4-23).





Le gap de la couche de silicium amorphe hydrogéné dopé p non implanté (Figure 4-23a) diminue avec l'augmentation de la température de recuit ce qui est en bon accord avec les observations dans la littérature sur l'exodiffusion des atomes d'hydrogène [20]. L'implantation induit une forte diminution du gap de la couche (due aux nombreux défauts d'implantation). Le recuit à 200°C permet d'apporter l'énergie nécessaire pour passiver une grande partie des



défauts d'implantation. Pour des recuits entre 220°C et 300°C le gap des couches implantée et non-implantée se superposent. Pour des recuits supérieurs à 320°C le gap de la couche implantée chute plus vite.

Le paramètre A (Figure 4-23b), associé à la densité, diminue avec la température de recuit jusqu'à 350°C du fait de l'exodiffusion de l'hydrogène, ce qui coïncide avec la diminution du gap. Après un recuit à 400°C la densité augmente à cause de la réorganisation du silicium amorphe. L'implantation de la couche induit une forte diminution du paramètre A, puisque l'implantation écarte des atomes de la cible. Après un recuit à 200°C la densité augmente tout en restant inférieure à la valeur initiale ; cette augmentation peut s'expliquer par un réarrangement et une relaxation des tensions de la matrice dus à l'implantation. Enfin, la densité diminue avec l'exodiffusion de l'hydrogène.

Le paramètre C, (Figure 4-23c), associé au désordre, augmente fortement avec la température de recuit jusqu'à 220°C puis il diminue avec l'augmentation de la température et la réorganisation de la couche. Pour la couche implantée le désordre augmente après l'implantation, puis relaxe avec les recuits jusqu'à 380°C. Pour des températures plus élevées le désordre augmente et la densité baisse.

Après un recuit autour de 300°C le gap du silicium amorphe hydrogéné intrinsèque revient à la valeur avant implantation. C'est également à cette température que la densité est la plus élevée après l'implantation (même si elle reste inférieure à la valeur avant implantation) et le désordre le plus faible. La couche dopée p a un comportement différent de la couche intrinsèque lors de l'implantation et les recuits, les changements de propriétés optiques y sont plus importants. Notons toutefois que le paramètre C de l'échantillon implanté est largement inférieur à celui de l'échantillon non implanté.

Les changements structuraux des couches de silicium amorphe hydrogéné ne nous permettent pas d'expliquer pourquoi nous obtenons une meilleure passivation du cristal après implantation et recuit. En effet, les changements les plus prononcés, comparé à l'échantillon non implanté, sont observés sur la couche dopée p, or c'est la couche de a-Si:H (i) qui est en contact avec le cristal et qui passive sa surface.

### III. Tenue de la passivation avec la température

Nous avons vu précédemment que l'implantation et les recuits permettent aux cellules d'avoir une durée de vie effective supérieure à 1 ms et ce jusqu'à une température de recuit 400°C. La durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires est limitée par les liaisons pendantes (centres de recombinaisons), qui se situent essentiellement à l'interface amorphe-cristal. La passivation de ces liaisons pendantes est assurée par l'ajout d'atomes d'hydrogène. Le recuit à une température supérieure à 200°C d'une cellule non implantée entraîne l'effusion de l'hydrogène, ce qui produit des liaisons pendantes et fait chuter la durée de vie effective. Si ce sont les atomes d'hydrogène qui assurent la passivation et qu'après implantation et recuits nous gardons une bonne passivation, on peut faire l'hypothèse que l'implantation et les recuits permettent de préserver une quantité suffisante d'hydrogène à l'interface pour passiver les défauts jusqu'à 400°C. Pour expliquer cette hypothèse, nous proposons deux mécanismes :

- a) L'hydrogène qui passive les défauts après les recuits est dû à une incorporation d'hydrogène provenant de l'extérieur de la cellule, plus précisément du gaz de recuit ( $N_2-H_2$ ).

b) L'hydrogène des couches a-Si:H reste dans la cellule malgré les recuits. L'implantation brise des liaisons Si – Si, Si – H et des molécules H<sub>2</sub> présentes dans la couche amorphe. Les atomes d'hydrogène dissociés lors de l'implantation peuvent se lier aux nouvelles liaisons pendantes. Cela forme une réserve d'hydrogène disponible lors des recuits. Pour commencer nous cherchons à évaluer l'évolution de la concentration et de la position des atomes d'hydrogène après l'implantation et les recuits.

### 1. Evolution des profils d'hydrogène lors de l'implantation et les recuits

Cette évolution de la concentration et de la position des atomes d'hydrogène est déterminée par des mesures SIMS. Nous prenons comme référence le profil d'hydrogène de l'échantillon non implanté présenté sur la Figure 4-16. Le profil est reporté en bleu (courbe pleine) sur la Figure 4-24.

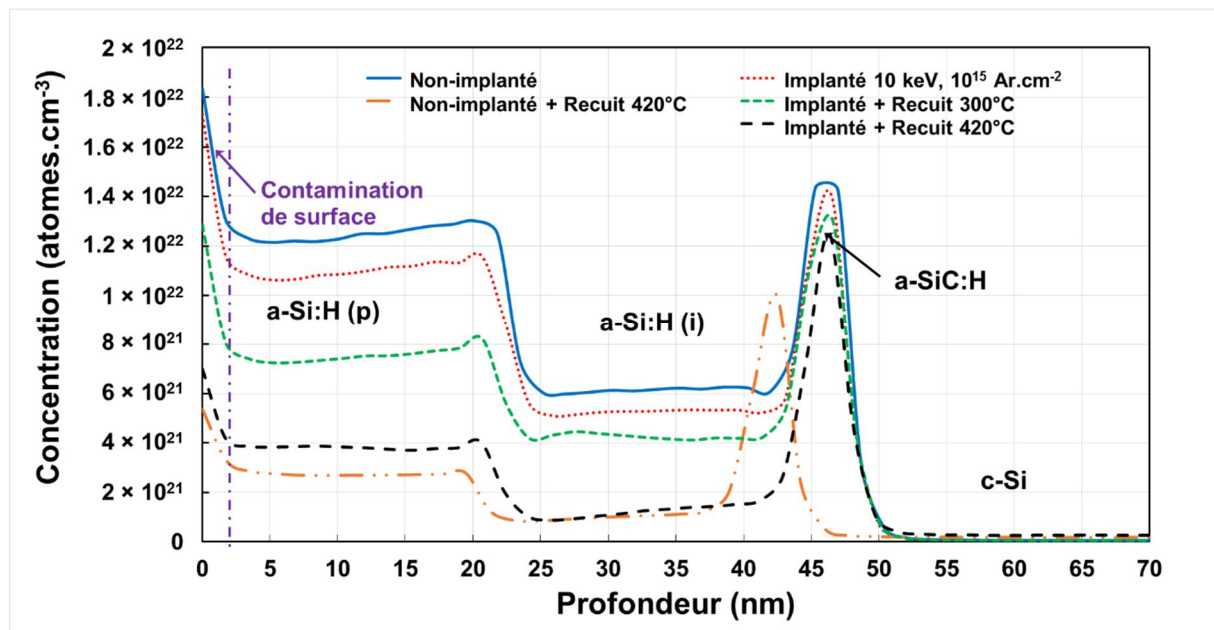


Figure 4-24 : Profils de la concentration d'hydrogène dans les précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in en fonction de la profondeur avant implantation (bleu), après implantation à une énergie de 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  (rouge), après implantation et recuit à 300°C (vert) et 420°C (noir) et recuits sans implantations à 300°C (violet) et 420°C (orange). Un échantillon étalon de silicium implanté avec de l'hydrogène a permis de présenter les résultats en concentration.

Nous avons ensuite mesuré la concentration d'hydrogène en fonction de la profondeur par rapport à la surface pour les échantillons non-implantés et recuits à 420°C, implanté (10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ ) et implanté et recuit à 300°C et à 420°C. Sur ces mesures nous distinguons très clairement les différentes couches qui constituent l'échantillon.

Nous observons un décalage en profondeur pour l'échantillon recuits et non implanté. En effet, l'échantillon utilisé pour ces mesures a été prélevés sur une zone différente du wafer (bord) où l'épaisseur de silicium amorphe hydrogéné est plus faible. En effet, avec les mesures d'ellipsométrie nous avons remarqué que les dépôts ne sont pas homogènes sur la totalité de la surface, les bords étant sensiblement plus fins. La variation entre le centre du wafer et les bords est de 23 nm.

En surface nous trouvons la couche de silicium amorphe hydrogéné dopé p. Cette couche comporte un grand nombre d'atomes d'hydrogène ( $1,3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). Ensuite vient la couche de



silicium amorphe hydrogéné non dopée ( $6,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) suivie par la couche de silicium amorphe carbonée et l'interface amorphe/cristal, où se trouve un pic de concentration d'hydrogène ( $1,42 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). Pour finir, le cristal qui se distingue par sa très faible concentration d'hydrogène.

Les mesures SIMS montrent que l'implantation induit une diminution de la concentration d'hydrogène dans la couche dopée p de 23% ( $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) et de seulement 15 % dans la couche intrinsèque ( $5,3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). La perte d'hydrogène à l'interface amorphe/cristal est seulement de 3 %. Après le recuit à 300°C (courbe verte), la durée de vie effective augmente, alors que la concentration d'hydrogène à l'interface baisse encore de 7% par rapport à l'échantillon implanté (courbe rouge). La couche dopée p perd encore 25 % d'hydrogène après le recuit à 300°C et la couche intrinsèque 21%. Ces diminutions sont dues à l'exodiffusion de l'hydrogène présent dans les couches (comme nous le verrons plus loin (Figure 4-32), ce qui libère des liaisons pendantes [20–23]. Toutefois, si la durée de vie effective du précurseur de cellule solaire implanté ne diminue pas après un recuit à 300°C malgré la diminution de la concentration d'hydrogène, c'est parce que durant le recuit une partie des liaisons pendantes se recombinaient pour former des liaisons Si – Si, tandis qu'une autre partie est passivée par des atomes d'hydrogène. L'hydrogène en excès peut alors sortir de la couche.

Nous constatons également que l'hydrogène ne se répartit pas de façon homogène dans l'échantillon et cela malgré les recuits. L'hydrogène s'accumule là où se situent les liaisons pendantes, à l'interface amorphe/cristal.

Les recuits à 420°C font encore diminuer la concentration d'hydrogène dans les deux couches de silicium amorphe hydrogéné et ce dans une moindre mesure pour les échantillons implantés.

Après une implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et un recuit à 420°C la concentration d'hydrogène dans la couche amorphe intrinsèque est la même que celle de la couche a-Si:H (i) de l'échantillon non implanté recuit à la même température ( $1,3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). La concentration d'hydrogène dans la couche intrinsèque après un recuit à 420°C est dix fois plus faible que la concentration initiale de la couche dopée p. Il semble qu'après un recuit à 420°C l'implantation n'a pas d'impact sur la concentration d'hydrogène dans la couche intrinsèque. En revanche, dans la couche dopée p, nous remarquons que la concentration d'hydrogène reste plus faible après le recuit à 420°C dans l'échantillon non-implanté que dans l'échantillon implanté. La diminution de la concentration d'hydrogène à l'interface amorphe/cristal est corrélée à la forte chute de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires après un recuit à 420°C. Cette diminution est de 12% lorsque le précurseur de cellule solaire est implanté et de 30% lorsqu'il ne l'est pas. Nous pouvons donc déduire que l'implantation permet de conserver l'hydrogène même suite aux recuits.

Nous pouvons également distinguer un léger pic d'hydrogène juste avant l'interface a-Si:H (p)/a-Si:H (i), dans les échantillons implantés et implantés + recuits. Nous reviendrons plus tard sur l'origine de ce pic.

Nous avons proposé deux mécanismes pour rendre compte de la présence d'hydrogène plus importante pour un échantillon implanté comparé à un échantillon non implanté après un recuit à une même température. La première est que l'hydrogène est apporté par le gaz de recuit ( $\text{N}_2\text{-H}_2$ ) et la seconde que l'hydrogène reste piégé à l'interface amorphe/cristal malgré les recuits. Nous allons par la suite essayer de valider une de ces deux hypothèses.

## 2. Apport d'hydrogène par le gaz de recuit

Les échantillons sont recuits sous atmosphère contrôlée, le gaz utilisé est un mélange de 4% de  $H_2$  dans  $N_2$  (forming gas) [24]. Nous supposons que le dihydrogène présent dans le gaz de recuit pénètre dans l'échantillon et passive la cellule. Nous cherchons à comprendre la raison pour laquelle l'hydrogène provenant du gaz de recuit, pourrait pénétrer plus facilement dans les échantillons préalablement implantés, mais pas dans les échantillons non-implantés.

Une des explications que nous avançons est que les ions  $Ar^+$  en pénétrant dans le silicium amorphe écartent les atomes et augmentent la distance interatomique. Ceci permettrait aux molécules  $H_2$  de pénétrer dans l'échantillon. L'augmentation de la distance interatomique serait en accord avec les mesures d'ellipsométrie qui montrent que la densité diminue après l'implantation. L'écartement des atomes après l'implantation entraîne des contraintes dans le matériau. Celles-ci peuvent être caractérisées à l'aide de mesures Raman ou en diffraction électronique via des mesures MET.

### *a) Mesures Raman*

Les mesures Raman (Figure 4-25) ont été faites sur la gamme 200 à 900  $cm^{-1}$  sur des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in i) non implanté, ii) implanté avec des ions  $Ar^+$  à une énergie de 10 keV avec une fluence de  $10^{14} Ar.cm^{-2}$ , iii) implanté et recuit à 300°C. Un échantillon non implanté est également recuit à la même température. Nous utilisons une excitation avec un laser bleu à 473 nm pour faire ces mesures car sa longueur de pénétration dans le matériau correspond à la zone que nous souhaitons étudier, à savoir la couche amorphe.

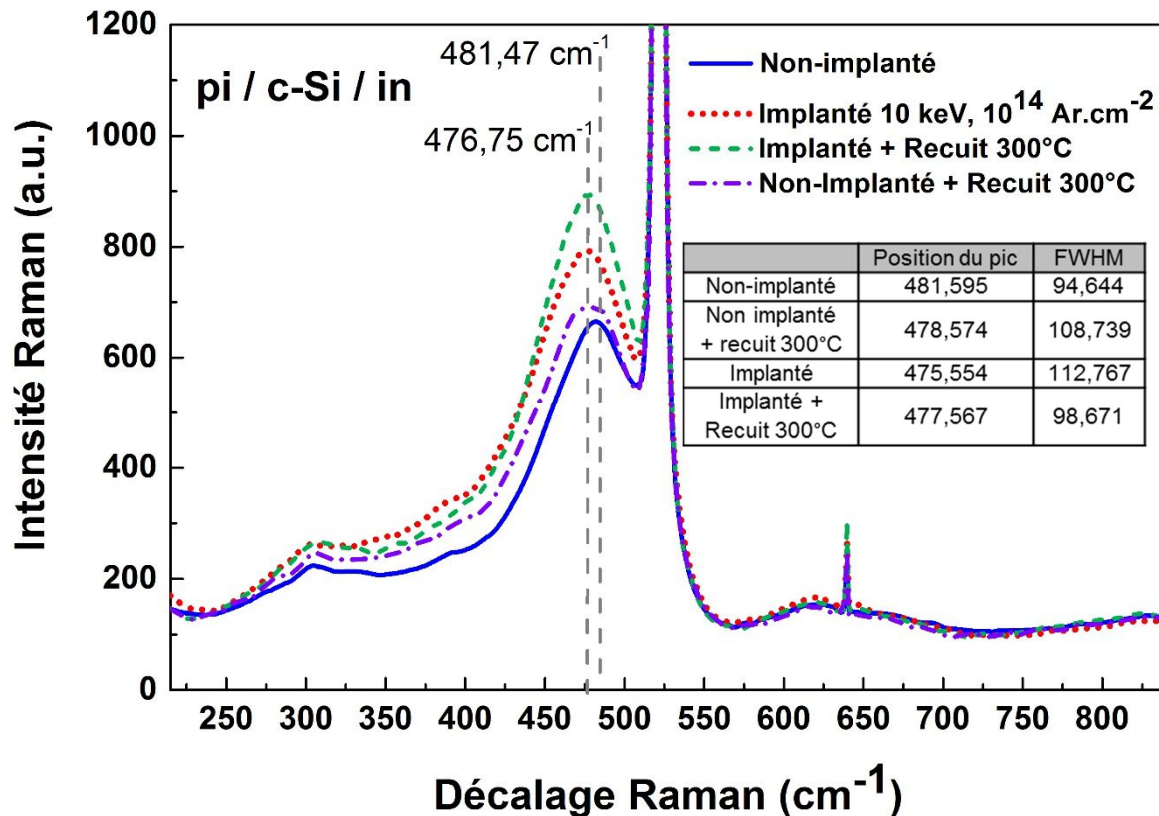


Figure 4-25 : Spectres Raman, des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in, mettant en évidence la présence de contraintes dans le silicium amorphe hydrogéné après implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et implantation + recuit à 300°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, comparé à l'échantillon non implanté.

En spectroscopie Raman, le phonon transverse optique (TO) caractéristique du silicium cristallin est caractérisé par un pic à 520 cm<sup>-1</sup>. Le phonon TO caractéristique du silicium amorphe est une gaussienne plus large centrée autour de 480 cm<sup>-1</sup>. Nos spectres montrent un décalage de 481,6 cm<sup>-1</sup> avant implantation à 475,6 cm<sup>-1</sup> après implantation du maximum du pic du silicium amorphe. Ce décalage indique des contraintes en tensions dans le matériau et donc une dilatation après l'implantation [25,26]. Le recuit à 300°C ne permet pas de relaxer ces contraintes, puisque le pic du silicium amorphe reste centré sur 477,6 cm<sup>-1</sup>. La gaussienne caractéristique du silicium amorphe sur les mesures Raman de l'échantillon recuit à 300°C sans implantation présente également un décalage vers de plus faibles nombres d'onde par rapport à l'échantillon de référence (478,6 cm<sup>-1</sup>).

La largeur à mi-hauteur (FWHM) du phonon TO du silicium amorphe a été déterminée suite à la décorrélation des pics du c-Si et du a-Si:H puis à un ajustement avec une gaussienne du pic a-Si:H. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur indique une augmentation du désordre dans la couche de silicium amorphe hydrogéné, dû aux distorsions des angles de liaisons [27]. Nous constatons que dans l'échantillon implanté la FWHM est la plus importante. Après recuit la FWHM diminue. Comme avec la position du pic, la FWHM de l'échantillon recuit sans implantation, qui est plus large que celui après implantation et recuit, indique des contraintes en tension.

Nous pouvons donc supposer que l'implantation a suffisamment écarté les atomes de silicium pour que les atomes d'hydrogène du gaz de recuit puissent pénétrer dans la couche.

Nous avons ensuite cherché à déterminer par MET si nous pouvions observer ces différences d'écartement à partir des transformées de Fourier (FFT) et des diffractions des échantillons étudiés en MET.

### b) Diffraction MET

Le cliché de microscopie de la Figure 4-26, présente l'interface amorphe/cristal d'un échantillon non implanté. Cette interface amorphe/cristal est très nette, le dépôt de a-Si:H ne semble pas avoir affecté la surface du cristal. Ce cliché ainsi que ceux des échantillons implanté et implanté + recuit ont été réalisés à l'aide du microscope Titan (NanoMax). Des transformées de Fourier ont ensuite été effectuées sur la zone de la couche amorphe intrinsèque et sur la zone cristalline. Le cliché de diffraction électronique du silicium amorphe est composé de deux halos. Le halo extérieur est trop diffus pour que nous puissions déterminer sa distance par rapport à l'atome central. Le halo au centre positionne les deuxièmes voisins, qui se situent en moyenne à 3,36 Å de l'atome considéré.

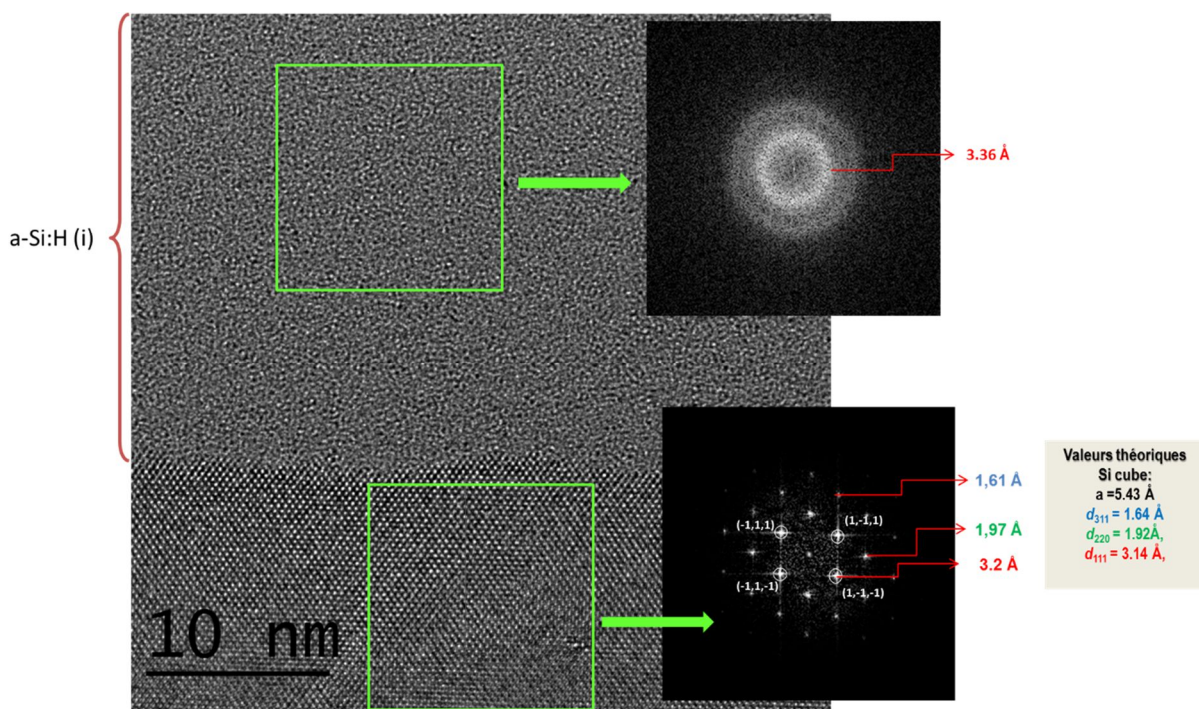


Figure 4-26 : FFT représentant une diffraction électronique d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in non implanté.

La transformée de Fourier du cristal est totalement différente, elle est composée de points distincts qui représentent l'espace réciproque avec lequel il est possible de remonter à la structure du cristal. Pour ces clichés de diffraction les échantillons ont été positionnés en axe de zone [100]. Les distances avec le premier plan réticulaire mesurées dans le cristal pour l'échantillon de référence correspondent aux valeurs théoriques [28]. Les différences entre les valeurs mesurées et la littérature sont dues aux incertitudes de mesures.

Les clichés de microscopie et de diffraction de la couche amorphe d'un échantillon implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> sont présentés Figure 4-27.

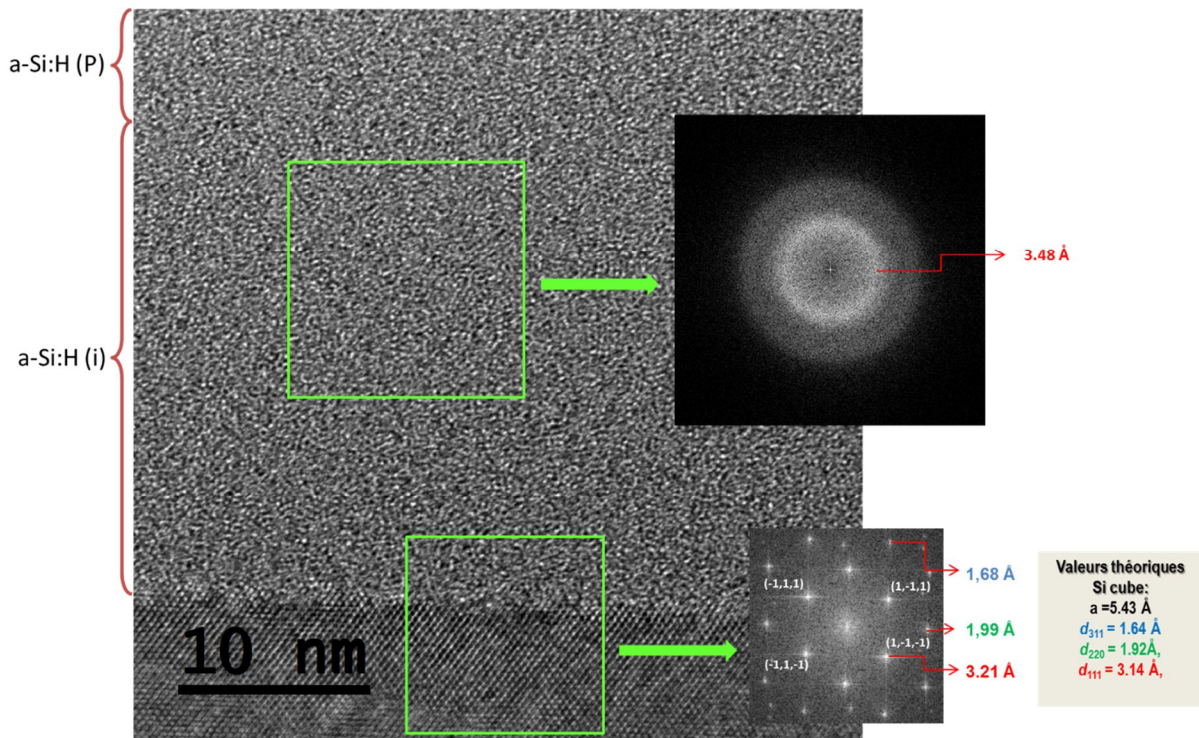


Figure 4-27 : Imagerie et transformée de Fourier d'un échantillon implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

Les valeurs de distances entre les atomes c-Si sont légèrement plus élevées que celles présentées dans la littérature. Cependant ces différences sont tellement faibles qu'elles peuvent être attribuées aux erreurs de mesure. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour confirmer que l'implantation entraîne une dilatation du cristal.

Après implantation, dans l'amorphe, la distance interatomique augmente à 3,36 Å, et à 3,48 Å pour les seconds voisins. L'implantation engendre donc une dilatation de 4% dans le cas des seconds voisins.

Après l'implantation, les échantillons sont recuits sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$  durant 30 minutes à 300°C. Les clichés de microscopie et de diffraction du cristal et de la couche amorphe intrinsèque sont présentés Figure 4-28.



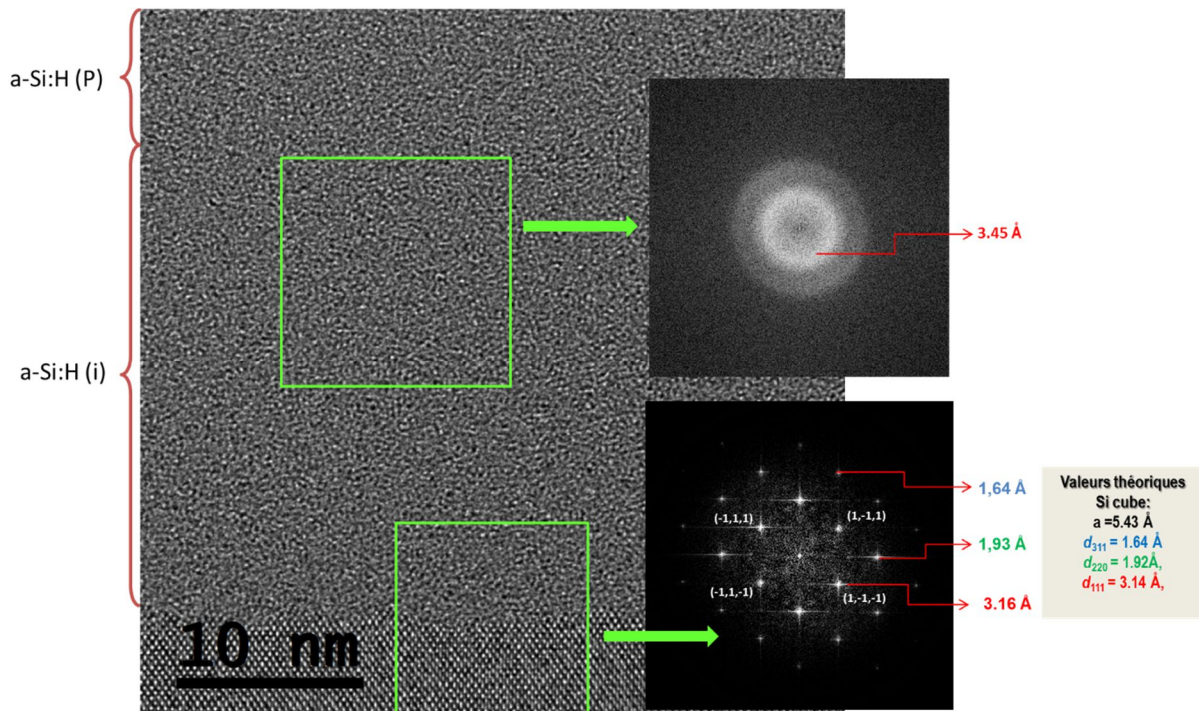


Figure 4-28 : Imagerie et transformée de Fourier d'un échantillon implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , puis recuit à 300°C sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$ .

Après le recuit à 300°C les distances entre voisins mesurées dans le cristal rediminuent en comparaison de celles mesurées dans le cristal implanté, les valeurs se rapprochent des valeurs théoriques. En ce qui concerne la distance interatomique mesurée dans le silicium amorphe intrinsèque, le changement est négligeable après le recuit à 300°C, en comparaison avec l'échantillon implanté, comme nous l'avons déjà observé avec les mesures Raman.

Les distances interatomiques mesurées dans les couches de silicium amorphe intrinsèque pour l'échantillon de référence, implanté et implanté + recuit sont récapitulées dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Récapitulatif des mesures des FFT du silicium amorphe hydrogéné

|                                               | Deuxièmes voisins |
|-----------------------------------------------|-------------------|
| Non-implanté                                  | 3,36 Å            |
| Implanté 10 keV, $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ | 3,48 Å            |
| Implanté + Recuit 300°C                       | 3,45 Å            |
| Valeurs théoriques d'après [29]               | 3,82 Å            |

Ces distances interatomiques mesurées dans le silicium amorphe pour les second voisins sont assez faibles en comparaison des valeurs trouvées dans la littérature [29,30]. De plus dans la littérature, la distance interatomique pour les premiers voisins de  $\sim 2,35 \text{ Å}$ . Cette valeur correspond à la longueur de liaison moyenne Si – Si attendue dans le silicium amorphe [31,32]. Nous n'observons pas ce halo de diffraction car les diffractions proviennent de transformés de Fourier des images de microscopie et non de vrai clichés de diffraction. Le halo à  $\sim 2,34 \text{ Å}$  est caché par celui à 3,36 Å. Cependant en détaillant les profils angulaires des clichés de diffraction (Figure 4-29) nous observons un épaulement à 2,41 Å dans l'échantillon de référence. Cet épaulement se décale à 2,51 Å après implantation puis recuit à 300°C.

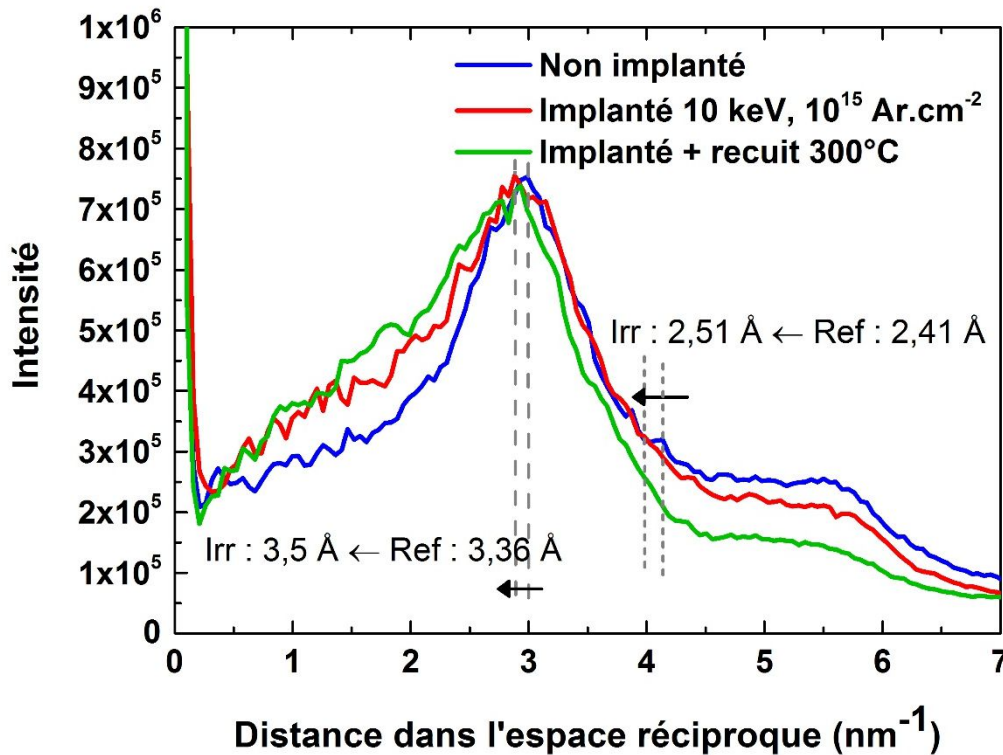


Figure 4-29 : Demi-profils des halos de diffraction électronique du silicium amorphe d'un précurseur de cellule non implanté (bleu), implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  (rouge) et implanté puis recuit à  $300^\circ\text{C}$  (vert). Nous observons un décalage vers de plus faibles  $\text{nm}^{-1}$  (de plus grandes distances nm) du pic à  $3,36 \text{ \AA}$ , correspondant à la distance avec les deuxièmes voisins. Nous observons également un élargissement de ce pic. L'épaule dans le pic ( $\sim 4 \text{ nm}^{-1}$ ) correspond à la distance avec les 1<sup>er</sup>s voisins qui sont présentés dans la littérature. Ces mesures mettent en évidence la présence de contraintes en tension après l'implantation, qui ne disparaissent pas avec le recuit.

Nous observons un shift des pics correspondant aux halos du silicium amorphe après l'implantation. Ce décalage vers de plus faibles  $\text{nm}^{-1}$ , soit une plus grande distance entre atomes indique bien que l'implantation a écarté les atomes du silicium amorphe. Ceci indique une dilatation du matériau qui ne revient pas à l'état initial après un recuit à  $300^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$ . L'élargissement du pic après implantation et implantation + recuit indique une plus grande distribution de distances entre les atomes, ce qui est cohérent avec l'augmentation du désordre dans le matériau mesurée par ellipsométrie (paramètre C) et en Raman à travers l'augmentation de la largeur à mi-hauteur.

### c) Recuit sous azote

Pour vérifier si l'hydrogène provient du forming gas (gaz de recuit), nous avons pris deux quarts de wafer issus du même échantillon pi / c-Si / ip, que nous avons implanté de chaque côté avec des ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$ . Nous avons ensuite recuit le premier précurseur de cellule solaire sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$  et le second sous  $\text{N}_2$ . Les résultats sont présentés sur la Figure 4-30. Nous constatons que le gaz de recuit n'a pas d'influence sur l'amélioration de la durée de vie effective jusqu'à une température de recuit de  $300^\circ\text{C}$ . En effet quel que soit le gaz de recuit la cellule récupère une bonne durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires. Après un recuit à  $320^\circ\text{C}$  le précurseur de cellule solaire recuit sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$  montre une meilleure durée de vie effective que l'échantillon recuit sous  $\text{N}_2$ .



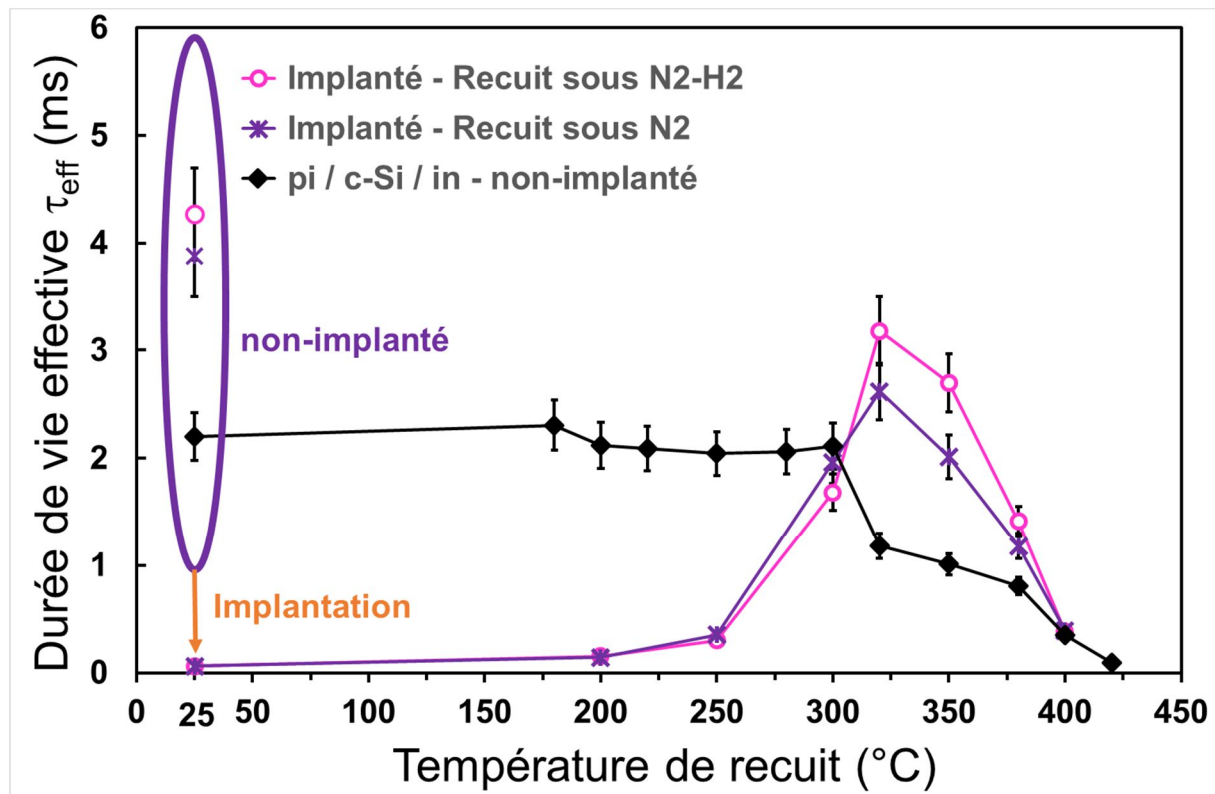


Figure 4-30 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires pi/c-Si(n)/ip, avant et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$ , des deux côtés, à 10 keV, à une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 300°C sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$  (cercles roses) et sous  $\text{N}_2$  (étoiles violettes).

Le fait que les recuits sous  $\text{N}_2$  et  $\text{N}_2\text{-H}_2$  conduisent au même comportement nous mène à supposer que ce n'est pas l'hydrogène du gaz de recuit qui est responsable de l'amélioration de  $\tau_{\text{eff}}$ . Si l'hydrogène ne vient pas d'une source extérieure, c'est que d'une façon ou d'une autre l'implantation piège l'hydrogène dans la cellule et l'empêche de sortir.

Puisque l'implantation et les recuits semblent modifier la perte d'hydrogène de l'échantillon, nous avons effectué des mesures d'exodiffusion.

### 3. Mesures d'exodiffusion

Nous avons étudié l'évolution de l'hydrogène en fonction de la température par exodiffusion. La structure de l'échantillon utilisé pour cette étude est présenté Figure 4-31, c'est un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / ip. La Figure 4-32 montre l'évolution de la pression partielle de  $\text{H}_2$  en fonction de la température de recuit pour un échantillon non implanté (courbe bleue), implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  (courbe rouge) et implanté et recuit à 300°C sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$ .

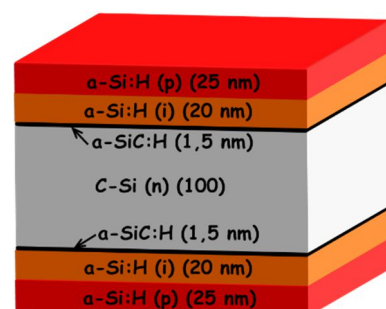


Figure 4-31 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$ , mesuré par exodiffusion.

Une large bande composée de plusieurs épaulements est observable. Nous observons trois principales contributions dans cette bande, une à 300°C, une à 350°C et la dernière à 460°C. Ces différentes contributions signifient que l'hydrogène présent dans le silicium amorphe forme différentes liaisons. En effet, en fonction du type de liaison et de l'environnement de l'hydrogène, la température à laquelle il sort de l'échantillon varie.

Dans la littérature, les courbes d'exodiffusion d'un empilement de couches de silicium amorphe hydrogéné pi présentent trois bandes, une à basse température (proche de 250°C), une seconde à plus haute température (proche de 300°C) et la dernière aux environs de 400°C [33–35]. Les deux bandes à basse température ont été attribuées à l'exodiffusion de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  ou hydrogène faiblement lié (WBH) de la couche dopée p et de la couche intrinsèque respectivement. Tandis que la bande autour de 400°C est attribuée à la rupture de liaisons Si – H, donc à l'hydrogène monoatomique ou fortement lié (TBH).

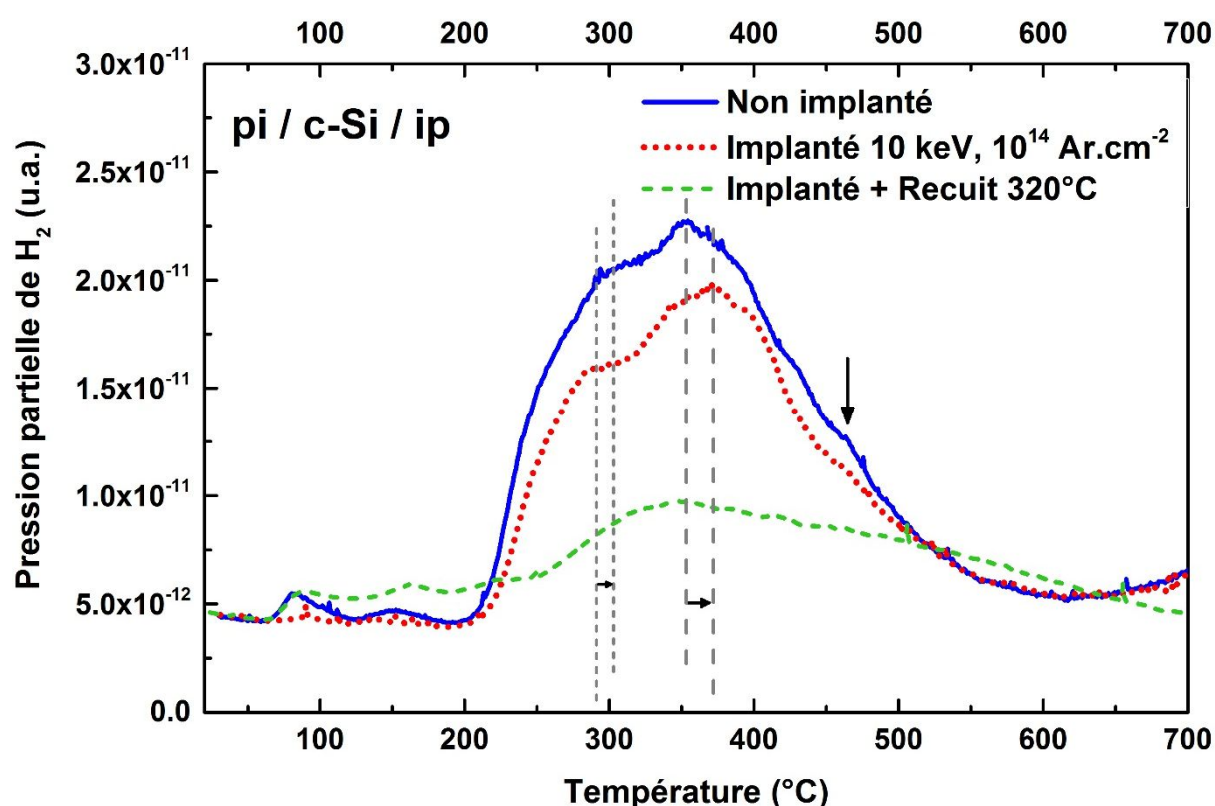


Figure 4-32 : Spectres d'exodiffusion de  $H_2$  d'un échantillon pi / c-Si / ip avant (bleue), après implantation des deux côtés à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  (rouge) et après implantation et recuit à 320°C pendant 30 minutes sous  $N_2-H_2$  (vert).

Dans notre cas, nous observons deux épaulements à basse température, un à 300°C et l'autre à 350°C, nous attribuons le premier à l'exodiffusion de l'hydrogène de la couche amorphe hydrogénée dopée p et le second, à 350°C, à l'hydrogène présent dans la couche intrinsèque [36].

Après l'implantation à 10 keV, la bande caractéristique de la diffusion du dihydrogène de la couche a-Si:H (i) se décale vers une température de recuit plus élevée (370°C). Tandis que l'épaulement dû à l'exodiffusion des atomes hydrogène faiblement liés dans la couche a-Si:H

(p) se décale à 290°C. Mais ce qu'il faut surtout noter c'est qu'après l'implantation, l'intensité de cet épaulement diminue. L'épaulement, à 400°C dans la littérature, caractéristique de la diffusion des hydrogènes monoatomiques (comme des liaisons Si – H), est décalé à 460°C dans notre empilement pi. L'implantation n'a pas d'impact sur la position de cet épaulement. Après l'implantation et un recuit à 320°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, l'exodiffusion de l'hydrogène s'étale sur une plus grande plage de température (entre 250 et 700°C). De plus il semble que l'épaulement à basse température, dû à l'exodiffusion des atomes d'hydrogène présents dans la couche dopée p disparaît.

L'intégrale des courbes est proportionnelle à la quantité d'hydrogène présent dans l'échantillon. Les intégrales pour les échantillons non-implanté, implanté et implanté et recuit sont présentées dans le Tableau 4-2. Les trois échantillons ont la même surface et épaisseur.

*Tableau 4-2 : Comparaison des intégrales sous les courbes (entre 30 et 800°C) pour les différents échantillons étudiés en exodiffusion.*

|                                                              | Intégration (u.a.)    |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Echantillon non implanté                                     | $8,85 \times 10^{-9}$ |
| Echantillon implanté à 10 keV, $10^{14}$ Ar.cm <sup>-2</sup> | $6,07 \times 10^{-9}$ |
| Echantillon implanté + recuit 320°C                          | $4,62 \times 10^{-9}$ |

Comme l'ont montré les mesures de SIMS (Figure 4-24), la quantité d'hydrogène baisse après l'implantation et baisse encore après le recuit à 320°C. Cependant, la diminution d'hydrogène déterminée en SIMS est de 12% entre l'échantillon implanté et l'échantillon de référence. Alors que cette baisse est de 31% lorsqu'elle est mesurée en exodiffusion. Dans le cas des échantillons implantés et recuits la baisse totale est de 34% en SIMS et de 48% en exodiffusion. Cela peut signifier qu'une plus grande partie de l'hydrogène se trouve sous la forme monoatomique après implantation et que tout l'hydrogène monoatomique ne se lie pas pour former des molécules H<sub>2</sub>.

Les mesures d'exodiffusion de la couche pi implantée à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> nous indiquent que l'implantation permet de repousser la température à laquelle l'hydrogène sort.

#### 4. Piégeage de l'hydrogène par les défauts

Etant donné que les recuits sous N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> conduisent à une amélioration similaire de la  $\tau_{\text{eff}}$ , nous pouvons conclure que l'hydrogène responsable de la passivation lors des recuits doit provenir de l'échantillon. Nous avons donc cherché à savoir quel phénomène pouvait permettre de garder l'hydrogène dans les précurseurs de cellules solaires malgré les recuits. Pour cela nous avons fait des mesures Raman et des clichés MET.

##### *a) Mesures Raman*

Les ions argon, en pénétrant dans le silicium amorphe hydrogéné, cassent des liaisons Si – Si, ce qui crée de liaisons pendantes. Notre seconde hypothèse est qu'une partie de ces liaisons très réactives se lie avec des atomes d'hydrogène non liés présents dans la couche. Cette hypothèse est appuyée par les mesures de spectrométrie Raman à des nombres d'ondes entre 1700 et 2400 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux modes de vibration des liaisons Si – H [37]. On constate que la quantité de liaisons Si – H est plus importante (39 %) dans l'échantillon implanté que dans l'échantillon de référence, comme nous pouvons l'observer via la bande caractéristique

aux alentours de  $2000\text{ cm}^{-1}$  [38]. Ceci est un résultat inattendu que nous tenterons d'expliquer par la suite.

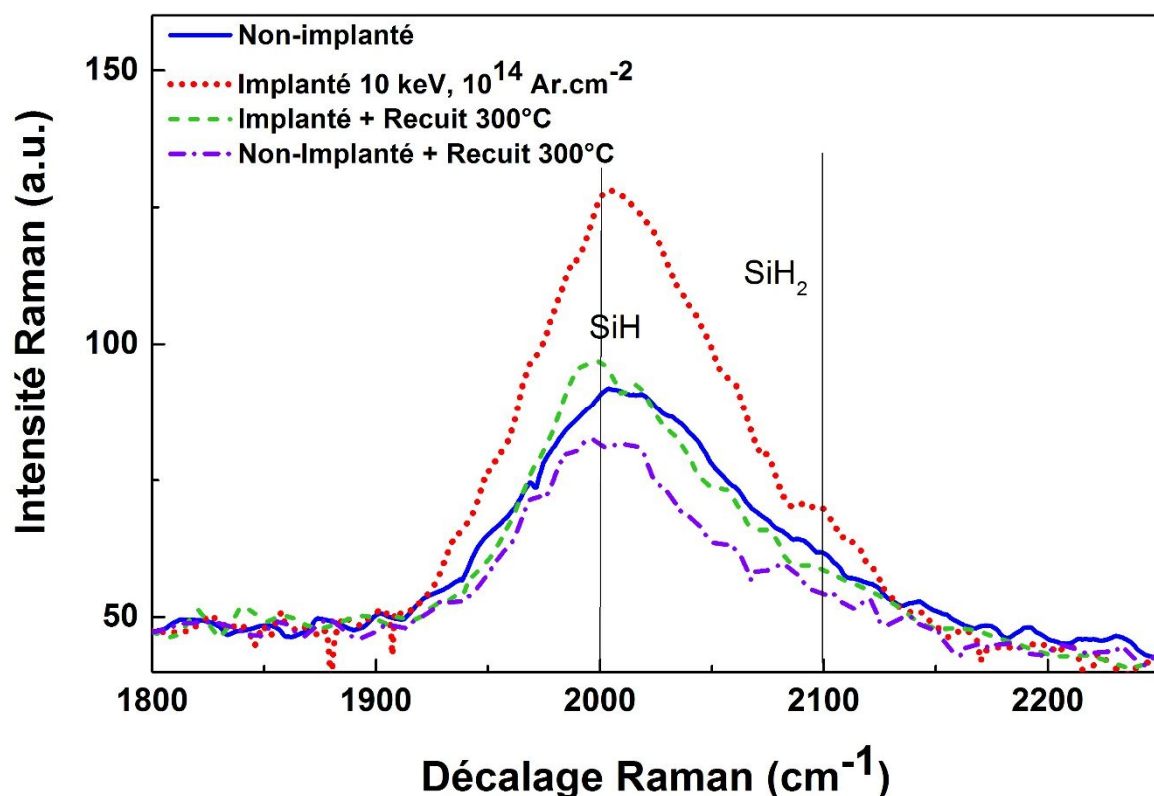


Figure 4-33 : Spectre Raman présentant la quantité de liaisons Si-H et Si=H<sub>2</sub> dans des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in non implanté, implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}\text{ Ar.cm}^{-2}$  et implanté et recuit à 300°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>.

L'échantillon implanté (courbe rouge) présente un épaulement aux alentours de  $2100\text{ cm}^{-1}$ , ce pic est attribué à des liaisons Si = H<sub>2</sub>.

Lors de l'implantation, des liaisons Si-Si et Si-H sont cassées, ce qui génère un grand nombre de liaisons pendantes et entraîne la chute de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent. Certaines de ces liaisons pendantes sont de nouveaux passivées par les atomes d'hydrogène présents dans le matériau. Les atomes d'hydrogène peuvent provenir des liaisons Si-H brisées lors de l'implantation ou de la dissociation des molécules d'hydrogène (H<sub>2</sub>) piégés dans les sites interstitiels lors des dépôts. Cet hydrogène moléculaire peut atteindre 40% de l'hydrogène dans une bonne couche de a-Si:H déposée par PECVD et nous le retrouvons dans l'équivalent des sites tétraédriques dans le silicium amorphe [39].

Après le recuit la quantité de liaisons Si-H diminue et revient au niveau de l'échantillon non implanté. La diminution de la quantité de liaisons Si-H est décrite par l'équation 4.1 qui correspond à la formation d'une liaison Si-Si à partir de deux liaisons Si-H.



En l'absence d'implantation, la quantité de liaisons Si-H diminue également. Cette diminution serait due au phénomène décrit par l'équation 4.1 et à l'exodiffusion des atomes d'hydrogène, qui créent des liaisons pendantes.

#### *b) Mesures EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)*

L'implantation entraîne la cassure de liaisons Si – Si. Au maximum du profil d'implantation la dose d'argon est telle que des cavités (d'environ 2 nm de diamètre) se forment comme nous pouvons le voir sur l'image de microscopie (Figure 4-34).

Les images a et b de la Figure 4-34 présentent l'interface amorphe/cristal d'un précurseur de cellule solaire implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, en sous et sur focalisation. A gauche de l'image se trouve le cristal, puis en allant vers le droite nous avons l'interface amorphe/cristal, la couche de silicium amorphe hydrogéné et enfin le platine. En sous focalisation (Figure 4-34a) les cavités au centre de la couche amorphe apparaissent en blanc. En sous focalisation (Figure 4-34b), elles apparaissent plus foncée. La défocalisation permet de voir alternativement les différentes extrémités des bulles.

La soustraction des images en sur et sous focalisation permet d'augmenter le contraste au niveau des cavités (Figure 4-34c), elles apparaissent en noir. Sur l'image en couleur (Figure 4-34d) nous imageons les cavités en rouge. Ainsi nous voyons clairement le maximum de cavités dans la zone inférieure de la couche (p) a-Si:H, comme attendu d'après les simulations SRIM qui prédisent un maximum d'ions Ar à environ 12 nm sous la surface.



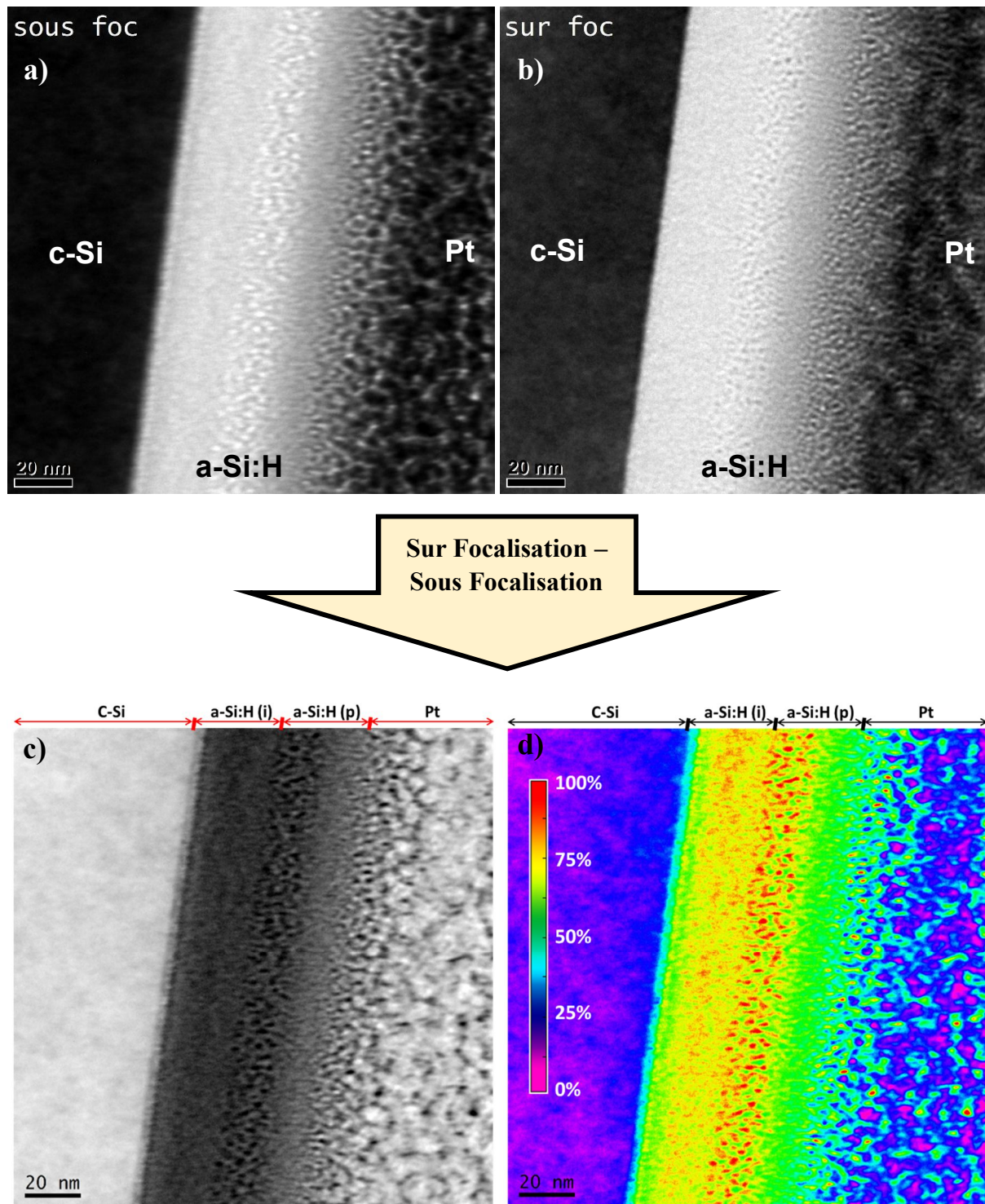


Figure 4-34 : Clichés de microscopie de l'interface amorphe cristal, d'un précurseur de cellule solaire pi/c-Si(n)/in implanté à 10 keV et  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, sur focalisé (a), sous focalisé (b) et la différence entre le cliché sur focalisé et le cliché sous focalisé (c et d). En soustrayant le cliché sous focalisé au cliché sur focalisé, nous mettons en évidence la présence de cavités en noir (c) ou rouge, sur la photo traitée avec une échelle de couleur de la valeur de la différence de topographie entre les images en sur et sous focalisation (d).

Nous supposons qu'une partie de l'hydrogène libéré passive des liaisons pendantes du silicium dans l'amorphe ou en périphérie des cavités. En effet, les mesures Raman montrent que l'intensité des pics des liaisons Si – H et Si = H<sub>2</sub> augmente. Le reste de l'hydrogène se



retrouverait piégé dans les cavités sous forme d'hydrogène moléculaire  $H_2$ . La formation de cavités permet un plus grand réservoir de dihydrogène que les sites interstitiels. Nous avons réalisé des mesures de cartographie EFTEM-SI (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy-Spectrum Imaging) afin de déterminer la position du silicium, du platine et de l'hydrogène dans l'échantillon. Le signal de l'hydrogène est souvent masqué par le plasmon dû aux épaisseurs de l'échantillon, ce qui le rend très difficile à mesurer par énergie filtrée par microscopie électronique en transmission. La Figure 4-35a montre l'imagerie EFTEM du silicium, la Figure 4-35b correspond à celle du platine.

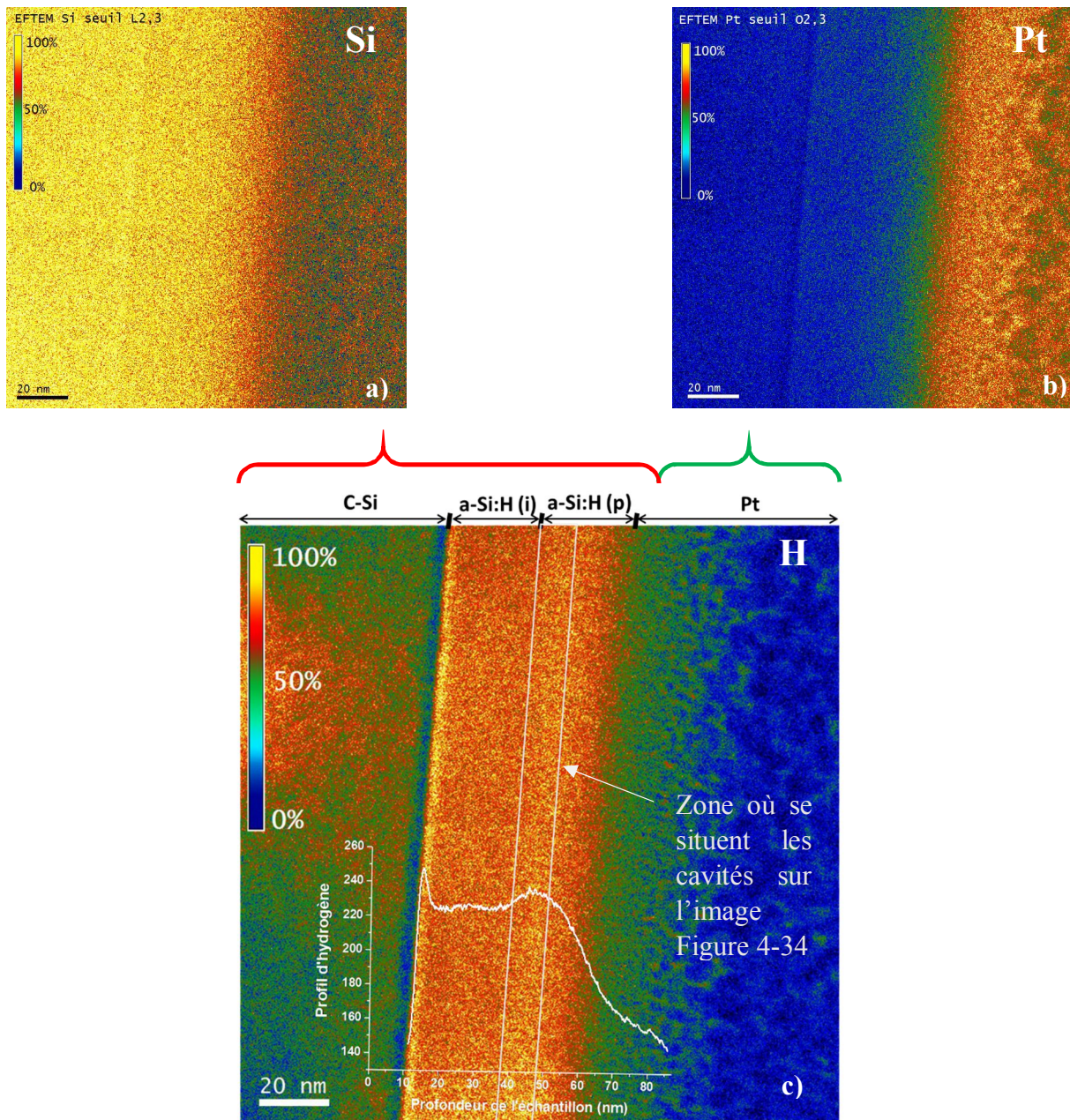


Figure 4-35 : Clichés EFTEM-SI : Si (a), Pt (b) puis H (c) d'une coupe transverse d'un précurseur de cellule solaire implanté à 10 keV,  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et recuit sous  $N_2-H_2$  à 300°C. Sur le cliché EFTEM-SI de l'hydrogène, nous avons rajouté le profil d'hydrogène en blanc. La déplétion d'hydrogène (ligne bleu) à l'interface, du côté du cristal, est un artefact de mesure dû soit à la présence de la couche d'inversion à l'interface soit à la différence de densité entre le silicium amorphe et le cristallin.



Sur l'image de la Figure 4-35c nous cartographions l'hydrogène. L'hydrogène est caractérisé en EELS par son seuil K à 13eV et l'argon par son seuil K à 12 eV. Il est donc difficile de distinguer la contribution des deux atomes. Cependant, l'argon possède également un seuil L<sub>2,3</sub> qui n'est pas présent dans les spectres, ce qui permet d'exclure sa contribution à ces mesures. Nous avons vu par ailleurs que l'incorporation d'argon est négligeable.

Comme le montre la Figure 4-35c, l'hydrogène se situe uniquement dans le silicium amorphe. Nous pouvons observer une plus grande quantité d'hydrogène au niveau de l'interface amorphe/cristal, puis le signal devient moins intense dans la couche d'a-Si:H (i), jusqu'à la couche d'a-Si:H (p) où la valeur de l'hydrogène semble augmenter à nouveau avant de diminuer jusqu'à la surface de l'échantillon (jusqu'au platine déposé). Nous notons une déplétion d'hydrogène dans le cristal au niveau de l'interface a-Si:H/c-Si (bleu), cette déplétion n'est pas réelle mais est plutôt un artéfact de mesure qui pourrait être induit par la couche d'inversion présente entre le silicium amorphe et cristallin ou par la différence de densité entre les deux couches. Notons que ces résultats concordent avec les mesures SIMS de la Figure 4-24. Il n'est pas possible ici d'effectuer une étude quantitative avec ces cartographies EFTEM-SI en raison de la superposition du premier plasmon (dû à l'épaisseur) avec le signal de l'hydrogène. Afin d'augmenter le rapport du signal de l'hydrogène par rapport au signal du plasmon les fentes d'entrée du spectromètre de pertes d'énergies d'électrons (GIF Tridiem) sont fermées à une largeur de 2 eV qui est la valeur minimale d'ouverture du spectromètre. A ces valeurs d'ouverture de fentes, le pic du « zero loss » est proche et induit un effet de charge, à cause de sa très forte intensité, qui crée un halo (présent sur la gauche de l'image). Ce résultat étant obtenu en poussant le MET et le GIF au-delà des limites théoriques prévues par le constructeur, l'équipe en charge du MET a donc prévu, suite à ce premier résultat encourageant, d'effectuer un développement pour réaliser de meilleures cartographie de l'hydrogène en supprimant les effets indésirables. Ainsi cet effet de charge induit des erreurs non négligeables concernant la quantification de l'hydrogène. Néanmoins la résolution spatiale et énergétique de ces mesures sont fiables dues aux paramètres utilisés (*2 eV d'ouverture de fente et une imagerie en nano-sonde avec le LaB6 du MET*), nous permettant d'affirmer la position de l'hydrogène avec une résolution de  $\pm 0,27$ nm (résolution instrumentale).

Nous n'observons aucune déplétion dans le profil d'hydrogène de la Figure 4-35c, dans la couche a-Si:H au niveau de la zone d'implantation. De plus, les mesures SIMS (Figure 4-24) sur les échantillons implantés montrent une légère augmentation de la quantité d'hydrogène (localisé à 21 nm) dans la couche de silicium amorphe hydrogéné dopé p, juste avant l'interface a-Si:H (p)/a-Si:H (i). Ce pic d'hydrogène pourrait correspondre à la signature de l'hydrogène dans les cavités. Ce pic est absent dans les échantillons non implantés, ce qui laisse supposer que de l'hydrogène se trouve bien dans ces cavités

Au vu de ces résultats nous présumons que les cavités jouent un rôle important, puisque elles semblent piéger l'hydrogène et servir de réservoir d'H<sub>2</sub> qui permettrait de passiver les liaisons pendantes pendant les recuits.

## IV. Conclusions

Dans la première partie nous avons comparé et discuté la corrélation des simulations SRIM avec les mesures expérimentales en SIMS et EDX (au sein du MET). Pour cela nous avons implanté un précurseur de cellule solaire à 50 keV avec une fluence de  $10^{17}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. Les mesures SIMS nous permettent de détecter le profil d'ions argon implantés. Les mesures EDX de la lame MET permettent de confirmer les simulations SRIM. Nous avons, avec la même approche, analysé un échantillon implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. Cependant, cette fluence est trop faible pour que le profil d'implantation soit détecté en SIMS. Les mesures EDX effectuées sur la lame MET confirment la présence d'argon en faible quantité.

Nous avons ensuite cherché à comprendre l'amélioration de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires après une implantation et un recuit à 300°C, observée en photoconductance dans le chapitre 3. La durée de vie effective est limitée en premier lieu par les défauts à l'interface amorphe/cristal, qui est composée d'un grand nombre de liaisons pendantes et d'impuretés. Nous avons supposé que l'implantation et le recuit modifiaient, voire déplaçaient l'interface amorphe/cristal. Nous avons prouvé que la fluence d'implantation est trop faible pour amorphiser le cristal, ainsi que l'énergie apportée par les recuits est insuffisante pour cristalliser l'amorphe, bien qu'elle soit suffisante pour guérir les défauts dans le silicium amorphe et dans le cristal. Ceci suggère que l'hydrogène n'est pas le seul à contribuer à l'amélioration de la durée de vie. Nous avons donc observé les modifications structurales induites par l'implantation et les recuits par ellipsométrie. L'implantation et le recuit à 300°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> permettent une augmentation du gap et une diminution du désordre de la couche de silicium amorphe non-dopée. C'est également à cette température que la densité des couches est la plus élevée après l'implantation. La caractéristique de la couche dopée p est qu'elle se dégrade avec l'augmentation de la température, même après l'implantation. Cependant c'est la couche non dopée qui assure la passivation du cristal, son amélioration suite à l'implantation-recuit suffit à élever la durée de vie effective au-dessus de la durée de vie effective initiale.

Dans la seconde partie, nous proposons différentes hypothèses quant à la meilleure tenue en température de la passivation comparée aux échantillons non implantés. Nous avons d'abord découvert que la durée de vie effective reste  $\geq 1$  ms y compris avec des recuits entre 300°C et 400°C. Lors des recuits, l'implantation permet de conserver l'hydrogène dans les couches amorphes et surtout à l'interface. Nous avons émis deux hypothèses pour rendre compte de ce phénomène : (i) l'hydrogène serait réintroduit dans le précurseur de cellule solaire via le gaz de recuit et (ii) l'implantation empêche l'hydrogène de sortir.

La première hypothèse est confortée par les mesures Raman et les diffractions des images MET, qui montrent des contraintes en tension et donc une dilatation de la couche après l'implantation. Cependant, l'étude du recuit a montré que le gaz de recuit (N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) n'avait pas d'impact sur l'amélioration de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires après implantation, ce qui nous fait supposer que l'hydrogène ne s'insère pas dans l'échantillon lors de ces étapes de recuits.

Notre seconde hypothèse est que l'implantation casse des liaisons Si – Si et induit la formation de cavités qui permettent de piéger l'hydrogène et former des réservoirs. Les atomes et molécules d'hydrogène ainsi piégés peuvent passiver les liaisons pendantes durant les recuits. Cette hypothèse est confirmée par les mesures de :

- L'exodiffusion de l'hydrogène qui montre que pour les échantillons implantés avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et un recuit à 320°C, le profil de diffusion d'hydrogène est légèrement décalé vers de plus hautes températures, ce qui confirme que l'hydrogène reste bien dans le précurseur de cellule solaire pour des recuits à plus hautes températures.
- Des mesures de spectroscopie Raman, qui montrent une augmentation de la quantité de liaisons Si – H et Si =H<sub>2</sub> avec l'implantation.
- L'imagerie en microscopie électronique en transmission qui met en évidence la présence de cavités dans le silicium amorphe.
- Les mesures EFTEM-SI qui confirment l'accumulation d'hydrogène à l'interface a-Si:H/c-Si ainsi que dans la zone où l'implantation a produit des cavités.

## Références

1. W. M. Haynes, "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition," <https://www.crcpress.com/CRC-Handbook-of-Chemistry-and-Physics-95th-Edition/Haynes/9781482208672>.
2. H. Yamazaki, "Quantitative depth profiling of argon in tungsten films by secondary ion mass spectrometry," *Anal. Sci. Int. J. Jpn. Soc. Anal. Chem.* **17**, 407–410 (2001).
3. M. A. Ray, "Quantitative analysis and depth profiling of rare gases in solids by secondary-ion mass spectrometry: Detection of (CsR)<sup>+</sup> molecular ions (R=rare gas)," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **6**, 44 (1988).
4. N. Kobayashi, M. Hasegawa, N. Hayashi, H. Katsumata, Y. Makita, H. Shibata, and S. Uekusa, "Synthesis of metastable group-IV alloy semiconductors by ion implantation and ion-beam-induced epitaxial crystallization," *Appl. Surf. Sci.* **100–101**, 498–502 (1996).
5. H. F. Kappert, G. Sixt, and G. H. Schwuttke, "Minority carrier lifetime in silicon after Ar<sup>+</sup> and Si<sup>+</sup> implantation," *Phys. Status Solidi A* **52**, 463–474 (1979).
6. B. M. Lacquet and P. L. Swart, "Argon ion implantation gettering of large area p-n junctions and schottky diodes," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **6**, 372–375 (1985).
7. M. Bruel, "Separation of silicon wafers by the smart-cut method," *Mater. Res. Innov.* **3**, 9–13 (1999).
8. M. Bruel, "Process for manufacturing thin film layers of semiconductor material.," U.S. patent FR2681472 (A1) Abstract of corresponding document: EP0533551 (A1) (March 19, 1993).
9. A. C. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K.-J. Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams, and J. H. Scofield, "X-Ray Data from the X-Ray Data Booklet," (n.d.).
10. H. Angermann, J. Rappich, L. Korte, I. Sieber, E. Conrad, M. Schmidt, K. Hübener, J. Polte, and J. Hauschild, "Wet-chemical passivation of atomically flat and structured silicon substrates for solar cell application," *Appl. Surf. Sci.* **254**, 3615–3625 (2008).
11. H. Cerva, "Comparison of Transmission Electron Microscope Cross Sections of Amorphous Regions in Ion Implanted Silicon with Point-Defect Density Calculations," *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3631 (1992).
12. J. R. Dennis and E. B. Hale, "Energy dependence of amorphizing implant dose in silicon," *Appl. Phys. Lett.* **29**, 523 (1976).
13. R. D. Goldberg, J. S. Williams, and R. G. Elliman, "Amorphization of silicon by elevated temperature ion irradiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **106**, 242–247 (1995).
14. L. A. Marqués, L. Pelaz, J. Hernández, J. Barbolla, and G. H. Gilmer, "Stability of defects in crystalline silicon and their role in amorphization," *Phys. Rev. B* **64**, (2001).
15. G. L. Olson and J. A. Roth, "Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon," *Mater. Sci. Rep.* **3**, 1–77 (1988).
16. Y. Masaki, P. G. LeComber, and A. G. Fitzgerald, "Solid phase crystallization of thin films of Si prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.* **74**, 129 (1993).
17. E. F. Kennedy, L. Csepregi, J. W. Mayer, and T. W. Sigmon, "Influence of 16O, 12C, 14N, and noble gases on the crystallization of amorphous Si layers," *J. Appl. Phys.* **48**, 4241 (1977).

18. G. E. Jellison, "Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry," *Opt. Mater.* **1**, 41–47 (1992).
19. D. E. Aspnes and A. A. Studna, "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV," *Phys. Rev. B* **27**, 985–1009 (1983).
20. S. D. Wolf and M. Kondo, "Boron-doped a-Si:H/c-Si interface passivation: Degradation mechanism," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112109 (2007).
21. R. A. Street, C. C. Tsai, J. Kakalios, and W. B. Jackson, "Hydrogen diffusion in amorphous silicon," *Philos. Mag. Part B* **56**, 305–320 (1987).
22. N. M. Johnson and C. Herring, "Charge States of Hydrogen in p-Type and n-Type Silicon," *Mater. Sci. Forum* **38–41**, 961–966 (1989).
23. K. Zellama, L. Chahed, P. Sládek, M. L. Thèye, J. H. von Bardeleben, and P. Roca i Cabarrocas, "Hydrogen-effusion-induced structural changes and defects in a-Si:H films: Dependence upon the film microstructure," *Phys. Rev. B* **53**, 3804–3812 (1996).
24. Y.-T. Cheng, J.-J. Ho, W. Lee, S.-Y. Tsai, L.-Y. Chen, J.-J. Liou, S.-H. Chang, H. Shen, and K. L. Wang, "Efficiency Improved by H<sub>2</sub> Forming Gas Treatment for Si-Based Solar Cell Applications," *Int. J. Photoenergy* **2010**, 1–6 (2010).
25. W. Sinke, T. Warabisako, M. Miyao, T. Tokuyama, S. Roorda, and F. W. Saris, "Transient structural relaxation of amorphous silicon," *J. Non-Cryst. Solids* **99**, 308–323 (1988).
26. D. A. Strubbe, E. C. Johlin, T. R. Kirkpatrick, T. Buonassisi, and J. C. Grossman, "Stress effects on the Raman spectrum of an amorphous material: Theory and experiment on a -Si:H," *Phys. Rev. B* **92**, (2015).
27. S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen, and P. Fuoss, "Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon," *Phys. Rev. B* **44**, 3702–3725 (1991).
28. A. G. Jackson, *Handbook of Crystallography* (Springer New York, 1991).
29. Z. Q. Liu, D. R. McKenzie, D. J. H. Cockayne, and D. M. Dwarte, "Electron diffraction study of the structure of boron-and phosphorus-doped hydrogenated amorphous silicon," *Philos. Mag. Part B* **57**, 753–761 (1988).
30. A. Sproul, D. R. McKenzie, and D. J. H. Cockayne, "Structural study of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys," *Philos. Mag. Part B* **54**, 113–131 (1986).
31. L. Pelaz, L. A. Marqués, and J. Barbolla, "Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon," *J. Appl. Phys.* **96**, 5947 (2004).
32. R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 2005).
33. W. Beyer, "Hydrogen effusion: a probe for surface desorption and diffusion," *Phys. B Condens. Matter* **170**, 105–114 (1991).
34. W. Beyer, H. Wagner, J. Chevallier, and K. Reichelt, "Comparative study of hydrogen evolution from amorphous hydrogenated silicon films," *Thin Solid Films* **90**, 145–152 (1982).
35. N. Pham, *Contribution À L'étude Des Effets Liés Au Transport de L'hydrogène Dans Les Couches Minces et Les Dispositifs À Base de Silicium Amorphe et Microcristallin* (Reims, 2009).
36. S. De Wolf and M. Kondo, "Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination," *J. Appl. Phys.* **105**, 103707 (2009).
37. X.-W. Zou, W.-B. Zhang, H.-Z. Zhuang, and Z.-Z. Jin, "Ab Initio Calculation of Infrared and Raman Spectra for Hydrogenated Amorphous Silicon," *Phys. Status Solidi B* **184**, 553–557 (1994).
38. G. Lucovsky, R. J. Nemanich, and J. C. Knights, "Structural interpretation of the vibrational spectra of a -Si: H alloys," *Phys. Rev. B* **19**, 2064–2073 (1979).

39. P. A. Fedders, D. J. Leopold, P. H. Chan, R. Borzi, and R. E. Norberg, "Molecular Hydrogen in a -Si:H," *Phys. Rev. Lett.* **85**, 401–404 (2000).

## CHAPITRE 5 : Etudes exploratoires

|                   |                                                                                      |            |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>I.</b>         | <b>Implantation avec <math>\text{Kr}^+</math> et <math>\text{O}_2^+</math></b>       | <b>164</b> |
| 1.                | Implantation avec des ions $\text{Kr}^+$                                             | 164        |
| 2.                | Implantation avec des ions $\text{O}_2^+$                                            | 166        |
| <b>V.</b>         | <b>Implantation des deux faces</b>                                                   | <b>169</b> |
| 1.                | Implantation à 5 keV avec une fluence de $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$                | 169        |
| 2.                | Implantation $\text{Ar}^+$ à 10 keV avec une fluence de $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$ | 171        |
| <b>VI.</b>        | <b>Implantation dans un réacteur plasma</b>                                          | <b>173</b> |
| 1.                | Précurseur de cellule solaire composé de 45 nm d'a-Si:H                              | 173        |
| 2.                | Précurseur de cellule solaire composé d'une épaisseur d'a-Si:H de 10 nm              | 175        |
| <b>VII.</b>       | <b>Conclusion</b>                                                                    | <b>179</b> |
| <b>Références</b> |                                                                                      | <b>180</b> |



Dans ce chapitre, nous explorons les suites des travaux présentés dans ce travail de thèse, en commençant par l'impact du changement de nature de l'ion implanté en utilisant des faisceaux d'ions  $\text{Kr}^+$  et  $\text{O}_2^+$ . Dans un second temps, nous étudions l'implantation sur les deux faces de l'échantillon afin de déterminer dans quelle mesure la chute de la durée de vie avec le recuit à haute température est dominée par la face non implantée. Pour ouvrir le sujet vers une industrialisation, nous avons aussi fait des tests d'implantation d'ions Ar dans un réacteur plasma pulsé à basse énergie (100 eV-1 keV) des précurseurs de cellules solaires composés d'une couche de silicium amorphe hydrogéné plus fine, soit une épaisseur de 10 nm, typique des dispositifs industriels.

## I. Implantation avec $\text{Kr}^+$ et $\text{O}_2^+$

Nous avons étudié l'impact de la nature chimique des ions sur l'amélioration de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires.

### 1. Implantation avec des ions $\text{Kr}^+$

Le krypton étant également un gaz rare, mais de masse plus élevée que l'argon, il va, en pénétrant dans le silicium, subir un freinage plus important le long de son parcours. Pour une même énergie d'implantation les ions krypton créent plus de défauts que les ions argon [1,2]. Nous avons donc implanté des ions  $\text{Kr}^+$  à une énergie de 9 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Kr.cm}^{-2}$  dans un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in (Figure 5-1). Ceci nous permet de produire un nombre de défauts comparable à celui obtenu avec des ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

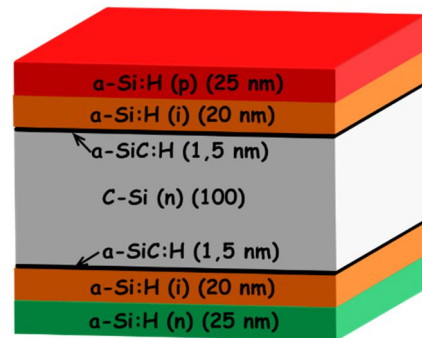


Figure 5-1 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté avec des ions  $\text{Kr}^+$  à 9 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Kr.cm}^{-2}$ . Puis avec des ions  $\text{O}_2^+$  à 5 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ O}_2 \text{ .cm}^{-2}$ .

Il faut noter que les simulations SRIM prédisent que les défauts sont créés uniquement dans les couches amorphes, le profil d'implantation des ions  $\text{Kr}^+$  à 9 keV se situe à mi-chemin entre les implantations à 5 keV et 10 keV d'argon (Figure 5-2). Les ions  $\text{Kr}^+$  créent des défauts jusqu'à une profondeur de 44 nm (ils s'arrêtent juste avant l'interface amorphe/cristal). A une fluence de  $10^{14} \text{ Kr.cm}^{-2}$ ,  $1,7 \times 10^{22}$  défauts. $\text{cm}^{-3}$  sont créés au maximum du profil situé à 7 nm en partant de la surface. Au total,  $6,3 \times 10^{17}$  défauts sont créés dans le silicium amorphe hydrogéné sur toute la surface implantée, soit la même quantité de défauts que celle obtenue avec les ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV et une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  ( $6,5 \times 10^{17}$  défauts).

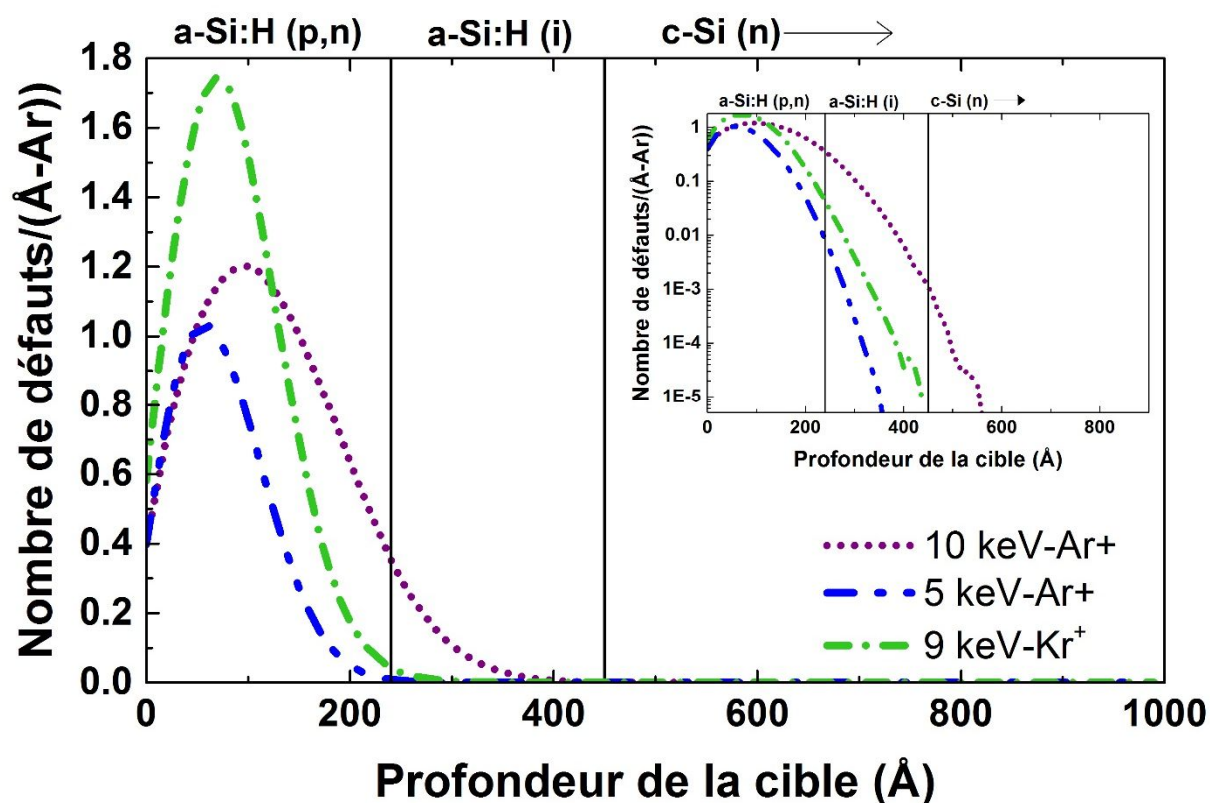


Figure 5-2 : Courbes de simulation SRIM du nombre de défauts (normalisé par la fluence) créés par des ions  $\text{Ar}^+$  à 5 keV et 10 keV ainsi que des ions  $\text{Kr}^+$  à 9 keV dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si en fonction de la profondeur d'implantation.

Après l'implantation au krypton, le précurseur de cellule solaire a subi une série de recuits sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$ . L'évolution de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires en fonction de la température de recuit est présentée Figure 5-3.

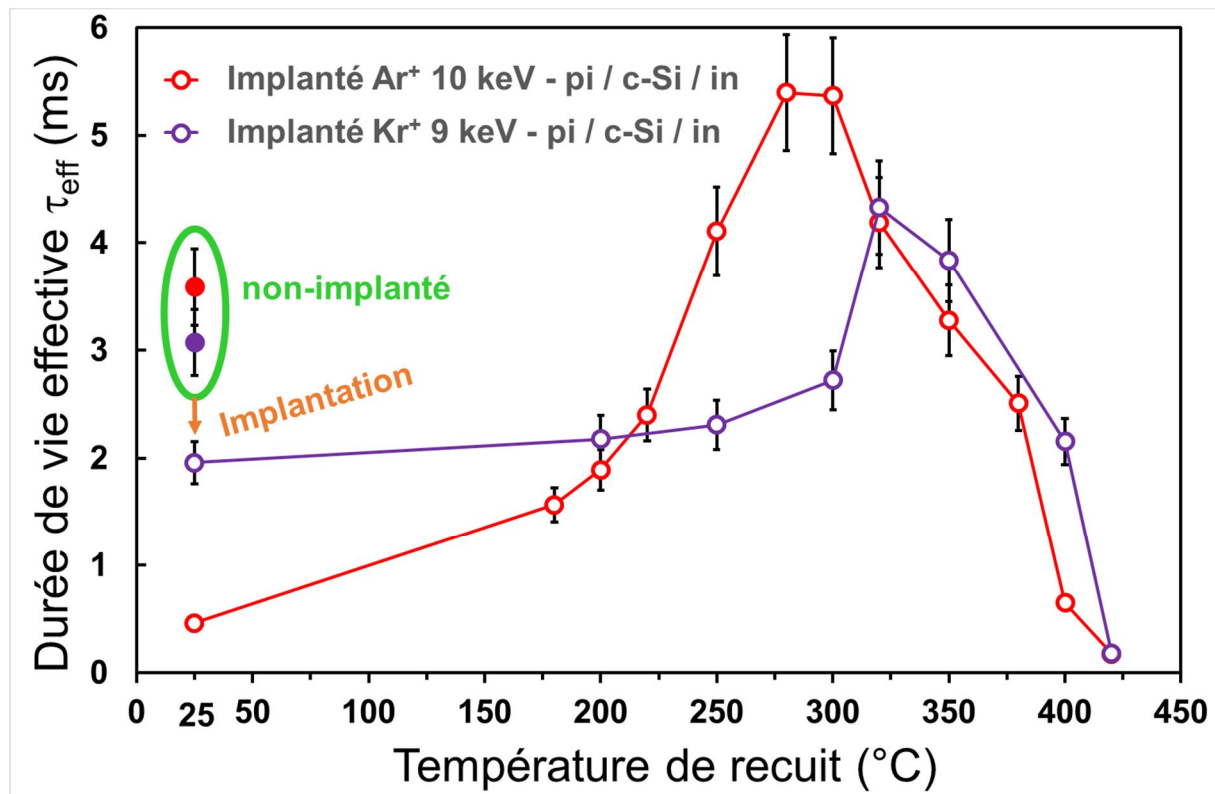


Figure 5-3 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires dans les précurseurs de cellules solaires ip / c-Si / in avant et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et d'ions  $\text{Kr}^+$  à 9 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Kr.cm}^{-2}$ , puis après implantation et une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation suivie des recuits successifs à différentes températures.

L'implantation d'ions  $\text{Kr}^+$  à une énergie de 9 keV et une fluence  $10^{14} \text{ Kr.cm}^{-2}$  induit une légère diminution de la durée de vie. Après l'implantation avec des ions  $\text{Kr}^+$  la durée de vie est plus élevée que dans le cas d'une implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV. La durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires s'améliore avec la température de recuit jusqu'à 320°C. Puis, après un recuit à 350°C, la durée de vie diminue. Grâce à cette implantation nous obtenons une durée de vie effective supérieure à 2 ms même après des recuits à 350°C et 400°C alors que la durée de vie est inférieure à 1 ms après un recuit à 400°C pour un échantillon implanté avec des ions  $\text{Ar}^+$ . Le décalage de l'amélioration de la durée de vie effective vers de plus hautes températures n'est pas encore expliqué. La passivation est limitée par la recombinaison des porteurs à l'interface amorphe/cristal. Or avec l'implantation des ions  $\text{Kr}^+$  à 9 keV, les défauts sont créés uniquement dans la couche de silicium amorphe hydrogéné.

Le krypton est donc un bon candidat et semblerait être plus efficace que l'argon à 400°C, pour l'implantation de nos précurseurs de cellules solaires dans le but d'en améliorer la tenue en température.

## 2. Implantation avec des ions $\text{O}_2^+$

Il a été montré qu'ajouter de l'oxygène dans une couche de silicium amorphe hydrogéné peut améliorer le rendement final de la cellule [3]. Dans le travail cité ici, les auteurs ont utilisé des cellules solaires composées d'une couche de a-SiO:H dopée p déposée sur un wafer de silicium monocristallin dopé n (111) de 525  $\mu\text{m}$ . Ajouter de l'oxygène dans la couche de silicium

amorphe hydrogéné dopé p lors du dépôt par PECVD (via du  $\text{CO}_2$ ) permet de diminuer le coefficient d'absorption de la couche. Nous avons donc implanté des ions  $\text{O}_2^+$  dans la couche amorphe d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in (Figure 5-1). Les ions oxygène ont été implantés à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ O}_2 \cdot \text{cm}^{-2}$ . Les simulations SRIM nous prédisent qu'à cette énergie les ions  $\text{O}_2^+$  génèrent un profil de défauts proche de celui des ions  $\text{Ar}^+$  à une énergie de 10 keV. Les défauts sont créés jusqu'à une profondeur de 56 nm. Au total nous créons  $3 \times 10^{18}$  défauts dans le précurseur de cellule solaire, dont  $1,4 \times 10^{14}$  défauts dans le cristal.

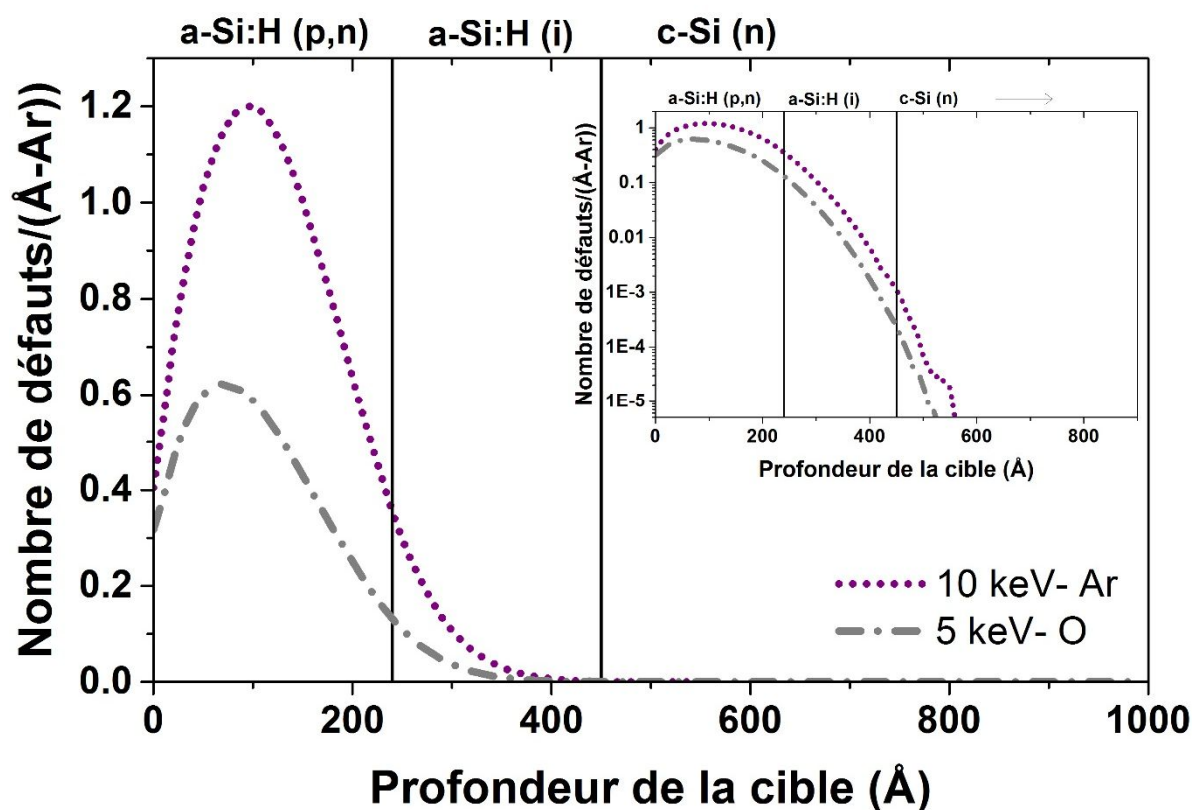


Figure 5-4 : Courbes de simulation SRIM du nombre de défauts (normalisé par la fluence) créés par des ions  $\text{Ar}^+$  à 5 keV et des ions  $\text{O}_2^+$  à 5 keV dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction en fonction de la profondeur d'implantation.

L'évolution de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires avant et après implantation à 10 keV avec des ions  $\text{Ar}^+$  et à 5 keV avec des ions  $\text{O}_2^+$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 400°C est présenté Figure 5-5.

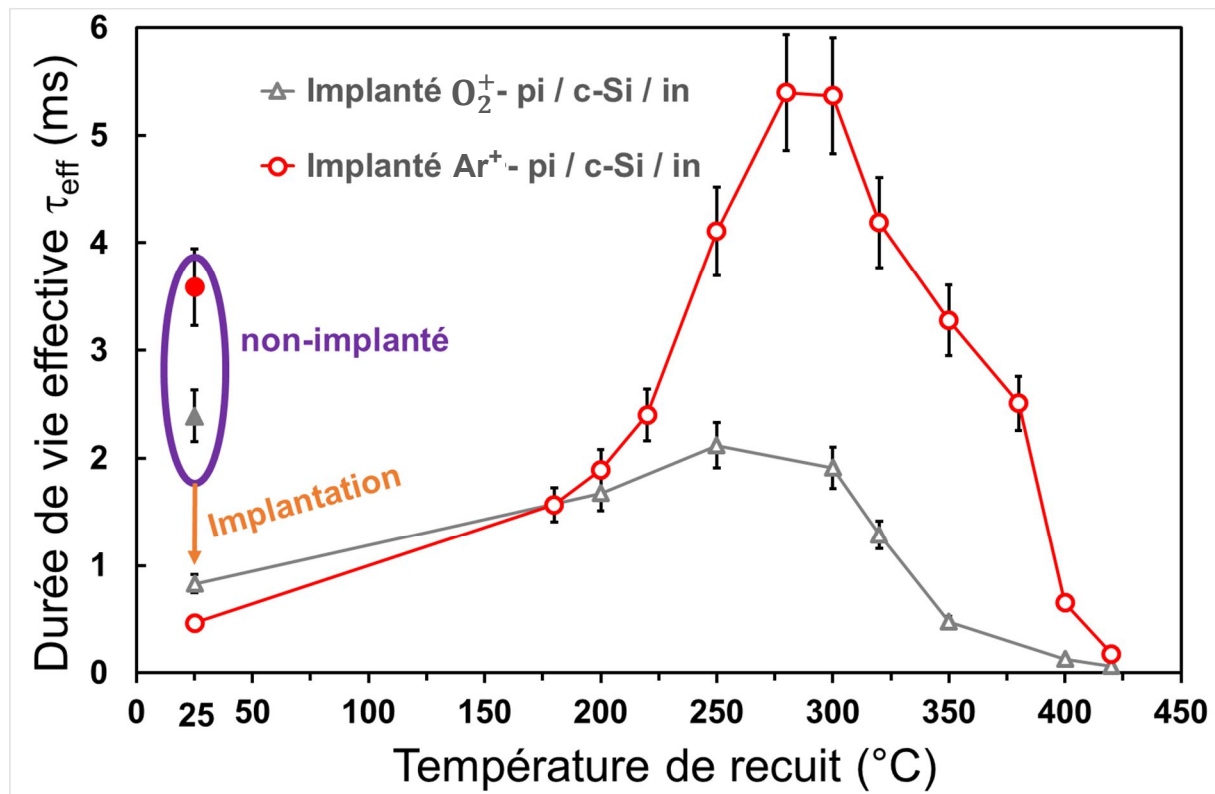


Figure 5-5 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires ip / c-Si / in avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14} Ar.cm^{-2}$  et d'ions  $O_2^+$  à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} O_2.cm^{-2}$ , puis après implantation suivie d'une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et des recuits successifs à différentes températures.

La Figure 5-5, nous indique qu'une implantation avec des ions  $O_2^+$ , est préjudiciable pour la cellule. En effet, l'implantation induit une diminution de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires. Un recuit à 200°C permet de commencer à restaurer la durée de vie. Celle-ci augmente jusqu'à une température de 250°C, mais reste inférieure à la durée de vie effective mesurée avant implantation.

Nous pouvons donc conclure cette partie en disant que l'implantation avec des ions  $Kr^+$  permet de maintenir des durées de vie effective élevées comparables à celles obtenues avec une implantation d'argon à 10 keV et une fluence de  $10^{14} Ar.cm^{-2}$  jusqu'à une température de recuit de 350°C. Après un recuit à 400°C la durée de vie effective reste supérieure à la valeur exceptionnelle de 2 ms tandis que celle de l'implantation avec les ions  $Ar^+$  chute à 0,7 ms. Les ions  $Kr^+$  permettent donc de décaler l'amélioration et la tenue en température vers de plus hautes températures (Figure 5-3). Par contre, l'implantation avec des ions  $O_2^+$  paraît préjudiciable pour la cellule. Même si une petite amélioration est observée après un recuit à 250°C, la valeur de la durée de vie avant implantation n'est pas atteinte.

Nous avons vu qu'implanter des gaz rares permettait d'améliorer la durée de vie effective après des recuits. Il serait intéressant d'implanter avec du silicium, qui ne crée pas de bulles car l'ion implanté est de même nature que la cible [4], ce qui permettrait de vérifier si la nature de l'ion implanté joue réellement un rôle ou permet seulement de créer des défauts et si la formation de bulles est indispensable. Il pourrait également être intéressant d'implanter des dopants tels que

du bore ou du phosphore [5,6], pour créer un gradient de concentration. L'ajout d'un gradient de dopants permet de générer un champ électrique qui limite les recombinaisons à l'interface amorphe/cristal [7,8].

## V. Implantation des deux faces

Nous avons vu dans le chapitre 3 que, suite à une implantation et un recuit aux alentours de 300°C, la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires du précurseur de cellule solaire était améliorée. Lorsque la température de recuit est supérieure à 350°C, les courbes qui présentent l'évolution de la durée de vie effective en fonction de la température de recuit des échantillons implantés et non-implantés se superposent. Ceci suggère qu'à haute température, la durée de vie est limitée par l'exodiffusion des atomes d'hydrogène de la face non implantée puis la dégradation du volume du wafer [9]. C'est pourquoi nous avons implanté les deux faces de précurseurs de cellules solaires.

### 1. Implantation à 5 keV avec une fluence de $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$

Nous avons commencé en implantant un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in (Figure 5-6) avec des ions  $\text{Ar}^+$  à 5 keV et une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ . Ici les faces ip et in ont été implantées l'une après l'autre. Comme attendu (Figure 5-7), l'implantation n'a pas d'impact sur la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires dans le précurseur de cellule solaire (1,8 ms). Les points orange plein et orange vide à 25 °C se superposent. En revanche un recuit à 200°C sous  $\text{N}_2\text{-H}_2$  permet d'améliorer la durée de vie et cette amélioration se poursuit jusqu'à une température de 320°C, à laquelle la durée de vie atteint la valeur de 4,5 ms.

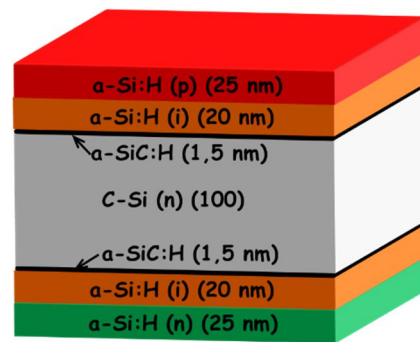


Figure 5-6 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté sur les deux faces avec des ions  $\text{Ar}^+$  à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .



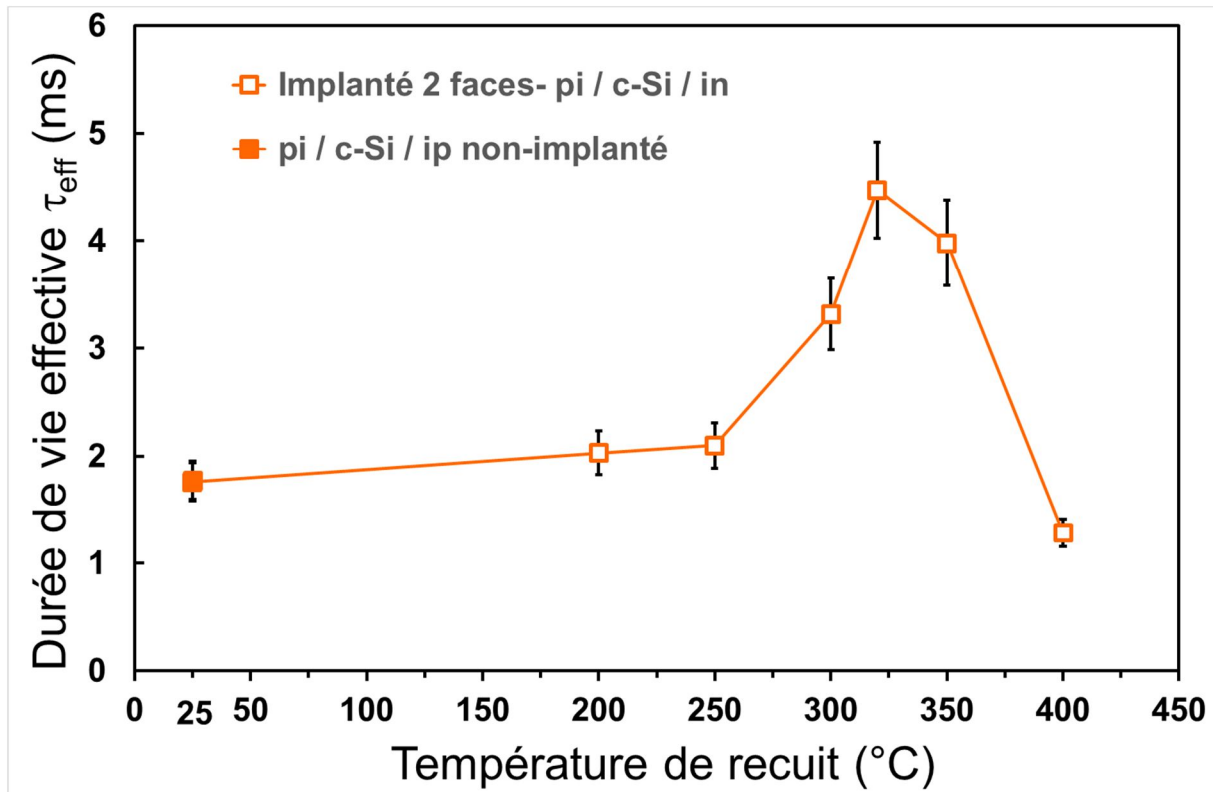


Figure 5-7 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires dans les précurseurs de cellules solaires ip / c-Si / in avant, après implantation d'ions  $Ar^+$  à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  sur chaque face et après implantation suivie d'une série de recuits entre 200°C et 400°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures.

Après un recuit à 350°C la durée de vie diminue de nouveau. Implanter les deux côtés d'un précurseur de cellule solaire permet d'améliorer la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires (mesurée à une densité de porteurs en excès de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) jusqu'à une température de 320°C et de garder une durée de vie supérieure à 1 ms jusqu'à 400°C. Ces résultats nous montrent que l'implantation à 5 keV des deux faces du précurseur de cellule solaire avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  permet d'améliorer la robustesse du précurseur de cellule solaire à de plus hautes températures. En effet la durée de vie effective est encore supérieure à 1 ms après un recuit à 400°C.

Nous observons un autre effet positif de l'implantation du précurseur de cellule solaire sur les deux faces. En effet, comme nous pouvons le voir Figure 5-8, dans ce cas nous n'observons pas la chute de la durée de vie à haute densité de porteurs, que nous avons observée en implantant une seule face. Cette chute de la durée de vie à haute densité de porteurs a été observée pour les échantillons pi / c-Si / in implantés à des énergies de 5, 10 et 17 keV puis recuits à 300°C. Nous avons constaté au chapitre 3 (Figure 3-34) que cette perte de durée de vie était la plus prononcée à 5 keV et  $10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$ .



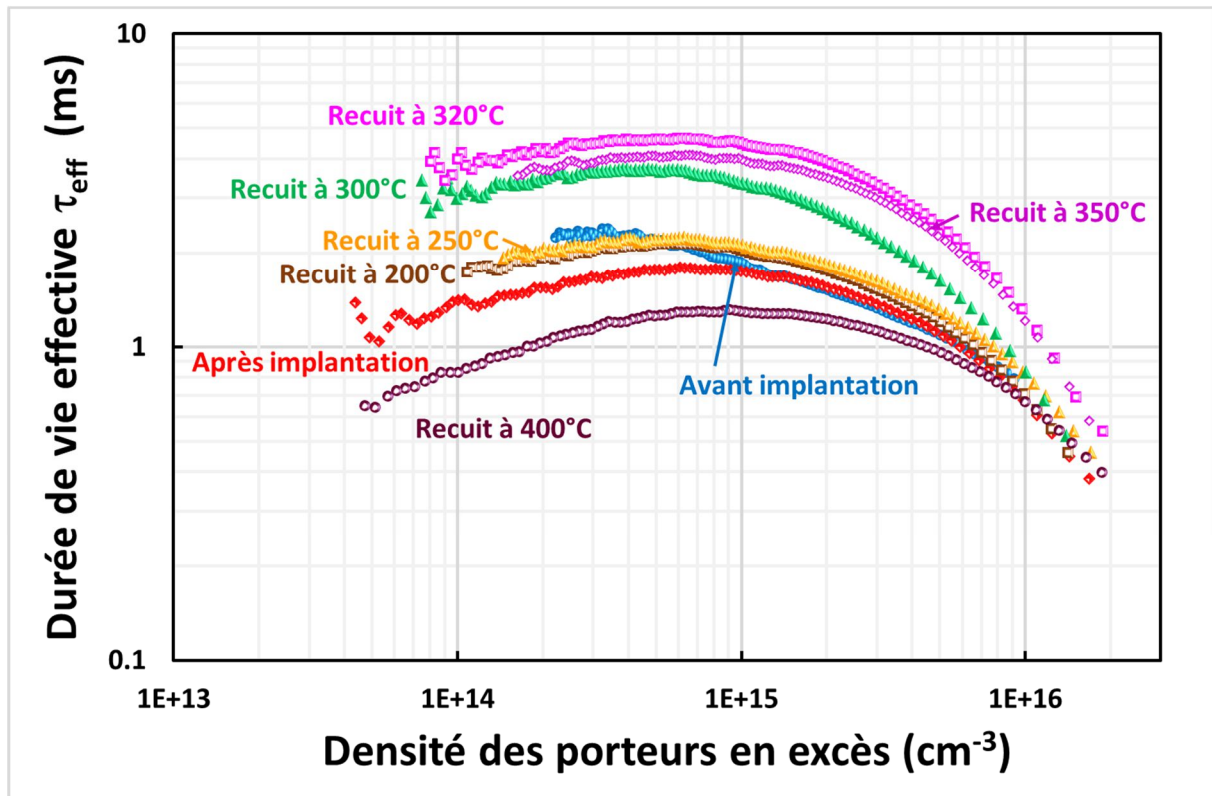


Figure 5-8 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in, avant et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  des deux faces à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 400°C.

Nous supposons que la chute de la durée de vie à haute densité de porteurs, observée lors de l'implantation sur une face et encore incomprise, est due à une asymétrie des propriétés du précurseur de cellule solaire suite à l'endommagement par implantation.

## 2. Implantation $\text{Ar}^+$ à 10 keV avec une fluence de $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$

Nous avons ensuite augmenté l'énergie d'implantation des ions à 10 keV, puisque c'est avec cette énergie que nous avons obtenu les meilleurs résultats sur un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in implanté sur une seule face. Nous présentons Figure 5-10 la comparaison des durées de vie effective des porteurs de charge minoritaires pour un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in (Figure 5-6) non implanté en fonction de la température de recuit (losanges noirs), d'un échantillon pi / c-Si / ip (Figure 5-9) qui a été implanté de chaque côté avec des ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV et une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  (croix marrons) et enfin d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in (Figure 5-6) qui a été implanté seulement du côté p (cercles rouges).

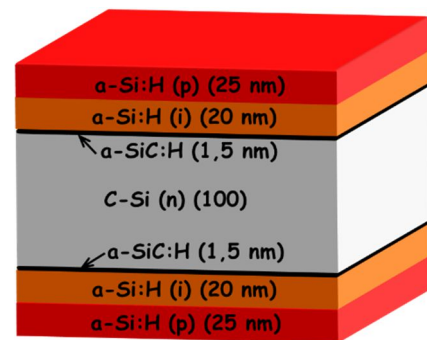


Figure 5-9 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté sur les deux faces avec des ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$ .

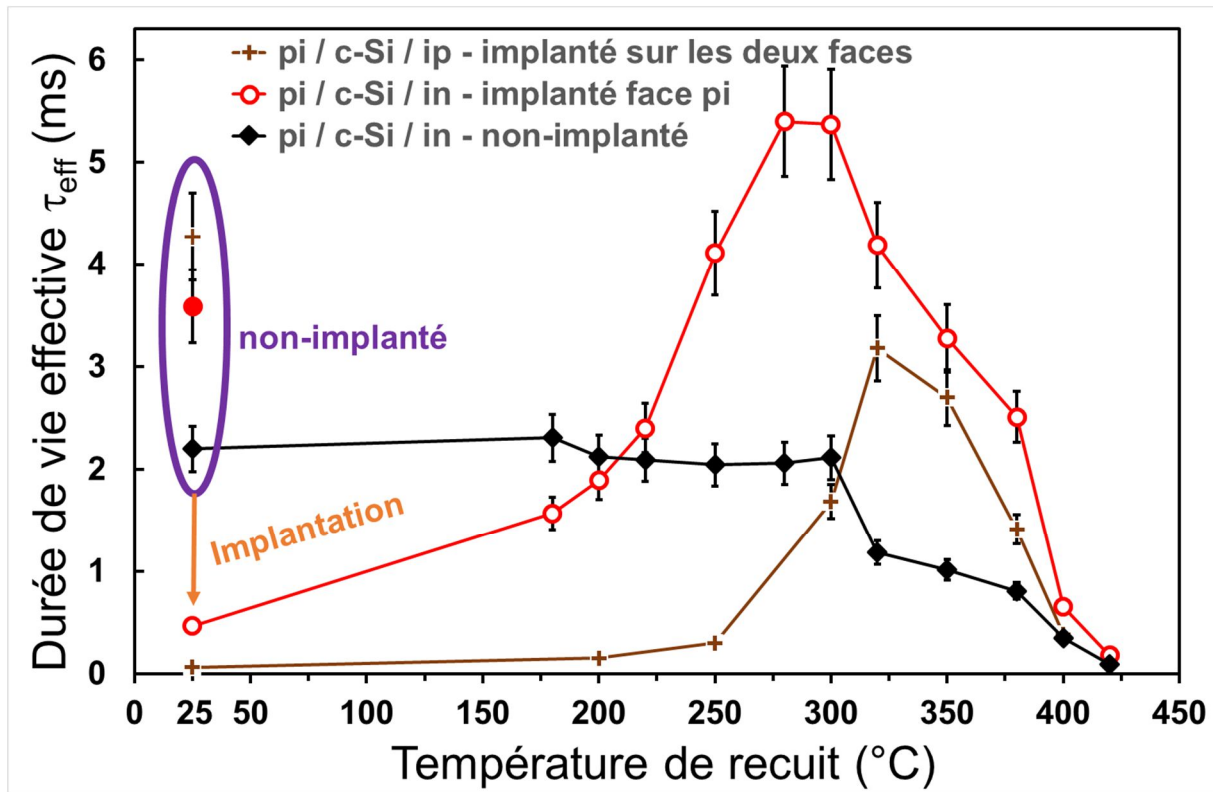


Figure 5-10 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  d'un seul côté et d'un précurseur pi / c-Si / ip implanté dans les mêmes conditions mais de chaque côté et enfin après une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures.

Les implantations des deux côtés du précurseur de cellule solaire induisent une chute de la durée de vie plus importante que lorsqu'une seule face est implantée. Pour une implantation de chaque côté, la durée de vie commence à augmenter après un recuit à 250°C sous  $N_2-H_2$  et atteint une valeur de 3 ms pour une température de recuit de 325°C. Pour la même température de recuit, le précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in implanté uniquement du côté pi atteint une durée de vie effective supérieure à celle avant implantation. La durée de vie effective du précurseur implanté de chaque côté continue à s'améliorer avec les recuits jusqu'à une température de 320°C où la durée de vie effective est maximale (3,2 ms) mais reste inférieure à celle sans implantation (4,3 ms). Dans ce dernier cas, le maximum de durée de vie effective après implantation est obtenu après un recuit à 320°C, alors qu'il est atteint entre 275°C et 300°C pour un précurseur implanté sur une seule face.

L'implantation sur les deux faces permettrait de décaler l'amélioration de la durée de vie effective vers de plus hautes températures, mais ces mesures restent encore à compléter. Il serait tout aussi intéressant d'étudier l'implantation d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in dans les mêmes conditions.

## VI. Implantation dans un réacteur plasma

Nous avons implanté les ions  $\text{Ar}^+$  dans un réacteur plasma, afin de :

- Diminuer les épaisseurs de silicium amorphe hydrogéné, vers des valeurs standards, proches de celles utilisées dans les cellules solaires. En effet, l'implanteur IRMA ne pouvant pas implanter des ions à des énergies inférieures à 1 keV nous avons augmenté les épaisseurs des couches de silicium amorphe hydrogéné pour les besoins de cette étude.
- Tester notre procédé d'amélioration de la durée de vie et de la tenue en température avec des plasmas d'argon, que nous pourrions réaliser dans les mêmes réacteurs que ceux utilisés pour le dépôt de l'a-Si:H.

Nous avons commencé par planter par plasma pulsé à basse énergie des échantillons avec des épaisseurs de silicium amorphe hydrogéné de 45 nm, comme ceux utilisés avec l'implantation ionique, puis nous avons diminué les épaisseurs de silicium amorphe, jusqu'à des épaisseurs typiques de cellules solaires SHJ (~10 nm).

### 1. Précurseur de cellule solaire composé de 45 nm d'a-Si:H

Un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in (Figure 5-6) a été implanté dans un plasma pulsé d'argon avec une tension de polarisation de 1 keV et des conditions de puissance conduisant à une fluence de  $10^{16} \text{ Ar.cm}^{-2}$  (la fluence la plus élevée). A 1 keV SRIM prédit que les défauts sont créés jusqu'à 3 nm sous la surface. Avec une fluence de  $10^{16} \text{ Ar.cm}^{-2}$  nous créons  $7 \times 10^{23}$  déplacements. $\text{cm}^{-3}$ , au maximum du profil, ceci signifie que chaque atome de silicium est déplacé 15 fois (Tableau 3-1).

L'évolution de la durée de vie effective avec l'implantation puis après l'implantation et une série de recuits entre 200°C et 400°C est présentée sur la Figure 5-11. Sur cette figure l'évolution de la durée de vie effective d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si (n) / in non implanté en fonction de la température de recuit y est également présentée.

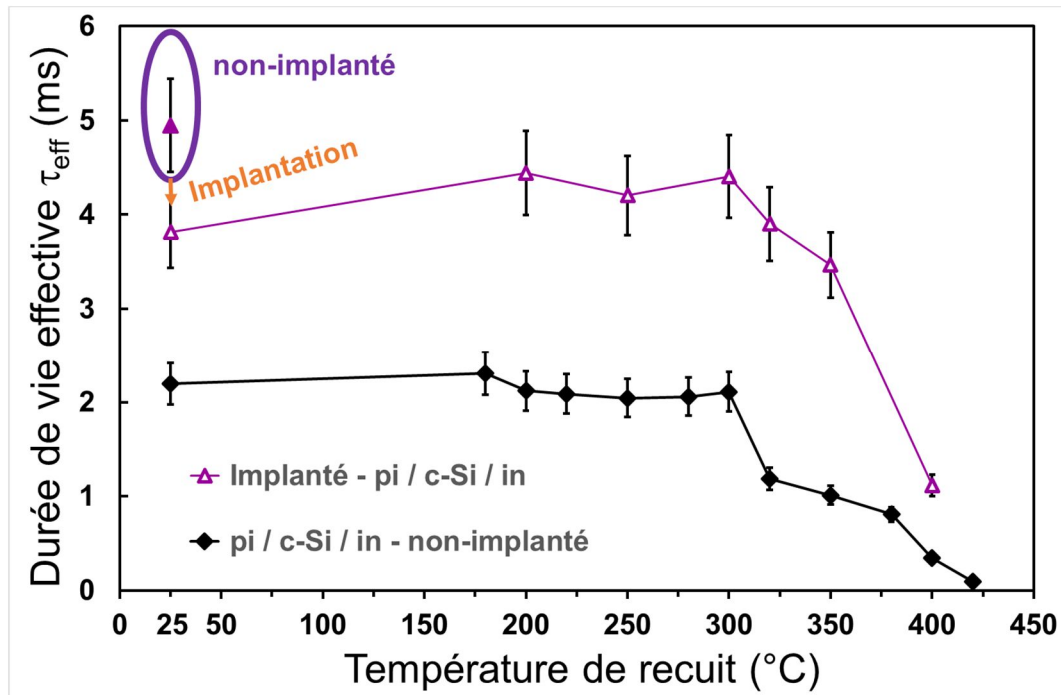


Figure 5-11 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in avant et après implantation d'ions  $Ar^+$  à 1 keV, dans un plasma pulsé Ar, avec une fluence de  $10^{16} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 400°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures.

L'implantation à 1 keV, malgré la fluence de  $10^{16} \text{ Ar.cm}^{-2}$  n'a pas un impact important sur la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires. Les recuits sous  $N_2-H_2$  permettent d'augmenter un peu la durée de vie, mais les changements restent dans la barre d'erreur jusqu'à un recuit à 350°C, température à laquelle la durée de vie chute de façon significative. Toutefois, même après un recuit à 400°C la durée de vie est supérieure à 1 ms et toujours supérieure à 3 ms après un recuit à 350°C.

Une implantation dans un plasma d'argon avec des ions accélérés à 1 keV sur des précurseurs de cellules solaires composés d'une couche de silicium amorphe hydrogéné de 45 nm ne permet pas d'améliorer la durée vie effective des porteurs de charge minoritaires lors des recuits. Les défauts et les cavités sont peut être créés trop loin de l'interface amorphe/cristal pour que l'hydrogène qu'ils piègent puisse jouer un rôle dans sa passivation. Toutefois, l'implantation permet de maintenir une durée de vie supérieure à 3 ms même après un recuit à 350°C pendant 30 minutes.

Pour la suite, nous réduisons l'épaisseur des couches de silicium amorphe hydrogéné déposées sur le wafer de silicium monocristallin à 10 nm, afin d'avoir un précurseur de cellule solaire avec des épaisseurs de silicium amorphe hydrogéné typique d'une cellule à hétérojonction [10].

## 2. Précurseur de cellule solaire composé d'une épaisseur d'a-Si:H de 10 nm

Le précurseur de cellule solaire pour cette étude est composé d'un wafer de silicium monocristallin (100) FZ dopé n. Après le bain d'acide fluorhydrique une couche de silicium amorphe hydrogéné carboné de 1,5 nm est déposée de chaque côté du wafer pour éviter toute épitaxie. Puis en face arrière nous déposons une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque de 20 nm sur la couche de a-SiC:H. En face avant, nous déposons une première couche de a-Si:H intrinsèque de 3 nm puis une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé n de 7 nm.

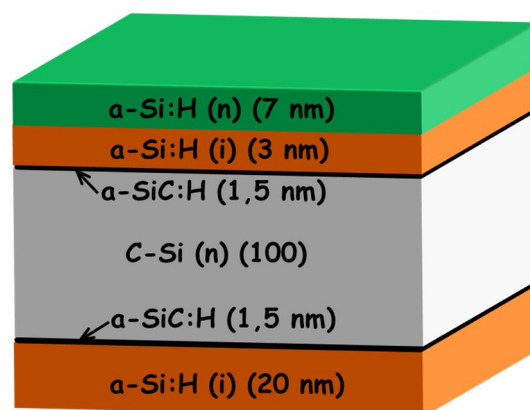


Figure 5-12 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté avec le plasma d'argon.

Les conditions de dépôt sont résumées dans les Tableau 5-1 et Tableau 5-2.

Tableau 5-1 : Paramètres de dépôts des couches de silicium amorphe qui forment le contact en face arrière.

| T = 200°C | SiH <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub> | Pression | Puissance | Temps |
|-----------|------------------|-----------------|----------|-----------|-------|
| Unités    | sccm             | sccm            | mTorr    | w         | s     |
| a-SiC:H   | 25               | 50              | 40       | 1         | 30    |
| a-Si:H    | 50               | 0               | 50       | 1         | 300   |

Tableau 5-2 : Paramètres de dépôt des couches de silicium amorphe hydrogéné déposées en face avant.

| T = 200°C  | SiH <sub>4</sub> | CH <sub>4</sub> | PH <sub>3</sub> | Pression | Puissance | Temps |
|------------|------------------|-----------------|-----------------|----------|-----------|-------|
| Unités     | sccm             | sccm            | sccm            | mTorr    | W         | s     |
| a-SiC:H    | 25               | 50              | 0               | 40       | 1         | 30    |
| a-Si:H     | 50               | 0               | 0               | 50       | 1         | 43    |
| a-Si:H (n) | 50               | 0               | 1               | 50       | 1         | 100   |

Les mesures d'ellipsométrie nous confirment que nous avons déposé une dizaine de nanomètres en face avant (Figure 5-13).

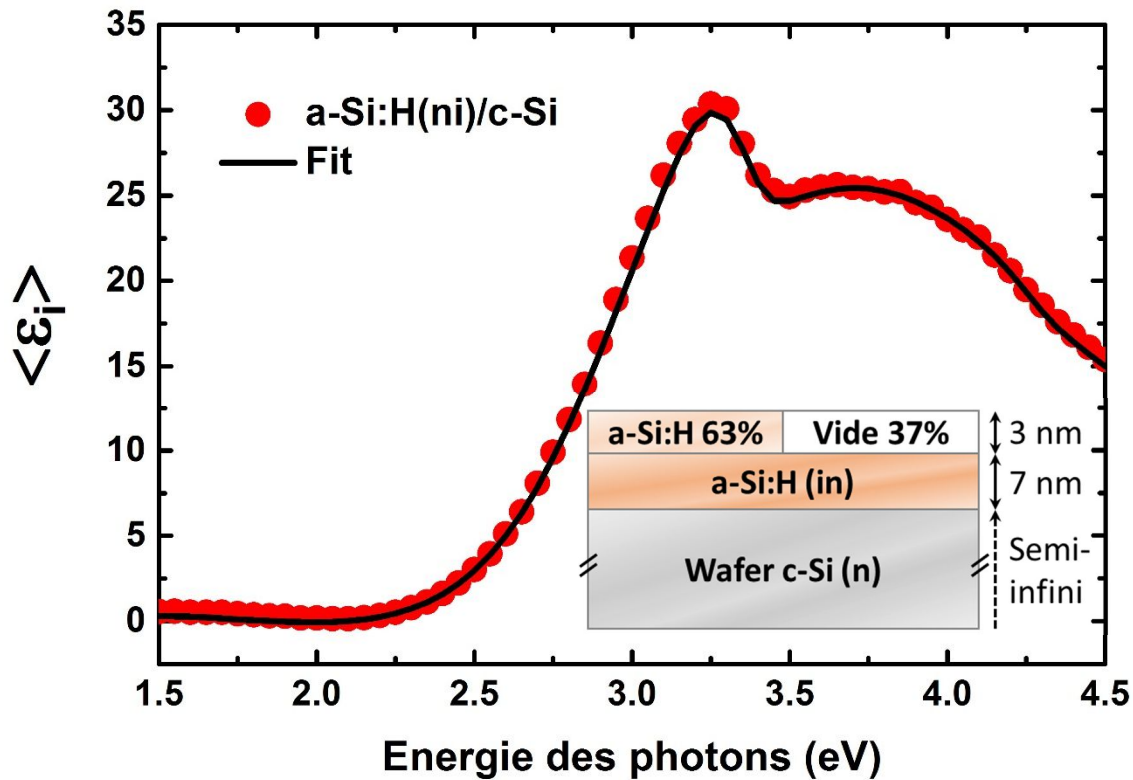


Figure 5-13 : Mesure et ajustement d'ellipsométrie de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique de la couche de silicium amorphe hydrogéné en face avant de la cellule. Les paramètres des couches  $i$  et  $n$  étant proches une unique couche est utilisée pour ajuster l'empilement  $in$ .

Les précurseurs de cellules solaires (1/4 du wafer 4'') issus de ce wafer sont exposés à un plasma d'argon pulsé avec une tension de polarisation du substrat de 100 V et des fluences de  $10^{15}$  et  $10^{16}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et à 1 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. Les paramètres d'implantation ont été présentés dans les Tableau 5-1 et Tableau 5-2. Du point de vue du profil de défauts créés dans la couche a-Si:H et dans le c-Si, une épaisseur de silicium amorphe hydrogéné de 10 nm implanté à 1 keV (Figure 5-14) est comparable à une épaisseur de silicium amorphe hydrogéné de 45 nm implantée à 10 keV (Chapitre 3). En effet dans les deux cas le maximum de défauts est créé dans la couche de silicium amorphe et 20 % sont créés dans le silicium cristallin.

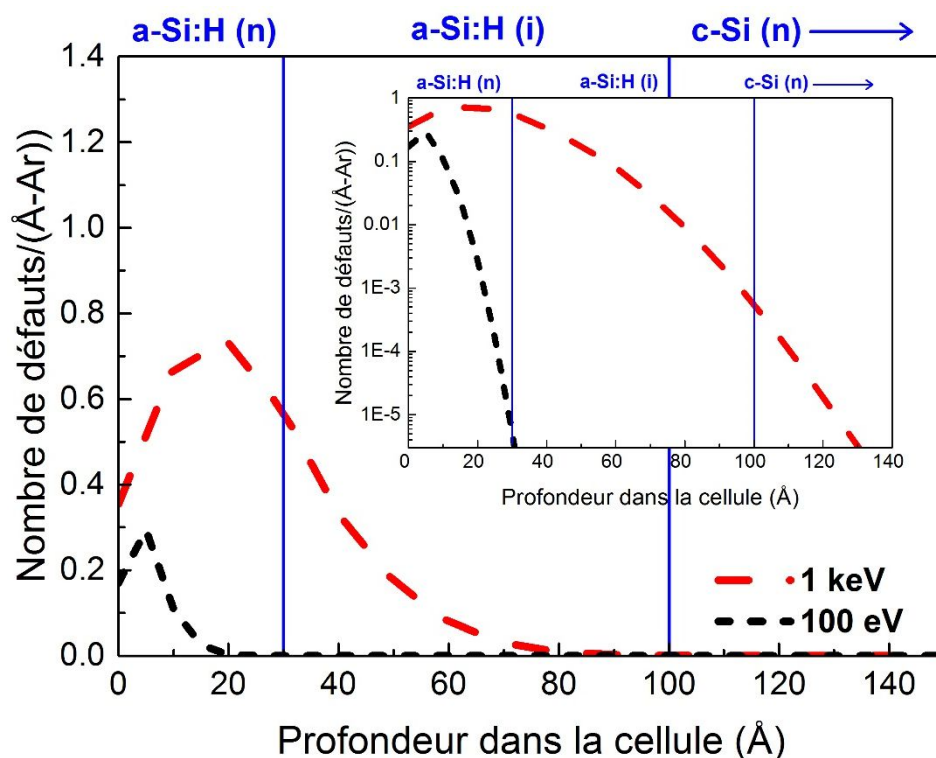


Figure 5-14 : Courbes de simulation SRIM du nombre de défauts (normalisées par la fluence) créés par des ions  $Ar^+$  à 100 eV et 1 keV dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si constitué d'une couche de silicium amorphe hydrogéné de 10 nm en fonction de la profondeur d'implantation sous la surface.

L'évolution de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires dans les précurseurs avant et après implantation, puis implantation et une série de recuits entre 250°C et 350°C est présentée Figure 5-15.



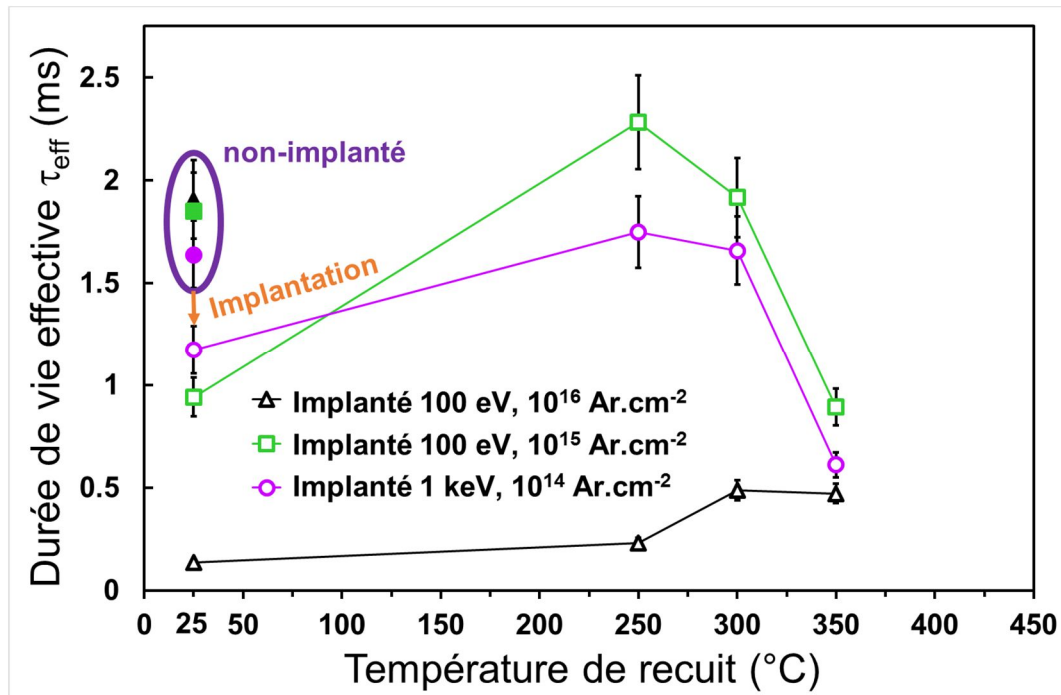


Figure 5-15 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires ni / c-Si / i avant et après implantation d'ions dans un plasma pulsé d'Ar $^{+}$ , à 100 eV et 1 keV, puis après implantation et une série de recuits entre 250°C et 350°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures.

Avec les simulations SRIM, nous constatons que l'implantation à 100 eV crée uniquement des défauts dans la couche de silicium amorphe hydrogéné (Figure 5-14), cependant l'implantation avec une fluence de  $10^{16}$  Ar.cm $^{-2}$  induit une forte baisse de la durée de vie effective (de 1,9 ms à 0,1 ms). Tandis qu'avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm $^{-2}$  nous obtenons une baisse moins importante de la durée de vie (de 1,9 ms à 0,9 ms). Quant à l'implantation à 1 keV, la fluence étant plus faible, la durée de vie chute seulement de 1,6 ms à 1,2 ms, même si nous nous attendions à une chute plus importante de la durée de vie puisque les défauts sont créés plus près de l'interface amorphe/cristal que lors d'une implantation à 100 eV. Il semble que dans ces conditions, la fluence d'implantation ait plus d'impact sur la durée de vie que l'énergie. Un recuit sous N $_2$ -H $_2$  à 300°C de la cellule implantée à 100 eV avec une fluence de  $10^{16}$  Ar.cm $^{-2}$  permet de faire remonter la valeur de la durée de vie effective à une valeur de 0.5 ms, ce qui reste néanmoins en dessous de la valeur de la durée de vie effective initiale. Le recuit à 350°C n'améliore pas plus cette durée de vie effective. Pour le précurseur de cellule solaire implanté avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm $^{-2}$ , un recuit à 250°C permet d'obtenir une durée de vie effective (2,3 ms) supérieure à la valeur initiale (avant implantation). La durée de vie reste supérieure à la valeur initiale avec un recuit à 300°C mais chute à une valeur de 0,9 ms après un recuit à 350°C. L'implantation à 1 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm $^{-2}$  ne conduit pas à une amélioration aussi prononcée lors des recuits. Le recuit à 250°C permet de restaurer la durée de vie effective à une valeur de 1,7 ms comparable à la valeur obtenue avant implantation.

Nous avons donc montré qu'une implantation dans un plasma d'argon sur des précurseurs de cellules solaires possédant une faible épaisseur de silicium amorphe hydrogéné permet d'améliorer la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires. L'implantation à 100 eV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm $^{-2}$  permet d'obtenir une durée de vie supérieure à 1 ms jusqu'à

une température de recuit de 300°C et une durée de vie légèrement inférieure à 1 ms après un recuit à 350°C alors que nous sommes en présence d'une couche dopée n. Des améliorations de durées de vie ont également été observées dans la littérature pour des échantillons ni / c-Si / ni et i / c-Si / i non implantés et recuits à 300°C [11,12], cependant ces échantillons ont des épaisseurs de silicium amorphe de 25 nm. Avec une couche de 10 nm, l'hydrogène a plus de facilité à sortir de l'échantillon. Avoir une durée de vie supérieure à 1 ms après un recuit à 300°C est un résultat très prometteur. Il reste à optimiser les conditions d'implantation et à tester l'implantation sur une couche dopée p qui est plus sensible [13] aux hautes températures de recuits.

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé des pistes pour de futurs travaux portant sur la modification de la structure des couches de a-Si:H pour améliorer la tenue en température de la passivation qu'elles apportent au c-Si. Nous avons étudié l'impact de la nature de l'ion implanté. Le krypton a permis de déplacer la guérison des défauts et la dégradation de la passivation vers de plus hautes températures. Au contraire, les recuits après l'implantation d'oxygène ne permettent pas de retrouver la durée de vie effective initiale.

L'influence de l'implantation sur les deux faces de nos précurseurs de cellules solaires a ensuite été étudiée. L'implantation d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si (n) / in à 5 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> puis un recuit à 320°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> a permis d'améliorer la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires au-dessus de la durée de vie initiale. Cette implantation a également permis d'améliorer les durées de vie à haute densité de porteurs après implantation par rapport à une implantation simple face (Chapitre 3). On peut penser qu'elle est liée à l'asymétrie des propriétés des couches de silicium amorphe hydrogéné de part et d'autre du wafer de silicium cristallin. Toutefois, à 10 keV et  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, l'implantation des deux faces d'un échantillon pi / c-Si / ip, ne permet pas de récupérer la durée de vie initiale.

Pour finir, nous avons exposé les précurseurs de cellules solaires à un plasma d'argon avec des tensions de polarisation du substrat de 100 eV et 1 keV. Pour un échantillon constitué d'une couche de silicium amorphe hydrogéné de 45 nm de type pi / c-Si / in, les recuits après une implantation à 1 keV avec une fluence de  $10^{16}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, ne permettent pas de retrouver la durée de vie effective initiale des porteurs de charge minoritaires. Par contre, un échantillon constitué d'une couche de silicium amorphe hydrogéné de 10 nm de type ni / c-Si / i, implanté à 100 eV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> n'améliore sa durée de vie que jusqu'à 300°C, comme cela a été observé sans l'implantation. L'effet bénéfique de l'implantation à basse énergie sur la passivation des couches minces de 10 nm type pi / c-Si / in, typiques des cellules industrielles, est donc encore un sujet à approfondir.

## Références

1. M. A. Ray, "Quantitative analysis and depth profiling of rare gases in solids by secondary-ion mass spectrometry: Detection of  $(\text{CsR})^+$  molecular ions ( $\text{R}=\text{rare gas}$ )," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* 6, 44 (1988).
2. A. G. Cullis, T. E. Seidel, and R. L. Meek, "Comparative study of annealed neon-, argon-, and krypton-ion implantation damage in silicon," *J. Appl. Phys.* 49, 5188 (1978).
3. H. Fujiwara, T. Kaneko, and M. Kondo, "Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to c-Si heterojunction solar cells," *Appl. Phys. Lett.* 91, 133508 (2007).
4. H. F. Kappert, G. Sixt, and G. H. Schwuttke, "Minority carrier lifetime in silicon after  $\text{Ar}^+$  and  $\text{Si}^+$  implantation," *Phys. Status Solidi A* 52, 463–474 (1979).
5. T. Carrere, R. Varache, J. Le Perche, C. Denis, D. Muñoz, and J.-P. Kleider, "Silicon Bulk Issues during Processing of Homo-heterojunction Solar cells," *Energy Procedia* 77, 451–457 (2015).
6. T. Carrere, R. Varache, D. Muñoz, and J. P. Kleider, "Insertion of a thin highly doped crystalline layer in silicon heterojunction solar cells: Simulation and perspectives towards a highly efficient cell concept," *J. Renew. Sustain. Energy* 7, 11202 (2015).
7. H.-J. Du, W.-C. Wang, B. Ma, T. Long, and J.-Z. Zhu, "Band structure adjustment of solar cells by gradient doping," *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40, 570–577 (2015).
8. I. P. Sobkowicz, "Study and optimization of the growth of a-Si:H on wet-chemically textured c-Si substrates for the enhancement of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells," phdthesis, Ecole Polytechnique X (2014).
9. N. E. Grant, "Identifying and deactivating intrinsic defects limiting the lifetime of float-zone silicon".
10. M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama, "24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer," *IEEE J. Photovolt.* 4, 96–99 (2014).
11. J. W. A. Schüttauf, C. H. M. van der Werf, I. M. Kielen, W. G. J. H. M. van Sark, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, "Improving the performance of amorphous and crystalline silicon heterojunction solar cells by monitoring surface passivation," *J. Non-Cryst. Solids* 358, 2245–2248 (2012).
12. S. D. Wolf and M. Kondo, "Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination," *J. Appl. Phys.* 105, 103707 (2009).
13. S. D. Wolf and M. Kondo, "Boron-doped a-Si:H/c-Si interface passivation: Degradation mechanism," *Appl. Phys. Lett.* 91, 112109 (2007).

## Conclusion et perspectives

Les cellules solaires de silicium à hétérojonction atteignent des rendements record de 24,7% en laboratoire. Elles sont constituées d'un wafer de silicium monocristallin (100) dopé n sur le quel est déposé, de chaque côté, un empilement de couches a-SiC:H / a-Si:H (i) / a-Si:H (cette dernière couche est dopée p ou n). Les couches de silicium amorphe hydrogéné sont déposées par PECVD à basse température  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Puis une couche d'oxyde transparent conducteur (ITO) est déposée à  $200^\circ\text{C}$  sur chacune des faces. Pour finir, des électrodes en argent sont déposées par évaporation.

La qualité de l'interface amorphe/cristal est un paramètre déterminant pour ces cellules solaires. Etant donné que tous les défauts potentiels présents à cette interface sont des centres de recombinaison pour les porteurs de charges minoritaires générés dans le cristal lors de l'illumination, il faut minimiser ces défauts, qui dégradent les caractéristiques courant-tension des cellules. Afin de conserver une bonne durée de vie effective, le silicium amorphe qui est déposé sur le cristal est hydrogéné, cet hydrogène passive les liaisons pendantes à l'interface amorphe/cristal et dans le silicium amorphe, réduisant significativement la concentration des centres de recombinaison.

Une interface dite "bien passivée" possède une densité de liaisons pendantes inférieure ou égale à  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . A des températures de recuit supérieures à  $200^\circ\text{C}$ , l'hydrogène présent dans la couche de silicium amorphe hydrogéné peut diffuser vers l'extérieur de l'échantillon, laissant derrière lui des liaisons pendantes et donc des centres de recombinaison. Cet effet est plus prononcé dans le cas d'une couche dopée p. Or, en production, il serait souhaitable de recuire des cellules solaires à des températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$  pour obtenir de meilleurs contacts électriques (ITO + électrodes métalliques) ce qui permettrait également d'augmenter l'efficacité de ces cellules.

Dans ce travail de thèse nous proposons une solution pour améliorer la tenue en température de la passivation d'un wafer monocristallin par une couche d'a-Si:H, en utilisant des implantations ioniques suivies d'un recuit. La modification de la structure du silicium amorphe hydrogéné induite par l'implantation ionique est ici utilisée de façon innovante dans le but de concilier deux paramètres entrant en jeu dans l'efficacité des cellules solaires. C'est-à-dire, la possibilité d'effectuer des recuits à des températures supérieures à celles du dépôt afin d'améliorer la qualité des contacts électriques sans toutefois en extraire l'hydrogène nécessaire à la passivation de l'interface amorphe/cristal.

Nous avons implanté des précurseurs de cellules solaires avec des ions  $\text{Ar}^+$  à des énergies comprises entre 100 eV et 30 keV. L'implantation permet de contrôler la profondeur (en variant l'énergie) et la quantité de défauts créés dans l'échantillon (en variant la fluence). Les profils d'implantation pour chacune des énergies ont été simulés à l'aide du logiciel SRIM. L'implanteur utilisé ne pouvant pas accélérer des ions à des énergies inférieures à 1 keV, nous avons adapté les épaisseurs des couches amorphes a-Si:H afin de générer des défauts avant l'interface.

Pour les implantations réalisées avec l'implanteur IRMA, dont la gamme d'énergie usuelle est comprise entre 5 keV et 190 keV, nous avons utilisé des couches de silicium amorphe

hydrogéné ayant une épaisseur totale d'environ 45 nm de façon à contrôler la position des défauts d'implantation.

Pour revenir à des épaisseurs utilisées dans l'élaboration des cellules solaire industrielles, les implantations ont été réalisées avec un plasma pulsé d'argon à des énergies comprises entre 100 eV et 1 keV, pour cette étude les épaisseurs totales de silicium amorphe hydrogéné sont de 10 nm.

L'implantation génère des défauts supplémentaires dans le système. Afin de contrôler la profondeur d'implantation et donc la zone dans laquelle les défauts sont créés (couches a-Si:H, interface ou c-Si) nous avons réalisé des implantations d'ions Argon à 5, 10, 17, et 30 keV. Suite à l'implantation, les échantillons sont recuits sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> à des températures comprises entre 180°C et 420°C. Ce procédé de recuit apporte l'énergie nécessaire au système pour guérir ces défauts.

L'implantation à 5 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, crée des défauts uniquement dans la couche amorphe. Cette implantation de la bicouche p-i, du précurseur de cellule solaire pi/c-Si/in suivie d'un recuit de 30min sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> à 300°C conduit à une amélioration de durée de vie mesurée à une densité de porteurs en excès de  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>, même si, d'après les simulations SRIM, l'interface amorphe/cristal n'est pas influencée à cette énergie d'implantation. Cependant, les courbes de durée de vie en fonction de la densité de porteurs en excès indiquent une baisse de la durée de vie à haute densité de porteurs. Cette baisse anormale n'est pas observée dans le cas d'une implantation sur les deux faces du précurseur de la cellule solaire. Nous en déduisons que cette chute est due à l'asymétrie des propriétés des couches amorphes due à l'implantation d'une seule face du précurseur.

L'implantation à 17 keV permet d'implanter la majorité des ions argon à 29 nm de l'interface. Dans le cas d'un précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in, une durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de l'ordre de 6 ms est obtenue pour une gamme de recuits comprise entre 280°C et 350°C, alors que la durée de vie avant implantation était de 4,2 ms. De plus, après un recuit à 400°C, la durée de vie effective reste supérieure à 2 ms.

Les résultats d'amélioration les plus prometteurs sont obtenus dans le cas d'une implantation sur le précurseur pi / c-Si / in avec des ions Ar<sup>+</sup> à une énergie de 10 keV, où la majorité des défauts sont créés à 34 nm de l'interface. Dès un recuit à 250°C la durée de vie effective dépasse la valeur de l'échantillon non-implanté (3,6 ms), puis elle augmente jusqu'à 5,4 ms pour des températures de recuits entre 280°C et 300°C. La durée de vie reste supérieure à 2 ms jusqu'à une température de recuit de 380°C.

Dans le cas des implantations à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, nous créons la même quantité de défauts dans le cristal ( $1,5 \times 10^{14}$  défauts) et nous obtenons une densité de  $10^{12}$  défauts.cm<sup>-2</sup> à l'interface. Dans ces conditions, les implantations à 10 keV et 17 keV modifient suffisamment la structure des couches du silicium amorphe hydrogéné et l'interface amorphe/cristal sans toutefois créer trop de défauts dans le cristal. Il est alors possible de guérir les défauts créés dans le cristal à des températures comprises entre 250°C et 400°C et ainsi d'améliorer la tenue en température de la passivation.

Grâce à des mesures SIMS, nous avons mis en évidence que la tenue de la passivation en température est due à la conservation de l'hydrogène dans la couche amorphe et en particulier à l'interface amorphe/cristal. Deux hypothèses ont été avancées quant à la conservation de l'hydrogène dans l'échantillon après les recuits : i) l'hydrogène est apporté par le gaz de recuit ( $N_2-H_2$ ) ou ii) l'hydrogène reste piégé dans la cellule malgré les recuits.

Des mesures Raman et des diffractions de microscopie électronique en transmission (via des FFT) ont permis de déterminer que l'implantation induisait des contraintes en tension dans le matériau. La dilatation observée pourrait permettre aux molécules de  $H_2$  présentes dans le gaz de recuit (5%  $H_2$  dans  $N_2$ ) de pénétrer dans l'échantillon pour passiver les liaisons pendantes pendant les recuits. Cependant l'étude de l'évolution de la durée de vie effective lors de recuits sous  $N_2$  présente les mêmes améliorations que l'étude sous  $N_2-H_2$ . Ceci indique que l'hydrogène ne vient pas du gaz de recuit mais doit provenir de l'échantillon lui-même. En effet des mesures Raman dans la gamme des vibrations des liaisons des Si-H ( $1900-2200\text{ cm}^{-1}$ ), révèle que la quantité de liaisons Si – H dans le silicium amorphe hydrogéné augmente de 39% après l'implantation. Nous avons postulé que l'hydrogène supplémentaire qui forme les liaisons Si-H provient des molécules de  $H_2$  (40%) piégées dans les sites interstitiels lors du dépôt par PECVD. De plus, les images de MET en "sur et sous" focalisation ont permis de mettre en évidence la présence de cavités dans le silicium amorphe hydrogéné après une implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}\text{ Ar.cm}^{-2}$ . Les mesures SIMS et les observations des échantillons en EFTEM-SI nous ont permis respectivement de déterminer le profil en concentration et la position de l'hydrogène. Ces mesures nous ont amenés à supposer que l'hydrogène était piégé dans ces cavités. De plus, les mesures d'exodiffusion montrent que l'implantation permet à l'hydrogène de rester dans l'échantillon à des températures plus importantes que sans implantation.

Lors de l'implantation, les ions argon brisent des liaisons Si – Si et des liaisons Si – H, ce qui explique la baisse de la durée de vie. L'implantation dissocie aussi les molécules  $H_2$ , l'hydrogène ainsi libéré va se lier à des atomes de silicium, justifiant l'augmentation de la quantité de liaisons Si – H déterminée grâce aux mesures Raman. L'implantation favorise donc la formation de liaisons pendantes, et la conversion de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  en liaisons Si – H.

Lors des recuits, l'effet principal des liaisons pendantes est de retarder la sortie de l'hydrogène. En effet, les atomes d'hydrogène vont en grande partie se lier aux liaisons pendantes, localisées au niveau de l'implantation ou être piégées dans les cavités, permettant ainsi de capturer/stocker l'hydrogène. L'hydrogène est ainsi retenu au sein du précurseur de cellule solaire pour des recuits à plus hautes températures.

Le recuit à haute température ( $250^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ ) permet aussi la recombinaison des liaisons pendantes et la réorganisation de la couche. En effet, l'augmentation de la température de recuit apporte l'énergie nécessaire au système pour casser et réarranger de plus en plus de liaisons. Certaines liaisons pendantes se combinent avec des liaisons pendantes voisines pour reformer des liaisons Si – Si. Qui plus est, les hautes températures de recuit renforcent aussi la diffusion de l'hydrogène, lui permettant de diffuser également vers les liaisons pendantes de l'interface. Ainsi un plus grand nombre de défauts de l'interface et de défauts issus de l'implantation sont réparés, permettant au système de se stabiliser.

C'est grâce à l'implantation ionique induisant la création d'un grand nombre de liaisons pendantes qui piègent l'hydrogène, que le recuit de précurseur de cellule solaire peut être effectué à de plus hautes températures. Ainsi la durée de vie effective des porteurs de charges minoritaires augmente. On peut même atteindre des valeurs de durée de vie (5,4 ms) au-delà de la valeur avant implantation (3,6 ms) pour les conditions optimisées d'implantation et recuit (280°C-300°C) pour un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in.

Dans la perspective d'approfondir les travaux de cette thèse nous avons réalisés et proposons des expériences supplémentaires :

- Le changement de nature de l'ion implanté : nous avons étudié l'implantation au krypton, qui permet de maintenir une durée de vie supérieure à 2 ms après un recuit à 400°C sur un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in.
- Nous proposons d'implanter des ions dopants, ce qui permettrait de créer un gradient qui engendrerait un effet de champ et diminuerait les recombinaisons à l'interface.
- Le xénon étant encore plus volumineux que le krypton, son implantation pourrait permettre de compléter cette dépendance sur la taille de cavités/bulles et des effets qui lui sont liées (recuit à plus haute température/stockage de l'hydrogène). A l'inverse l'implantation d'hydrogène pourrait permettre de créer de petites cavités tout en passivant les liaisons pendantes formées.
- Une autre possibilité serait l'implantation d'ions silicium, qui permettrait de vérifier l'importance de la formation des cavités, qui ne devraient pas être créées dans ces conditions, et éviterait l'introduction d'ions étrangers au sein de l'échantillon.
- L'évolution des bulles/cavités pourrait être observée par MET in-situ en fonction du temps et de la température de recuit pour diverses conditions d'implantation.
- L'étude de l'impact des implantations sur la conductivité des couches de silicium amorphe hydrogéné par conductance planaire apportera des informations supplémentaires pour son optimisation.
- Une étude du temps de recuit optimal permettrait également de compléter cette étude.
- Nous avons très récemment commencé l'étude de l'impact de l'implantation par plasma pulsé pour réduire les épaisseurs de silicium amorphe afin de se rapprocher des cellules solaires industrialisées. Cette étude a permis d'obtenir de bons résultats sur un précurseur ni / c-Si / in implanté à 100 eV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. Nous obtenons ainsi une durée de vie supérieure à 2 ms après un recuit à 250°C. Il faut néanmoins compléter cette étude pour des échantillons pi / c-Si / in.
- Il nous reste à déposer les contacts électriques pour caractériser les cellules solaires après implantation et recuit.
- Aujourd'hui les études tendent à remplacer la couche d'oxyde transparent conducteur (ITO) par du ZnO qui est moins cher mais qui se dépose à plus haute température. Ainsi



grâce à nos résultats ce dépôt pourra être effectué sans craindre l'exodiffusion de l'hydrogène.

On le voit bien, l'interface c-Si/a-Si:H et la passivation de défauts reste un sujet riche du point de vue scientifique, tant les phénomènes physiques ayant lieu sont complexes et intriqués.



## Annexes

|                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Annexe A Amélioration des rendements des cellules solaires dans le temps</b> | <b>189</b> |
| <b>Annexe B Généralités sur le silicium</b>                                     | <b>191</b> |
| 1. Hybridation et orbitales atomiques                                           | 191        |
| 2. Orbitales Moléculaires                                                       | 193        |
| 3. Structure de bandes                                                          | 195        |
| 4. Densité des porteurs - Electrons et trous                                    | 197        |
| 5. Donneurs et accepteurs                                                       | 198        |
| 6. Transport des charges dans la cellule solaire                                | 199        |
| a) Phénomène de diffusion                                                       | 199        |
| b) Phénomène de conduction                                                      | 199        |
| c) Mobilité des porteurs                                                        | 200        |
| d) Conductivité                                                                 | 200        |
| e) Courant total                                                                | 201        |
| <b>Annexe C Implantation ionique</b>                                            | <b>203</b> |
| 1. Parcours des ions – perte d'énergie                                          | 203        |
| a) Section efficace                                                             | 203        |
| b) Domaine de vitesse                                                           | 203        |
| 2. Domaine des faibles vitesses                                                 | 204        |
| a) Perte d'énergie nucléaire – collision élastique                              | 204        |
| b) Perte d'énergie électronique- collision inélastique                          | 205        |
| c) Comparaison entre perte d'énergie nucléaire et perte d'énergie électronique  | 206        |
| 3. Pulvérisation                                                                | 207        |
| <b>Annexe D Extraction du signal de l'hydrogène des cartographies EFTEM-SI</b>  | <b>209</b> |



## Annexe A Amélioration des rendements des cellules solaires dans le temps

L'évolution des meilleurs rendements obtenus avec les différentes technologies de cellules solaires dans le temps regroupé par le NREL est présentée sur la Figure A-1.

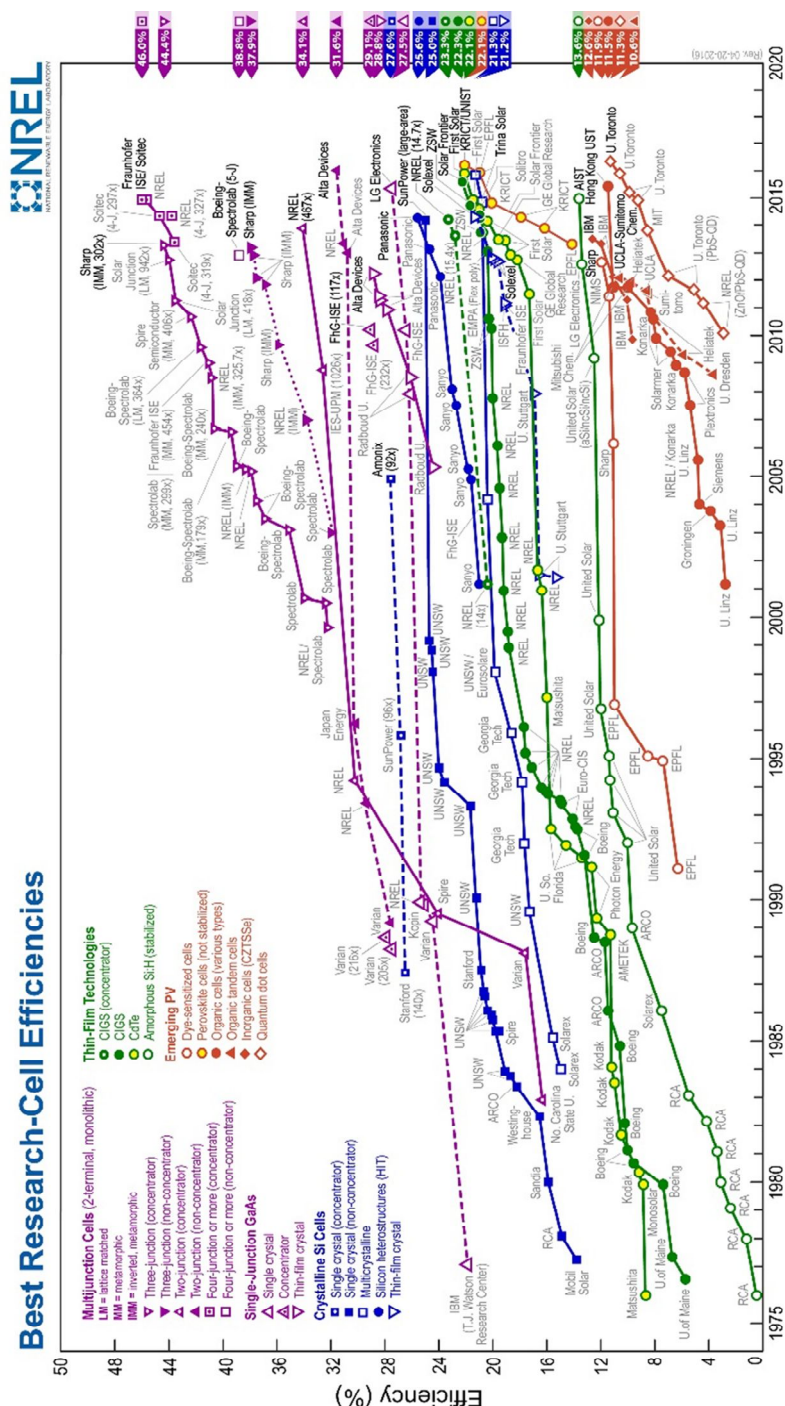


Figure A-1 : Evolution dans le temps des meilleurs rendements obtenus dans la recherche pour divers type de cellules solaire<sup>[1]</sup>.

[1]. NREL, "Research Cell Efficiency Records," [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).



## Annexe B Généralités sur le silicium

Le silicium est un des éléments les plus abondants sur Terre, on le trouve majoritairement sous la forme d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ).

Le silicium, de symbole Si, est un élément chimique du bloc p, découvert en 1823 par Jöns Jacob Berzelius.

Tableau B-1 : Propriétés du silicium<sup>[2]</sup>.

|                                               |                              |
|-----------------------------------------------|------------------------------|
| Numéro atomique                               | 14                           |
| Masse atomique relative                       | 28, 085                      |
| Configuration électronique                    | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$      |
| Etat fondamental                              | $^3P_0$                      |
| Température de fusion                         | 1414°C                       |
| Densité atomique                              | $5. 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ |
| Constante diélectrique $\epsilon_{\text{si}}$ | 11.9                         |
| Rayon atomique                                | 1.14 Å                       |
| Energie de première ionisation                | 8, 1517 eV                   |
| Paramètre de maille du c-Si                   | 5.4305 Å                     |

Le silicium existe sous plusieurs formes, à l'état natif il se trouve sous sa forme oxydée, le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Il se retrouve dans le sable sous forme amorphe et le quartz est sa forme cristalline naturelle.

Dans le cas de cellules solaires nous utilisons le silicium à l'état pur, sous différentes formes telles que les phases monocristalline, polycristalline, amorphe ou encore micro ou nanocristalline. Quelle que soit la forme utilisée, le silicium demande des étapes de purification coûteuses.

Sa disponibilité, son abondance et son gap ajustable en fonction de ses multiples états (cristal, amorphe...) en font un bon candidat pour l'application dans le domaine des cellules solaires.

### 1. Hybridation et orbitales atomiques

La répartition des électrons de valence  $3s^2 3p^2$  de l'atome isolé s'effectue de la manière suivante : deux sont dans une orbitale de type s (Figure B-2a), d'énergie  $\epsilon_s$ , les deux autres sont dans une orbitale de type p (Figure B-2b), d'énergie  $\epsilon_p$ . A partir d'une orbitale de type p et d'une orbitale de type s, il est possible de former une orbitale hybride sp (Figure B-2c), avec une forte probabilité électronique pour le lobe positif de l'orbitale hybride<sup>[3]</sup>.

[2]. W. M. Haynes, "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition," <https://www.crcpress.com/CRC-Handbook-of-Chemistry-and-Physics-95th-Edition/Haynes/9781482208672>.

[3]. H. Mathieu, and H. Fanet, Physique Des Semiconducteurs et Des Composants Électroniques, 6ème édition, Sciences Sup, Dunod (Dunod, 2009).



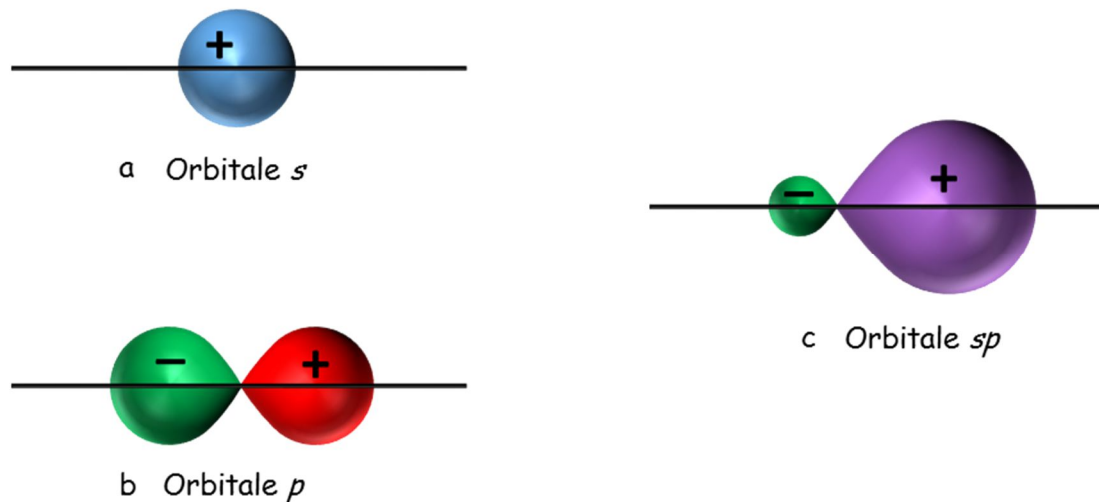


Figure B-2 : Formation d'une orbitale  $sp$  (c) par superposition d'une orbitale  $s$  (a) et d'une orbitale  $p$  (b).

Dans le cas de la structure cubique diamant les orbitales de la couche de valence s'hybrident pour donner quatre orbitales  $sp^3$  pointant vers les sommets du tétraèdre. Ces quatre orbitales  $sp^3$  décrivent les quatre liaisons covalentes possibles pour chaque atome de Si. Chaque orbitale hybridée reçoit alors un électron, représenté schématiquement Figure B-3.

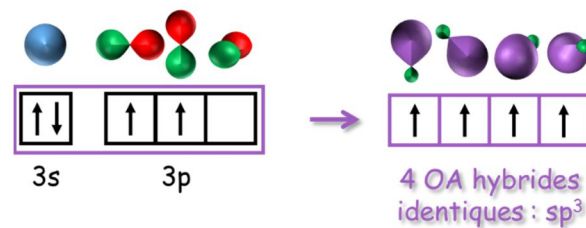


Figure B-3 : Remplissage des cases quantiques lors d'une hybridation.

Une orbitale atomique indique la probabilité de présence d'un électron autour du noyau d'un atome isolé. Elle dépend de la fonction d'onde de l'électron déterminée par l'équation de Schrödinger stationnaire.

$$H \phi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = E_{nl} \phi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) \quad \text{B.1}$$

Avec  $H$  : Opérateur Hamiltonien du système,  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$

$\phi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$  : Fonction d'onde

$E$  : Energie totale du système

L'Hamiltonien de l'électron se compose de deux termes :

- l'énergie cinétique de l'électron :  $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
- l'énergie potentielle de l'électron dans le champ coulombien du noyau :  $V(r)$

La fonction d'onde  $\phi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$  est appelée orbitale atomique. Dans le cadre d'une résolution poly-électronique, les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire s'écrivent sous la

forme d'un produit d'une fonction de la distance radiale  $R_{nl}(r)$  par une fonction angulaire appelée Harmonique sphérique  $y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ .

$$\phi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad \text{B.2}$$

Avec  $n$  : Nombre quantique principal,  $n \in \mathbb{N}^*$

$l$  : Nombre quantique azimutal, moment angulaire de l'électron dans son mouvement autour du noyau,  $l \in [0 ; n-1]$

$m_l$  : Nombre quantique magnétique, projection du moment angulaire sur un axe choisi comme axe de quantification,  $m_l \in [-l ; +l]$

## 2. Orbitales Moléculaires

En se rapprochant, deux atomes couplent leurs orbitales atomiques, ce couplage donne naissance à deux nouvelles orbitales moléculaires, l'une symétrique (orbitale liante) et l'autre antisymétrique (orbitale anti-liante). Les fonctions d'ondes  $\psi$  des orbitales moléculaires se forment par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO : Linear Combinations of Atomic Orbitals).

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \phi_i \quad \text{B.3}$$

Dans le cas d'une orbitale moléculaire diatomique Si – Si, l'équation B.3 s'écrit :

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad \text{B.4}$$

Avec  $c_1$  et  $c_2$  : coefficients qui représentent les parts respectives des orbitales hybrides dans la construction des OM.

$\phi_1$  et  $\phi_2$  : orbitales hybrides des siliciums

On peut ensuite écrire l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\langle \hat{H} | \psi | \hat{H} \rangle = E \langle \psi | \psi \rangle \quad \text{B.5}$$

Il faut maintenant déterminer les vecteurs propres  $\psi$  et les valeurs propres  $E$ .

En remplaçant  $\psi$  dans l'équation B.5 par son expression (équation B.4), on obtient :

$$\langle c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 | \hat{H} | c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \rangle = E \langle c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 | c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \rangle \quad \text{B.6}$$

$$\begin{aligned} \langle c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 | \hat{H} | c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \rangle \\ = c_1^2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + c_1 c_2 \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle + c_1 c_2 \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \end{aligned}$$

$$\text{Et } \langle c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 | c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \rangle = c_1^2 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + 2c_1 c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + c_2^2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle$$

Tous les brackets figurants dans ces expressions sont des intégrales définies et donc des scalaires.

$$\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle = \int_{\Delta} \phi_i^* H \phi_i dr = \alpha_i$$

$\alpha_i$  est appelée intégrale coulombienne. En première approximation, elle représente l'énergie d'un électron occupant l'orbitale hybride  $\phi_i$  dans l'atome isolé.  $\alpha_i$  est négative.

$$\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle = \int_{\Delta} \phi_i^* H \phi_j dr = \beta_{ij}$$

$\beta_{ij}$  est appelée intégrale de résonnance, elle donne la mesure de la force de la liaison entre les deux atomes.  $\beta_{ij}$  est aussi négative.

$\langle \phi_i | \phi_i \rangle$  représente la probabilité de présence de l'électron dans toute l'orbitale :

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \int_{\Delta} \phi_i^* \phi_i dr = 1$$

$\langle \phi_i | \phi_j \rangle$  représente la probabilité de présence de l'électron dans la partie commune aux deux orbitales hybrides, c'est-à-dire le recouvrement des orbitales :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int_{\Delta} \phi_i^* \phi_j dr = S_{ij}$$

$S_{ij}$  est l'intégrale de recouvrement.

L'équation B.6 s'écrit alors :

$$(c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1c_2\beta - E(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S) = 0 \quad \text{B.7}$$

$c_1$  et  $c_2$  sont déterminés à partir de la méthode des variations. Selon cette méthode, la fonction d'onde  $\psi$  est optimale quand l'énergie  $E$  est minimale d'où la nécessité de l'annulation des dérivées partielles :

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

La dérivation par rapport à  $c_1$  donne :

$$2c_1\alpha + 2c_2\beta - E(c_1 + 2c_2S) = 0$$

La dérivation par rapport à  $c_2$  donne :

$$2c_2\alpha + 2c_1\beta - E(c_2 + 2c_1S) = 0$$

On obtient alors le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + (\beta - ES)c_2 &= 0 \\ (\beta - ES)c_1 + (\alpha - E)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad \text{B.8}$$

Ces équations sont linéaires et homogènes et admettent une solution évidente,  $c_1 = c_2 = 0$ . Pour qu'il existe d'autres solutions, non triviales, il faut que le déterminant du système soit nul.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

Cette condition se traduit par une équation du second degré en  $E$  dont les seules solutions sont  $E_1$  et  $E_2$  :

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \text{B.9}$$

Le niveau  $E_1$  est le niveau le plus stable, alors que le niveau  $E_2$  est le niveau le moins stable. Le niveau stable  $E_1$  sera appelé orbitale moléculaire liante et le niveau le moins stable  $E_2$  sera appelé orbitale moléculaire antiliante.

En portant les deux valeurs des énergies possibles pour l'électron (B.9) dans le système (B.8) et en tenant compte de la condition de normalisation

$$\langle \psi | \psi \rangle = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$$

On obtient les coefficients  $c_1$  et  $c_2$  pour les deux états moléculaires :

$$c_{1,l} = c_{2,l} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{et} \quad c_{1,a} = c_{2,a} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad \text{B.10}$$

Les orbitales moléculaires peuvent s'écrire sous la forme :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{et} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{B.11}$$

La Figure B-4 représente le diagramme des orbitales moléculaires d'une liaison Si – Si, après l'hybridation des orbitales s et p.

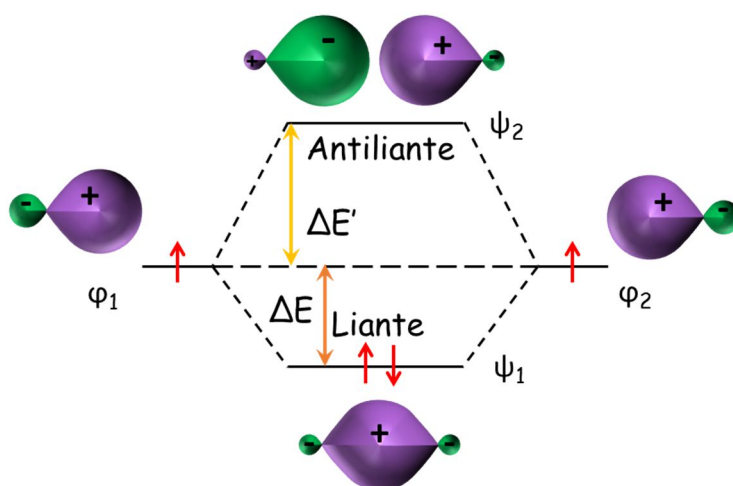


Figure B-4 : Levée de dégénérescence lors du couplage de deux orbitales sp en orbitales liante et antiliante.

Avec  $\Delta E$  l'énergie de stabilisation de l'orbitale hybride et  $\Delta E'$  l'énergie de déstabilisation. Les énergies  $\Delta E$  et  $\Delta E'$  sont d'autant plus grandes que les atomes sont proches.

### 3. Structure de bandes

Les électrons de valence ( $3s^2 3p^2$ ) se répartissent dans des orbitales hybrides sp (1). En se rapprochant, deux atomes couplent leurs orbitales atomiques, ce couplage donne une orbitale

liante et une orbitale antiliante (2). Cette approximation peut être étendue à un grand nombre d'atomes en supposant que les orbitales de chaque atome interagissent avec celles des plus proches voisins (cette approximation fonctionne bien pour l'état moléculaire). Il se forme ainsi une série de niveaux très rapprochés que l'on assimile à des bandes, présentées Figure B-5. Dans le cas du silicium la bande de valence est totalement pleine et la bande de conduction vide, à 0 K.

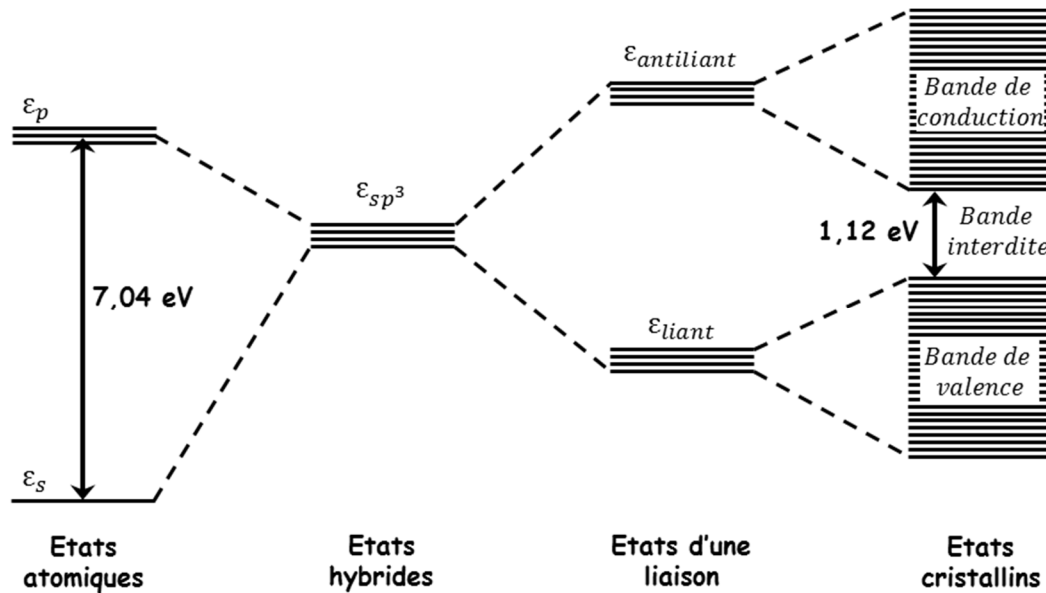


Figure B-5 : Couplage des orbitales jusqu'à la formation des bandes dans l'état cristallin.

La différence d'énergie entre le haut de la bande de valence  $E_v$  et le bas de la bande de conduction  $E_c$ , est appelée bande interdite (ou gap) ; dans le silicium cristallin elle a une valeur de  $1,12 \text{ eV}$  à  $300 \text{ K}$ ,  $E_g = E_c - E_v = 1,12 \text{ eV}$ .

L'étude des propriétés d'un cristal se fait dans un espace abstrait appelé espace réciproque<sup>[3]</sup>. Dans un cristal, la fonction d'onde d'un électron est une onde plane caractérisée par une amplitude qui a la périodicité du réseau et un vecteur de propagation  $\vec{k}$ . En général les structures de bande d'énergie des semi-conducteurs (Figure B-6) sont représentées dans l'espace réciproque et dans différentes directions du vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Un cristal étant périodique les structures de bandes sont représentées dans la maille primitive de l'espace réciproque appelée 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

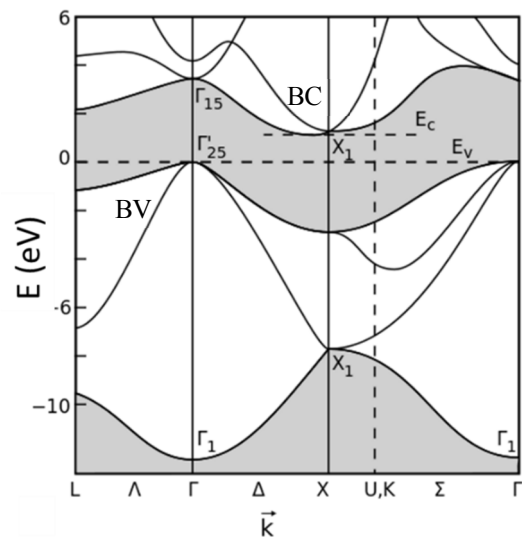


Figure B-6 : Structure de bande du silicium<sup>[4]</sup>.

[3]. H. Mathieu, and H. Fanet, *Physique Des Semiconducteurs et Des Composants Électroniques*, 6ème édition, Sciences Sup, Dunod (Dunod, 2009).

[4]. "Effect of Strain on Silicon Band Structure," [http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/ghosh/diss\\_htmlse10.html](http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/ghosh/diss_htmlse10.html)

#### 4. Densité des porteurs - Electrons et trous

La conductivité dans les semiconducteurs est assurée par les électrons ou les trous. A 0 K, dans le silicium, la bande de valence est pleine alors que la bande de conduction est vide. Lorsque la température augmente, des électrons sont excités et passent de la bande de valence vers la bande de conduction. La bande de valence est alors incomplète, les électrons qui y sont présents peuvent alors se déplacer et transporter du courant électrique. Lorsqu'un électron d'une orbitale liante se déplace sur une orbitale liante voisine vide, la place vide, appelée trou, se déplace dans l'autre sens. Dans la mesure où la bande de valence est toujours « quasi pleine », l'étude du mouvement des électrons est un problème à N éléments. Alors, l'étude du mouvement des trous permet de ramener le problème à une particule élémentaire indépendante en raison de la faible densité de trous dans cette bande. De même, dans la bande de conduction, nous nous intéresserons préférentiellement au mouvement des électrons. Les trous se déplacent dans le sens opposé aux électrons, c'est pourquoi une charge positive  $h^+$  leur est affectée.

Le nombre d'électrons dans la bande de valence et de trous dans la bande de conduction est fonction de la densité d'états et de la probabilité qu'un électron ou un trou occupe un état.

La densité de porteurs libres,  $n$  pour les électrons et  $p$  pour les trous, à l'équilibre thermodynamique dans un semiconducteur non dégénéré s'écrit sous la forme,

$$n = N_c e^{-\frac{(E_c - E_F)}{kT}} \quad \text{et} \quad p = N_v e^{-\frac{(E_F - E_v)}{kT}} \quad \text{B.12}$$

Avec  $E_F$  : Niveau de Fermi, sépare les états occupés, s'ils existent, des états vides, s'ils existent.

$N_c$  et  $N_v$  : Densités d'états utiles des bandes de conduction et de valence respectivement, en  $\text{cm}^{-3}$ , telles que :

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_c k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \approx 2,5 \times 10^{19} \left( \frac{m_c}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} \quad \text{B.13}$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_v k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \approx 2,5 \times 10^{19} \left( \frac{m_v}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} \quad \text{B.14}$$

Avec  $m_c$  et  $m_v$  : Masses effectives des électrons et des trous respectivement

$k_B$  : Constante de Boltzmann,  $k = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ .

$T$  : la température (K).

Tableau B-2 : Masses effectives des porteurs minoritaires et densités d'états dans la bande de valence et la bande de conduction à 300K<sup>[5]</sup>.

|           |                                |
|-----------|--------------------------------|
| $m_c/m_0$ | 1,08                           |
| $m_v/m_0$ | 0,81                           |
| $N_c$     | $2,81.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ |
| $N_v$     | $1,83.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ |

[5]. B. Van Zeghbroeck, Principles of Semiconductor Devices (University of Colorado, 2007).

Les équations de densité de porteurs libres, montrent que le produit  $np$  est constant à une température donnée et permet de définir la densité de porteurs intrinsèques  $n_i$  :

$$np = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = n_i^2 \quad \text{B.15}$$

$n_i$  est égale à la quantité d'électrons thermiquement excités dans la bande de conduction d'un semi-conducteur intrinsèque à une température donnée. Il est également égal à la quantité de trous générés dans la bande de valence. Dans le silicium  $n_i$  est de l'ordre de  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [6].

## 5. Donneurs et accepteurs

Il est possible d'augmenter volontairement la concentration de porteurs de charges en dopant le silicium. Le dopage se fait en substituant à quelques atomes de silicium un autre atome appelé dopant. Le dopant a une quantité d'électrons de valence différente de l'élément hôte, ceci est mis en évidence Figure B-7.

Pour obtenir un dopage négatif « dopage n » du silicium, les dopants les plus utilisés sont le phosphore (P) ou l'arsenic (As). Ces atomes ont 5 électrons sur leur couche externe, 4 d'entre eux sont engagés dans les liaisons avec le silicium. A température ambiante, le dernier électron quant à lui est délocalisé dans le réseau et occupe un état de la bande de conduction. Le phosphore et l'arsenic, dans le silicium, apportent des électrons au système pour le doper négativement, on dit que ce sont des atomes donneurs.

Les atomes accepteurs les plus utilisés pour doper du silicium positivement « dopage p » sont le bore (B), le gallium (Ga) et l'aluminium (Al). Ces atomes ont un électron de moins sur leur couche externe comparé au silicium. Il manque donc un électron pour faire les 4 liaisons avec le silicium. L'électron manquant est facilement remplacé par un électron provenant d'une liaison voisine, ce qui génère un trou dans la bande de valence.

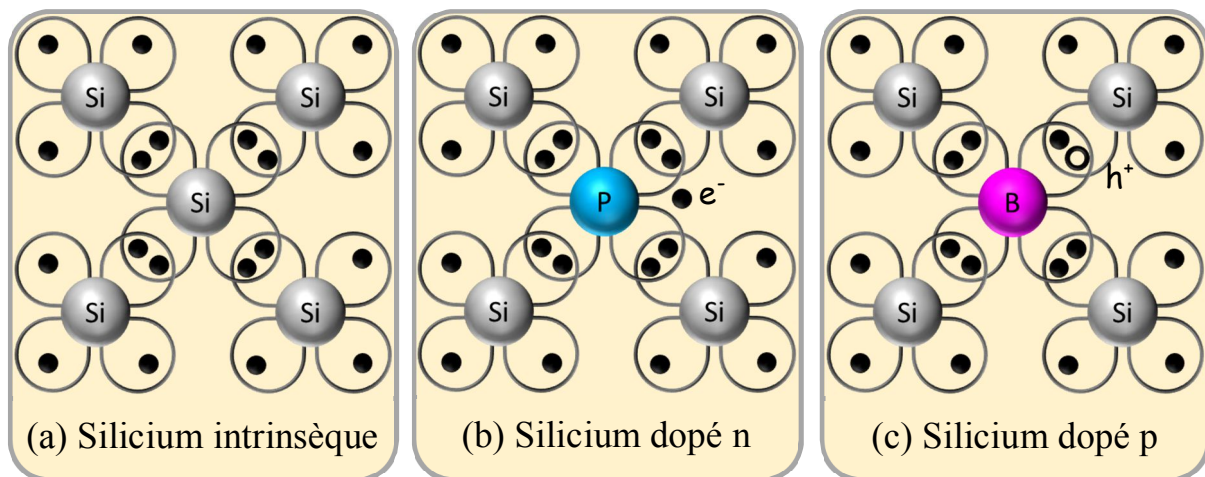


Figure B-7 : Schéma des liaisons dans un semiconducteur pour (a) du silicium intrinsèque sans impureté, (b) du silicium dopé n avec du phosphore et (c) du silicium dopé p avec du bore.

[6]. M. A. Green, "Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon," J. Appl. Phys. **67**, 2944–2954 (1990).



## 6. Transport des charges dans la cellule solaire

Dans un semiconducteur le courant est assuré par le déplacement des porteurs de charges, électrons et trous. Ces porteurs de charges peuvent se déplacer sous l'action de différentes forces, soit un champ électrique soit un gradient de concentration. Si le déplacement est induit par un champ électrique, on parle de courant de dérive ou de conduction. Si la force de déplacement est due à un gradient de concentration, on parle de courant de diffusion. En l'absence de force extérieure, les porteurs ont un mouvement Brownien induit par l'agitation thermique. La vitesse thermique des porteurs,  $v_{th}$ , est fonction de l'énergie cinétique et de la masse effective des porteurs,  $m^*$ .

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m^* v_{th}^2 = \frac{3}{2} kT$$

La vitesse thermique est donc égale à :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}} \quad B.16$$

Dans le silicium, la masse effective de l'électron est de l'ordre de celle de l'électron dans le vide  $m_e \approx m_0 = 9,1 \times 10^{-31}$  Kg et celle du trou  $m_h \approx 0,5m_0$ . A température ambiante, la vitesse thermique est de l'ordre  $10^5$  cm.s<sup>-1</sup>.

### a) Phénomène de diffusion

Nous avons vu que lors de la formation d'une jonction pn les porteurs de chacune des régions diffusaient à travers la jonction pn, pour homogénéiser leur répartition. Ce phénomène est appelé diffusion des porteurs. Dans ce cas la densité de courant de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration de porteur,  $\vec{\nabla}n$  et  $\vec{\nabla}p$ :

$$\begin{aligned} \vec{J}_{diff,n} &= +qD_n \vec{\nabla}n \\ \vec{J}_{diff,p} &= -qD_p \vec{\nabla}p \end{aligned} \quad B.17$$

Avec D : Coefficient de diffusion des porteurs, m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Le signe (−) vient du sens du flux qui est opposé à celui du gradient de concentration.

### b) Phénomène de conduction

Nous avons vu qu'une fois la jonction pn formée, un champ électrique  $\vec{E}$  était généré. Sous l'action de ce champ électrique, les porteurs de charges sont mis en mouvement. Le déplacement des charges induit un courant dont la densité est définie comme le flux de charges par unité de surface. La densité de courant de conduction  $\vec{J}_{cond}$ , est proportionnelle à la mobilité  $\mu$  des porteurs et au champ électrique appliqué.

$$\begin{aligned} \vec{J}_{cond,n} &= -qn\mu_n \vec{E} = \sigma_n \vec{E} \\ \vec{J}_{cond,p} &= +qp\mu_p \vec{E} = \sigma_p \vec{E} \end{aligned} \quad B.18$$

Avec  $qn$  et  $qp$  : Densité de charges pour les électrons et les trous respectivement.

$\sigma_n$  et  $\sigma_p$  : Conductivité pour les électrons et les trous respectivement.

### c) Mobilité des porteurs

La mobilité  $\mu$  des porteurs (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) mesure l'aptitude des porteurs à se déplacer dans le semiconducteur. Elle est d'autant plus grande que le matériau est pur et la masse effective des porteurs est faible, elle a donc pour expression :

$$\mu = \frac{q\tau_r}{m^*} \quad \text{B.19}$$

Avec  $\tau_r$  : Temps de relaxation entre deux collisions du porteur avec les atomes, les impuretés ou les défauts présents dans le semiconducteur.

Plus la mobilité est élevée, plus le porteur se mettra en mouvement facilement.

On peut voir avec l'équation B.19 que la mobilité dépend de la masse effective des porteurs et que donc la mobilité des électrons est plus élevée que la mobilité des trous.

La mobilité diminue avec l'augmentation du dopage. Les impuretés ionisées et autres centres chargés gênent le parcours des porteurs, alors que les mobilités des électrons et des trous augmentent à basse température car le temps entre deux collisions augmente. En effet, le temps entre deux collisions est essentiellement conditionné par les chocs sur les atomes du réseau et les impuretés ionisées. Or lorsque la température diminue, les vibrations thermiques des atomes diminuent et la mobilité est dominée par les interactions coulombiennes<sup>[7]</sup>. Les mobilités des porteurs dans le silicium, à température ambiante sont présentées dans le Tableau B-3.

*Tableau B-3 : Valeur des mobilités pour les électrons (pour un dopage au phosphore) et les trous (pour un dopage au bore) dans le silicium cristallin et amorphe hydrogéné à 300K.*

|                                                               | c-Si | a-Si:H |
|---------------------------------------------------------------|------|--------|
| $\mu_n (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | 1400 | 10     |
| $\mu_p (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | 480  | 2      |

### d) Conductivité

La conductivité d'un semiconducteur est donnée en fonction de la concentration de porteurs libres et de leur mobilité. On peut donner les expressions de la conductivité pour les trois types de semiconducteurs :

$$\sigma_i = qn_i(\mu_n + \mu_p)$$

$$\sigma_n = qn\mu_n \quad \text{B.20}$$

$$\sigma_p = qp\mu_p$$

La résistivité est égale à l'inverse de la conductivité. Ces wafers ont une résistivité comprise entre  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Avec l'équation B.21, il est possible de déterminer la concentration de phosphore du wafer par unité de volume.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{qn\mu_n} \quad \text{B.21}$$

[7]. C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, and A. Alberigi Quaranta, "A review of some charge transport properties of silicon," Solid-State Electron. **20**, 77–89 (1977).

Dans un wafer c-Si dopé n,  $n = N_d$ , le dopage des wafers utilisés est compris entre  $N_d = 9 \times 10^{14}$  et  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

e) Courant total

Si on prend en compte la diffusion et la conduction électrique, le courant total est la somme des courants de diffusion et de conduction :

$$\vec{J} = \vec{J}_{diff} + \vec{J}_{cond}$$

Ce qui donne pour les électrons, d'après les équations B.17, B.18 et B.20, le courant total :

$$\vec{J}_n = qn\mu_n\vec{E} + qD_n\vec{\nabla}n$$

Et pour les trous :

$$\vec{J}_p = qp\mu_p\vec{E} + qD_p\vec{\nabla}p$$

D'après les équations B.17 et B.18 le courant total circulant dans le semiconducteur est :

$$\vec{J}_{tot} = (qn\mu_n + qp\mu_p)\vec{E} + qD_n\vec{\nabla}n - qD_p\vec{\nabla}p$$

Il existe un lien entre la conduction et la diffusion via la relation d'Einstein, pour chaque type de porteur :

$$\begin{aligned} D_n &= \mu_n \frac{k_B T}{q} \\ D_p &= \mu_p \frac{k_B T}{q} \end{aligned} \tag{B.22}$$



## Annexe C Implantation ionique

### 1. Parcours des ions – perte d'énergie

Dans la cible, le ralentissement des particules composant le faisceau d'ions incident est appelé pouvoir d'arrêt. Il décrit la perte d'énergie par unité de longueur de la particule lors de son interaction avec les électrons et les noyaux de la cible. Son expression analytique (équation C.23) est le rapport entre l'énergie perdue par l'ion incident ( $dE$ ) et la distance qu'il parcourt ( $dx$ ).

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} \quad \text{C.23}$$

Le pouvoir d'arrêt dépend de la nature de la cible ainsi que des particules incidentes (masse et numéro atomique ( $Z$ ) des atomes de la cible et énergie des ions). Le pouvoir d'arrêt total par unité de longueur dans la cible est la somme des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique, donné par l'équation C.24.

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{tot} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{elec} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} = N \int_0^{T_{max}} T d\sigma(E_0, T) \quad \text{C.24}$$

Avec  $N$  : Nombre d'atomes par unité de volume de la cible.

$T$  : Energie transférée aux atomes de la cible.

$d\sigma$  : Section efficace de transfert (probabilité de transfert d'une énergie  $T$  par la particule incidente).

#### a) Section efficace

Dans le cas d'une diffusion purement coulombienne, la section efficace totale pour un faisceau d'énergie cinétique  $E$  a été déterminée par Rutherford :

$$\sigma_R(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \times \left(\frac{4 \left[ \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_2 \cos \theta \right]^2}{M_2 \sin^4 \theta \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}\right) \quad \text{C.25}$$

La section efficace varie donc en  $\left(\frac{1}{4E}\right)^2$ , ce qui signifie que plus l'énergie de l'ion incident est faible, plus il y a de probabilité de collisions. Ceci induit la création d'une plus grande quantité de défauts à la fin du parcours d'un ion qu'au début.

#### b) Domaine de vitesse

La perte d'énergie étant fonction de la section efficace de capture, il faut tenir compte de la vitesse des particules incidentes. Deux régimes peuvent être différenciés : le régime à haute vitesse et le régime à basse vitesse. La frontière entre ces deux régimes est régie par le rapport de la vitesse du projectile et la vitesse orbitale moyenne des électrons. La vitesse des électrons est donnée par le modèle de Thomas-Fermi (équation C.26):

$$\vec{v}_e = Z_1^{\frac{2}{3}} v_B \quad \text{C.26}$$

Avec  $Z_I$  : numéro atomique de l'ion incident

$$\vec{v}_B : \text{vitesse de Bohr}, \vec{v}_B = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = 2,2 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}.$$

Selon la valeur de ce rapport, les contributions du pouvoir d'arrêt nucléaire ou électronique seront prépondérantes.

$$(1) \text{ Régime à haute vitesse : } \vec{v}_0 \gg Z_1^{\frac{2}{3}} \vec{v}_B$$

$$(2) \text{ Régime à basse vitesse : } \vec{v}_0 \ll Z_1^{\frac{2}{3}} \vec{v}_B$$

Dans cette étude, nous utilisons des ions argon à des énergies comprises entre 100 eV et 30 keV. La vitesse  $\vec{v}_0$  se calcule à partir de l'équation C.27 :

$$v_0 = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad \text{C.27}$$

Avec  $E$  : énergie de l'ion incident en Joule ( $1 \text{ keV} = 1,602 \times 10^{-16} \text{ J}$ )

$M$  : Masse de l'ion incident en Kg ( $1 m_u = 1,66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$ )

Tableau C-4 : Régime de vitesse de la perte d'énergie électronique pour les énergies utilisées dans cette étude.

| Energie des ions incidents (keV) | Vitesse des ions argon incidents $\vec{v}_0$ (m.s <sup>-1</sup> ) | Vitesse des électrons du cortège électronique $Z_1^{\frac{2}{3}} \vec{v}_B$ (m.s <sup>-1</sup> ) | Régime de vitesse |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 0,1                              | $2,20 \times 10^4$                                                | $1,51 \times 10^7$                                                                               | Basse vitesse     |
| 1                                | $6,95 \times 10^4$                                                |                                                                                                  |                   |
| 5                                | $1,55 \times 10^5$                                                |                                                                                                  |                   |
| 10                               | $2,2 \times 10^5$                                                 |                                                                                                  |                   |
| 17                               | $2,87 \times 10^5$                                                |                                                                                                  |                   |
| 30                               | $3,81 \times 10^5$                                                |                                                                                                  |                   |

Le Tableau C-4, donne la vitesse des électrons du cortège électronique des ions incidents, la vitesse des ions incidents en fonction de l'énergie du faisceau et le régime de vitesse dans lequel nous nous trouvons pour chaque énergie d'ions incidents. Dans le cas de nos implantations, les ions incidents sont dans un régime de basse vitesse lorsqu'ils pénètrent dans la cible.

## 2. Domaine des faibles vitesses

### a) Perte d'énergie nucléaire - collision élastique

Les ions de faible énergie sont freinés par des chocs élastiques avec les atomes de la cible. Ces interactions entre les ions incidents et les atomes de la cible conduisent au déplacement des atomes et à la modification de la trajectoire des ions. Ces transferts d'énergie entre les différentes particules peuvent être décrits par la mécanique classique.

Lorsqu'un ion incident de masse  $M_1$  passe à la vitesse  $\vec{v}_0$  proche d'un atome de masse  $M_2$ , supposé au repos, l'ion cède une partie de son énergie provoquant le changement de sa trajectoire, ainsi que le recul de l'atome collisionné (Figure C-8).

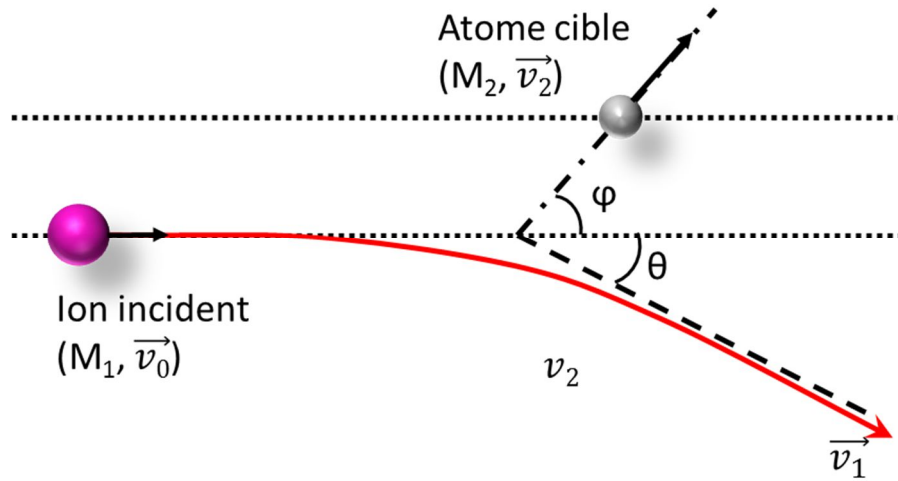


Figure C-8: Trajectoire de deux particules au cours d'une collision élastique.

La quantité d'énergie transférée ( $T$ ) à l'atome de la cible par l'ion incident est donnée par l'équation C.28:

$$T = E_1 \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \varphi \quad \text{C.28}$$

L'énergie transmise est maximale dans le cas d'un choc frontal, ( $\theta = 0$ ), elle est alors donnée par l'équation C.29 :

$$T_{max} = E_1 \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad \text{C.29}$$

Lorsque la vitesse des ions incidents est faible, le rôle des électrons se limite à l'écrantage du champ de force exercé par le noyau de l'atome cible. Dans ces conditions le potentiel décrivant l'interaction entre l'ion incident et l'atome cible peut être considéré comme un potentiel de Coulomb écranté de type Thomas-Fermi (équation C.30) :

$$V(r) = \frac{Z_1Z_2e^2a}{2r^2} \quad \text{C.30}$$

La perte d'énergie par choc nucléaire s'écrit alors (équation C.31) :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} = \frac{\pi^2NZ_1Z_2e^2aM_1}{2(M_1 + M_2)} \quad \text{C.31}$$

### *b) Perte d'énergie électronique- collision inélastique*

La perte d'énergie électronique se produit au début du parcours pour des ions incidents avec une grande vitesse. Cette perte d'énergie inélastique est d'autant plus importante que la masse de la particule incidente est faible et que son énergie est élevée. L'ion incident perd de l'énergie en interagissant avec les électrons des atomes de la cible. Les atomes peuvent alors être excités ou ionisés.

A faible vitesse, les ions incidents gardent une grande partie de leur cortège électronique. Ce qui signifie que lorsque les ions pénètrent dans la cible leur nuage électronique interagit avec ceux



des atomes cibles. Au moment de la collision, le recouvrement des nuages électroniques de l'ion incident et de l'atome cible engendre la formation d'une quasi-molécule possédant ses propres niveaux électroniques. Lindhard, Scharff et Schiott ont montré que le pouvoir d'arrêt électronique était proportionnel à la vitesse de l'ion dans ce régime de vitesse et se traduit par l'équation C.32<sup>[8,9]</sup>:

$$S_e = \left( -\frac{dE}{dx} \right)_{elec} = 8\pi e^2 N a_0 \frac{Z_1^6 Z_2}{\left( Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{3}{2}}} \frac{\vec{v}_0}{\vec{v}_B} \quad C.32$$

Avec :  $a_0 = \frac{h^2}{mc^2} = 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm}$ .

Cette formule montre que la perte d'énergie varie comme la vitesse du projectile  $\vec{v}_0$  et donc comme  $E^{1/2}$ . Cette perte d'énergie est aussi proportionnelle à la charge  $Z_1$  de l'ion projectile.

c) Comparaison entre perte d'énergie nucléaire et  
perte d'énergie électronique

Dans ce régime d'énergie, le pouvoir d'arrêt électronique est négligeable par rapport au pouvoir d'arrêt nucléaire.

Les valeurs de la perte d'énergie des ions sont calculées, à partir des équations C.31 et C.32, à l'aide du logiciel SRIM 2006 de Ziegler<sup>[10]</sup>. La Figure C-9, illustre le détail des contributions nucléaire et électronique du pouvoir d'arrêt total en fonction de l'énergie initiale de l'ion  $\text{Ar}^+$ .

---

[8]. J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schiott, *Range Concepts and Heavy Ion Ranges*, (Notes on Atomic Collisions, II (Munksgaard, 1963).

[9]. E. Balanzat and S. Bouffard, "Basic Phenomena of the Particle-Matter Interaction," *Solid State Phenom.* **30–31**, 7–74 (1992).

[10]. J. F. Ziegler, U. Littmark, and J. P. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, The Stopping and Ranges of Ions in Matter (Pergamon, 1985).

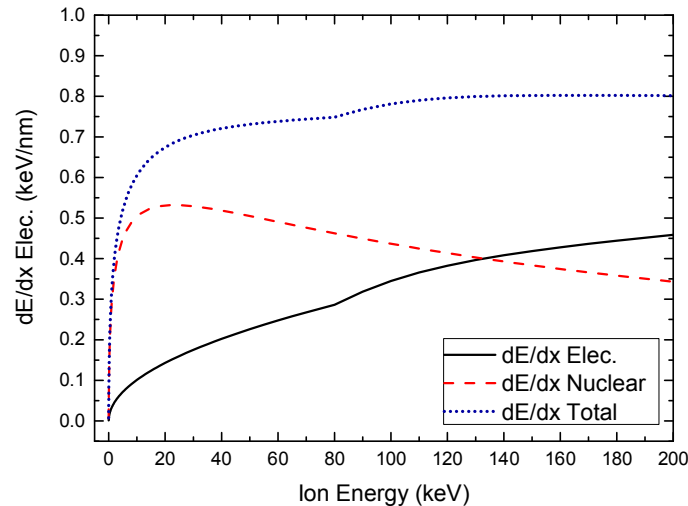


Figure C-9: Détail des contributions nucléaire et électronique du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion  $Ar^+$  incident dans le silicium.

Le pouvoir d'arrêt permet d'évaluer le parcours d'une particule dans la cible. A chaque collision, qu'elle soit nucléaire ou électronique, la particule perd de l'énergie et sa vitesse diminue, jusqu'à ce qu'elle n'ait plus assez d'énergie pour se déplacer et reste ainsi piégée, on dit alors qu'elle est implantée. La projection du parcours de l'ion sur la direction initiale de la particule est noté  $R_p$ , il dépend de la vitesse des ions. La profondeur à laquelle les défauts sont créés dépend donc de l'énergie du faisceau incident.

### 3. Pulvérisation

La pulvérisation est l'éjection des atomes de surface du matériau irradié par le faisceau incident. La pulvérisation sera plus ou moins importante en fonction de l'énergie<sup>[11]</sup>, de la masse des ions du faisceau incident ainsi que de la dose.

En arrivant sur l'échantillon, les ions incidents interagissent avec les atomes de surface. Les collisions nucléaires qui en résultent peuvent provoquer l'éjection de l'atome de surface si l'énergie transférée est supérieure à l'énergie de liaison  $E_L$  des atomes de la cible et que la quantité de mouvement transmise comporte une composante normale à la surface. Les atomes pulvérisés peuvent être neutres ou chargés.

Le taux de pulvérisation  $Y_p(E)$ , est le nombre moyen d'atomes éjectés de la surface par ion incident, donné par l'équation C.33. Il dépend de la masse  $M_I$  et de l'énergie  $E$  de l'ion incident, ainsi que de l'angle  $\theta$  entre la particule incidente et la normale à la surface. Les paramètres tels que la masse des atomes de la cible  $M_2$  et le pouvoir d'arrêt du matériau pour l'énergie de la particule incidente  $S(E)$  sont des paramètres influençant ce taux de pulvérisation<sup>[12]</sup>:

[11]. P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets," Phys. Rev. **184**, 383–416 (1969).

[12]. A. Cornet and J.-P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces*, EDP Sciences, Science des matériaux (EDP Sciences, 1998).

$$Y_p(E) = \frac{k}{E_L} F_p(M_1, M_2, \theta) S(E) \quad \text{C.33}$$

Avec  $F_p$  : Fonction de pulvérisation dépendant de  $M_1$ ,  $M_2$ , et  $\theta$

Le rendement de pulvérisation est simulé par le logiciel SRIM et est reporté dans le Tableau C-5 pour chacune des énergies de faisceau utilisées.

*Tableau C-5: Rendement de pulvérisation et énergie moyenne des atomes de la cible éjectés (Si et H) en fonction de l'énergie du faisceau incident.*

| Energie des ions incidents<br>Ar <sup>+</sup> (keV) | Rendement de pulvérisation<br>(atome.ion <sup>-1</sup> ) |         |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------|
|                                                     | Si                                                       | H       |
| 0.1                                                 | 0.0473                                                   | 0.00110 |
| 1                                                   | 0.4849                                                   | 0.0388  |
| 5                                                   | 1.02                                                     | 0.0971  |
| 10                                                  | 1.24                                                     | 0.1199  |
| 17                                                  | 1.32                                                     | 0.1351  |
| 30                                                  | 1.41                                                     | 0.1431  |

L'épaisseur de matière pulvérisée  $x_p$  dépend de la dose du faisceau d'ions  $\phi$ , elle est donnée par l'équation C.34<sup>[13]</sup> :

$$x_p = \frac{Y(P)}{N} \phi \quad \text{C.34}$$

Le Tableau C-6 montre quelques exemples d'épaisseur de matière pulvérisée pour quelques couples énergie/fluence utilisés lors de notre étude.

*Tableau C-6 : Epaisseur de matière pulvérisée pour certain couples énergie/fluence utilisés dans cette étude.*

| Energie des ions incidents<br>Ar <sup>+</sup> (keV) | Fluence d'irradiation<br>(Ar.cm <sup>-2</sup> ) | Epaisseur de matière pulvérisée<br>(Å) |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1                                                   | 10 <sup>16</sup>                                | 9.6                                    |
| 5                                                   | 10 <sup>15</sup>                                | 2                                      |
| 10                                                  | 10 <sup>14</sup>                                | 0.25                                   |
| 17                                                  | 10 <sup>12</sup>                                | 0.0026                                 |
| 30                                                  | 10 <sup>12</sup>                                | 0.0028                                 |

L'épaisseur de cible qui est pulvérisée lors de l'implantation est négligeable pour les faibles fluences (<10<sup>15</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>).

[13]. A. Baudrant, *Implantation ionique et traitements thermiques en technologie silicium (traité EGEM)* (Lavoisier, 2011).

## Annexe D Extraction du signal de l'hydrogène des cartographies EFTEM-SI

Nous avons réalisé une cartographie EFTEM-SI afin de déterminer la position des atomes d'hydrogène dans l'échantillon. L'image obtenue (Figure D-10) est composée du signal de l'hydrogène et d'un plasmon dû à l'épaisseur de l'échantillon. Il est possible de minimiser le signal de ce plasmon grâce au logiciel de contrôle du spectromètre de pertes d'énergies d'électrons (GIF Tridien). Ainsi, après un réglage fin du Gif la cartographie de la Figure D-11 est obtenue, nous permettant d'imager le signal de l'hydrogène.

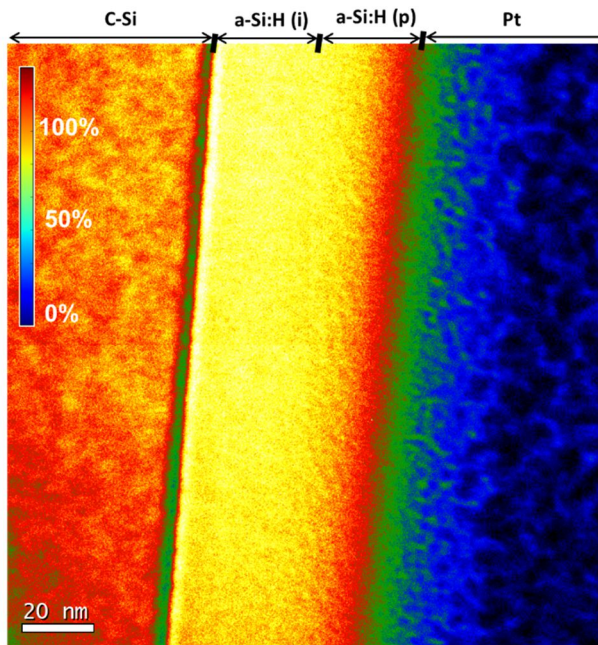


Figure D-10 : Cartographie du précurseur de cellule solaire comprenant le signal total (comprenant premier plasmon et le signal de l'hydrogène).

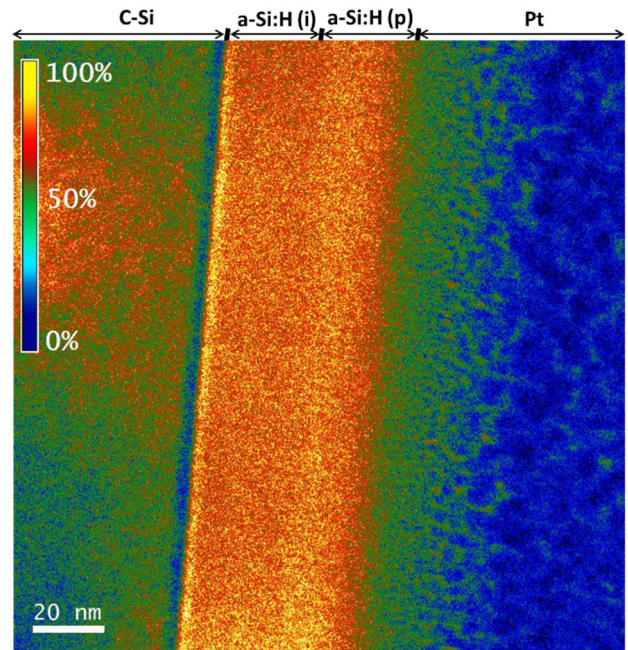


Figure D-11 : Cartographie comprenant le signal de l'hydrogène extrait du signal complet.

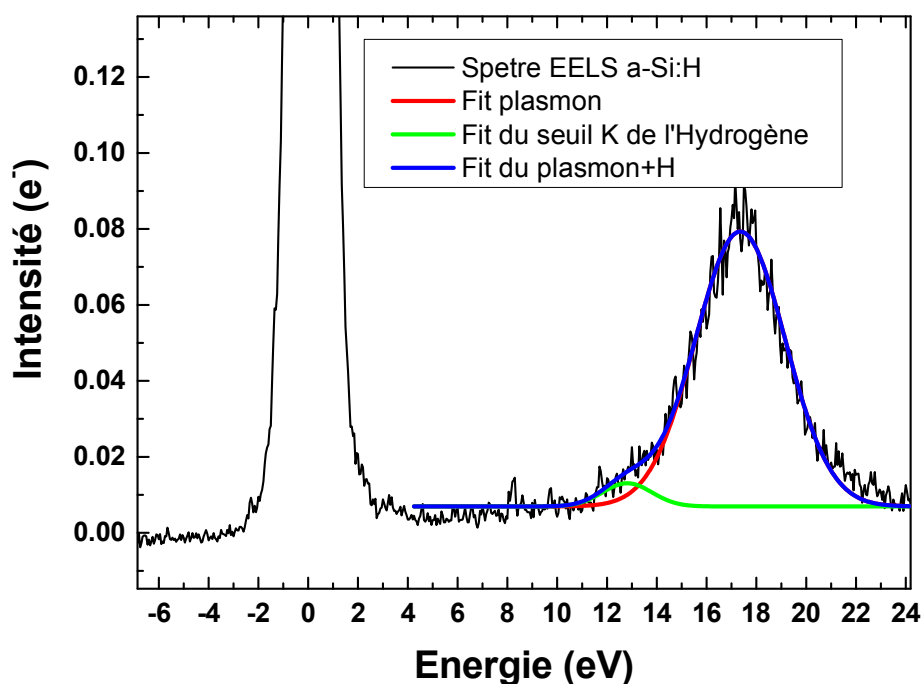


Figure D-12 : Spectres EELS exportés des mesures EFTEM-SI du signal total (plasmon + hydrogène, courbe noire) et du plasmon seul (courbe rouge). En soustrayant le signal du plasmon au signal total nous obtenons le signal d'hydrogène filtré (courbe bleue).

L'épaule à 13eV du premier plasmon du spectre EELS correspond au signal du seuil K de l'hydrogène. Ceci nous a permis d'optimiser les réglages des mesures EFTEM permettant ainsi la cartographie de l'hydrogène présenté Figure D-11.

La superposition du faible signal de l'hydrogène avec le premier plasmon rend très difficile la quantification de celui-ci.

## Liste des Figures

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 0-1 : Part de marché des différentes technologies de cellules solaires à base de silicium cristallin en 2015 [9].                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 3  |
| Figure 1-1 : Irradiance spectrale AM0 et AM1.5 et la fraction maximale du spectre AM1.5 absorbée par le c-Si et le a-Si:H [1,2].                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 8  |
| Figure 1-2 Structure cristallographique du silicium de type diamant.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 9  |
| Figure 1-3 : Transitions possibles, dans l'espace des k, dans le silicium cristallin, d'après [4].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 10 |
| Figure 1-4 : Position du niveau de Fermi et du niveau des impuretés ( $E_A$ et $E_D$ ) dans le gap pour le silicium cristallin intrinsèque, dopé n et dopé p.                                                                                                                                                                                                                                                        | 11 |
| Figure 1-5 : Schéma du silicium amorphe avec mise en évidence des liaisons pendantes (a) et du silicium amorphe hydrogéné après passivation (b).                                                                                                                                                                                                                                                                     | 12 |
| Figure 1-6: Schéma du modèle des orbitales moléculaires de la structure électronique du silicium amorphe hydrogéné et de la distribution de la densité d'états correspondante [13].                                                                                                                                                                                                                                  | 14 |
| Figure 1-7 : Densité d'états du silicium amorphe hydrogéné selon le modèle Defects-pool [16].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 15 |
| Figure 1-8 : Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k du (a) silicium cristallin et (b) silicium amorphe hydrogéné en fonction de l'énergie des photons, déterminés par ellipsométrie.                                                                                                                                                                                                                   | 18 |
| Figure 1-9 : Coefficient de réflexion R du silicium monocristallin et du silicium amorphe hydrogéné en fonction de l'énergie.                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 18 |
| Figure 1-10: Coefficient d'absorption du silicium cristallin (courbe continue) et du silicium amorphe hydrogéné (courbe en pointillé) en fonction de l'énergie des photons, déterminé par ellipsométrie.                                                                                                                                                                                                             | 19 |
| Figure 1-11 : Schéma de la jonction pn et séparation de la paire électron-trou photogénérée.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 19 |
| Figure 1-12 : Schéma de la structure de bande d'une cellule solaire de silicium à hétérojonction (p) a-Si:H/(i) a-Si:H/(n) c-Si/(i) a-Si:H/(n <sup>+</sup> ) a-Si:H. Les flèches noires en pointillé représentent le transport des porteurs de charges (minoritaires). Les flèches bleues sont certaines recombinaisons possibles de ces porteurs (via les défauts du cristal et via les états d'interface) [25,26]. | 20 |
| Figure 1-13 : Schéma représentant le mécanisme de recombinaison radiative dans le silicium cristallin.                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 22 |
| Figure 1-14 : Schéma représentant le mécanisme de recombinaison Auger dans le silicium cristallin, l'excès d'énergie peut être transféré à un électron (1) ou à un trou (2).                                                                                                                                                                                                                                         | 24 |
| Figure 1-15 : Schéma représentant le mécanisme de recombinaisons Shockley-Read-Hall dans le silicium cristallin.                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 25 |
| Figure 1-16 : Evolution de la durée de vie effective des porteurs minoritaires en volume d'un wafer de silicium cristallin dopé n ( $N_d = 1,55 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) en fonction du taux d'injection, ainsi que ses différentes composantes (SRH, Auger et radiative).                                                                                                                                  | 27 |
| Figure 1-17 : Schéma de la passivation d'un wafer (a) dopé n et (b) dopé p par une couche de nitrure de silicium hydrogéné.                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 30 |
| Figure 1-18 : Schéma de la passivation d'un wafer dopé p par une couche de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 31 |
| Figure 1-19 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires à un niveau d'injection de $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ pour trois types d'échantillons pour différentes températures de recuits (1h, $\text{N}_2$ , $150^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$ ) [51].                                                                                                                                         | 32 |
| Figure 1-20 : Représentation schématique d'une cascade de déplacement.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 35 |
| Figure 2-1 : (a) Schéma de la structure d'une cellule solaire de silicium à hétérojonction et (b) schéma d'un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction.                                                                                                                                                                                                                                            | 42 |
| Figure 2-2 : Schéma du réacteur ARCAM utilisé pour les dépôts, la distance entre les deux électrodes est de 28 mm.                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 43 |
| Figure 2-3 : Source Nier-Bernas.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 46 |
| Figure 2-4: Schéma de l'implanteur IRMA [plan ingénieur de Sémiramis].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 46 |
| Figure 2-5 : Schéma du réacteur plasma utilisé pour les implantations à basse énergie.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 47 |
| Figure 2-6 : Techniques de caractérisations et d'analyse utilisées pour nos études.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 48 |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 2-7: Illustration de l'effet des défauts sur la durée de vie effective des porteurs de charges en excès.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 49 |
| Figure 2-8 : Schéma d'un Lifetime Tester WCT-120 de Sinton Consulting, adaptée de [9].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 50 |
| Figure 2-9: Principe des mesures de photoluminescence : recombinaisons radiatives et non-radiatives (présence de défauts) après l'illumination par un laser à 488 nm.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 51 |
| Figure 2-10 : Schéma de l'installation du banc de mesure de photoluminescence.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 52 |
| Figure 2-11 : Représentation schématisée de la réflexion d'une onde électromagnétique sur un échantillon (principe de l'ellipsométrie).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 54 |
| Figure 2-12 : Modèle utilisé pour les ajustements des mesures ellipsométriques des échantillons $i/c-Si/in$ et $ni/c-Si/in$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 55 |
| Figure 2-13: Modèle utilisé pour les ajustements des mesures ellipsométriques des échantillons $pi/c-Si/in$ .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 55 |
| Figure 2-14 : Schéma technique d'un microscope électronique en transmission. [Poster FEI au CSNSM, adapté par C. Baumier].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 57 |
| Figure 2-15 : Interaction du faisceau d'électron avec la lame de microscopie.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 57 |
| Figure 2-16 : Schéma explicatif de l'obtention des données récoltées dans le mode EFTEM-SI [27].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 59 |
| Figure 2-17: Schéma de principe du spectromètre de masse à ions secondaires (SIMS) dynamique à secteur magnétique IMS7f CAMECA au GEMaC [34].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 61 |
| Figure 3-1 : Courbes de simulation SRIM du nombre de défauts (normalisé par la fluence) créés dans le silicium par des ions $Ar^+$ à 100 eV et à 1, 5, 10, 17 et 30 keV dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction $a-Si:H/c-Si$ en fonction de la profondeur d'implantation sous la surface. Les simulations ont été réalisées dans le mode « Full damage cascade » avec des énergies de seuil de déplacement de 15 et 23 eV pour les atomes de silicium, respectivement dans le silicium amorphe hydrogéné et cristallin. L'énergie de seuil de déplacement pour l'hydrogène est de 10 eV. | 67 |
| Figure 3-2 : Résultats, représentés avec une échelle semi-logarithmique, des simulations SRIM du nombre de défauts (normalisé par la fluence), créés par des ions $Ar^+$ à 100 eV puis à 1, 5, 10, 17 et 30 keV dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction $a-Si:H/c-Si$ en fonction de la profondeur d'implantation sous la surface.                                                                                                                                                                                                                                                        | 68 |
| Figure 3-3 : Dégradation de la durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires $a-Si:H/c-Si$ pour des températures de recuits entre 180°C et 420°C.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 71 |
| Figure 3-4 : Représentation schématisée d'un bâti de pulvérisation cathodique lors d'un dépôt d'ITO. Au centre du plasma sont représentées les espèces susceptibles d'endommager la passivation d'un wafer de silicium monocristallin passivé par une couche de silicium amorphe hydrogéné.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 72 |
| Figure 3-5 : Schéma d'une implantation par des ions $Ar^+$ d'un précurseur de cellule solaire à hétérojonction $a-Si:H/c-Si$ . Le faisceau balaye la surface de l'échantillon afin d'obtenir une implantation homogène.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 74 |
| Figure 3-6 : Evolution de la durée de vie effective des porteurs minoritaires, pour une densité de porteurs en excès de $10^{15} cm^{-3}$ , de précurseurs de cellules solaires $pi/c-Si/in$ , avant et après implantation à 1 keV, pour des fluences d'implantation de $10^{10}$ , $10^{11}$ , $10^{12}$ , $10^{13}$ et $7 \times 10^{13} Ar.cm^{-2}$ .                                                                                                                                                                                                                                                             | 74 |
| Figure 3-7 : Durée de vie, pour une densité de porteurs en excès de $10^{15} cm^{-3}$ , pour des précurseurs de cellules solaires $pi/c-Si/in$ , $i/c-Si/in$ et $ni/c-Si/in$ , après dépôt et après un vieillissement de trois mois dans un placard.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 75 |
| Figure 3-8 : Spectres de photoluminescence d'un précurseur de cellule solaire $pi/c-Si/in$ , après dépôt (bleu), après 3 mois de stockage à l'air (gris) et après implantation d'ions $Ar^+$ avec une énergie de 1 keV et une fluence de $10^{13} Ar.cm^{-2}$ (rouge).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 76 |
| Figure 3-9 : Schéma illustrant le ratio de d'épaisseur endommagée par rapport à l'épaisseur totale de silicium amorphe hydrogéné pour des implantations d'ions $Ar^+$ à 1 keV dans une couche de 45 nm et à 150 eV dans une couche de 20 nm.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 77 |
| Figure 3-10 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires $a-Si:H/c-Si$ avec un empilement $pi/c-Si/in$ , après dépôt, après implantation d'ions $Ar^+$ à 5 keV avec une fluence de $10^{15} Ar.cm^{-2}$ puis après implantation et recuit à 300°C. Le $\tau_{eff}$ est pris à une densité de porteurs de charge en excès de $10^{15} cm^{-3}$ alors que le $i-V_{oc}$ est calculé pour une exposition de 1 Soleil, ces valeurs sont indiquées à côté des courbes.                                                                                                             | 78 |
| Figure 3-11 : Spectres de photoluminescence d'un précurseur de cellule solaire $a-Si:H/c-Si$ avec un empilement $pi/c-Si/in$ (a) avant et après implantation à 5 keV, avec une fluence de $10^{15} Ar.cm^{-2}$ et                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |



après un recuit à 300°C, mesuré à température ambiante et (b) avant et après implantation, mesuré à 9 K. 79

Figure 3-12 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 30 keV avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits (a) entre 200°C et 300°C et (b) entre 300°C et 420°C. 81

Figure 3-13 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement i / c-Si / in, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 30 keV avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits à (a) 250°C et 300°C et (b) entre 300°C et 420°C. 83

Figure 3-14 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement ni / c-Si / in, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 30 keV avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits (a) entre 200°C et 300°C et (b) entre 300°C et 420°C. 84

Figure 3-15 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si, après dépôt et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 30 keV, avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures. 86

Figure 3-16 : Spectres de photoluminescence de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement a) pi / c-Si / in, b) i / c-Si / in and c) ni / c-Si / in, avant et après implantation à 30 keV avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>, puis recuit à 200°C, 250°C et 300°C. 88

Figure 3-17 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 17 keV avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits (a) entre 200°C et 300°C et (b) entre 300°C et 420°C. 90

Figure 3-18 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement i / c-Si / in, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 17 keV avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits (a) entre 200°C et 300°C et (b) entre 300°C et 420°C. 91

Figure 3-19 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement ni / c-Si / in, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 17 keV avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits (a) entre 200°C et 300°C et (b) entre 300°C et 420°C. 93

Figure 3-20 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si, avant et après l'implantation à 17 keV, avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup> et une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins, à 25°C, représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires avant l'implantation et les symboles vides après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures. 94

Figure 3-21 : Spectres de photoluminescence de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement a) pi / c-Si / in, b) i / c-Si / in and c) ni / c-Si / in, avant et après implantation à 17 keV avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>, puis recuits à 200°C, 250°C et 300°C (pour (a) et (b)) et à 300°C et 420°C (pour (c)). 96

Figure 3-22 : Spectres de photoluminescence, mesurés à 9 K d'un précurseur de cellule solaire a-Si:H/c-Si avec un empilement ni / c-Si / in avant et après implantation à 17 keV, avec une fluence de 10<sup>12</sup> Ar.cm<sup>-2</sup>. 97

Figure 3-23 : Dépendance en fluence d'une implantation à 17 keV d'un précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in. La courbe en pointillés représente le pourcentage de diminution de la durée de vie après l'implantation. 98

Figure 3-24 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires ni/c-Si(n)/in, après dépôt et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 17 keV, à différentes fluence puis après implantation et une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures. 99

Figure 3-25 : Dépendance en fluence d'une implantation à 10 keV d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in. La courbe en pointillés représente le pourcentage de diminution de durée de vie après l'implantation. 100

Figure 3-26 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement ni / c-Si / in, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits (a) entre 200°C et 300°C et (b) entre 300°C et 420°C. 102

Figure 3-27 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement i / c-Si / in, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits (a) entre 200°C et 300°C et (b) entre 300°C et 420°C. 103

Figure 3-28 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits (a) entre 200°C et 300°C et (b) entre 300°C et 420°C. 105

Figure 3-29 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si, avant et après l'implantation à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins, à 25°C, représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires avant l'implantation et les symboles vides après l'implantation et les recuits successifs à des températures différentes. 106

Figure 3-30 : Tension de circuit ouvert implicite de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si, avant et après l'implantation à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et des recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la tension de circuit ouvert implicite des précurseurs de cellules solaires, à 25°C, avant l'implantation et les symboles vides après l'implantation et une série de recuits à des températures différentes. 107

Figure 3-31 : Spectres de photoluminescence de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement a) pi / c-Si / in, b) i / c-Si / in and c) ni / c-Si / in, avant et après implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, puis recuits à 300°C et 420°C (pour (a) et (b)) et à 200°C, 250°C et 300°C (pour (c)). 109

Figure 3-32 : Spectres de photoluminescence, mesurés à 9 K, d'un précurseur de cellule solaire a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in avant et après implantation à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et recuit à 300°C. 110

Figure 3-33 : Spectres de photoluminescence, mesurés à 9 K, de précurseurs de cellule solaires a-Si:H/c-Si après implantation à 5 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. 112

Figure 3-34 : Variation de la chute de la durée de vie effective pour des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in non implantés (courbe bleue), implantés à 17 keV avec une fluence de  $10^{12}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et recuits à 300°C (courbe violette), implantés à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et recuits à 300°C (courbe violette) et implantés à 5 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et recuits à 300°C (courbe violette). 113

Figure 4-1 : Schéma du précurseur de cellule solaire préparé pour l'implantation à 50 keV avec une fluence de  $10^{17}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. 119

Figure 4-2 : Ajustement d'ellipsométrie et son modèle de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique. 119

Figure 4-3 : Courbes de simulation SRIM de la concentration d'ions implantés lors de l'implantation à 50 keV avec une fluence de  $10^{17}$  Ar.cm<sup>-2</sup> dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si en fonction de la profondeur d'implantation sous la surface. L'encart présente le nombre d'atomes d'argon implantés en échelle semi-logarithmique. 120

Figure 4-4 : Profil d'intensité d'argon dans les précurseurs de cellules solaires ni / c-Si / in en fonction de la profondeur avant et après implantation à une énergie de 50 keV avec une fluence de  $10^{17}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. Faute d'échantillon étalon, les résultats sont présentés en coups par seconde et non en concentration d'argon. 121

Figure 4-5 : Cliché de microscopie électronique en transmission d'un échantillon implanté avec des ions Ar<sup>+</sup> à 50 keV et une fluence de  $10^{17}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. En haut du cliché, nous retrouvons le platine (Pt) et le carbone amorphe (a-C) qui ont servi à protéger l'échantillon lors de la découpe ionique de la lame

- MET. En dessous, se trouve la couche de silicium amorphe hydrogéné implanté, puis le silicium cristallin fortement endommagé et enfin le silicium cristallin faiblement endommagé. 122
- Figure 4-6 : Clichés du précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in implanté à 50 keV avec une fluence de  $10^{17}$  Ar.cm<sup>-2</sup> observé en HAADF (a), de la cartographie EDX des atomes d'argon et de silicium (b) et de la superposition des deux (c). Les flèches mettent en évidence les prémisses du « smart cut ». 123
- Figure 4-7 : Spectre EDX totale de la zone imagée sur la Figure 4-6 du précurseur de cellule solaire ni / c-Si / in implanté à 50 keV avec une fluence de  $10^{17}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. 124
- Figure 4-8 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. 125
- Figure 4-9 : Ajustement d'ellipsométrie et son modèle de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique. 125
- Figure 4-10 : Courbes de simulation SRIM de la concentration d'ions implantés lors de l'implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si en fonction de la profondeur d'implantation sous la surface. L'encart présente le nombre d'atomes d'argon implantés en échelle semi-logarithmique 126
- Figure 4-11 : Profil d'intensité d'argon dans les précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in en fonction de la profondeur avant implantation, après implantation à une énergie de 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et après implantation et recuit à 300°C. 127
- Figure 4-12 : Clichés du précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> observé en HAADF (a), de la cartographie EDX des atomes d'argons (b) et de la superposition des deux (c). Nous observons une quantité plus importante d'Argon sur la haut de l'image (proche de l'interface a-Si:H (p)/a-Si:H (i)) 128
- Figure 4-13 : Spectre EDX totale de la zone imagé sur la Figure 4-12 du précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. 129
- Figure 4-14 : Ajustement d'ellipsométrie et son modèle de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique du précurseur pi / c-Si / in implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. 130
- Figure 4-15 : Ajustement d'ellipsométrie et son modèle de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique du précurseur pi / c-Si / in implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, puis recuit à 300°C. 131
- Figure 4-16 : Mesure SIMS présentant les atomes situés à l'interface amorphe/cristal d'un échantillon non implanté. 132
- Figure 4-17 : Extrapolation des données de la Figure 13 (vitesse de cristallisation en fonction de la température) de l'article d'Olson et al. 134
- Figure 4-18 : Schéma du précurseur de cellule solaire dont les propriétés optiques sont analysées en ellipsométrie en fonction du traitement subi par l'échantillon. 135
- Figure 4-19 : Evolution de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique de l'empilement de couche de silicium amorphe hydrogéné du précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in avant (bleu) et après implantation à 10 keV,  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (rouge) et une série de recuits entre 250°C et 420°C (vert). 136
- Figure 4-20 : Schéma du précurseur de cellule solaire utilisé pour l'étude préliminaire qui consiste à déterminer l'évolution des propriétés optiques de la couche non dopée après implantation et implantation + recuit. 136
- Figure 4-21 : Exemple d'ajustement d'un échantillon i / c-Si / i de référence. 137
- Figure 4-22 : Evolution des différents paramètres  $E_g$  (a),  $A(b)$  et  $C(c)$  obtenus à partir des ajustements d'ellipsométrie, d'une couche non dopée sur un wafer de silicium, non implantée (—) et implantée 10 keV  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (- - -), en fonction du traitement de l'échantillon. La barre d'erreur pour chaque point est en noir, si la barre d'erreur n'est pas visible c'est que l'erreur sur le point est inférieure à la taille du point. 138
- Figure 4-23 : Evolution des différents paramètres  $E_g$  (a),  $A(b)$  et  $C(c)$  obtenus à partir des ajustements d'ellipsométrie, d'une couche dopée p sur une couche non-dopée et un wafer de silicium, non implantée (—) et implantée 10 keV  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (- - -), en fonction du traitement de l'échantillon. Les paramètres de la couche non dopée sont ceux présentés sur la Figure 4-22. La barre d'erreur pour chaque point est en noir, si la barre d'erreur n'est pas visible c'est que l'erreur sur le point est inférieure à la taille du point. 140

- Figure 4-24 : Profils de la concentration d'hydrogène dans les précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in en fonction de la profondeur avant implantation (bleu), après implantation à une énergie de 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (rouge), après implantation et recuit à 300°C (vert) et 420°C (noir) et recuits sans implantations à 300°C (violet) et 420°C (orange). Un échantillon étalon de silicium implanté avec de l'hydrogène a permis de présenter les résultats en concentration. 142
- Figure 4-25 : Spectres Raman, des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in, mettant en évidence la présence de contraintes dans le silicium amorphe hydrogéné après implantation à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et implantation + recuit à 300°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, comparé à l'échantillon non implanté. 145
- Figure 4-26 : FFT représentant une diffraction électronique d'un précurseur de cellule solaire pi / c-Si / in non implanté. 146
- Figure 4-27 : Imagerie et transformée de Fourier d'un échantillon implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>. 147
- Figure 4-28 : Imagerie et transformée de Fourier d'un échantillon implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, puis recuit à 300°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. 148
- Figure 4-29 : Demi-profils des halos de diffraction électronique du silicium amorphe d'un précurseur de cellule non implanté (bleu), implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (rouge) et implanté puis recuit à 300°C (vert). Nous observons un décalage vers de plus faibles nm<sup>-1</sup> (de plus forte distance nm) du pic à 3,36 Å, correspondant à la distance avec les 2<sup>èmes</sup> voisins. Nous observons également un élargissement de ce pic. L'épaule dans le pic correspond à la distance avec les 1<sup>ers</sup> voisins qui sont présentés dans la littérature. Ces mesures mettent en évidence la présence de contraintes en tensions après l'implantation et qui ne disparaissent pas avec le recuit. 149
- Figure 4-30 : Durée de vie effective des porteurs de charge de précurseurs de cellules solaires pi/c-Si(n)/ip, avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup>, des deux côtés, à 10 keV, à une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 300°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (cercles roses) et sous N<sub>2</sub> (étoiles violettes). 150
- Figure 4-31 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, mesuré par exodiffusion. 150
- Figure 4-32 : Spectre d'exodiffusion de H<sub>2</sub> d'un échantillon pi / c-Si / ip avant (bleue) et après implantation, des deux côtés, à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> (rouge) et après implantation et recuit à 320°C pendant 30 minutes sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (vert). 151
- Figure 4-33 : Spectre Raman présentant la quantité de liaisons Si-H et Si=H<sub>2</sub> dans des précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in non implanté, implanté à 10 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et implanté et recuit à 300°C sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. 153
- Figure 4-34 : Clichés de microscopie de l'interface amorphe cristal, d'un précurseur de cellule solaire pi/c-Si(n)/in implanté à 10 keV et  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup>, sur focalisé (a), sous focalisé (b) et la différence entre le cliché sur focalisé et le cliché sous focalisé (c et d). En soustrayant le cliché sous focalisé au cliché sur focalisé, nous mettons en évidence la présence de cavités en noir (c) ou rouge, sur la photo traitée avec une échelle de couleur de la valeur de la différence de topographie entre les images en sur et sous focalisation (d). 155
- Figure 4-35 : Clichés EFTEM-SI : Si (a), Pt (b) puis H (c) d'une coupe transverse d'un précurseur de cellule solaire implanté à 10 keV,  $10^{15}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et recuit sous N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> à 300°C. Sur le cliché EFTEM-SI de l'hydrogène, nous avons rajouté le profil d'hydrogène en noir. La déplétion d'hydrogène (ligne bleu) à l'interface, du côté du cristal, est un artéfact de mesure dû à la présence de la couche d'inversion à l'interface ou à la différence de densité entre le silicium amorphe et cristallin. 156
- Figure 5-1 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté avec des ions Kr<sup>+</sup> à 9 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Kr.cm<sup>-2</sup>. Puis avec des ions O<sub>2</sub><sup>+</sup> à 5 keV avec une fluence de  $10^{14}$  O<sub>2</sub>.cm<sup>-2</sup>. 164
- Figure 5-2 : Courbes de simulation SRIM du nombre de défauts (normalisé par la fluence) créés par des ions Ar<sup>+</sup> à 5 keV et 10 keV ainsi que des ions Kr<sup>+</sup> à 9 keV dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si en fonction de la profondeur d'implantation. 165
- Figure 5-3 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires dans les précurseurs de cellules solaires ip / c-Si / in avant et après implantation d'ions Ar<sup>+</sup> à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14}$  Ar.cm<sup>-2</sup> et d'ions Kr<sup>+</sup> à 9 keV avec une fluence de  $10^{14}$  Kr.cm<sup>-2</sup>, puis après implantation et une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation suivie des recuits successifs à différentes températures. 166

- Figure 5-4 : Courbes de simulation SRIM du nombre de défauts (normalisé par la fluence) créés par des ions  $\text{Ar}^+$  à 5 keV et des ions  $\text{O}_2^+$  à 5 keV dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction en fonction de la profondeur d'implantation. 167
- Figure 5-5 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires ip / c-Si / in avant et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  et d'ions  $\text{O}_2^+$  à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ O}_2.\text{cm}^{-2}$ , puis après implantation suivie d'une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et des recuits successifs à différentes températures. 168
- Figure 5-6 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté sur les deux faces avec des ions  $\text{Ar}^+$  à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$ . 169
- Figure 5-7 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires dans les précurseurs de cellules solaires ip / c-Si / in avant, après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 5 keV, avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  sur chaque face et après implantation suivie d'une série de recuits entre 200°C et 400°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures. 170
- Figure 5-8 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires a-Si:H/c-Si avec un empilement pi / c-Si / in, avant et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  des deux faces à 5 keV avec une fluence de  $10^{15} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 400°C. 171
- Figure 5-9 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté sur les deux faces avec des ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$ . 171
- Figure 5-10 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in avant et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 10 keV, avec une fluence de  $10^{14} \text{ Ar.cm}^{-2}$  d'un seul côté et d'un précurseur pi / c-Si / ip implanté dans les mêmes conditions mais de chaque côté et enfin après une série de recuits entre 180°C et 420°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures. 172
- Figure 5-11 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires pi / c-Si / in avant et après implantation d'ions  $\text{Ar}^+$  à 1 keV, dans un plasma pulsé Ar, avec une fluence de  $10^{16} \text{ Ar.cm}^{-2}$  puis après implantation et une série de recuits entre 200°C et 400°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures. 174
- Figure 5-12 : Schéma du précurseur de cellule solaire implanté avec le plasma d'argon. 175
- Figure 5-13 : Mesure et ajustement d'ellipsométrie de la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique de la couches de silicium amorphe hydrogéné en face avant de la cellule. Les paramètres des couches i et n étant proches une unique couche est utilisée pour ajuster l'empilement in. 176
- Figure 5-14 : Courbes de simulation SRIM du nombre de défauts (normalisées par la fluence) créés par des ions  $\text{Ar}^+$  à 100 eV et 1 keV dans un précurseur de cellule solaire de silicium à hétérojonction a-Si:H/c-Si constitué d'une couche de silicium amorphe hydrogéné de 10 nm en fonction de la profondeur d'implantation sous la surface. 177
- Figure 5-15 : Durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires de précurseurs de cellules solaires ni / c-Si / i avant et après implantation d'ions dans un plasma pulsé d' $\text{Ar}^+$ , à 100 eV et 1 keV, puis après implantation et une série de recuits entre 250°C et 350°C. Les symboles pleins représentent la durée de vie des précurseurs de cellules solaires après dépôt et les symboles vides, la durée de vie après l'implantation et les recuits successifs à différentes températures. 178
- Figure A-1 : Evolution dans le temps des meilleurs rendements obtenue dans la recherche pour divers type de cellules solaire. 189
- Figure B-2 : Formation d'une orbitale sp (c) par superposition d'une orbitale s (a) et d'une orbitale p (b). 192
- Figure B-3 : Remplissage des cases quantiques lors d'une hybridation. 192
- Figure B-4 : Levée de dégénérescence lors du couplage de deux orbitales sp en orbitales liante et antiliante. 195
- Figure B-5 : Couplage des orbitales jusqu'à la formation des bandes dans l'état cristallin. 196

|                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Figure B-6 : Structure de bande du silicium.</i>                                                                                                                                                                                                                    | 196 |
| <i>Figure B-7 : Schéma des liaisons dans un semiconducteur pour (a) du silicium intrinsèque sans impureté, (b) du silicium dopé n avec du phosphore et (c) du silicium dopé p avec du bore.</i>                                                                        | 198 |
| <i>Figure C-8: Trajectoire de deux particules au cours d'une collision élastique.</i>                                                                                                                                                                                  | 205 |
| <i>Figure C-9: Détail des contributions nucléaire et électronique du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion <math>Ar^+</math> incident dans le silicium.</i>                                                                                                | 207 |
| <i>Figure D-10 : Cartographie du précurseur de cellule solaire comprenant le signal total (comprenant premier plasmon et le signal de l'hydrogène).</i>                                                                                                                | 209 |
| <i>Figure D-11 : Cartographie comprenant le signal de l'hydrogène extrait du signal complet.</i>                                                                                                                                                                       | 209 |
| <i>Figure D-12 : Spectres EELS exportés des mesures EFTEM-SI du signal total (plasmon + hydrogène, courbe noire) et du plasmon seul (courbe rouge). En soustrayant le signal du plasmon au signal total nous obtenons le signal d'hydrogène filtré (courbe bleue).</i> | 210 |

## *Liste des Tableaux*

|                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 0-1 : Rendement record pour différentes technologies de cellules solaires, avec l'année d'obtention et le laboratoire dans lequel la cellule a été réalisée.                                        | 2   |
| Tableau 2-1 : Gaz et paramètres de dépôts des couches de silicium amorphe qui forme le BSF en face arrière.                                                                                                 | 45  |
| Tableau 2-2 : Gaz et paramètres de dépôt des couches de silicium amorphe hydrogéné dopé (n) déposées en face avant.                                                                                         | 45  |
| Tableau 2-3 : Gaz et paramètres de dépôt des couches de silicium amorphe hydrogéné non-dopé (i) déposées en face avant.                                                                                     | 45  |
| Tableau 2-4 : Gaz et paramètres de dépôt des couches de silicium amorphe hydrogéné dopé (p) déposées en face avant.                                                                                         | 45  |
| Tableau 2-5 : Paramètres pour les implantations effectuées à l'aide du réacteur plasma micro-onde.                                                                                                          | 48  |
| Tableau 3-1 : Paramètres d'endommagement du matériau obtenus par les simulations SRIM en fonction de l'énergie et de la fluence d'implantation des ions Ar <sup>+</sup> pour nos conditions expérimentales. | 69  |
| Tableau 4-1 : Récapitulatif des mesures des FFT du silicium amorphe hydrogéné                                                                                                                               | 148 |
| Tableau 4-2 : Comparaison des intégrales sous les courbes (entre 30 et 800°C) pour les différents échantillons étudiés en exodiffusion.                                                                     | 152 |
| Tableau 5-1 : Paramètres de dépôts des couches de silicium amorphe qui forment le contact en face arrière.                                                                                                  | 175 |
| Tableau 5-2 : Paramètres de dépôt des couches de silicium amorphe hydrogéné déposées en face avant.                                                                                                         | 175 |
| Tableau B-1 : Propriétés du silicium.                                                                                                                                                                       | 191 |
| Tableau B-2 : Masses effectives des porteurs minoritaires et densités d'états dans la bande de valence et la bande de conduction à 300K.                                                                    | 197 |
| Tableau B-3 : Valeur des mobilités pour les électrons (pour un dopage au phosphore) et les trous (pour un dopage au bore) dans le silicium cristallin et amorphe hydrogéné à 300K.                          | 200 |
| Tableau C-4 : Régime de vitesse de la perte d'énergie électronique pour les énergies utilisées dans cette étude.                                                                                            | 204 |
| Tableau C-5: Rendement de pulvérisation et énergie moyenne des atomes de la cible éjectés (Si et H) en fonction de l'énergie du faisceau incident.                                                          | 208 |
| Tableau C-6 : Epaisseur de matière pulvérisée pour certain couples énergie/fluence utilisés dans cette étude.                                                                                               | 208 |





**Titre :** Amélioration de la passivation de cellules solaires de silicium à hétérojonction grâce à l'implantation ionique et aux recuits thermiques

**Mots clés :** Cellule solaire de silicium à hétérojonction, Silicium amorphe hydrogéné, Interface amorphe/cristal, Implantation ionique, Passivation, Recuit thermique.

**Résumé :** La passivation de la surface du c-Si est la clé pour obtenir de hauts rendements de cellules solaires à hétérojonction a-Si:H/c-Si. En effet, la brusque discontinuité de la structure cristalline à l'interface amorphe/cristal induit une forte densité de liaisons pendantes créant une grande densité de défauts dans la bande interdite (centres de recombinaison). L'inconvénient de cette couche de passivation a-Si:H est qu'elle ne supporte pas des températures supérieures à 200°C, en raison de l'exodiffusion des atomes d'hydrogène qu'elle contient. Cependant, afin d'avoir un bon contact électrique, il est souhaitable de recuire à plus haute température.

Nous avons implanté des ions Argon dans des précurseurs de cellules solaires pour créer des défauts. Suite aux implantations les cellules solaires ont subi des recuits sous atmosphère contrôlée à différentes températures et ce jusqu'à 420°C. Nous avons découvert que le recuit permet de guérir les défauts introduits par l'implantation. Mais surtout d'obtenir des durées de vie après implantation et recuit supérieures aux durées de vies initiales. En combinant l'implantation ionique et les recuits, nous conservons de bonnes durées de vies

effectives des porteurs de charges (supérieures à 2 ms) même avec des recuits jusqu'à 380°C.

Nous avons utilisé une grande variété de techniques telles que la photoconductance, la photoluminescence, l'ellipsométrie spectroscopique, la microscopie électronique en transmission, la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires, la spectroscopie Raman et l'exodiffusion de l'hydrogène pour caractériser et analyser l'ensemble des résultats et phénomènes physico-chimique intervenant dans la modification des précurseur de cellules solaire.

Nous discutons ici de plusieurs effets tels que l'augmentation de la durée de vie et la tenue en température par la conservation de l'hydrogène dans la couche de silicium amorphe et ceci même après les recuits. Cette conservation peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de liaisons Si-H au sein du silicium amorphe et par la formation de cavités lors de l'implantation. Durant les recuits l'hydrogène qui diffuse est piégé puis libéré par les cavités et/ou les liaisons pendantes, ce qui limite son exo-diffusion et le rend de nouveau disponible pour la passivation des liaisons pendantes.

**Title :** Robust passivation of silicon heterojunction solar cells thanks to the ion implantation and thermal annealing

**Keywords :** Silicon Heterojunction solar cell, Hydrogenated Amorphous Silicon, Amorphous/crystalline interface, Ion implantation, Passivation, Annealing

**Abstract:** The passivation of c-Si is the key to achieve a high-efficiency of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells. Indeed, the abrupt discontinuity in the crystal structure at the amorphous/crystal interface induces a high density of dangling bonds creating a high density of defects in the band gap (recombination centers). The drawback of this passivation layer is that it does not withstand temperatures above 200°C. However, in order to have a good electrical contact require high temperature annealing.

We implanted Argon ions in solar cell precursors to create defects. Following implantation the solar cells have been annealed in a controlled atmosphere at different temperatures and this up to 420°C. We show that annealing can heal the implantation defects. Moreover, under certain conditions, we obtain lifetimes after implantation and annealing greater than the initial effective lifetime. Combining ion implantation and annealing leads to robust passivation with effective

carrier lifetimes above 2 ms even after annealing our solar cell precursors at 380°C.

We used a large variety of techniques such as photoconductance, photoluminescence, spectroscopic ellipsometry, Transmission Electron Microscopy, Secondary Ion Mass Spectrometry, Raman spectroscopy and hydrogen exodiffusion to characterize and analyze the physico-chemical phenomena involved in the modification of solar cells precursors.

We discuss here several effects such as the increase of the effective lifetime and the temperature robustness by the preservation of hydrogen in amorphous silicon layer and this even after annealing. This hydrogen preservation can be explained by the increase of the number of Si-H bonds in amorphous silicon and the formation of cavities during implantation. In the course of annealing the hydrogen which diffuses is trapped and then released by cavities and dangling bonds, which limits its exodiffusion and makes it available for dangling bonds passivation.