

- Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de L'Université Louis Pasteur Strasbourg I
- Discipline : Physique des semi-conducteurs
 - par Yannick Veschetti

Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince

Soutenue publiquement le 25 Octobre 2005

Membres du jury

- Directeur de Thèse : Jean-Claude Muller Rapporteur Interne : Thomas Heiser Rapporteur Externe : Santo Martinuzzi Rapporteur Externe : Anne Kaminski Examinateur : Pere Roca i Cabarrocas Examinateur : Sébastien Noël Membre invité : Nam Le Quang Membre invité : André Claverie
- Ingénieur de recherche Professeur Professeur Maître de Conférence Directeur de recherche Ingénieur de recherche Ingénieur de recherche Ingénieur ADEME

Table des matières

Introduction gé	énérale	12
-----------------	---------	----

Chapitre I. Généralités sur la cellule photovoltaïque

I-1. Introduction	19
I-2. Principe de la conversion photovoltaïque	20
I-2-1. La jonction p/n - modèle de Schockley	20
I-2-2. Interaction matière-rayonnement	22
I-2-3. Diffusion et recombinaison des porteurs	23
B) Recombinaisons vounneques	
I-3. Caractéristiques de la cellule photovoltaïque	
I-3-1. Paramètres de la cellule photovoltaïque	
I-3-2. Analyse de la tension en circuit ouvert V_{co}	
I-3-3. Origines des pertes de rendement	
I-3-4. Influence de la température	
I-4. Limitations de la cellule photovoltaïque industrielle	
I-4-1. Progrès réalisés et objectifs à atteindre pour les prochaines années	
I-4-2. Améliorations de la cellule industrielle	
A) Le contact avant	37
B) La couche anti-reflet	38
C) La texturation de surface	39
D) Formation de l'émetteur	40
E) La région de la base	40
F) La face arrière	41
I-5. Conclusion	42
I-6. Références - Chapitre I	43

Chapitre II. Passage au substrat mince

II-1. Contexte actuel	47
II-2. Limites économiques et techniques pour le passage au substrat mince	48

II-3. Conséquences du passage au substrat mince au niveau de la cellule50
II-3-1. L'absorption du rayonnement50
II-3-2. Impact de la passivation de la surface arrière sur la tension en circuit ouvert51
II-2-4. Impact de la passivation de la surface arrière sur le courant de court-circuit54
II-4. Le contact d'aluminium déposé par sérigraphie58
II-4-1. Formation simultanée du contact et du champ arrière58
II-4-2. Effet de courbure du substrat
II-4-3. Performances électriques du BSF aluminium61
II-5. Propriétés des couches diffusées au bore et des couches diélectriques passivantes 63
II-5-1. La diffusion du bore
II-5-2. Utilisation de couches passivantes64A) La croissance d'oxyde de silicium (SiO2)64B) Dépôt de couches de nitrure de silicium SiNx65C) La passivation par silicium amorphe67
II-6. Les différentes structures possibles sur substrat mince
II-6-1. Structure à champ arrière localisé avec couches passivantes
II-6-2. Structure avec champ arrière pleine surface70
II-6-3. Evaporation d'un contact pleine plaque70
II-6-4. Structure PERC70
II-7. Conclusion72
II-8. Références - Chapitre. II73

Chapitre III. L'hétérojonction silicium amorphe/cristallin - étude théorique

III-1 Introduction	79
III-2. Principe de l'hétérojonction	80
III-2-1. Généralités	80
III-2-2. Le modèle de base d'Anderson	81
III-2-3. Influence de l'affinité électronique et de la discontinuité des bandes	82
III-2-4. Modifications du modèle d'Anderson	83
III-2-5. Les différentes hétérojonctions pour le photovoltaïque	84
III-3 Description de l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin	86
III-3-1. Etat de l'art de la structure HIT	86
III-3-2. Développement de l'hétérojonction a-Si:H(n)/c-Si(p)	89
III-3-3. Le silicium amorphe hydrogéné a-Si:HA) Description du silicium amorphe	91 <i>91</i>

B) Modèles physiques	92
Ć) Simulation de structures photovoltaïques à base de silicium amorphe	94
D) Choix des paramètres pour simuler le silicium amorphe	95
III-4. Etude de l'hétérojonction amorphe/cristalline face avant	96
III-4-1. Optimisation de l'hétérojonction en face avant [a-Si(n)/c-Si(p)]	96
A) Rôle de la conche d'ITO	96
B) Caractéristiques de l'émetteur a-Si:H(n) :	
C) Influence de la couche intrinsèque	101
III-4-2. Choix du type de substrat pour l'hétérojonction en face avant	101
A) Approche à partir du modèle d'Anderson	
B) Simulations de l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin	104
III-5. Etude de l'hétérojonction en face arrière	108
III-5-1 Analyse des structures de bande	108
III-5-2. Etude de simulation	
A) Hétérojonction a-Si:(n)/ c-Si(p)/ a-Si(p)	
B) Hétérojonction a-Si: $H(p)/c$ -Si(n)/a-Si: $H(n^+)$	112
III-6. Performances de la double hétérojonction – comparaison c-Si(p)/c-Si(n)	114
III-7. Application de la double hétérojonction aux plaquettes mc-Si	117
III-8. Conclusion	119
III-9. Références – Chapitre III	121

<u>Chapitre IV.</u> L'hétérojonction silicium amorphe/cristallin - étude expérimentale

IV-1. Réalisation de l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin sur c-Si(p)	127
IV-1-1. Protocole des cellules type hétérojonction et standard	127
IV-1-2. Caractérisation des couches de silicium amorphe déposées au LPICM	128
IV-2. Pourquoi le silicium polymorphe pour passiver l'interface ?	131
IV-2-1. Description du silicium polymorphe (pm-Si:H)	131
IV-2-2. Passivation de surface avec le pm-Si:H.	131
IV-2-3. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)	132
IV-3. Résultats expérimentaux	135
IV-3-1. Optimisation de la face avant	135
IV-3-2. Etude de l'interface	138
IV-4. Analyse des résultats expérimentaux – potentiel de la structure	142
IV-5. Application sur substrat de silicium multicristallin mince	146
IV-7. Conclusion	148
IV-8. Références - Chapitre IV	149

Chapitre V. Structure à contacts arrière - étude théorique

V-I. Introduction	153
V-2. Comparaison des différentes structures de cellules à contacts arrière	156
V-2-1. Les cellules IBC (Interdigited Back Contact)	156
V-2-2. La structure Metallisation Wrap Through (MWT)	157
V-2-3. La structure Emitter Wrap Through (EWT)	158
V-3. Motivations	161
V-4. Partie théorique – simulation	162
V-4-1. Introduction au logiciel ISE-TCAD	162
V-4-2. Les modèles physiques utilisés	163
V-5. Simulation de structures sous ISE-TCAD	165
V-5-1. Simulation d'une structure photovoltaïque standard	165
V-5-2. Simulation de la structure IBC	166
A) La face avant	167
B) La face arrière	168
C) Plots de dopage – géométrie de l'émetteur et du champ arrière	168
D) Les contacts	168
V-5-2. Résultats de simulation	169
A) Etude du plot P ⁺ BSF	
B) Etude du plot N^+ émetteur	
C) Optimisation de la géométrie des plots de dopage N^+ et P^+	
D) Etude de la distance entre les plots de dopage	
E) Etude de la recombinaison en face arrière	177
V-5-3. Comparaison entre la structure IBC et la structure standard	178
V-6. Conclusion	181
V-7. Références - Chapitre V	182

Chapitre VI. Réalisation de structures à contacts arrière

VI-1. Introduction	
VI-2. Description des équipements utilisés	
VI-3. Investigation d'un procédé de fabrication	
VI-3-1. Etude des pâtes métalliques dopées	
VI-3-2. Description du procédé BBC	
VI-3-3. Optimisation du procédé BBC	
B) Sérigraphie des contacts P^+ à base d'aluminium	

VI-3-4. Caractérisation des cellules BBC	198
A) Influence de la géométrie sur la tension en circuit ouvert V_{a}	198
B) Caractérisation I-V	198
C) Localisation des recombinaisons-mesures LBIC	
D) Courant de court-circuit- réponse spectrale et réflectivité	202
E) Analyse des pertes par court-circuit	203
VI-4. Etude de la résistance série pour cellules BBC	205
VI-4-1. Calcul des pertes dans une structure standard	
VI-4-2. Calcul de la résistance série pour une structure de type IBC	
A) Les pertes par résistance superficielle	
B) Les pertes principales	208
C) Lien avec les valeurs expérimentales du facteur de forme	210
VI-5. Amélioration du procédé BBC	211
VI-5-1. Diminution de la résistance série	211
VI-5-2. Passivation de la face arrière par SiN	213
VI-5-3. Perspectives d'amélioration de la cellule BBC	214
VI-5. Conclusion	215
VI-6. Références - Chapitre VI	

onclusion générale222

Remerciements.

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (InESS) à Strasbourg, avec le financement de l'ADEME et PHOTOWATT Int S.A. Je tiens particulièrement à remercier :

Jean-Claude Muller, mon directeur de thèse pour son soutien au cours de ces trois années, sa sympathie et la confiance qu'il m'a accordé.

Professeur Thomas Heiser pour son rôle de rapporteur interne.

Les rapporteurs externes : Professeur Santo Martinuzzi et Dr. Anne Kaminski.

Sébastien Noël, pour sa présence dans le jury de thèse, et surtout pour sa gentillesse, ses précieux conseils et la grande disponibilité qu'il m'a accordé au long de la thèse.

Abdellilah Slaoui qui a été présent dans les moments difficiles et a toujours répondu à mes sollicitations (et aussi pour sa présence aux matchs de football du mercredi soir).

J'exprime ma reconnaissance à l'ADEME à travers André Claverie et PHOTOWATT à travers Nam le Quang et Gilles Goaer pour le financement de ce travail de thèse et le travail en collaboration réalisé.

Jean-Marie Koebel, pour son aide généreuse et sa grande sympathie. Sans lui, les différents procédés expérimentaux mis au point n'auraient vu le jour.

Le personnel du laboratoire InESS et plus particulièrement: Martine Brutt, Florent Dietrich, Philippe Bordet, Jean-Pierre Schunk, Jacques Morel, Sylviane Barthe, Marianne Amann-Liess, Marlyse Schott, Christiane Rit, Partick Levêque, Jérémy Bartringer, Gérard Westermann et bien sûr Stéphane Roques, ainsi que les collègues doctorants et post-docs, dont Etienne Pihan, Sébastien Duguay, Morgan Madec, Mohammed Ayoub, Hicham Charifi, Abdellatif Zerga, Alex Focsa et Vladimir Svrcek.

Une partie de ce travail a aussi été accompli en collaboration avec des laboratoires nationaux et européens. Je voudrais ainsi remercier les membres du projet Hermes avec lesquels j'ai eu un très grand plaisir de travailler : Pere Roca i Cabarrocas du LPICM qui m'a fait l'honneur de participer au jury de thèse et de jouer le rôle de président, Jérôme Damon-Lacoste du LPICM, Jean-Paul Kleider et Alexandre Gudovskikh du LGEP, ainsi que Pierre-Jean Ribeyron du CEA-GENEC pour les nombreux conseils et services rendus au long de la thèse. J'exprime ma profonde gratitude au personnel du laboratoire LPM de l'INSA de Lyon pour leur hospitalité, et plus particulièrement à Oleksiy

Nichiporuk pour les caractérisations réalisées sur les cellules RCC. Je remercie également Dominique Ballutaud du laboratoire LPCS de Meudon pour les mesures SIMS de qualité effectuées.

Je remercie aussi les collègues européens du projet INDHI.

J'exprime ma plus profonde reconnaissance à mon cousin, qui est à l'origine de ma venue à Strasbourg.

Enfin, je tiens à remercier ma compagne Amy pour son soutien et ces trois superbes années passées à Strasbourg en sa compagnie.

Introduction générale

La future gestion de l'énergie est désormais une question d'actualité majeure pour de multiples raisons. Tout d'abord, la question démographique ainsi que l'évolution rapide des pays en voie de développement posent la problématique des besoins à long terme en matière énergétique. Selon la majorité des prévisionnistes, la consommation de l'énergie primaire commerciale devrait doubler d'ici 2030, puis tripler aux horizons de 2050 [1].

Les problèmes liés à l'épuisement des réserves d'énergie fossile, notamment sous ses formes liquides (pétrole) ou gazeuses (gaz naturel) ainsi que la limite des stocks d'uranium disponible pour une énergie pleinement nucléaire sont désormais mis en avant. De plus, les risques en matière environnementale liés aux rejets de CO₂ dans l'atmosphère engendrant le phénomène de l'effet de serre [2] ainsi que ceux provenant du stockage et de l'élimination des déchets nucléaires suscitent actuellement un vif intérêt pour les énergies renouvelables sous leurs multiples formes : éolienne, solaire thermique, photovoltaïque, hydroélectrique, biomasse, et géothermie, qui représentent aujourd'hui seulement 7.5% de l'énergie totale mondiale. L'énergie photovoltaïque, reposant sur la transformation directe des rayons lumineux du soleil en électricité possède un potentiel important parmi les différentes énergies renouvelables. En effet, l'énergie solaire qui atteint chaque année la surface de la terre équivaut à plus de 10000 fois la consommation mondiale d'énergie primaire.

Les premiers progrès en matière de cellules photovoltaïques à base de silicium datent des années 50. Depuis, l'industrialisation de ce domaine s'est développée sous l'impact principal du Japon, de l'Allemagne et des Etats-Unis. La production mondiale d'énergie solaire connaît depuis 1992 une croissance annuelle de 10% à 30% et a littéralement explosé en 2004, avec une croissance de 65% (fig.1), donnant ainsi lieu à une capacité de production de 1260MW [3] et à une baisse continue du prix du module (aujourd'hui compris entre 2.25 et 2.85 \notin /W_c). L'objectif de la recherche et du développement est de diminuer le prix énergétique du module photovoltaïque en-dessous de 1 \notin /W_c aux horizons de 2020 tout en maîtrisant des procédés de fabrication en accord avec le respect de l'environnement, afin de créer un véritable marché concurrent des autres sources



d'énergie (fossiles, nucléaires, hydroélectriques), considérées jusqu'à aujourd'hui comme moins coûteuses.

Figure 1. Evolution de la production mondiale de modules (provenance : Agence Internationale pour l'Energie, AIE, Paris).

Bien que le silicium, matériau prédominant pour la fabrication de cellules photovoltaïques (fig-2), soit un des éléments les plus abondants sur terre, son application photovoltaïque nécessite l'utilisation de silicium de haute qualité électronique. Le coût du substrat de silicium multi-cristallin (mc-Si) représente plus de 40% du prix total du module. La production mondiale de silicium est de 27000 tonnes/an dont 10000 tonnes sont utilisées pour la production de modules photovoltaïques (déchets de l'industrie micro-électronique inclus, estimés à 2000 tonnes par an). Il est estimé que ce volume de 10000 tonnes/an correspond à une production de 1000MW [4]. Le dynamisme du marché photovoltaïque risque donc d'être affecté car la quantité de silicium disponible n'est désormais plus suffisante pour subvenir aux besoins [5]. Au cours de l'année 2005, ce manque de matière a entraîné une augmentation du coût du silicium charge d'un facteur trois.

Plusieurs solutions peuvent alors être envisagées pour résoudre ce problème :

Tout d'abord, l'utilisation de matériaux autres que le silicium comme les chalcopyrites à base de CuInSe [6], les alliages du type CdTe/CdS [7], ou les matériaux organiques à base

de polymères semiconducteurs [8] pourrait représenter une alternative. Actuellement, le développement industriel de cellules solaires basées sur l'utilisation de ces matériaux n'est pas suffisamment développé pour remplacer le silicium cristallin massif pour une production de masse. Néanmoins, l'obtention de rendements supérieurs à 16% dans les filières du CI(G)S et du CdTe permet d'entrevoir des possibilités de développement.

Une alternative à moyen terme pourrait venir des cellules solaires en couches minces, à base de silicium amorphe (centaine de nm) ou polycristallin (2-20µm). L'avantage de ces structures est lié à la très faible quantité de silicium utilisé, les couches étant en effet déposées par PECVD ou par épitaxie à haute température sur des substrats étrangers moins coûteux de type céramique ou verre. Ces structures, idéales pour l'économie de silicium, restent pour l'instant limitées par les faibles rendements de conversion couramment obtenus (12% pour le a-Si, 5% pour le poly-cristallin) [9], [10].



Figure-2. Parts de chaque filière dans la production mondiale de l'industrie photovoltaïque en 2004 [3]

Finalement, pour assurer une croissance continue de la filière photovoltaïque, trois solutions principales sont envisageables à court terme.

La première solution consiste à développer une filière de production de silicium pour application photovoltaïque, en développant des techniques de purification innovantes. Le procédé de purification par torche plasma à partir de silicium métallurgique est une solution étudiée en France [11].

L'utilisation des résidus de silicium de type N dont la quantité est évaluée à 2000 tonnes par an pourrait également représenter un apport supplémentaire de matière première [12].

La dernière solution consiste à réduire la quantité de silicium utilisée pour la cellule. Pour cela, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur des substrats de silicium de 300-350µm (épaisseur actuelle) vers une épaisseur comprise entre 150-200µm.

Ce travail de thèse est destiné à étudier les différentes solutions pour favoriser le passage au substrat mince en prenant en considération les contraintes industrielles. Nous verrons que la réduction de l'épaisseur des plaquettes de silicium peut avoir trois conséquences : une baisse du coût du module, une augmentation de la productivité et une possibilité d'augmentation du rendement de conversion.

Les deux premiers chapitres sont destinés à décrire le fonctionnement et les caractéristiques des cellules solaires et à analyser les conditions nécessaires à réunir pour passer au substrat mince à partir du procédé de fabrication industriel standard.

Les deux autres parties sont axées vers l'étude de deux structures alternatives à la structure standard, car elles conviennent particulièrement au substrat mince.

Nous verrons, dans les chapitres III et IV, l'intérêt de l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin à partir d'une étude théorique et de résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du projet national HERMES/Sinergie.

L'étude de la structure appelée IBC (ang : Interdigited Back Contact) possédant la jonction et les contacts sur la face opposée au rayonnement sera présentée dans les chapitres V et VI. Une étude de simulation à deux dimensions ainsi que la mise au point d'un procédé expérimental directement transférable à l'industrie seront décrits.

Références.

[1] P.R.Bauquis ; Un point de vue sur les besoins et les approvisionnements en énergie à l'horizon 2050. Ecole doctorale, Fréjus, Mars 2003

[2] H.Reeves ; Mal de Terre, science ouverte, éditions du seuil, mars 2003

[3] La lettre du solaire, Cythelia sarl, Avril 2005, vol5, n°4

[4] T. Tomita : Toward giga-watt production of silicon photovoltaic cells, modules and systems; Proceedings of the 31st IEEE PV specialist Conference, p.7, Lake Buena Vista, Florida, Jan.2005.

[5] W. Koch, P. Woditsch: Solar grade silicon feedstock supply for PV industry, Proceedings of the 17th European PVSEC, p.73, Munich, Germany, Oct.2001.

[6] U.Rau, H.W.Schock; Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cellsrecent achievements, current understanding, and future challenges.

[7] A.Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D.L. Bäztner, F-J. Haug, M. Kälin, D. Rudmann, A.N. Tiwari; Development of Thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe Solar Cells, Prog.Photo:Res & Appl.2004;12-93.

[8] H.Spanggaard, F.C.Krebs; A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, Solar Energy Materials and Solar Cells, 83 (2004) 125-146.

[9] R.B.Bergmann; Crystalline-Si thin film solar cells: a review, Apply.Phys.A, 187-194 (1999)

[10] A.Aberle; Crystalline silicon thin film solar cells: Where are we? Where to go from here? EMRS conference, Strasbourg, June 2002.

[11] Y. Caratini, Y. Delannoy, R. Einhaus, R. Monna; Projet Photosil, Séminaire ADEME 2004, Sophia-Antipolis.

[12] R. Kopecek, J. Libal, T. Buch, K. Peter, K. Wambach, M. Acciarri, S. Binetti, L.J. Geerlings, P. Fath: N-type multicrystalline silicon: material for solar cell processes with high efficiency potential, Proceedings of the 31st IEEE PV specialist Conference, p.1257, Lake Buena Vista, Florida, Jan.2005.

Chapitre I

Généralités sur la cellule photovoltaïque

I-1. Introduction

Ce premier chapitre est destiné à constituer une base théorique et bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants.

Le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque sera présenté dans un premier temps. Pour cela, nous commencerons tout d'abord par une description de la base de la cellule constituée par la jonction p/n, puis par une analyse des différents mécanismes de transport et de recombinaison ainsi que des phénomènes d'interaction matière-rayonnement.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux caractéristiques courant-tension souvent utilisées pour déterminer les performances des cellules réalisées. L'étude de la tension en circuit ouvert V_{co} , paramètre majeur dans l'ensemble de ce travail, sera détaillée en tenant compte des phénomènes de recombinaison aux surfaces. Les limites du rendement de la cellule photovoltaïque seront brièvement mentionnées ainsi que la justification de l'utilisation massive actuelle du silicium par l'industrie photovoltaïque. Ce travail de thèse étant fondé sur l'étude de structures alternatives sur substrats de silicium dans un contexte le plus proche possible d'un transfert industriel, une description des technologies de base couramment utilisées pour la fabrication des cellules photovoltaïques industrielles sera fournie en fin de chapitre.

I-2. Principe de la conversion photovoltaïque

I-2-1. La jonction p/n - modèle de Schockley

La formation d'une jonction réalisée par sur-dopage du silicium représente le principe de base de la cellule solaire. La création d'une barrière de potentiel dans le semiconducteur permet de séparer les électrons et les trous qui sont générés par l'absorption de lumière dans le matériau. Les types de barrières les plus communes sont l'homojonction (jonction p/n dans le même semi-conducteur), l'hétérojonction (jonction p/n dans le se barrières Schottky (métal/semi-conducteur). Lors de la formation de la jonction, les électrons diffusent vers la zone p et les trous vers la zone n (alignement du niveau de Fermi), afin de tendre vers un équilibre thermodynamique. Le dipôle, créé aux bords de la jonction, entraîne la formation d'un champ électrique qui s'oppose à l'équilibre à tout déplacement de charges. La polarisation de la jonction en direct permet alors de diminuer la hauteur de la barrière de potentiel et donc l'intensité de champ électrique permettant le passage de porteurs. A l'opposé, une polarisation inverse augmentera la hauteur de barrière.

La relation courant-tension pour une diode idéale à l'obscurité est donnée par la relation (I-1):

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$
(I-1)

avec I₀ courant de saturation de la diode

- n : facteur d'idéalité de la diode
- k : Constante de Boltzmann
- q : charge électronique
- T : Température en Kelvin

Trois équations décrivant le transport de charges dans un semi-conducteur ont été données par Schockley [1]:

• Les équations des courants de conduction sous l'effet d'un champ électrique et de diffusion pour les électrons et les trous s'expriment par :

$$\vec{J}_n = q\mu_n n \vec{E} + qD_n \vec{\nabla} n \qquad (I-2)$$
$$\vec{J}_p = q\mu_p p \vec{E} - qD_p \vec{\nabla} p \qquad (I-3)$$

avec $\mu_{n,p}$: mobilité des électrons et des trous respectivement (cm².V⁻¹.s⁻¹)

D_{n,p}: coefficient de diffusion des électrons et des trous respectivement (cm².s⁻¹)

n : concentration d'électrons libres (cm⁻³)

p : concentration de trous libres (cm⁻³)

• Les équations de continuité concernent les phénomènes de génération de porteurs et de recombinaison:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - R_n + \frac{1}{e} div \left(\mathbf{J}_n \right) \qquad (\text{I-4})$$
$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - R_p - \frac{1}{e} div \left(\mathbf{J}_p \right) \qquad (\text{I-5})$$

avec G_{n,p}: taux de génération des électrons et des trous respectivement

 $R_{n,p}$: taux de recombinaison des électrons et des trous respectivement

• Enfin, l'équation de Poisson décrit la dépendance du champ électrique en fonction de la densité de charges et de dopants :

$$\Delta \psi = -\frac{e}{\varepsilon} (N_d - N_a + p - n) \qquad (I-6)$$

avec Ψ : potentiel électrostatique

ε : permittivité électrique

N_d: densité de donneurs ionisés (cm⁻³)

N_a: densité d'accepteurs ionisés (cm⁻³)

L'équilibre thermodynamique est modifié lorsque des porteurs sont injectés par polarisation ou par illumination. L'introduction des quasi-niveaux de Fermi E_{Fp} et E_{Fn} permettent d'exprimer simplement le régime quasi-équilibre. Le tableau (I.1) ci-dessous décrit l'évolution de la densité des porteurs de charges pour les deux régimes : équilibre et quasi-équilibre.

Equilibre	Quasi-équilibre
$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) (I-7)$	$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fn}}{kT}\right) \qquad (I-10)$
$p_0 = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{kT}\right) (I-8)$	$p = N_{\nu} \exp\left(-\frac{E_{Fp} - E_{\nu}}{kT}\right) \qquad (I-11)$
$n_0 p_0 = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) $ (I-9)	$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_{Fp} - E_{Fn}}{kT}\right)$
$= N_c N_v \exp\left(\frac{-L_g}{kT}\right)$	$= n_0 p_0 \exp\left(\frac{E_{Fp} - E_{Fn}}{kT}\right) \qquad (I-12)$

Tableau I-1. Densité des porteurs de charge à l'équilibre et quasi-équilibre.

I-2-2. Interaction matière-rayonnement

Afin d'évaluer la puissance délivrée par les cellules photovoltaïques, des spectres de références AM_x (Air Mass) ont été développés (avec x = 0, 1, 1.5). Ils quantifient la perte de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction en l'angle θ du soleil par rapport au zénith. Ainsi, le spectre AM0 adapté aux applications spatiales ne tient pas compte de l'absorption de l'atmosphère terrestre. Les spectres au sol AM.1, AM1.5 sont plus pauvres en UV. Le spectre AM1.5G est généralement utilisé car il est plus proche des conditions de répartition spectrale de nos latitudes et tient compte des radiations directes et diffuses. L'éclairement correspondant au spectre AM1.5G est proche de 100mW/cm².

A chaque longueur d'onde est associé un photon d'énergie E (eV) = $h\nu = hc/\lambda \cong$ 1.24/ λ où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, ν la fréquence et λ la longueur d'onde (μ m).

Les photons incidents sont absorbés par le silicium en fonction de leur longueur d'onde, et ce phénomène est décrit par la loi de Lambert.

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad \text{(I-13)}$$
$$\alpha = \alpha(\lambda) = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{(I-14)}$$

avec I0: Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

- z: profondeur (cm)
- α : coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ et de k coefficient d'extinction du matériau (cm⁻¹).

Les photons de basse longueur d'onde et donc plus énergétiques (Ultra-Violet) seront absorbés dans les premiers micromètres de la cellule tandis que les photons de plus grande longueur d'onde (Infra-Rouge) peuvent atteindre la face arrière et être réfléchis par cette dernière. Dans le silicium à gap indirect, l'absorption des photons se fait par des transitions indirectes non-radiatives pour des longueurs d'onde entre 700nm et 1100nm. Pour les photons plus énergétiques (entre 300nm et 700nm), il est possible d'exciter verticalement des électrons du sommet de la bande de valence vers le minimum central de la bande de conduction. Les électrons ainsi excités, se thermalisent ensuite dans le minimum absolu de la bande de conduction et peuvent participer aux phénomènes de conduction.

La largeur de la bande interdite E_g est également un paramètre important car elle détermine le seuil d'absorption. En effet, le photon interagit avec l'électron uniquement s'il peut fournir une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite E_g .

Les photons incidents apportent alors l'intégralité de leur énergie pour donner naissance à des paires électrons-trous, appelés plus couramment porteurs photogénérés. L'interaction matière-rayonnement perturbe l'équilibre thermodynamique du système, un excédent de porteurs $\Delta n = n - n_0$ et $\Delta p = p - p_0$ se forme à l'équilibre entre le taux de génération G et de recombinaison U. Les porteurs minoritaires, les électrons dans un matériau dopé p, trous dans un matériau n, diffusent sous l'effet de gradients de concentration vers l'interface. Ils sont ensuite entraînés par le champ électrique et atteignent la région dans laquelle ils sont majoritaires pour participer au photocourant.

I-2-3. Diffusion et recombinaison des porteurs

A) Recombinaisons volumiques

Pour évaluer la qualité du matériau pour cellules solaires, la longueur de diffusion L_d des porteurs de charge, s'exprimant en général en µm, est utilisée à la place de la durée de vie car elle décrit mieux les phénomènes de transport de charges qui donnent naissance au photocourant. Elle correspond à la distance moyenne que les porteurs peuvent parcourir avant d'être recombinés dans le substrat. L_d dépend essentiellement de la qualité du matériau utilisé ainsi que de la mobilité μ du type de porteur concerné.

$$L_{d} = \sqrt{D_{n,p}\tau} = \sqrt{\frac{kT}{q}\mu_{n,p}\tau} \quad (\text{I-15})$$

avec : L_d longueur de diffusion

$$\begin{split} D_{n,p} &: \text{coefficient de diffusion des électrons ou des trous (cm^2.s^{-1}) } \\ k &: \text{constante de Boltzmann (k = 1.38^{e-23} J.K^{-1}) } \\ T &: \text{température en Kelvin} \\ Q &: \text{charge électronique (1.6^{e-19} C)} \\ \tau &: \text{durée de vie des porteurs dans le matériau (s)} \\ \mu_{n,p} &: \text{mobilité des porteurs (électrons ou trous) (cm^2.V^{-1}.s^{-1})} \end{split}$$

Le terme de durée de vie dans les semi-conducteurs a traditionnellement été l'objet de confusion et de nuances souvent implicites, et doit donc être remis dans le contexte dans lequel le terme est utilisé [2]. Il existe trois mécanismes principaux de recombinaisons volumiques dans les semi-conducteurs qui sont décrits brièvement dans cette partie: recombinaison radiative, Auger et multi-phonons [3].

• Recombinaison SRH

Ce mécanisme concernant la recombinaison via les défauts cristallographiques et les impuretés métalliques (Cu, Fe, Au, ...) présentes dans le matériau est reposant sur les recombinaisons assistées par multi-phonons. Il est plus couramment appelé Shockley-Read-Hall [7], [8]. Des niveaux profonds d'énergie dans la bande interdite sont responsables de la chute de la durée de vie des porteurs, en créant des centres de recombinaison. Ils sont caractérisés par leur densité N_R et leur position énergétique E_R dans la bande interdite, leur section efficace de capture des électrons $\sigma_n(cm^{-3}/s)$, des trous $\sigma_p(cm^{-3}/s)$ et les taux d'émission des électrons et des trous e_n et e_p (s⁻¹). Le taux de recombinaison SRH est fonction du niveau d'injection.

• Recombinaison Auger

Le second mécanisme de recombinaison est le processus de recombinaison non radiatif appelé recombinaison Auger qui se manifeste lorsque la densité de porteurs libres (n et p) dépasse 10¹⁷cm⁻³ [5], [6]. Le porteur recombinant transmet son énergie équivalente à la transition bande à bande à un porteur tiers, qui se trouve excité sur un niveau énergétique plus élevé. Notons que la participation de phonons à ce mécanisme entraîne un effet de « thermalisation » de la cellule.

• La recombinaison radiative

La recombinaison radiative bande à bande [4] correspond à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, avec émission d'un photon d'énergie E_g . Le mécanisme de recombinaison radiative est un processus dominant dans les semi-conducteurs à gap direct comme le GaAs. Il est à la base du principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes. Pour le silicium cristallin à gap indirect, ce mécanisme est relativement rare du fait que cette transition ne peut avoir lieu qu'avec l'assistance d'un phonon. La recombinaison radiative est alors occultée par les deux mécanismes décrits précédemment.

La durée de vie totale τ s'exprime simplement par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (I-16)$$

Pour un faible dopage du matériau (ρ >0.2 Ω .cm), les recombinaisons de type SRH sont prédominantes tandis que le passage aux forts dopages, la durée de vie des porteurs est limitée par le mécanisme de recombinaison Auger (fig.I-1).



Figure I-1. Influence du niveau d'injection sur les recombinaisons SRH en fonction du type de matériau et sur les différents mécanismes de recombinaison (radiative, Auger, et SRH) pour du silicium de type P. Les recombinaisons radiatives et Auger sont intrinsèques au matériau [9].

Le taux de recombinaison de type SRH varie selon la densité d'impuretés et de dislocations dans le matériau. Pour le silicium, on distingue le matériau monocristallin élaboré selon la technique Float Zone (FZ) ($500\mu s < \tau_{SRH} < 3-4ms$) et celui de type Czochralski (CZ) ($50\mu s < \tau_{SRH} < 500\mu s$), ainsi que le silicium multi-cristallin (mc-Si) majoritairement utilisé dans l'industrie malgré la limitation imposée par la présence des joins de grains ($1\mu s < \tau_{SRH} < 100\mu s$).

B) Recombinaisons surfaciques

L'état électronique de la surface du silicium est également critique sur les paramètres de la cellule. La rupture de continuité du réseau cristallin à la surface engendre la présence de liaisons non-saturées ou liaisons pendantes, responsables d'une répartition quasi-continue d'états énergétiques dans la bande interdite. La qualité d'une surface est généralement donnée par la valeur de la vitesse de recombinaison de surface (contrairement à la durée de vie pour le volume). Une description détaillée de l'influence du niveau d'injection sur la vitesse de recombinaison est donnée par Aberle [10]. Dans le simple cas où l'échantillon d'épaisseur (W) possède une durée de vie constante (τ_b) et une

faible vitesse de recombinaison (S) sur chaque surface, la durée de vie effective (τ_{eff}) est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S}{W}$$
(I-17)

La précision de cette expression pour différentes épaisseurs W et vitesses de recombinaison S est discutée par Sproul [11]. La diminution de la vitesse de recombinaison de surface peut se faire par différentes techniques décrites dans la référence [12]. Pour des surfaces fortement dopées, le mécanisme de recombinaison Auger domine la vitesse de recombinaison en surface. Un modèle développé par Cuevas et al [13] permet de déterminer la vitesse de recombinaison effective (fig.I-2).



Figure I-2. Vitesse de recombinaison effective de surface en fonction du niveau de dopage

I-3. Caractéristiques de la cellule photovoltaïque

I-3-1. Paramètres de la cellule photovoltaïque

Sous illumination (fig.I-3), la relation (I-1) devient pour une cellule idéale:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \qquad (I-18)$$

avec IL: courant d'illumination de la diode.

Г

Pour une cellule non- idéale, les résistances série Rs et parallèle Rp ont une influence sur la relation I-17 et sont représentées fig.I-4.

$$I(V) = I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_L$$
(I-19)



Figure I-3. Caractéristiques I-V d'une cellule solaire sous obscurité et sous éclairement.

A partir de la caractéristique I(V), on peut déduire les paramètres électriques suivants :

- Le courant de court-circuit I_{cc} obtenu à V=0.
- La tension en circuit ouvert V_{co} obtenue à I=0
- La valeur du courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule Im
- La valeur de la tension à la puissance maximale de fonctionnement V_m
- Le facteur de forme FF(%) traduit les pertes provoquées par les résistances série R_s et résistances parallèle R_p de la cellule. Leur influence est illustrée figure I.4.
- Le rendement de conversion photovoltaïque correspond au rapport de la puissance maximale P_m délivrée par la cellule sur la puissance incidente P_i par une unité de surface et s'exprime par :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i S} = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{V_{co} I_{cc} FF}{P_i S}$$
(I-20)



Figure I-4. Influence de la résistance série R_s et de la résistance parallèle R_p sur les paramètres I-V de la cellule sous éclairement (en haut) et sous obscurité (en bas) [14].

I-3-2. Analyse de la tension en circuit ouvert V_{co}

La tension en circuit ouvert est un des paramètre fondamentaux de la qualité de la cellule. Dans une jonction à l'équilibre thermodynamique, en l'absence de tout champ électrique extérieur, les trous, porteurs majoritaires dans la région p, tendent à diffuser vers la région n où ils sont peu nombreux, donnant naissance à un courant de diffusion I_{dp} de p vers n. Il en est de même pour les électrons. Ces deux courants s'additionnent pour former le courant de diffusion des porteurs majoritaires dont l'intensité serait très grande si elle n'était pas compensée par le champ électrique local, dirigé de la région p vers la région n. On dit que se forme à la jonction une barrière de potentiel qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires. Cette barrière également appelée tension de diffusion V_d ou V_{bi} (built-in voltage) représente la tension maximale que la cellule peut théoriquement délivrer.

Cette barrière peut être déterminée à partir de la structure de bandes (fig.I-5):



$$qV_d = Eg - (E_{F2} - Ev_2) - (Ec_1 - E_{F1}) = E_{F1} - E_{F2}$$
(I-22)

Figure I-5. Structure de bandes pour une homojonction à base de silicium cristallin à l'équilibre thermodynamique.

ou à partir de la relation suivante :

$$qV_d = kT\ln\frac{N_A N_D}{n_i^2} = E_g + \ln\left(\frac{N_A N_D}{N_C N_V}\right)$$
(I-23)

avec n_i^2 : densité de porteurs intrinsèques ($n_i = 1, 4.10^{10} cm^{-3}$ pour le silicium).

Cette relation est néanmoins insuffisante car elle ne tient pas compte des phénomènes de recombinaison aux surfaces avant et arrière.

Pour une homojonction, la valeur de V_d est inférieure à E_G/q .

A température ambiante, pour des niveaux de dopage équivalents aux densités d'états du silicium, la hauteur maximale de barrière théorique vaudrait 1.08V. Cela n'est néanmoins pas envisageable à cause des très faibles durées de vie associées au dopage élevé (mécanisme Auger) et du rétrécissement de la bande interdite aux forts dopages.

Sous éclairement, à partir de la relation (I-18), en posant $I_L = I_{cc}$ à I=0, on exprime la tension en circuit ouvert par :

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{Icc}{I_0}\right) \quad (\text{I-24})$$

Le flux de porteurs majoritaires résulte à la fois de la diffusion et de la conduction.

En considérant que les recombinaisons dans la zone de charge d'espace sont négligeables et en admettant que la densité de courant relative à un type de porteur est la même aux deux frontières de la zone de transition, à partir des équations de transport de charges, on obtient :

$$I_{0} = q \left(\frac{p_{n0} D_{p}}{L_{p}} + \frac{n_{p0} D_{n}}{L_{n}} \right) = q \left(\frac{D_{p} n_{i}^{2}}{N_{D} L_{p}} + \frac{D_{n} n_{i}^{2}}{N_{A} L_{n}} \right)$$
(I-25)

avec $p_{n0} = \frac{n_i^2}{N_D}$ densité de trous dans la zone n et $n_{p0} = \frac{n_i^2}{N_A}$ densité d'électrons dans la région p En général, le courant de saturation s'exprime uniquement en fonction du courant de saturation de la base tel que $I_0 = q \left(\frac{D_n n_i^2}{N_A L_n} \right)$

Ainsi, la tension en circuit ouvert devient :

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{Icc}{I_0}\right) = \frac{E_g}{q} - nkT \ln\left(\frac{qDNcNv}{I_{cc}N_aL_n}\right) \quad (I-26)$$

On retrouve ici comme pour l'expression de la hauteur de barrière de diffusion, un maximum de tension égal à E_g/q .

En général, la jonction dans une cellule photovoltaïque s'étend de façon dissymétrique sur une très faible épaisseur du coté où pénètre la lumière (émetteur) et sur une épaisseur suffisante pour absorber la totalité du spectre solaire de l'autre coté (la base). Ainsi, les épaisseurs réelles des régions et l'influence des surfaces avant et arrière doivent être prises en compte dans l'expression du courant de saturation.

Le courant de saturation peut donc être décomposé en deux termes, l'un étant lié à l'émetteur et à la face avant appelé I_{0e} et l'autre à la base et à la face arrière appelé I_{0b} tel que $I_{01} = I_{0e} + I_{0b}$. Pour chaque région, le courant de saturation est dépendant des recombinaisons en volume et également des pertes par recombinaison au niveau de la surface. Cela est représenté dans l'expression (I-28) par les facteurs de géométrie (G_{e/b}).

$$I_{01} = I_{0e} + I_{0b} = \frac{qn_i^2 D_p}{L_p N_D} G_e + \frac{qn_i^2 D_n}{L_n N_A} G_b \quad \text{(I-28)} \text{ au lieu de } I_{01} = \frac{qDn_i^2}{N_A L_{eff}}$$

avec :

$$G_{e} = \frac{\cosh\left\{\frac{H_{e}}{L_{p}}\right\} + \frac{S_{n}}{S_{av}}\sinh\left\{\frac{H_{e}}{L_{p}}\right\}}{\frac{S_{n}}{S_{av}}\cosh\left\{\frac{H_{e}}{L_{p}}\right\} + \sinh\left\{\frac{H_{e}}{L_{p}}\right\}} \quad (I-29) \quad \text{et} \quad G_{b} = \frac{\cosh\left\{\frac{H_{b}}{L_{n}}\right\} + \frac{S_{p}}{S_{ar}}\sinh\left\{\frac{H_{b}}{L_{n}}\right\}}{\frac{S_{p}}{S_{ar}}\cosh\left\{\frac{H_{b}}{L_{n}}\right\} + \sinh\left\{\frac{H_{b}}{L_{n}}\right\}} \quad (I-30)$$

- $D_{n/p}$: Coefficient de diffusion des porteurs minoritaires ($D_n = 20 \text{cm}^2/\text{s}, D_p = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$)
- $L_{n/p}$: Longueur de diffusion des porteurs minoritaires (cm)
- $S_{n/p}$: Vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires dans le volume n/p ($S_{n,p} = D_{n,p}/L_{n,p}$) (cm/s)
- $N_{D/A}\colon Concentration \ des \ donneurs/$ accepteurs (cm-3)
- H_{e/b}: Epaisseur de l'émetteur/base (cm)
- $S_{av/ar}\colon$ Vitesse de recombinaison en face avant/arrière (cm/s)
- G_{e/b}: Facteurs de géométrie pour l'émetteur et la base.

Par conséquent, on constate que la valeur du courant de saturation peut être diminuée de plusieurs façons (fig.I-6) :

- En utilisant un substrat moins résistif (plus grande valeur de N_a) pour réduire la valeur de I_o mais la durée de vie des porteurs est généralement affectée (valeur de $L_{n,p}$) à cause de l'influence du dopage sur le mécanisme de recombinaison Auger décrit précédemment.

 En utilisant du silicium de bonne qualité électronique pour obtenir de meilleures valeurs de longueur de diffusion (L_{n,p}).

- En réduisant la valeur du facteur de géométrie $G_{b,e}$, dépendant des rapports H/L et S_{ar}/S_p . Ce point sera largement éclairci dans le prochain chapitre qui traitera du passage au substrat mince.



Figure I-6. Variation du facteur de géométrie en fonction de l'épaisseur de la région quasi-neutre (H_b) sur longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Chaque courbe présente un rapport S_{ar}/S_p fixe (chapitre V-ref.32).

I-3-3. Origines des pertes de rendement

Les pertes principales représentées dans la figure I-7, proviennent de l'absorption incomplète du spectre solaire (perte de 23.5%) ainsi que du phénomène de thermalisation (excès d'énergie des photons incidents par rapport au gap du silicium ($E_{photon} > E_g \rightarrow$ perte de 33%). De nombreux concepts de cellules appelés cellules de troisième génération font l'objet d'études intenses afin de minimiser ces pertes [15]. Ainsi les phénomènes de « up-conversion » destinés à transformer plusieurs photons de faible énergie non-absorbés par le silicium en un photon absorbé [16] ou de « down-conversion » ayant pour but de transformer un photon trop énergétique en plusieurs photons d'énergie h υ supérieure au gap du silicium [17] pourraient résoudre ces problèmes d'absorption et de thermalisation, tout comme les cellules tandem. D'autres concepts comme les structures à base de polymères organiques [18], les électrons chauds [19] et l'utilisation du thermophotovoltaïque [20] pourraient réduire ces pertes cumulées de rendement.



Figure I-7. Schéma illustrant les deux pertes principales – l'absorption incomplète du spectre solaire et le phénomène de thermalisation [9].

En dehors des concepts de troisième génération qui peuvent limiter les pertes par absorption et par thermalisation évaluées à 57%, il reste néanmoins un domaine d'amélioration possible du rendement des cellules solaires à base de silicium. En prenant en considération les pertes par absorption et thermalisation, plusieurs modèles prédisent un rendement limite aux environs de 30% [21], [22]. Expérimentalement, le meilleur rendement de conversion fut obtenu en 1989 par M.Green de l'UNSW (Australie) avec une valeur de 24.7% pour une structure nécessitant une technologie de type microélectronique appelée PERL (Passivated Emitter Rear Locally diffused structure) [23].

Choix du matériau- justification du silicium :

Le courant de saturation I₀ diminue d'autant plus que la largeur de bande interdite est importante (entraînant une augmentation de la tension en circuit ouvert). A l'inverse, l'augmentation de la valeur de la bande interdite engendre aussi une diminution du photocourant puisque l'absorption sera réduite.

En lien avec ces deux phénomènes, le compromis de largeur de la bande interdite optimale se situe vers 1.4eV. Le matériau CdTe est ainsi le plus approprié pour les applications terrestres suivi du GaAs, de l'InP et du silicium cristallin.

L'utilisation du silicium pour la fabrication de modules photovoltaïques se justifie par l'excellente connaissance physique de ce matériau (applications micro-électroniques), la maîtrise incomparable de la métallurgie du silicium, son abondance sur la croûte terrestre, le fait qu'il soit non toxique et chimiquement stable dans le temps.

I-3-4. Influence de la température

Une augmentation de température de la cellule entraîne une dilatation du réseau cristallin. La valeur de la bande interdite E_g diminue, ce qui provoque une augmentation du courant de saturation. A l'inverse, davantage de photons sont absorbés dans les grandes longueurs d'onde, ce qui conduit à une très légère augmentation du courant de court-circuit. Un fonctionnement à la température la plus basse possible permet l'obtention d'un meilleur rendement de conversion. La perte en rendement absolu est évaluée à -0.45%/°C.
I-4. Limitations de la cellule photovoltaïque industrielle

I-4-1. Progrès réalisés et objectifs à atteindre pour les prochaines années

Les progrès réalisés en terme de rendement sur la cellule conventionnelle fabriquée dans l'industrie ont permis de passer d'un rendement de conversion moyen de 10% en 1979 à 16% en 2004 grâce à l'implémentation de nouvelles technologies.

Par ailleurs, le coût du module a été divisé par un facteur 100, grâce à l'augmentation de la taille des substrats de silicium (de 75mm à 150mm) et à la diminution de leur épaisseur de 500µm à 280µm.

La plupart des cellules solaires industrielles ont aujourd'hui un rendement compris entre 13% et 16%, tandis que les technologies utilisées en laboratoire (micro-électronique) permettent d'atteindre des rendements entre 20% et 24% en limitant les pertes optiques, les pertes par recombinaison et par résistance (fig.I-8). Malgré cette différence notable, les cellules industrielles conservent toujours un potentiel d'amélioration important, la difficulté principale étant de trouver un équilibre entre une technologie efficace et un prix raisonnable, tout en contrôlant l'impact environnemental du procédé de fabrication. L'objectif est d'atteindre un coût de fabrication direct du module de $1 \notin /W_c$ contre 2.5- $3 \notin /W_c$ actuel [25].



Figure I-8. Impact relatif des pertes optiques, résistives et par recombinaison pour une cellule haut rendement type PERL (à gauche) et une cellule mc-Si industrielle (à droite). Dans les deux cas, le rendement limite est supposé à 29.8% [9].

Les différentes solutions pour améliorer le rendement final de la cellule, résumées dans la figure I-9, peuvent venir de la qualité du matériau de départ utilisé, des techniques de croissance des plaquettes et de la technique de fabrication de la cellule.



Figure I-9. Pyramide des facteurs influent sur le rendement de conversion final de la cellule [26].

I-4-2. Améliorations de la cellule industrielle

Les différentes régions de la cellule standard industrielle sont représentées sur la figure I-10.

<u>A) Le contact avant</u>

Les contacts sont en général déposés par sérigraphie [27]. Pour qu'un contact puisse assurer une forte conduction de charges, les doigts doivent être les plus larges, les plus hauts et les plus courts possible. Les doigts de sérigraphie possèdent une largeur minimale de 100µm et une épaisseur de 10µm à 20µm permettant de conduire une forte densité de courant. La qualité de contact sur la surface avant dépend fortement du niveau de dopage en surface et du type de texturation. Pour réduire le taux d'ombrage sans engendrer une augmentation de la résistance série, il est nécessaire d'augmenter leur hauteur. Pour cela, de nouvelles techniques utilisant des écrans de sérigraphie adaptés [28] ou des encres métalliques liquides [29] sont actuellement en cours de développement. Les concepts de contacts enterrés (ang: Buried Contact) [30] ou contacts déposés en biais (ang : Angle Buried Contact) [31] pourraient être adoptés dans quelques années par l'industrie.



Figure I-10. Structure photovoltaïque standard [32]

B) La couche anti-reflet.

L'utilisation de couches anti-réfléchissantes (ang. Anti-Reflective Coatings ARC) permet de réduire la réflectivité de la cellule au niveau de la face avant. L'idéal serait de tendre vers les 2% de réflexion effective avec une texturation adaptée, et en développant des structures possédant tous les contacts sur la face opposée au rayonnement (voir chapitre.V). Les couches anti-réflectives connues peuvent être isolantes comme le TiO₂, SiO₂, ZnS, MgF₂, et SiN_x ou conductrices comme le ZnO ou l'ITO (Indium Tin Oxyde). La réflectivité dépend de l'indice de réfraction du matériau, de l'épaisseur de la couche déposée, de l'angle d'incidence et de l'état de polarisation du rayon incident.

Les couches ARC possèdent un indice de réfraction intermédiaire entre l'air et le silicium. Le matériau TiO₂, couramment utilisé quelques années auparavant, a désormais été remplacé par une couche de nitrure de silicium déposée par PECVD. L'avantage supplémentaire de ce matériau provient des effets de passivation du matériau en volume et en surface par injection d'hydrogène.

Pour un système air/SiN/Si, les valeurs idéales de la couche de SiN ont un indice $n_{SiN} =$ 1.97 et une épaisseur $d_{SiN} =$ 81nm. En considérant l'encapsulation (système verre/SiN/Si) ; les valeurs idéales sont : $n_{SiN} = 2.33$ et épaisseur $d_{SiN} = 69$ nm.

L'objectif industriel est de conserver la réflectivité actuelle tout en améliorant la qualité du matériau grâce à la passivation volumique du matériau ainsi que la vitesse de dépôt de la couche SiN [35]. Il est possible d'envisager le dépôt de doubles couches à base de SiN avec des indices différents ou encore un indice graduel afin d'améliorer la réflectivité. Cependant, l'intérêt de cette combinaison reste discutable car elle n'est pas adaptée aux conditions d'encapsulation [36]. Un compromis est possible, mais le gain final reste faible [37].

C) La texturation de surface.

La texturation de surface permet de réduire la réflectivité. Plusieurs types de texturation sont possibles (alcaline, acide, plasma, mécanique). Le type de texturation isotropique (indépendant de l'orientation cristalline) ou anisotropique (dépendant de l'orientation cristalline) suppose l'utilisation de techniques chimiques différentes. La texturation par plasma utilise des réactifs à base de chlore (BCl₃, Cl₂) ou de fluor (SF₆, CF₄). Cette technique présente actuellement un intérêt de plus en plus important car elle limite la consommation de produits chimiques et d'eau dé-ionisée très coûteuse. Elle peut prétendre à des qualités de texturation excellentes (texturation isotropique), à une diminution du taux de casse (contraintes mécaniques réduites) et à une plus grande flexibilité du procédé de fabrication. Néanmoins, une utilisation massive de cette technique requiert des précautions adaptées car les gaz résidus sont des gaz à effet de serre (nécessité de retraiter des gaz, amélioration des réacteurs ...) [33].

D) Formation de l'émetteur

L'émetteur est en général formé par diffusion gazeuse POCl3. Pour favoriser le contact entre le métal et la surface, la concentration de dopants en surface est importante $(2.10^{20} \text{ cm}^{-3})$. La profondeur de diffusion est de $0.5\mu\text{m}$ environ ($R_{\square}=40\Omega/[]$). Néanmoins, ce fort dopage entraîne des recombinaisons par mécanisme Auger à la surface, faisant augmenter le courant de saturation de l'émetteur I_e [38]. Le

développement du concept de l'émetteur sélectif consistant à réduire le niveau de dopage surfacique entre le contact ($\rightarrow R_{\Box}$ = 100-150 Ω /[] et à garder un dopage élevé au dessous du contact peut prétendre à un gain de 1% de rendement absolu, à condition que l'effet de la passivation de surface avec la couche diélectrique de SiN soit efficace [39].

E) La région de la base

Le substrat de silicium multi-cristallin_possède une qualité électronique limitée par la présence de joints de grains. La durée de vie moyenne peut être améliorée grâce à deux phénomènes. L'effet Getter [40]consiste à piéger les impuretés pendant la diffusion POCl3 et la présence d'une couche de nitrure de silicium SiN permet de passiver en volume le matériau par injection d'hydrogène [41] (fig. I-11). Une durée de vie des porteurs supérieure à 100µs peut être ainsi obtenue sur du silicium multi-cristallin.



Figure I-11. Effet de la diffusion phosphore (effet Getter) et de la passivation volumique par couche de SiN_x sur la durée de vie du silicium (Matériau Baysix, 0.8Ω .cm, type P, 10*10cm², épaisseur 300 μ m)

F) La face arrière

La face arrière consiste en général en la formation d'un contact et d'un champ répulsif de porteurs appelé plus couramment champ BSF (Back Surface Field). Le but du champ arrière est de diminuer la vitesse de recombinaison. Dans l'industrie, ce contact est formé par une couche d'aluminium pleine surface déposée par sérigraphie. Nous verrons dans la prochaine partie que cette technologie limite les performances de la cellule lors de la réduction de l'épaisseur du substrat.

I-5. Conclusion

Ce chapitre servira de base théorique pour la suite de l'étude. Il met en avant les différents phénomènes physiques influant sur les performances de la cellule photovoltaïque, à partir d'une description des phénomènes de transport, de recombinaison et d'interaction matière-rayonnement.

La tension en circuit ouvert, paramètre de base d'une cellule photovoltaïque déduit des caractérisations I-V, a été analysée en détail afin de souligner l'importance de la passivation de surface, et des propriétés du matériau utilisé (niveau de dopage, épaisseur du substrat, qualité électronique). Les autres paramètres (courant de court-circuit et facteur de forme) ont également été mentionnés ainsi que l'influence des effets de résistances série et parallèle. La description des pertes principales ont permis de justifier en partie les valeurs limites de rendements obtenus actuellement.

Enfin, les différentes régions de la cellule industrielle classique ainsi que les technologies utilisées par l'industrie ont été présentées, et de nouveaux concepts évoqués afin d'atteindre de meilleurs rendements de conversion.

I-6. Références - Chapitre I

- [1] M.A. Green, Solar Cells, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1982).
- [2] D.K. Schroder, Carriers lifetime in silicon, IEEE Trans.Elec.Dev.44 160-170 (1997)
- [3] J.S. Blakemore, Semiconductors Statistics, International Series of Monographs on Semiconductors, Vol.3, Pergamon Press, Oxford (1962).
- [4] W. Schockey and W.T. Read : "Statistics of the recombinaison of holes and electrons", Phys Rev.87, 835-842 (1952).
- [5] P.P. Altermatt, J. Schmidt, G. Heiser, A.G. Aberle : "Assessment and parameterisation of Coulomb enhanced Auger recombinaison coefficients in lowly injected silicon", J.Appl.Phys.82 4938-4944 (1997)
- [6] M.J. Kerr, A. Cuevas : "General parameterisation of Auger recombination in crystalline silicon", J.Appl.Phys. 91, 2473-2480 (2002).
- [7] R.N. Hall : "Electron-hole recombination in germanium", Phys Rev. 87, 387 (1952)
- [8] M.A. Green, Solar cells : "The University of New South Wales", Kensington, NSW (1998).
- [9] PhD, D.H. McDonald : "Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells", Australian National University, Canberra, Australia, May 2001.
- [10] A.G. Aberle : "Crystalline silicon solar cells: advanced surface passivation and analysis", Center for Photovoltaïcs Engineering, University of New South Wales, Sydney, Australia, (1999).
- [11] A.B. Sproul : "Dimensionless solution of the equations describing the effect of surface recombinaison on carriers decay in semiconductors", J.Appl.Phys. 76, 2851-2854 (1994).
- [12] A.G. Aberle : "Surface passivation of crystalline silicon : A review", Prog.Photovolt: Res.Appl. 2000; 8:473-487.
- [13] A. Cuevas, G. Giroult-Matlakowski, P.A. Basore, C.DuBois, R.R. King, Proceedings of the first wolrd conference WCPEC, 1446-1449, Hawaii, 1994.
- [14] PhD, J.O. Schumacher : "Numerical simulation of silicon solar cells with novel cell structures", Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, 2000.
- [15] M.A. Green : "Third Generation photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation". Springer. Berlin, 2003;75.
- [16] D.R. Garnelin, H.U.Güdel, Top.Curr.Chem, 214,1, 2001.
- [17] M.A. Green : "Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low-cost", Prog.Photovolt: Res Appl 2001, 9, 123-135.
- [18] MRS Bulletin : "Organic-Based Photovoltaics", Jan 2005, Vol 30, N°1
- [19] P. Würfel : "Solar Energy conversion with hot electrons from impact ionisation". Solar Energy Materials and Solar Cells, 1997; 46, 43-52
- [20] N.P. Harder, P. Würfel : "Theoritical limits of thermophotovoltaic solar energy conversion", Semicond.Sci.Techno.18 (2003) p151-157.
- [21] M. Wolf : "A new Look at Silicon Solar Cell Performance", Proc 8th IEEE PV Specialists Conference, Seattle, August 1970, pp360-371
- [22] M. Wolf : "High Efficiency Silicon Solar Cells", proceedings of the 14th IEEE PVSEC, San Diego, Jan 1980, pp 674-679
- [23] J. Zhao, A. Wang, P.P. Altermatt, S.R. Wenham, M.A. Green : "24% efficient perl silicon solar cell: Recent improvements in high efficiency silicon solar cell", Sol.Energy & MatSolar cells, 1996, Vol.41/42, pp.87-99
- [24] J.J. Loferski, J.Appl.Phys. 27, 777 (1956).
- [25] W.C. Sinke : "The crystalclear integrated project: next generation crystalline silicon technology form lab to production", Proceedings of the 20st PVSEC conference, Barcelona, June 2005

- [26] B.Von Roedern, Photovoltaic Materials, Physics. Encyclopedia of Energy, Volume 5, p52, 2004.
- [27] A. Dziedzic, J. Nijs, J. Szlufcik : "Thick-film Fine line Fabrication Techniques Application to Front Metallisation of Solar Cells", Hybrid circuits, No30, January 1993
- [28] B. Raabe, F. Huster, M. McCann, P. Fath : "High aspect ratio screen printed fingers", Proceedings of 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [29] A. Mette, D. Erath, R. Ruiz, G. Emanuel, E. Kasper, R. Preu : "Hot melt ink for the fornt side metallisation of silicon solar cells", Proceedings of 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [30] S.R. Wenham, M.A. Green, United States Patent, No.4, 726,850 (1988)
- [31] M. McCann: "Angle Buried Contact: A front contacting scheme for high efficiency cells with low shading losses", Proceedings of 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005
- [32] M.A. Green, Chap.4 : "Crystalline silicon solar cells", ed. MA.2.doc
- [33] G. Agnostinelli, P. Choulat, H.F.W. Dekkers, S. DeWolf, G. Beaucarne : "Advanced dry processes for crystalline silicon", Proceedings of 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005
- [34] Y. Nishimoto, T. Ishihara, K. Namba : "Investigation of acidic texturisation for multicrystalline silicon solar cells", Journal of The Electrochemical Society, 146 (2) 457-461 (1999)
- [35] J. Hong, W.M.M. Kessels, F.J.H. Assche, H.C. Rieffe, A.W. Weeber : "Bulk Passivation of multi-crystalline silicon solar cells induced by high-rate-(>1nm/s)deposited Silicon nitride films", Prog.Photovolt: res. Appl. 2003; 11:125-130
- [36] B.S. Richard, S.F. Rowlands, C.B. Honsberg, J.E. Cotter : "TiO₂ DLAR Coatings for planar silicon solar cells", Prog.Photovolt: res. Appl. 2003; 11:27-32
- [37] B. Kumar, T. Baskara Pandian, E. Sreekiran, S. Narayanan : "Benefit of dual layer silicon nitride anti-reflection coating", Proceedings of the 31st IEEE PV Specialists Conference, p1205,Florida, Jan 2005.
- [38] R.R. King, R.A. Sinton, R.M. Swanson : "Studies of diffused phosphorous emitters: saturation current, surface recombination velocity and quantum efficiency", IEEE Transactions on electron devices, vol.37, NO.2 Feb 1990
- [39] J. Szlufcik, F. Duerinckx, J.Horzel, E.Van Kerschaver, H. Dekkers, S. De Wolf, P. Choulat, C. Allebe, J. Nijs : "High-efficiency low-cost integral screen-printing multi-crystalline silicon solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells 74 (2002) 155-163
- [40] I. Perichaud, F. Floret, S. Martinuzzi : "Limiting factors of phosphorous external gettering efficiency in multicrystalline silicon", Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, p.243, Louisville, USA, 1993.
- [41] I.G. Romijn, W.J. Soppe, H.C. Rieffe, A.R. Burgers, A.W. Weeber : "Passivating mc-Si solar cells using SiN_x:H: From magic to physics", website: ECN
- [42] R.Meyer, ISFH-Hameln, Mid-term report of Indhi European project.

Chapitre II

Passage au substrat mince

II-1. Contexte actuel

La réduction de l'épaisseur de plaquettes de silicium est aujourd'hui nécessaire pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le coût de la charge silicium a plus que triplé en 2005 et risque d'augmenter d'avantage si la pénurie de silicium charge s'accroît.

Le coût du module est fonction de trois paramètres principaux: le substrat, les étapes de fabrication de la cellule et l'assemblage du module (fig.II-1). La part du substrat dans le coût total du module, incluant le coût du silicium charge, la fabrication du lingot, l'étape de sciage du lingot et éventuellement les étapes de nettoyage chimique des substrats, se situe actuellement vers les 40%. Par conséquent une réduction de l'épaisseur des plaques de 350µm (épaisseur actuelle) à 150µm par le procédé de sciage, pourrait permettre une augmentation de la productivité de 30% et une réduction du coût de la cellule de 14% [1]. Ce gain sera d'autant plus important que le coût du silicium charge continuera à augmenter. Toutefois, il pourrait être réduit si les technologies liées à la purification du silicium métallurgique émergeaient dans les prochaines années.

Cette partie est destinée à décrire en détail les conséquences du passage au substrat mince d'un point de vue technologique et à présenter les multiples solutions technologiques adaptées.



Figure. II-1. Réparation dans le coût final du module photovoltaïque des différentes contributions. Les perspectives pour 2010 annoncent un coût du module proche de $1 \in /W_c$, grâce à une réduction de coût des trois contributions (module, procédé de fabrication et substrat), et une amélioration continue du rendement de conversion [25].

II-2. Limites économiques et techniques pour le passage au substrat mince

Bien que le passage vers les faibles épaisseurs de plaquette demande à lever plusieurs verrous technologiques au niveau de la cellule (discutés plus loin), il est primordial de considérer l'aspect technique lié à la manipulation industrielle des plaquettes de silicium et à la découpe des lingots.

Les substrats de type multi-cristallin sont nettement plus fragiles que les monocristaux. Les avis des industriels concernant l'épaisseur minimale des plaquettes divergent. Pour certains, la fabrication de modules à partir de substrats de 150µm d'épaisseur nécessite une véritable révolution technologique dans la manipulation des plaquettes de silicium multicristallin tout en conservant un taux de casse respectable. D'autres annoncent que la production de cellule d'épaisseur de 150µm est possible [2]. L'épaisseur minimale que l'on peut donc viser actuellement sans accroître le taux de casse semble se situer davantage aux environs de 200µm pour le silicium multi-cristallin. Le passage de 350µm à 200µm permet toujours de réaliser à une économie de silicium charge considérable. Des progrès doivent également être accomplis au niveau de la découpe du lingot de silicium. Malgré les performances du sciage à fil permettant d'obtenir des épaisseurs de substrats de 150µm, les pertes de matière par sciage restent assez importantes et ne peuvent être recyclées à cause du trop grand nombre d'impuretés provenant de la découpe même (huiles, carbure, ...). L'objectif serait de réduire ces pertes de 200µm (épaisseur du fil actuelle) à 120µm. Néanmoins, en considérant une perte de 200µm lors de la découpe, le nombre de substrats provenant d'un lingot est quasiment augmenté de 50% si l'on passe d'une épaisseur de 300µm à 150µm [3].

Il est souvent mentionné que le silicium monocristallin pourrait devenir le matériau le plus adapté à l'avenir car on peut obtenir de faibles épaisseurs de substrat grâce à sa meilleure tenue mécanique. R. Swanson annonce que les épaisseurs limite des substrats de type multicristallin se situent vers les 180µm tandis que les substrats de type monocristallin peuvent tendre aux environs des 120µm [5]. Ainsi, le compromis entre le coût de la cellule et le rendement de conversion pourrait pencher à l'avenir en faveur du silicium monocristallin (fig.II-2).

Cependant, le silicium monocristallin présente aussi des désavantages comme le coût de la cellule qui reste 25 à 30% plus élevé que le silicium multi-cristallin (mc-Si), les pertes de matière du fait que les lingots sont cylindriques alors que les procédés industriels sont adaptés aux plaquettes carrées. Il est cependant possible de recycler ces pertes. D'autre part, l'instabilité des cellules provenant de la forte concentration en oxygène entraîne une dégradation de la longueur de diffusion des porteurs sous illumination pour le matériau Czochralski (CZ), à l'issue de la dissociation de la paire B-O [4]. Cependant, la réduction de l'épaisseur du substrat de type Czochralski (CZ) entraîne une diminution quasicomplète de la dégradation sous illumination grâce notamment à un plus grand rapport entre la longueur de diffusion des porteurs sur l'épaisseur du substrat [3].

Une solution alternative très intéressante repose sur la cristallisation du silicium sous forme de rubans permettant de s'affranchir des opérations de sciage. Le matériau obtenu avec cette technique est de type multicristallin (mc-Si) et les épaisseurs des films sont typiquement comprises entre 100µm et 200µm. Le rendement de cellules photovoltaïques réalisées sur ce type de matériau est en constante progression et dépasse actuellement 17% en pointe [6]. Des améliorations demeurent nécessaires afin d'augmenter la vitesse de tirage qui est étroitement liée à la qualité du matériau obtenu (taille de grains). La technique EFG (Edge defined Eilm fed Growth) dont le ruban est confiné par un moule de carbure de silicium permet de tendre vers des vitesses de tirage de 3m²/h en tirant simultanément 9 rubans. Cette voie semble être aujourd'hui la plus prometteuse [7].



Figure. II-2. Prédiction de R.Swanson sur l'évolution de l'épaisseur et du rendement obtenu sur du silicium mc-Si et CZ. A partir de 2008, le module PV à base de silicium monocristallin, sous forme de substrat mince, pourrait devenir plus compétitif en terme de coût par watt produit [5].

II-3. Conséquences du passage au substrat mince au niveau de la cellule

II-3-1. L'absorption du rayonnement

L'absorption de la lumière par le silicium est nettement inférieure à d'autres matériaux à gap direct. Il est possible d'évaluer la quantité de lumière transmise à travers le silicium à partir de la loi de Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \qquad (I-13)$$

Avec α : coefficient d'absorption du silicium (cm⁻¹), z : épaisseur de matière traversée (cm), I : intensité transmise, I₀ : intensité incidente.

Pour le silicium, les photons de grande longueur d'onde sont peu absorbés si le substrat est trop mince. Il est alors nécessaire de développer un réflecteur arrière appelé plus couramment Back Surface Reflector (BSR). Dans le cas des couches minces de silicium, la présence d'un substrat étranger de type mullite ou céramique permet d'obtenir de fortes réflectivités en face arrière. Certains travaux ont montré qu'il était possible d'obtenir expérimentalement une densité de courant photogénéré de 26.8mA/cm² en utilisant seulement 2µm de silicium sur un substrat d'alumine et que la valeur maximale de courant atteignable est de 31.6mA/cm² [8].

La transmission de différentes longueurs d'onde en fonction de l'épaisseur de silicium traversée, déduite à partir de la relation II-13, est présentée sur la figure II-3. Pour de très faibles épaisseurs de matière ($<50\mu$ m), les longueurs d'onde supérieures à 900nm traversent le matériau et doivent donc être réfléchies. La présence d'une texturation de surface à l'arrière de la cellule joue aussi un rôle [9]. Pour une réduction de l'épaisseur du substrat de 300 μ m à 200 μ m, seuls les photons de longueur d'onde supérieure à 950nm environ sont concernés. Une diminution de l'absorption des photons incidents aura une influence directe sur le courant de court-circuit J_{cc}.



Figure II-3. Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de la longueur de d'onde $\alpha(\lambda)$ (à gauche) et: transmission calculée pour différentes longueurs d'onde en fonction de l'épaisseur traversée (à

droite).

II-3-2. Impact de la passivation de la surface arrière sur la tension en circuit ouvert

La densité de porteurs photogénérés aux environs de la surface arrière augmente de façon d'autant plus importante que le substrat est mince. En effet, les photons non absorbés et réfléchis par le contact arrière entraîneront une photogénération de porteurs au niveau de la face arrière auxquels s'ajouteront les porteurs photogénérés par l'absorption directe du matériau. En d'autres termes, on peut dire que la qualité de la surface arrière (S_{ar}) deviendra d'autant plus importante que l'épaisseur du substrat (H_b) sera réduite. Les équations du courant de saturation de la base I_{ob} définies précédemment traduisent ce phénomène à travers l'expression du facteur de géométrie G_b.

$$I_{0b} = \frac{qn_i^2 D_n}{L_n N_A} G_b \qquad \underline{\text{avec}}: \qquad G_b = \frac{\cosh\left\{\frac{H_b}{L_n}\right\} + \frac{S_p}{S_{ar}} \sinh\left\{\frac{H_b}{L_n}\right\}}{\frac{S_p}{S_{ar}} \cosh\left\{\frac{H_b}{L_n}\right\} + \sinh\left\{\frac{H_b}{L_n}\right\}} \tag{I-30}$$

<u>A partir de l'expression de G_b, il est possible de distinguer différents régimes de fonctionnement :</u>

• Dans le cas où la longueur de diffusion est inférieure à l'épaisseur du substrat $(H_b/L_n>1)$, la vitesse de recombinaison en face arrière n'a aucune influence sur la valeur de G_b. Les porteurs minoritaires ne peuvent atteindre la face arrière.

• A l'inverse, si H_b/L_n <1 alors la qualité de la surface S_{ar} a une influence d'autant plus importante que l'épaisseur du substrat (H_b) est faible. Le facteur de géométrie sera alors dépendant du rapport S_{ar}/S_p .

Par conséquent, on constate que la diminution de l'épaisseur du substrat (H_b) peut directement influencer le courant de saturation de la base et la tension en circuit ouvert. Les tendances sont représentées figure. II-4. Au final, on observe qu'une très forte réduction de l'épaisseur du substrat en lien avec une excellente passivation de surface permet d'atteindre de très faibles valeurs de G_b . Cela signifie donc que l'utilisation du substrat mince peut être à la base de l'amélioration de la tension en circuit ouvert V_{co} .



Figure II-4. Variation du facteur de géométrie en fonction du rapport épaisseur du substrat (Hb) sur longueur de diffusion des porteurs minoritaires (L_n) dans la base et de la vitesse de recombinaison dans le volume (S_p) et à la surface (Sar) (chap V-ref.32).

Des simulations sous PC1D ont été réalisées pour quantifier le gain possible en tension de circuit ouvert en faisant varier les valeurs de recombinaison de surface arrière S_{FAR} (1-10000 cm/s), durée de vie du substrat tau (10 μ s, 50 μ s, 1000 μ s) et épaisseur de la base H_b (350 μ m, 200 μ m et 100 μ m).

La structure de référence possède les caractéristiques d'une cellule photovoltaïque industrielle :

- Couche anti-reflet (n=2, t= 80nm) + texturation de surface (réflectivité minimale fixée à 5% en considérant une texturation de type alcaline).
- Recombinaison de surface avant correspondant à un émetteur fortement dopé \Rightarrow S_{FAV} = 10⁵ cm/s.
- Emetteur n++ : dopage en surface 2.10²⁰cm⁻³, profondeur 0.5μm, profil Erfc (R=40Ω/ []).
- Substrat p : dopage 1.5.10¹⁶ cm⁻³ (ρ =1 Ω .cm), durée de vie « tau » et épaisseur « H_b » variables.
- Réflectivité arrière supposée parfaite (influence directe sur le J_{cc}).
- Contacts avant et arrière supposés parfaits ($R_s = 0$).

Les résultats de simulation confirment l'importance de la qualité de passivation de la face arrière pour une faible épaisseur du substrat et pour des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires supérieures à l'épaisseur (figure II-5). En effet, pour une faible durée de vie ($\tau = 10\mu$ s), l'influence de S_{FAR} reste mineure, les porteurs photogénérés étant recombinés avant d'atteindre la face arrière.

A l'inverse pour d'excellentes valeurs de durée de vie ($\tau = 1000\mu s$), on observe une chute de tension de 30mV pour des valeurs de vitesses de recombinaison en face arrière importantes. Pour une durée de vie du substrat égale à 50 μs , un gain en V_{co} de 7mV est possible si l'épaisseur du substrat passe de 350 μ m à 100 μ m. Ce gain peut être plus important si le rapport entre l'épaisseur et la longueur de diffusion est réduit (H_b/L_n).



Figure II-5. Evolution de la tension en circuit ouvert en fonction de la qualité de passivation de la face arrière et du type de substrat (qualité + épaisseur).

II-2-4. Impact de la passivation de la surface arrière sur le courant de court-circuit

La valeur du courant de court-circuit peut s'établir soit par mesure directe sous illumination AM 1.5 ou bien indirectement par l'intégration de la réponse spectrale énergétique RS(A/W) en considérant que le niveau d'injection n'influence pas cette dernière.

Le rendement quantique correspond à la probabilité que les porteurs de charge soient collectés pour illumination à une longueur d'onde (λ).

Le rendement quantique interne (RQI) est déduit à partir de la mesure du rendement quantique externe η_{QE} plus généralement noté (RQE) et de la réflectivité R(λ) tel que :

$$RQI(\lambda) = \frac{RQE(\lambda)}{(1 - R(\lambda))}$$
(II-3)

Le rendement quantique interne permet d'évaluer la qualité des différentes régions de la cellule (face avant, émetteur, base, face arrière). Son analyse dans un domaine de longueur d'onde compris entre 800nm et 1000nm donne accès à la longueur de diffusion effective Ld_{eff} des porteurs dans la cellule. La longueur de diffusion effective représente un critère d'évaluation combiné de la base et de la face arrière tel que:

$$RQI^{-1} = 1 + \frac{1}{\alpha L_{deff}} \qquad (\text{II-4})$$

A partir de la longueur de diffusion effective, il est possible de déduire la valeur de la vitesse de recombinaison de surface arrière S_{FAR} si les caractéristiques du substrat sont préalablement connues (durée de vie des porteurs minoritaires) [10] :

$$Ld_{eff} = L_b \frac{D + S_{FAR}L_b \tanh \frac{H_b}{L_b}}{D \tanh \frac{H_b}{L_b} + S_{FAR}L_b}$$
(II-5)

avec : D : coefficient de diffusion des porteurs minoritaires

L_b: longueur de diffusion dans la base

H_b: épaisseur de la base

Des simulations PC1D ont été réalisées pour des valeurs de paramètres équivalentes à celles décrites page 50, avec les différences suivantes :

- Un minimum de réflectivité à 0% en face avant
- Une épaisseur de substrat de 200µm
- Une durée de vie dans la base $\tau_b = 100\mu s$ correspondant à une longueur de diffusion des porteurs dans la base $L_b = 518\mu m$.

La variation de la vitesse de recombinaison en face arrière peut être mise en valeur au niveau de la réponse quantique interne par un changement de pente dans les grandes longueurs d'onde. L'amélioration de la face arrière entraîne une augmentation de la tension en circuit ouvert et du courant de court-circuit.

Actuellement, la qualité électronique du silicium multi-cristallin est suffisante pour que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires soit supérieure à l'épaisseur des substrats (effet Getter et passivation par nitrure de silicium Si₃N₄). Par conséquent, l'amélioration du rendement passe désormais par une réduction des vitesses de recombinaison au niveau des surfaces avant et arrière. L'influence de la passivation en face avant est également représentée sur la figure II-6. Un niveau de dopage réduit de l'émetteur ($N_D = 5.10^{19}$ cm⁻³) peut prétendre à l'obtention d'une valeur de vitesse de recombinaison de surface avant optimale de 5000cm/s. Une technologie regroupant l'établissement d'un émetteur adapté (type émetteur sélectif) combiné avec une excellente passivation en face arrière ($S_{FAR} = 100$ cm/s) peut atteindre les performances données dans le tableau II-1.

Tableau II-1. Performances d'une cellule photovoltaïque avec des passivations de surface optimales déduites de simulations PC1D.

	Epaisseur (µm)	V _{co} (mV)	$J_{cc}(mA/cm^2)$	FF(%)	η (%)
Structure optimisée	300-350	660	35.5	78.0	18.2



Figure II-6. Simulation PC1D montrant l'évolution du rendement quantique interne RQI d'une structure standard (200µm) pour différentes valeurs de recombinaison en face arrière et en face avant, en considérant une réflectivité avant excellente (minimum à 0%).

Il est possible d'atteindre des rendements de 17% avec une technologie industrielle sans modifier la face arrière, en utilisant une texturation de surface acide qui permet de réduire la réflectivité face avant mais aussi d'effectuer un contact de qualité sur un émetteur moins dopé ($R_{\Box}=60-80\Omega/$ [] [11]. Nous verrons cependant dans la continuité de ce chapitre que le passage de 17% à 18% requiert une meilleure passivation de surface arrière.

Au final, on constate que le rendement industriel des cellules photovoltaïques pourra probablement atteindre des valeurs de 18% dans les prochaines années. Pour cela, il sera nécessaire de réduire le niveau de dopage en surface de l'émetteur pour améliorer la passivation en face avant, de développer une texturation isotrope, et d'améliorer la passivation de la surface arrière (Tableau.II-2). L'optimum en terme d'épaisseur de substrat est de 50µm, à condition que le confinement optique soit excellent (>80%) [58].

Au niveau de la réalisation de la face arrière, il est nécessaire de réunir les trois conditions suivantes :

- Une passivation excellente pour réduire la vitesse de recombinaison SFAR
- Un réflecteur arrière adapté aux grandes longueurs d'onde (>1000µm) non absorbées
- Un développement de contacts permettant une bonne conduction des porteurs sans limiter la résistance série totale de la cellule.

II-4. Le contact d'aluminium déposé par sérigraphie

II-4-1. Formation simultanée du contact et du champ arrière

La solution la plus simple utilisée aujourd'hui pour réunir les trois conditions énoncées précédemment consiste à déposer une couche d'aluminium par sérigraphie sur l'ensemble de la surface. La pâte d'aluminium est composée de particules d'aluminium de 1 à 10 μ m de diamètre et d'une fritte de verre ayant pour rôle d'améliorer le mélange avec les liants organiques et les solvants. Après étuvage (évaporation des solvants), la couche déposée est composée d'une matrice poreuse contenant environ 7mg/cm² d'aluminium, de fritte de verre et de composés organiques.



Figure II-7. Profil de température de recuit des contacts déposés par sérigraphie [14].

Cette couche est ensuite recuite simultanément avec la grille d'argent déposée à l'avant de la cellule suivant le profil décrit sur la figure II-7. La première étape du recuit consiste à éliminer tous les liants organiques présents dans la pâte. Cette phase appelée déliantage est effectuée pendant 30s avec une montée linéaire en température.

A 660°C, l'aluminium entre en fusion et établit un contact avec la surface du silicium (influence sur la température du substrat). La montée de température entraîne la dissolution du silicium dans l'aluminium. Au maximum de température (T ≈ 800 °C), on

obtient la formation d'une phase liquide correspondant à une composition de 30% (Si)/70% (Al). Lors de la descente en température, une couche de silicium dopée avec de l'aluminium croît sous forme d'épitaxie, formant la couche dopée (BSF) aux alentours de 5.10^{18} cm⁻³ pour une profondeur supérieure à 10µm constituant le champ arrière BSF [12]. Lorsque la température passe en dessous de l'eutectique Al-Si (577°C), le liquide se solidifie et entraîne la formation d'une couche avec une composition (Al + 12 atomes % Si) appelée couche AlSi. En fin de recuit, trois couches sont donc présentes: la couche dopée, une couche compact AlSi de 2-5µm d'épaisseur et une matrice de particules AlSi présentes dans des coquilles d'alumine Al₂O₃ (épaisseur 30-60µm) (fig.II-8).



Figure II-8. Photo SEM des différentes régions obtenues après recuit du contact aluminium déposé par sérigraphie et schématisation du phénomène de formation du champ BSF pendant le recuit [14]

II-4-2. Effet de courbure du substrat

Le coefficient d'expansion thermique de la couche AlSi ($\alpha_{AlSi} = 23.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) étant nettement supérieur à celui du silicium Si ($\alpha_{Si} = 3,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$), l'étape du recuit peut entraîner une courbure du substrat (ang : bowing, warping). Cette courbure est définie comme la différence de hauteur entre le centre du substrat et ses extrémités. L'étude de ce phénomène a permis de développer plusieurs modèles. Le degré de courbure dépend principalement de l'épaisseur du substrat, de la dimension de la cellule et de la quantité de pâte déposée (mg/cm²) et s'exprime par :

$$\delta = \frac{3(\alpha_b - \alpha_a)(T_f - T)(t_b + t_a)d^2}{4t_b^2(4 + 6t_a/t_b)^4 + 4(t_a/t_b)^2 + (E_a/E_b)(t_a/t_b)^3 + (E_b/E_a)(t_b/t_a))}$$
(II-6) [15]

avec δ étant la différence de niveau entre le centre et les extrémités de la cellule (m), t_a l'épaisseur de la couche supérieure (substrat) (m), t_b l'épaisseur de la couche inférieure(Al) (m), T_f la température de recuit (°C), T la température mesurée (°C), α_a le coefficient d'extension thermique de la couche supérieure (Si) (10⁻⁶K⁻¹), α_b le coefficient d'extension thermique de la couche inférieure (Al) (10⁻⁶K⁻¹), E_a le coefficient d'élasticité de la couche supérieure (Pa), E_b le coefficient d'élasticité de la couche inférieure (Pa) et d la largeur de la plus petite couche (m).

Cette courbure reste faible pour des substrats de 330-350µm d'épaisseur mais augmente considérablement lors du passage vers les faibles épaisseurs [15] (fig.II-9).

La manipulation des plaquettes devient dans ce cas de figure plus difficile et pose un sérieux problème lors des étapes de soudage par pression.



Figure II-9. Evolution de la courbure du substrat en fonction de son épaisseur pour une pâte d'aluminium standard.

Afin de réduire la courbure du substrat, plusieurs solutions sont alors envisageables [13].

• Diminution de la quantité de pâte déposée par sérigraphie. Cette option reste actuellement discutable puisque la quantité standard d'aluminium (6-7g/cm²) est proche du minimum requis pour établir un BSF efficace. Une réduction de 25% de la quantité

d'aluminium déposé entraîne une forte augmentation de la recombinaison en face arrière [14].

• Décapage de la couche AlSi après recuit en utilisant de l'acide chlorhydrique HCl. Cependant cette option n'est pas véritablement souhaitable au niveau industriel.

• Réduction du coefficient d'extension thermique de la matrice AlSi est possible en modifiant les propriétés des pâtes mais les résultats obtenus restent mineurs [16].

• Réduction de l'interconnexion entre les particules est le principal effet présent dans les nouvelles pâtes. Les résultats donnés dans la littérature sont contradictoires [15],[17].

• Développement d'une configuration de grilles de contacts avant/arrière symétriques. Cela signifie qu'une large surface à l'arrière n'est pas passivée, ce qui conduit à une forte limitation de la tension en circuit ouvert [18],[19].

• Utilisation de la technique de F.Huster en refroidissant la cellule après recuit à l'aide d'azote liquide. Cette technique permet de déposer une pâte d'aluminium dans les conditions de sérigraphie et de recuit standard sans entraîner aucune courbure. Les propriétés électriques de la cellule ne semblent pas être dégradées mais l'application industrielle reste discutable [13].

II-4-3. Performances électriques du BSF aluminium

L'alliage Al-Si permet d'atteindre un niveau de dopage compris entre 5.10¹⁸cm⁻³ et 7.10¹⁸cm⁻³ [12].

Le surdopage du silicium par l'aluminium crée une différence de potentiel (courbure de bande) qui permet de repousser vers le volume les électrons s'approchant de la face arrière. Ce principe est plus communément appelé BSF (Back Surface Field). La vitesse de recombinaison effective correspondante est généralement évaluée entre 500-5000cm/s [20] et la réflectivité moyenne de la couche entre 70% et 80% [21] . Dans un contexte de réduction de l'épaisseur du substrat, il apparaît que la qualité de la face arrière obtenue par une couche d'aluminium n'est plus suffisante pour conserver le rendement actuel sur substrat mince. On observe une diminution du rendement (pertes en V_{co} et J_{cc}) [22]. De plus, il apparaît que cette technique ne permettra pas d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 17% sur du silicium multi-cristallin, même avec une face avant

optimisée. En conclusion, malgré le coté très pratique de la couche d'aluminium (formation simultanée du contact, du BSF et du BSR), son utilisation devient actuellement de moins en moins envisageable à moyen terme pour deux raisons : augmentation de la courbure du substrat et effet limité du champ répulsif arrière.

Malgré les solutions existantes pour limiter le phénomène de courbure, le problème majeur de cette technique vient davantage de la trop grande vitesse de recombinaison effective au niveau de la surface arrière.

II-5. Propriétés des couches diffusées au bore et des couches diélectriques passivantes

Différentes alternatives à la sérigraphie de la couche d'aluminium sont actuellement étudiées pour passiver la face arrière des plaques amincies.

II-5-1. La diffusion du bore

La diffusion de bore dans le silicium, repose sur le même principe que l'aluminium pour diminuer la vitesse de recombinaison en face arrière, permet de prétendre à un meilleur effet répulsif (BSF) grâce à une plus grande dissolution du bore dans le silicium. La hauteur de barrière de potentiel formée est plus importante. Il est ainsi possible d'atteindre des concentrations en surface de 2.1020 cm-3 au lieu de 5.1018 cm-3 pour l'aluminium [23]. Cependant, la diffusion du bore requiert une étape de diffusion à haute température (T > 950°C). Par conséquent, les matériaux sensibles, notamment le silicium de type multi-cristallin peuvent subir une dégradation si le type de recuit ou son profil ne sont pas adéquats. Récemment, de nombreuses études basées sur la diffusion de bore ont été menées sur substrat multi-cristallin de type N pour la formation de l'émetteur. Dans ce cas de figure, il est également possible de former l'émetteur par sérigraphie d'aluminium à l'arrière de la cellule [24]. Pour cela, il est nécessaire que le substrat préserve une bonne qualité électronique afin que les porteurs générés principalement dans les premiers microns de la cellule puissent traverser le substrat. Ce problème sera discuté ultérieurement avec les cellules à contacts arrière. En général, la qualité électronique du silicium de type N est supérieure au silicium mc-Si de type P grâce à l'absence de complexes bore-oxygène [25] et au fait que les sections efficaces de capture des porteurs minoritaires de nombreuses impuretés (Fe, Ti, Mo, Cr, Mn, Co, ...) sont plus faibles que celles obtenues dans le silicium de type P [26]. Le champ arrière à base de bore peut être formé par différentes techniques. La diffusion gazeuse à base de BBr3 ou BCl3 est actuellement la technique la plus compatible avec les équipements industriels. Elle nécessite cependant la protection d'une face pour effectuer la diffusion sur l'autre et viceversa, ce qui tend à compliquer le procédé de fabrication. La technique consistant à mettre les plaquettes dos à dos (ang : back to back diffusion) peut être envisageable bien que l'efficacité reste réduite (diffusion sur l'autre face jusqu'à 1cm).

L'utilisation de sources dopantes à concentration définie représente une solution plus aisée car il est alors possible de déposer les différents dopants sur chaque face et d'effectuer un recuit simultané en assurant ensuite une ouverture adéquate de la jonction. Différentes techniques sont envisageables comme le dépôt par centrifugation à partir de sources liquides [27],[28], le dépôt par sérigraphie à partir de pâtes dopées [29], le dépôt par spray dopant ou encore par plaquettes dopantes que l'on insère parallèlement aux substrats dans le four de recuit.

L'intérêt principal de la diffusion du bore se situe surtout au niveau de la possibilité de fabriquer des cellules sur substrats minces car aucun phénomène de courbure n'apparaît [30]. Au niveau des performances électriques, les vitesses de recombinaison effectives pour un champ arrière à base de bore données dans la littérature varient entre 500cm/s et 1000cm/s [31], [32]. En terme de gain sur le rendement, cette méthode n'apporte pas d'amélioration véritable par rapport à la couche d'aluminium déposée par sérigraphie. De plus, le bilan énergétique est également défavorable (diffusion à haute température).

II-5-2. Utilisation de couches passivantes

La passivation à partir de couches diélectriques semble être actuellement la voie la plus prometteuse. L'évolution des technologies donne aujourd'hui accès à un plus large choix de matériaux diélectriques aux propriétés différentes et à des procédés basse température.

A) La croissance d'oxyde de silicium (SiO₂)

Cette méthode, largement utilisée en microélectronique requiert un recuit à une température supérieure à 1000°C. Sur des substrats très résistifs (>100 Ω .cm), les qualités de passivation obtenues sont excellentes. Des vitesses de recombinaison aux environs de 10cm/s sont généralement atteintes sur surface p ou n de haute résistivité (100 Ω .cm). Pour une résistivité standard de 1 Ω .cm, la qualité de passivation est en général supérieure

sur surface n que sur surface p. L'oxyde de silicium est également efficace pour passiver les surfaces dopées et reste peu dépendant du niveau d'injection. Le phénomène principal lié à la passivation obtenue à partir d'oxyde de silicium consiste à réduire la densité d'états d'interface (D_{int}= 10⁹cm².eV⁻¹), c'est à dire à saturer des liaisons pendantes. La nécessité de monter à de hautes températures tend cependant à affecter la qualité du matériau mc-Si [33], [34] (durée de vie des porteurs réduite d'un ordre de grandeur) et nécessite un important budget thermique. Des rendements de 17% ont toutefois été obtenus sur du matériau multi-cristallin avec la face arrière passivée par un oxyde thermique [35].

B) Dépôt de couches de nitrure de silicium SiN_x

Un effort important a donc été mené depuis quelques années pour passiver la surface par une technique basse température (T<500°C). L'approche la plus connue est fondée sur le dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) d'une couche de nitrure de silicium SiN_x. Cette technique fut pour la première fois mentionnée pour une application photovoltaïque en 1981 par Hezel [36]. Elle permet d'obtenir une excellente qualité de passivation sur surface de type P et améliore également les surfaces fortement dopées de type N⁺ (10.¹⁸-10¹⁹cm⁻³) et n⁺⁺ (10.²⁰-10²¹cm⁻³).

Les couches de nitrure de silicium sont déposées principalement par PECVD à partir des gaz silane (SiH4) et ammoniac (NH3). Deux types de réacteurs sont couramment utilisés : direct PECVD et indirect (ang : remote-PECVD). Pour le premier, le substrat, placé sur une des deux électrodes, est en contact direct avec le plasma. Dans le cas du remote-PECVD (utilisé au laboratoire PHASE), le gaz (NH3) est excité en dehors de la chambre de déposition par micro-ondes, filament chaud ou encore excitation UV. L'avantage du plasma indirect provient du fait que le substrat n'est pas en contact direct avec une des électrodes utilisées pour générer le plasma, ce qui évite le problème du bombardement des ions à la surface. Le dépôt d'une couche de SiN_x par remote-PECVD permet également d'atteindre d'excellentes qualités de passivation de surface surtout sur du matériau de type P de faible résistivité (fig.II-9) [39]. Cette technique a démontré une meilleure stabilité du film contre le rayonnement UV [40] ainsi qu'une meilleure stabilité thermique [41], comparée au dépôt direct haute fréquence et surtout basse-fréquence.

En général, les couches présentent un indice de réfraction compris entre 1.95 (stœchiométrie) et 2.4 (riche en Si). Les surfaces de type P⁺ sont difficiles à passiver contrairement aux surfaces fortement dopées n⁺⁺ (>10²⁰cm⁻³) [37]. Des passivations de qualité supérieure peuvent être obtenues en empilant une fine couche d'oxyde de silicium et une couche de SiN_x (ang : SiO₂/SiN_x stacks) [38]. La mesure de la vitesse de recombinaison de surface en fonction du niveau d'injection par la technique QSSPD [42] (ang: Quasy Steady State Photoconductivity Decay) peut apporter des informations sur les mécanismes physiques de la passivation (fig.II-10). L'interprétation précise des données peut se faire à l'aide d'une théorie généralisée disponible dans la littérature [43]. La valeur du niveau d'injection influence les types de recombinaisons à l'interface. Aux faibles et moyennes valeurs ($\Delta n = 10^{12}$ cm⁻³-10¹⁴cm⁻³), le mécanisme de recombinaison de type SRH est le mécanisme dominant tandis qu'aux forts niveaux d'injection, la vitesse de recombinaison de surface est dominée par les recombinaisons de type Auger.



Figure II-10. Valeurs des vitesses de recombinaison de surface obtenues expérimentalement par différents groupes de recherche pour différentes valeurs de dopage sur des surfaces de type N et de type P [44].

Pour des faibles niveaux d'injection ($\Delta n = 10^{12}$ cm⁻³- 10^{14} cm⁻³), la passivation de surface est différente si le film de SiN_x est déposé sur surface de type P ou de type N. Une importante densité de charges semble être présente dans les couches de nitrure de silicium. Cette charge est capable de créer une couche n⁺ d'inversion qui entraîne la formation d'une zone de charge d'espace proche de l'interface et permet de passiver le silicium de type P modérément dopé. Néanmoins la densité de charges n'est pas suffisante pour servir de couche d'inversion dans le cas d'un fort dopage p⁺, menant à des conditions défavorables de déplétion, pouvant expliquer les hautes vitesses de recombinaison relevées sur ce type de surface. L'utilisation de SiN_x destiné à passiver des émetteurs dopés par diffusion de bore pour fabrication de cellules mc-Si sur substrat de type N, mène à une dégradation des performances de la cellule. On parle alors d'effet de de-passivation [23]. Dans le cas de la passivation sur une surface n, les charges positives présentes dans la couche de SiNx créent à l'inverse une couche d'accumulation avec une zone de charge d'espace négligeable.

Il est établi que la passivation de surface à partir d'une couche de nitrure de silicium peut résulter de :

- Réduction de la densité d'états d'interface D_{it}
- Création d'une couche d'inversion par incorporation de charges fixes Qf dans la couche passivante.

Bien que ces deux mécanismes conduisent indépendamment ou par effet cumulé à des faibles vitesses de recombinaison de surface, l'influence du niveau d'injection sur chaque mécanisme est différente. Il apparaît que la réduction d'états d'interface est plus efficace avec une couche d'oxyde thermique de silicium (SiO₂) tandis que la passivation obtenue par une couche de nitrure de silicium provient des deux effets combinés (effet de champ et réduction modérée de la densité d'états à l'interface). Les valeurs typiquement mesurées sont pour SiO₂ (D_{it} = 10^{10} cm⁻².eV⁻¹ et Q_f = 10^{10} cm⁻²) et pour SiN_x (D_{it} = 10^{11} cm⁻².eV⁻¹ et Q_f = 10^{11} cm⁻²) [31].

C) La passivation par silicium amorphe

Les excellents résultats obtenus par Sanyo à travers le développement de la structure HIT (couches minces de silicium amorphe dopées déposées sur chaque face d'un substrat de silicium), a permis de mettre en valeur le fort potentiel du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H pour la passivation de surface.

Des études complémentaires ont montré qu'une couche mince de ce matériau (épaisseur entre 10 et 80nm) permet d'obtenir d'excellentes passivations de surface (fig.II-11). Celle-ci peut même être supérieure à celle obtenue par SiO_2 ou SiN_x . Des vitesses de recombinaison en dessous de 10cm/s ont été mesurées sur des surfaces de type N et P. Le dépôt est réalisé dans une gamme de température comprise entre 200°C et 250°C.



Figure II-11. Vitesse effective de recombinaison de surface obtenue avec une couche de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque (a-Si :H=30nm) en fonction de la température (à gauche) et du niveau d'injection (à droite). Comparaison aux passivations obtenues par SiO₂ et SiN_x [45].

Sur le même principe, il est également possible de déposer des couches de carbure de silicium amorphe (a-SiC:H) dont la largeur de la bande interdite est plus élevée (Eg >2eV). La qualité de la passivation obtenue avec ce matériau semble être adaptée pour une température de dépôt proche de 400°C [46].

II-6. Les différentes structures possibles sur substrat mince

On peut dénombrer quatre concepts majeurs de structures destinées à améliorer la passivation de surface arrière. En général, les technologies étudiées sont basées sur l'utilisation de matériaux de haute qualité (FZ) dont les contacts sont réalisés par photolithographie. Les différentes structures étudiées sont schématisées figure II-12.



Figure II-12. Présentation des différentes structures ainsi que leurs réponses en rendement quantique interne (RQI) réalisées sur un matériau c-Si (FZ) de 250µm d'épaisseur. Toutes les cellules possèdent le même traitement face avant [47].

II-6-1. Structure à champ arrière localisé avec couches passivantes

La structure PERL (Passivated Emitter with Rear Locally diffused), développée à l'UNSW (Australie) nécessite l'utilisation de procédés micro-électroniques et de nombreuses étapes de fabrication. Elle présente à l'heure actuelle le rendement de conversion le plus élevé (η =24.7%). La face arrière passivée par un oxyde thermique dans lequel des trous sont réalisés pour la prise de contact repose sur le concept du BSF localisé (ang : LBSF Localised <u>Back Surface Field</u>). Les contacts sont déposés sur des zones fortement dopées p+ localement pour optimiser la résistance de contact.

Dans le même genre de structure, la structure LFC (ang : Laser Fired Contact) développée par l'institut ISE-Fraunhofer Institut possède l'avantage d'être plus simple car elle évite les étapes de gravure locale de la couche diélectrique et de diffusion locale [20]. Pour cela, une couche d'aluminium est évaporée (1-2 μ m) sur une couche diélectrique servant de couche de passivation (SiO₂ ou SiN_x). Un recuit laser permet ensuite de faire pénétrer localement l'aluminium pour former simultanément un champ arrière et un contact de très bonne qualité, tout en créant un excellent réflecteur arrière. Des surfaces de 15cm*15cm peuvent être traitées par laser en moins de 2 secondes. Par conséquent, cette technique rapide et efficace permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 20-21% avec une technologie nettement simplifiée par rapport à la technologie PERL. Des rendements supérieurs à 20% ont été atteints sur des substrats de 37 μ m d'épaisseur [48].

II-6-2. Structure avec champ arrière pleine surface

Les cellules fabriquées avec un BSF pleine surface à base de bore ou d'aluminium présentent des performances similaires. Elles ne sont donc pas de véritables concurrentes en terme de rendement par rapport aux autres technologies [32].

II-6-3. Evaporation d'un contact pleine plaque

L'utilisation d'une couche d'aluminium évaporée non recuite peut être utilisée pour la formation d'un contact ohmique. La vitesse de recombinaison effective correspondante évaluée à 10⁷ cm/s est trop médiocre pour réaliser des structures performantes. L'évaporation d'aluminium peut toutefois être utilisée pour former un champ arrière par phénomène de cristallisation induite . Pour cela, il est nécessaire de déposer préalablement par PECVD une fine couche de silicium amorphe et de recuire à une température de 400°C environ [49]. La qualité du champ BSF obtenue par cette technique est équivalente à celle obtenue par sérigraphie d'aluminium pleine plaque. L'avantage provient de la réduction du budget thermique.

II-6-4. Structure PERC

La structure PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) fut développée en 1988 par Blakers [50]. Contrairement à la structure PERL mentionnée précédemment, elle ne requiert pas de diffusion locale p+ pour favoriser la prise de contact. Depuis l'utilisation du nitrure de silicium, il est possible d'étudier ces structures dans un contexte de transfert industriel. Lorsque la couche diélectrique est déposée à l'arrière, il est alors nécessaire de graver localement cette dernière. Pour cela, plusieurs techniques sont envisageables : gravure plasma, gravure laser [51] ou encore gravure mécanique [52]. Les contacts sont ensuite déposés par sérigraphie dans les zones ouvertes sous forme de grille d'aluminium ou d'argent/aluminium. Dans certains cas, les contacts sont directement déposés par sérigraphie sur la couche diélectrique à condition que cette dernière soit très fine (10nm) [53]. Une étude de simulation 2D consacrée à cette structure est disponible dans la littérature [54].

Les différentes couches de diélectriques décrites précédemment (SiO₂ thermique, SiN_x et a-Si:H) ont été testées par différents groupes de recherche. Le gain obtenu en tension en circuit ouvert par rapport à une couche d'aluminium varie entre 10mV à 20mV selon le type de couche déposée.

Concernant l'utilisation de nitrure de silicium, les résultats obtenus sont satisfaisants mais sont moins bons que prévu. Dauwe et al. ont mis en évidence que la couche SiN dont la passivation de surface est principalement réalisée par effet de champ, est affectée par un phénomène de court-circuit lors de la sérigraphie de contact. En fonction de l'importance du court-circuit, le courant est le premier paramètre affecté [55]. Par conséquent, les performances des structures à base de couches de nitrure de silicium sur la face arrière sont moins bonnes que celles obtenues avec une couche d'oxyde de silicium. L'utilisation de couches de SiN_x aux propriétés électroniques modifiées (passivation principale par réduction d'états d'interface \rightarrow faible de valeur de Q_f et de D_{int}) ou bien l'empilement d'une couche de SiO₂ et de SiN_x sont des solutions possibles à ce problème.

L'utilisation de fines couches de silicium amorphe intrinsèque ou dopé (a-Si:H, a-SiC:H(p+) a également permis d'atteindre de très hauts rendements de conversion et contournent le problème de court-circuit décrit précédemment [56], [57].
II-7. Conclusion

Le passage vers les faibles épaisseurs de substrat représente une solution d'actualité adaptée au manque de silicium charge et à la diminution du coût de la cellule. De plus, la réduction de l'épaisseur du substrat peut prétendre à de meilleurs rendements de conversion si le traitement face arrière est adapté.

Les conséquences de cette réduction de l'épaisseur sur les performances de la cellule ont été décrites en détail à condition d'établir une excellente passivation de surface et d'avoir un bon réflecteur de lumière.

Nous avons montré que la couche d'aluminium pleine face déposée couramment dans l'industrie n'est pas adaptée aux passages vers les faibles épaisseurs. En effet, la vitesse de recombinaison effective résultant de cette technique est trop importante pour espérer maintenir les valeurs actuelles de rendement. Le problème de courbure des plaquettes, s'accentuant avec les faibles épaisseurs et les grandes surfaces de substrats, peut cependant être évité.

Différentes technologies émergentes (PERL, PERC, BSF localisé, diffusion de bore) sont toutes adaptées à ce nouveau contexte mais de travaux de recherche approfondis sont nécessaires pour une application industrielle (équilibre entre performances et complexité du procédé).

Dans ce nouveau contexte, il est désormais important et nécessaire d'envisager le développement de structures alternatives, plus originales que la structure traditionnelle, dont l'intérêt repose sur une possibilité d'atteindre des rendements de conversion élevés et sur une parfaite adaptation au substrat mince.

Ainsi, les quatre prochains chapitres seront consacrés à l'étude des hétérojonctions à base de silicium amorphe/cristallin et des structures possédant tous les contacts à l'arrière. Nous discuterons les avantages et inconvénients de ces structures en rapport avec ce chapitre.

II-8. Références - Chapitre. II

- N.Le Quang, G. Goaer, F. Coustier, M. Gauthier : "Thickness reduction of large size high efficiency screen-printed multicrystalline silicon solar cells- possibilities and limitations for industrial application", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p1259, Paris, June 2004.
- [2] A. Müller, M. Reinecke, A. Bachmann, C. Seifert, T. Trommer, R. Schindler: Towards larger and thinner wafers used in photovoltaic; Proceedings of the 31st IEEE PV Specialists conference, p.1019, Lake Buena Vista, Florida, Jan 2005.
- [3] K.A. Münzer, K.T. Holdermann, R. Schlosser and S. Sterk : "Thin Monocrystalline Silicon Solar Cells", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.46, No.10, Oct.1999, p2055-2061
- [4] K.A. Münzer, K.H. Eisenrith, W.W. Krühler, R.E. Schlosser, M.G. Winstel, F.H. Karg, Proceedings of the 3rd WCPEC, Osaka, Japan, 2003, 4P-C4-40.
- [5] R. Swanson : "A vision for crystalline silicon solar cells", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.1078, Paris, June 2004.
- [6] G. Hahn, P. Geiger : "Record Efficiencies for EFG and String Ribbon Solar Cells", Prog.Photovolt:Res.Appl 2003, 11, p.341-346.
- [7] W. Schmidt, B. Woesten, J.P. Kalejs : "Manufacturing Technology for Ribbon Silicon (EFG) Wafers and Solar Cells", Prog.Photovolt:ResAppl, 2002, 10, p.129-140.
- [8] R. Shimokawa, T. Takahashi, H. Takato : "2µm thin-film c-Si solar cells on near-Lambertian Al2O₃ substrates", Proceedings of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow.
- [9] J.D. Hylton, A.R. Burgers, W.C. Sinke : "Absorption in thin textured silicon wafers", Proceedings of the 14th European PV Solar Energy Conference, p.139, Barcelona, June 1997.
- [10] P. Basore; Proceedings of the 23rd IEEE photovoltaïc conference, New York, 1993, p147.
- [11] C.J. Tool, G. Coletti, F.J. Granek, J. Hoornstra, M. Koppes, E.J. Kossen, H.C. Rieffen, I.G. Romijn, A.W. Weeber : "17% mc-Si solar cell efficiency using a full in-line processing with improved texturing and screen-printed contacts on high-ohmic emitters", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [12] F. Huster and G. Schubert : "ECV doping profile measurements of aluminium alloyed back surface fields", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [13] F. Huster : "Aluminium- back surface field: bow investigation and elimination", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [14] F. Huster : "Investigation of the alloying process of screen printed aluminium pastes for the BSF formation on silicon solar cells", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [15] A. Schneider, G. Gerhards, F. Huster, W. Neu, M. Spiegel, P. Fath, E. Bucher, R.J.S. Young, A.G. Prince, J.A. Raby, A.F. Carroll : "Al BSF thin screenprinted multicrystalline Si solar cell", Proceedings of the 17th European PV Solar Energy Conference, Munich, June 2001.
- [16] T. Watsuji et al, US patent 2004/0003836 Al.
- [17] S. Karakida, T. Nishida, H. Morikawa : "Approach for fabrication of high efficiency solar cells on thin mc-Si Si wafers of 150*150mm²", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [18] R. Schindler, M. Hermle, G. Kleer, C. Köhn, R. Kübler, H. Lautenschalger, I.E. Reis, G. Willeke : "Thin large area solar cells", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.

- [19] B. Von Finckenstein, M. Spiegel, P. Fath, E. Bucher : "Local back surface field on thin silicon low cost solar cells", Proceedings of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, 2000.
- [20] E. Schneiderlöchner, G. Emanuel, G. Grupp, H. Latenschlager, A. Leimenstoll, S.W. Glunz, R. Preu and G. Willeke : "Silicon solar cells with screen printed-front contact and dielectrically passivated, laser-fired rear electrode", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.447, Paris, June 2004.
- [21] A. Ristow, M. Hilali, A. Ebong, A. Rohatgi : "Screen-printed back surface reflector for light trapping in crystalline silicon solar cells", Proceedings of the 17th European PV Solar Energy Conference, Munich, 2001.
- [22] C.J.J. Tool, A.R. Burgers, P. Manshanden, A.W. Weeber, B.H.M. Van Straaten : "Influence of wafer thickness on the performance of multicrystalline Si solar cells: an experiment study", Prog.Photovolt: Res. Appl.2002, 10:279-291.
- [23] J. Libal, R. Petres, R. Kopecek, G. Hahn, K. Wambach, P. Fath : "N-type mc-Si silicon solar cells with BBr3 diffused front junction", p.1209, Proceedings of the 31st IEEE PV Specialists conference, Florida, Jan.2005.
- [24] C. Schmiga, A. Froitzheim, M. Ghosh, A. Metz, J. Schmidt, R. Brendel : "Solar cells on ntype silicon materials with screen-printed rear aluminium-P+ emitter", Proceedings of the 20st PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [25] A. Cuevas et al. : « N-type mc-Si : a stable high lifetime material", WCPEC, Osaka, may 2003
- [26] S. Martinuzzi, O. Palais, M. Pasquinelli, D. Barakel, and F. Ferrazza: "N-type multicrystalline wafers for solar cells", Proceedings of the 31st IEEE PV Specialists conference, p.919, Lake Buena Vista, Florida, Jan 2005.
- [27] A. Rohatgi : "A novel technology for the simulateneous diffusion of boron, aluminium and P in silicon", Proceedings of the 25th IEEE PV Specialists conference, p.393, Washington, May 1996.
- [28] J.Y. Lee, S.W. Glunz : "Boron-back surface field with spin-on dopants by rapid thermal processing", 19thEuropean PV Solar Energy Conference, p.998, Paris, June 2004.
- [29] P. Hacke, J. Moschner, S. Yamanaka, D.L. Meier : "Efficiency optimisation of the n+/n/p+ "Phostop" cell", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.1292, Paris, June 2004.
- [30] G. Bueno : "Simultaneous diffusion of screen-printing boron and phosphorous paste for bifacial silicon solar cells", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [31] S.W. Glunz, A. Grohe, M. Hermle, M. Hofmann, S. Janz, T. Roth, O. Schultz, M. Vetter, I. Martin, R. Ferre, S. Bermejo, W. Wolke, W. Warta, R. Preu, G. Willeke : "Comparison of different dielectric passivation layers for application in industrially feasible high-efficiency crystalline silicon solar cells", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [32] K.A. Münzer, K-H. Eisenrith, A.M. Froitzheim, W.W. Krühler, R.E. Schlosser, R. Tölle, M.G. Winstel : "Local BSF contacts for high efficiency production solar cells", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, Paris, June 2004, p1052.
- [33] D. Macdonald, A. Cuevas; Proceedings of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, UK 2000.
- [34] O. Schultz, S. Riepe, S.W. Glunz, Solid State Phenomena 95-96 (2004) 235.
- [35] C. Schmiga, H. Nagel, S. Steckemetz, R. Hezel : "17% efficient multicrystalline silicon solar cells with rear thermal oxide passivation", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.1060, Paris, June 2004.
- [36] R. Hezel and R. Schroner, J. Appl. Phys, 52(4), 3076 (1981).

- [37] M.J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas : "Surface recombination velocity of phosphorous-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide", J.Appl.Phys, 89(7),3821 (2001).
- [38] J. Schmidt, M. Kerr, A. Cuevas : "Surface passivation of silicon solar cells using plasmaenhanced chemical vapor deposited SiN films and thin thermal SiO₂/plasma SiN stacks", Semicond.Sci.Techno.16 (2001) 164-170.
- [39] T. Lauinger, J. Schmidt, A.G. Aberle, R. Hezel : "Record low surface recombination velocity on 1Ω .cm p-silicon using remote plasma silicon ntride passivation", Appl.Phys.Lett. 68(9), (1996).
- [40] A.G. Aberle, R. Hezel : "Progress in low-temperature surface passivation of silicon solar cells using remote-plasma silicon nitride", Prog.Photovolt: Res.Appl, 5, 29-50 (1997).
- [41] B. Lenkeit, S. Steckemetz, F. Artuso, R. Hezel : "Excellent thermal stability of remote plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride films for the rear of screenprinted bifacial solar cells", Solar Energy materials & Solar Cells, 65 (2001) 317-323.
- [42] R.A. Sinton and A. Cuevas, Appl.Phys.Lett.69, 2510 (1996).
- [43] H. Nagel, C. Berge, A.G. Aberle, J.Appl.Phys. 86, 6218 (1999).
- [44] A. Cuevas, M.J. Kerr, J. Schmidt : "Passivation of crystalline silicon using silicon nitride", Proceedings of the 3rd WCPEC, Osaka, Japan, May 2003.
- [45] S. Dauwe, J. Schmidt, R. Hezel : "Very low surface recombination velocities on p- and ntype silicon wafers passivated with hydrogenated amorphous silicon films", 29th IEEE PV Specialist Conference, New Orleans, Louisana, May 2002.
- [46] I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, A. Cuevas, R. Alcubilla : "Surface passivation of p-type crystalline Si by plasma enhanced chemical vapor desposited amorphous SiC_x:H films", Applied Phys Lett, vol 79, N°74, Oct 2001, p 2199.
- [47] M.Hermle, E.Schneiderlöchner, G.Grupp, S.W.Glunz : "Comprehensive comparison of differents rear side contacting methods for high-efficiency solar cells", Proceedings of the 20th European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [48] S.W. Glunz, E. Schneiderlöchner, D. Kray, A. Grohe, M. Hermle H.Kampwerth, R. Preu, G. Willeke : "Laser-fired Contact solar cells on p and n- substrates", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.408, Paris, June 2004.
- [49] E.Pihan, Thèse université Louis Pasteur, laboratoire PHASE, soutenance prévue fin 2005
- [50] A.W. Blakers, A. Wang, A.M. Milne, J. Zhao and M.A. Green. Applied Physics Letters, 55(13):1363, 1989.
- [51] G. Agostinelli, J.Szlufcick, P. Choulat and G. Beaucarne : "Local Contact Structures for industrial PERC-type solar cells", proceedings of the 20th European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [52] A. Metz, R. Hezel : "High-quality passivated rear contact structure for silicon solar cells based on simple mechanical abrasion", Proceedings of the 28th IEEE PV Specialist Conference, Anchorage, Sept 2000.
- [53] W.A. Nosistschka, A. Kenanoglu, H. Windgassen, L. Janssen, D. Borchert, H. Kurz : "Double side SiN_x passivation for thin multi-crystalline silicon solar cells", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, Paris, June 2004.
- [54] K.R. Catchpole and A.W. Blakers : "Modelling of the PERC structure with stripe and dot back contacts", proceedings of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, UK, May 2000.
- [55] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, R. Hezel : "Experimental Evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells", Prog.Photovolt : Res.Appl. 2002; 10 :271-278.
- [56] M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz, R. Brendel : "20.1% efficient crystalline silicon solar cell with amorphous silicon rear-surface passivation", Prog.Photovolt : Res.Appl. 2005; 13:381-386.

- [57] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, J. Schmidt, R. Hezel : "Low-temperature rear surface passivation schemes for 20% efficient silicon solar cells", 3rd WCPEC, Osaka, May 2003.
- [58] G.P. Willeke : "Thin crystalline silicon solar cells", Solar Energy Materials & solar Cells 72 (2002)191-200.

Chapitre III

L'hétérojonction silicium amorphe/cristallin

Etude théorique

III-1 Introduction

L'hétérojonction à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)/silicium cristallin (c-Si) pour application photovoltaïque suscite actuellement un grand intérêt au niveau de la recherche et du développement industriel. En effet, l'entreprise japonaise SANYO a produit aujoud'hui des modules dérivés de cellules HIT (**H**eterojunction with **I**ntrinsic **T**hin layer) qui correspondent à 5% environ de la vente mondiale. Les avantages sont multiples : un fort potentiel d'augmentation de rendement, une fabrication à faible budget thermique (T<250°C), une meilleure tenue en température et une application adaptée au substrat mince.

La physique des hétérojonctions à base de silicium amorphe/cristallin pour application photovoltaïque manque actuellement de clarté sur l'intérêt de l'utilisation d'un substrat de type P ou de type N. Il apparaît nécessaire de comprendre pourquoi l'hétérojonction sur substrat de type N développée par Sanyo mène actuellement à de plus hauts rendements de conversion que l'hétérojonction sur substrat de type P étudiée en Europe, et de répondre aux questions suivantes :

La structure sur substrat n possède t-elle un avantage intrinsèque ?

Pourquoi Sanyo a t-il alors déposé un brevet sur la structure sur substrat p ?

Pourquoi Sanyo n'a t-il publié aucune comparaison théorique ou expérimentale entre les deux structures ? Finalement, les différences observées expérimentalement sont-elles liées à une différence de moyens et de temps entre les différents groupes de recherches ? L'introduction de ce chapitre commence par une étude théorique consacrée aux hétérojonctions en général et par une présentation des différentes hétérojonctions applicables au photovoltaïque. Un état de l'art concernant l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin sera ensuite présenté ainsi que les propriétés électroniques du silicium amorphe. Les différents logiciels de simulation adaptés à la simulation de cette structure seront mentionnés. L'étude de simulation aura pour objectif d'effectuer une analyse détaillée de l'influence de chaque région de la cellule sur ses performances (hétérojonction face arrière, interface silicium amorphe/cristallin, couche ITO et propriétés de couches amorphes). La dernière partie sera destinée à montrer le fort potentiel de cette structure sur substrat mince et de mettre en avant les conditions à réunir pour une application sur silicium multicristallin.

III-2. Principe de l'hétérojonction

III-2-1. Généralités

Lorsque deux matériaux métal/semi-conducteur, semi-conducteur/semi-conducteur, isolant/semi-conducteur entrent en contact, il s'établit un échange de charges de façon à faire tendre le système vers un équilibre thermodynamique. Pour une hétérojonction, la zone fortement dopée constituant l'émetteur dans une homojonction est remplacée par un matériau de grande largeur de bande interdite. On dit alors que la vitesse de recombinaison de surface avant est remplacée par une vitesse de recombinaison d'interface (S_{it}) inférieure de plusieurs ordres de grandeur, à condition que le matériau de grande largeur de bande interdite assif (absorption faible, recombinaisons quasinulles). La structure de bandes finale (fig. III-1) dépend de plusieurs paramètres des deux matériaux en contact : la valeur des largeurs des bandes interdites E_{g1} et E_{g2} , des affinités électroniques χ_1 et χ_2 , et des niveaux de dopage δ_n et δ_p .



Figure III-1. Exemple d'hétérojonction entre deux matériaux (E_{g^1}, χ_1), (E_{g^2}, χ_2). L'éclairement vient de la droite.

Contrairement aux homojonctions, les propriétés de transport des porteurs sont généralement dominées par des phénomènes de piégeage au niveau de l'interface entre la région n et la région p. Le transport dans la zone de déplétion est lié aux niveaux d'énergie présents à l'interface (combinaison des recombinaisons et du courant tunnel).

Plusieurs modèles traitent de l'hétérojonction :

• Le modèle d'Anderson, sans états d'interface.

• Des modèles introduisant des états d'interface chargés et des dipôles influant sur le profil des bandes en engendrant des recombinaisons.

• Des modèles prenant en compte l'influence des états d'interface ainsi que le transport par effet tunnel.

III-2-2. Le modèle de base d'Anderson

Le modèle d'Anderson (1960) sert de point de départ aux autres modèles d'hétérojonctions [1]. Le principe du modèle repose sur la prise en compte des propriétés électroniques des matériaux utilisés : permittivité électrique ε , affinité électronique χ et largeur de la bande interdite E_g . Les différences entre les valeurs de E_{g1} , E_{g2} et les affinités électroniques χ_1 , χ_2 engendrent une discontinuité au niveau du raccordement des bandes de conduction et de valence ΔE_C et ΔE_V (ang : spikes). Le modèle d'Anderson ne prend pas en considération les états d'interface et s'appuie sur l'hypothèse que le transport du courant se fait par injection dans les régions quasi-neutres ou bien par recombinaison/génération dans la zone de charge d'espace (ZCE).

En faisant l'hypothèse que les quasi-niveaux de Fermi ne varient pas à travers la zone de déplétion comme pour une homojonction, on obtient les relations suivantes :

$$\Delta E_c = (\chi_1 - \chi_2)q \qquad \text{(III-1)}$$

$$\Delta E_{v} = (\chi_{2} - \chi_{1})q + E_{g2} - E_{g1} \qquad (\text{III-2})$$

$$qV_{d} = qV_{d1} + qV_{d2} = E_{g1} - \delta_{n} - \delta_{p} + \Delta E_{c}$$
 (III-3)

avec :

Vd1,Vd2: Tensions de diffusion de chaque région

 δ_n , δ_p : différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de conduction ($\delta_n = E_c - E_f$) et la bande de valence ($\delta_p = E_f - E_v$)

La valeur de la tension de diffusion mentionnée dans le premier chapitre de la thèse est étroitement liée à la tension en circuit ouvert. Le courant de court-circuit dépendra essentiellement du taux de recombinaison des différentes régions et de l'absorption lumineuse liée aux largeurs et types de bande interdite (gap direct ou indirect).

III-2-3. Influence de l'affinité électronique et de la discontinuité des bandes

Le modèle d'Anderson considère que la discontinuité des bandes dépend de l'affinité électronique et du gap des deux matériaux (rel. III-1, III-2). La présence d'une discontinuité apparaît clairement au niveau expérimental mais son ampleur ainsi que sa dépendance directe vis à vis des affinités électroniques restent incertaines à cause des effets d'interface qui sont difficiles à déterminer.

Par définition, l'affinité électronique représente la quantité d'énergie nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de conduction au niveau du vide. La valeur de χ est souvent déduite des mesures du travail de sortie ϕ tel que $\phi = \chi + \delta$.

Toutes les techniques destinées à mesurer le travail de sortie (sonde de Kelvin, photoémission, caractéristiques capacité-tension) dépendent de l'interface (vide/semiconducteur, métal/semiconducteur). Les interactions entre les différents matériaux sont uniques et les états de surface, d'interface, ainsi que la variation de E_g à la surface vont considérablement influer sur la valeur de l'affinité électronique. Les valeurs d'affinités électroniques publiées servent donc seulement de références pour évaluer l'ordre de grandeur de ΔE_c et ΔE_v .

III-2-4. Modifications du modèle d'Anderson

La présence d'une grande densité d'états d'interface actifs engendre deux phénomènes :

• Les états chargés modifient le profil des bandes, en augmentant ou diminuant le niveau des bandes de conduction à l'interface par rapport au niveau de Fermi. La densité de ces charges (Q_{it}) peut être mesurée par des caractérisations de type capacité-température qui seront détaillées plus loin.

• Les états d'interface génèrent une grande densité de centres de recombinaisons qui justifient généralement les fortes valeurs de courant de saturation souvent observées. L'influence de ces états d'interface sur les recombinaisons peut être quantifiée par une vitesse de recombinaison effective à l'interface S_{it} [2].

Ces deux paramètres Q_{it} et S_{it} varient en fonction du niveau d'injection ou de la polarisation. Un exemple d'influence des états d'interface chargés électriquement et des dipôles sur le profil des bandes est représenté figure III-2. Différents changements implémentés dans le modèle de base et combinés (recombinaison directe à travers les états d'interface, contrôle du transport de charges par la vitesse de recombinaison d'interface, effet tunnel) permettent de mieux ajuster la théorie avec l'expérience [3].



Figure III-2. Diagramme de bandes d'une hétérojonction p/n selon 3 modèles : a) sans l'influence des états d'interface et dipôles (Anderson), (b) en incluant les états d'interface et (c) en incluant les dipôles

III-2-5. Les différentes hétérojonctions pour le photovoltaïque

Différentes combinaisons de matériaux sont possibles pour former des hétérojonctions adaptées à l'application photovoltaïque. Le tableau III-1 donne un aperçu des hétérojonctions les plus connues et les plus étudiées [4], [5]. Les paramètres les plus importants basés sur le modèle d'Anderson y sont donnés et permettent d'évaluer le rendement maximal. Pour déduire sa valeur, on considère une valeur de $V_{co} = 0.65V_d$, un rendement quantique de 100% dans le domaine d'absorption et un FF = 75%.

Hétérojonctions	${\rm E}_{{\rm g}1}$	E_{g2}	χ1	χ_2	ΔE_c	\mathbf{V}_{d}	η_{max}
Mat ₁ /Mat ₂	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(V)	(%)
n-ITO/p-InP	3.35	1.35	4.50	4.38	-0.12	1.43	24.0
n-ITO/p-CdTe	3.35	1.50	4.50	4.28	-0.22	1.48	21.3
n-ITO/p-Si	3.35	1.12	4.50	4.05	-0.45	0.87	17.6
n-ZnSe/p-Ge	2.67	0.66	4.09	4.13	+0.04	0.51	14.8
n-ZnSe/p-Si	2.67	1.12	4.09	4.05	-0.03	0.93	17.5
n-CdS/p-InP	2.42	1.35	4.50	4.38	-0.12	1.08	15.0
n-CdS/p-CdTe	2.42	1.50	4.50	4.28	-0.22	1.13	12.8
n-ZnO/p-CdTe	3.30	1.50	4.35	4.28	-0.07	1.33	18.9
n-ZnSe/p-GaAs	2.67	1.43	4.09	4.07	-0.02	1.26	17.5
n-CdS/p-CuInSe ₂	2.42	1.04	4.50	4.00	-0.50	1.88	≈ 19.0
Al _x Ga _{1-x} As/GaAs	2.1-2.4	1.43	4.00	4.07	0.07	1.35	26.0

Tableau III-1. Performances de différentes hétérojonctions (* « Mat » signifie matériau) [5]

Les critères importants dans le choix des matériaux pour former une hétérojonction sont :

• L'absence de « spikes » aux raccordements des bandes de conduction ou de valence, pouvant influencer le transport des porteurs de charge. Pour un absorbeur de type P, cette condition est vérifiée si $\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 < 0$ et $\Delta E_v = \chi_2 - \chi_1 + E_{g2} - E_{g1} > 0$.

• Des valeurs de ΔE_c (ou ΔE_v si l'absorbeur est de type N) le plus proche possible de zéro pour obtenir une valeur de la tension de diffusion V_d la plus grande possible.

• Une valeur de largeur de bande interdite de l'absorbeur ou de la base proche de 1.4eV à 1.6eV pour absorber le plus large domaine spectral possible.

• Une valeur de largeur de bande interdite de la fenêtre E_{g2} la plus grande possible pour étendre la bande passante vers les courtes longueurs d'onde, en considérant un matériau de faible résistivité pour ne pas limiter la résistance série totale. L'objectif étant de rendre ce matériau le plus passif possible.

• Un paramètre de maille le plus proche possible entre les deux matériaux (ang : lattice mismatch) pour réduire les effets de tensions et stress à l'interface.

• Un paramètre de maille le moins sensible possible aux variations de température.

III-3 Description de l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin

III-3-1. Etat de l'art de la structure HIT

La possibilité d'utiliser le silicium amorphe avec un substrat cristallin pour former une hétérojonction fut pour la première fois envisagée par W.Fuhs en 1972 [1].

L'entreprise japonaise SANYO a mis en oeuvre en octobre 1997 une production de masse de modules photovoltaïques à partir de structures HIT (Hétérojunctions with Intrinsic Thin layers). Après plusieurs années de recherche, les divers verrous technologiques ont été levés pour optimiser cette structure innovante représentée figure III-3.

Les premières études ont porté sur l'optimisation de l'hétérojonction amorphe/cristallin en utilisant un substrat monocristallin de type Czochralski (CZ) dopé n sur lequel une fine couche (quelques nm) de silicium amorphe hydrogéné dopé [a-Si :H(p)] est déposée de part et d'autre par PECVD [6]. Une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO) déposée par pulvérisation cathodique est nécessaire pour assurer un contact entre la couche amorphe et le métal. Elle sert aussi de couche antireflet.

Les contacts sont ensuite déposés par sérigraphie à l'aide d'une pâte basse température adaptée.



Figure III-3. Structure HIT produite par Sanyo consistant en un dépôt de fines couches de silicium amorphe hydrogénée intrinsèque et dopé de part et d'autre d'un substrat de silicium monocristallin de type N /107.

Les performances des dispositifs furent au début limitées par une mauvaise qualité de l'interface amorphe/cristalline, donnant des valeurs de tensions en circuit ouvert et de facteur de forme largement inférieures aux cellules conventionnelles.

Ce phénomène fut diminué par l'insertion d'une couche intermédiaire de silicium amorphe hydrogénée intrinsèque (a-Si:H) moins défectueuse et permettant de réduire les recombinaisons à l'interface amorphe/cristallin. Cette technique apparaît comme le point décisif qui a permis le développement de la structure HIT car le courant de saturation est réduit de deux ordres de grandeur [7]. Sanyo explique que la détérioration des propriétés de la jonction semble provenir des défauts d'interface liés aux dopants qui adhérent à la surface du substrat de silicium lors du dépôt de la couche dopée [8]. Le dépôt préalable d'une fine couche de silicium amorphe intrinsèque permet donc d'éviter ce phénomène.

Le tableau III-2 ci-dessous présente les évolutions des performances des cellules fabriquées par Sanyo en fonction des technologies introduites dans le procédé de fabrication.

Substrat de type c-Si(n) (CZ)	$\mathbf{V}_{\mathbf{co}}$	Icc	FF	η	Ref
	(mV)	(mA/cm ²)	(%)	(%)	
ITO/a-Si:H(p)/c-Si(n)/métal	570	30.0	72.0	12.3	[7]
ITO/a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/métal	600	33.5	74.0	14.8	[7]
ITO/a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-	638	37.9	77.5	18.7	[9]
Si(n)/BSF/métal + texturation					
ITO/a-Si :H(p)/a-Si :H(i)/c-Si(n)/a-	644	39.4	79.0	20.0	[7]
Si :H(i)/a-Si :H(n+)/métal + texturation					
Record laboratoire n°1 (100cm ²)	719	36.8	78.6	20.7	[11]
Record laboratoire n°2 (100cm ²)	714	37.6	78.1	21.0	[13]
Record laboratoire n°3 (100cm ²)	717	38.6	77.0	21.3	[12]
Production industrielle	701.7	37.0	77.9	20.1	[10]

Tableau III-2. Evolution des performances de cellules HIT fabriquées par Sanyo sur substrat n. Les quatre premiers résultats ont été obtenus sur des cellules de 1 cm².

A partir de ces données, on remarque également que l'insertion d'un champ BSF et d'une texturation de surface conduisent à un fort courant de court-circuit. Une modification de la texturation de surface entraîne une augmentation de la tension en circuit ouvert (V_{co} de 644mV à 719mV) au détriment du courant de court-circuit (J_{cc} de 39.4mA/cm² à 37mA/cm²). Plusieurs types de silicium ont aussi été testés dans le cadre de la cellule HIT comme le silicium multi-cristallin [9]. Une passivation au plasma d'hydrogène a permis d'améliorer la qualité moyenne du matériau. Un rendement de 15.5% fut obtenu sur des cellules de surface de 1cm² et de 13.6% sur une surface de 100cm².

La production industrielle a débuté en octobre 1997 pour des cellules de 100cm², donnant un rendement moyen de 17.3% [10]. Les substrats de silicium utilisés, de type N, ont des épaisseurs de 250µm. HIT Power 21TM, nom du premier module à hétérojonction, est le meilleur module au monde réalisé industriellement avec une puissance électrique de 180 Watts pour une surface égale à 1.18m², permettant de réduire la surface d'installation de 20% par rapport aux panneaux conventionnels. Plus tard, l'entreprise Sanyo a développé de nouveaux types de modules, comme le « HIT Power roof » conçu pour être posé sur les toits et remplacer ainsi les tuiles.

Les avantages de la structure HIT sont multiples :

• L'émetteur amorphe déposé joue un rôle quasi-passif (faible absorption car les couches sont fines 5-10nm). La grande largeur de bande interdite du silicium amorphe (1.8eV) conduit à une structure de bandes adaptée. Le potentiel d'augmentation du rendement de conversion est donc important.

• L'ensemble du procédé de fabrication est réalisé à une température inférieure à 200°C. Cela mène à un budget thermique considérablement réduit par rapport au procédé de fabrication actuel (fig.III-4). De plus, la durée de vie des porteurs minoritaires dans des matériaux très sensibles aux variations de température n'est pas dégradée et la fabrication des cellules HIT a moins d'impact sur l'environnement.

• Le procédé de fabrication est relativement simple. Il ne nécessite pas un nombre important d'étapes et exige moins de temps que le procédé standard, qui comporte une étape de diffusion à partir de POCl₃. • L'effet Staebler-Wronski portant sur l'instabilité du silicium amorphe dopé n'est pas observé pour les cellules HIT.

• Les cellules HIT présentent une meilleure tenue en température [11]. Ce point constitue un avantage considérable car la puissance annuelle délivrée est plus importante.

• Enfin, la structure HIT répond aux problèmes de manque de matière première. Le fait que la structure soit symétrique et que le procédé s'effectue entièrement à basse température diminue les phénomènes de stress mécanique et thermique. Une utilisation de substrats minces est donc possible.



Figure III-4. Comparaison du budget thermique et du temps de procédé pour les technologies associées aux cellules classiques et aux hétérojonctions amorphe/cristalline

III-3-2. Développement de l'hétérojonction a-Si:H(n)/c-Si(p)

Plusieurs laboratoires européens ont entrepris des recherches en se basant sur le même type de structure mais avec un substrat de type P, plus largement utilisé dans l'industrie photovoltaïque. Les activités des principaux laboratoires travaillant sur l'hétérojonction a-Si:H/c-Si sont résumées dans [14]. Le tableau III-3 dresse un bilan des meilleurs rendements obtenus pour des cellules de différentes surfaces sur différents types de substrats. Le terme « full HIT » signifie la présence d'une hétérojonction de chaque coté du substrat (double hétérojonction) tandis que « front HIT » signifie que l'hétérojonction est seulement formée sur la face avant et que la face arrière, moins performante, est composée d'un champ arrière standard (aluminium) ou d'un simple contact évaporé.

Structure	Texture	Orientation	ρ (Ω.cm)	A (cm²)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF (%)	η (%)	Réf
Full HIT	oui	(100)/CZ	1	100	717	38.6	77	21.4	[12]
Full HIT	oui	(100)/CZ(n)	1	100,5	719	36,7	78,6	20,7	[10]
Full HIT	oui	(100) CZ(n)	1	101	702	36,7	77,9	20,1	[11]
Full HIT	oui	(100) CZ(n)	1	1	644	39,4	79	20	[7]
Front HIT	non	(100) CZ(n)	1-2	1	600	31	80,5	14,8	[7]
Front HIT	alcaline	mc-Si(n)	1-10	100	611	32,1	0,694	13,6	[9]
Front HIT	non	(100) FZ(p)	0,5	0,5	655	26,7	81	14,1	[15]
Front HIT	non	(111) FZ(p)	0,5-2	1	636	31,58	80,9	16,2	[16]
Front HIT	non	(100) CZ(p)	1	2	600	37,1	76,3	17	[17]
Front HIT	non	(111)FZ(p)	2	12-20	635	33	81,1	17,0	[18]
Front HIT	oui	(100)CZ(p)	1	1	612,1	31,78	81,73	15,9	[19]
Full HIT	non	FZ(P)	xxxx	1	610	38	74,2	17,2	[20]
Front HIT	non	(100)CZ(p)	14-22	25	636,6	32,3	73,3	15,1	[21]
Full HIT	xxxx	FZ (p)	xxxx	1	XXXX	XXXX	XXXX	17.1	[22]
Full HIT	xxxx	FZ (n)	xxxx	1	XXXX	XXXX	XXXX	18.2	[22]
Front HIT	non	CZ (p)	xxxx	100	XXXX	XXXX	XXXX	15	[22]
Front HIT	XXXX	mc-Si (p)	xxxx	100	XXXX	XXXX	XXXX	12.9	[22]
Front HIT	XXXX	EFG	xxxx	64	XXXX	XXXX	XXXX	12.7	[22]

Tableau III-3. Performances des hétérojonctions silicium amorphe/cristallin sur substrat n et p.

III-3-3. Le silicium amorphe hydrogéné a-Si:H

A) Description du silicium amorphe

Contrairement au silicium cristallin, le silicium amorphe ne possède pas d'organisation atomique régulière, mais préserve néanmoins un ordre local (configuration tétraédrique sp3). Les longueurs de ces liaisons ainsi que l'angle varient légèrement autour des valeurs moyennes dans le silicium cristallin. Cette dispersion augmente avec la distance, de sorte qu'après 4 ou 5 distances inter atomiques, les positions sont aléatoirement distribuées et une fraction importante des liaisons de covalences sont coupées, donc les électrons sont non appariés (fig.III-5). On dit que de tels atomes possèdent une liaison pendante. Cette liaison pendante conditionne l'essentiel du comportement du matériau. Un second électron peut s'y fixer, créant un centre chargé négativement; l'électron célibataire peut au contraire s'échapper, laissant un centre chargé positivement. La liaison possède un caractère amphotère. Le a-Si:H produit sous vide possède tellement de défauts que les états localisés dans la bande interdite interdisent son dopage. Il est cependant possible de contrôler le dopage n (PH3) ou p (B₂H₆) à condition d'ajouter de l'hydrogène afin de réduire la densité d'états électriquement actifs dans la bande interdite (principalement les liaisons pendantes). La densité des défauts peut ainsi baisser de 10²¹ à 10¹⁵-10¹⁶cm⁻³.



Figure III-5. Aspect cristallographique du a-Si:H

En plus des états proches du centre du gap (défauts profonds), le a-Si:H contient aussi des états localisés proches des bords de bande, dont la densité décroît exponentiellement avec la distance aux bords de bande. Ces états connus sous le nom de « queue d'Urbach » ont des caractères donneurs ou accepteurs selon qu'ils se trouvent près de la bande de conduction ou de valence. Ils contribuent peu à la recombinaison mais sont importants à prendre en compte dans la description du champ de charge d'espace. En effet, ces états se chargent de manière à réduire l'intensité du champ électrique. Le dopage est aussi rendu difficile car les états de la « queue d'Urbach » limitent l'efficacité des atomes dopants. Ainsi, les électrons des atomes donneurs iront préférentiellement dans les états de la « queue d'Urbach » limitent de conduction. En pratique, le niveau de Fermi ne peut approcher les bords des bandes à moins de 0.18eV pour du silicium amorphe dopé au phosphore.

B) Modèles physiques

Afin de simuler des dispositifs photovoltaïques à base de silicium amorphe, il a été nécessaire de trouver un modèle permettant de représenter la densité d'états à l'intérieur de la bande interdite, appelée plus communément « <u>D</u>ensity <u>Of S</u>tate (DOS) ».

Un ensemble d'informations concernant le silicium amorphe (a-Si:H) et le silicium microcristallin (μ c-Si) est disponible dans la référence [23]. Le modèle le plus couramment utilisé est reposant sur les travaux de Cohen-Fritsche-Ovshinsky (Cohen et al, 1969) et les modifications incluant les liaisons pendantes proviennent des travaux de Mott et Davis. Ce modèle standard consiste à représenter la densité d'états par deux exponentielles décroissantes à partir des extrémités de la bande interdite (bande de conduction et de valence) et deux gaussiennes en milieu de gap représentant les défauts profonds (fig.III-6, III-7). Ces deux distributions du centre de la bande interdite, séparées par une énergie appelée énergie de corrélation U, modélisent correctement l'influence des liaisons pendantes. L'énergie de corrélation correspond à l'énergie nécessaire pour ajouter un électron à un état occupé uniquement par un seul électron (état neutre).



Figure III-6. Densité d'états standard du a-Si :H sur une échelle linéaire [23]



Figure III-7. Densité d'états standard du a-Si :H sur une échelle semi-logarithmique [23]

A l'intérieur de la bande interdite, les états en bord de bande (tail states) sont de type donneur du coté de la bande de valence et accepteur coté bande de conduction. Les défauts profonds sont de type amphotère, c'est à dire qu'ils peuvent être à la fois de type donneur ou accepteur. Cela correspond au principe de la liaison pendante qui peut soit libérer un électron (état donneur) ou en accepter un (état accepteur). Au-dessus de la bande de conduction (respectivement en dessous de la bande de valence), les états étendus sont des électrons (respectivement des trous) caractérisés par une concentration n (resp. p) et une mobilité μ_n (resp μ_p). On considère la mobilité des porteurs de charges nulle à l'intérieur de la bande interdite. La distribution gaussienne utilisée pour décrire les états provenant des liaisons pendantes considère que le désordre structurel mène à une distribution des états d'énergie à l'intérieur de la bande interdite. Cependant, cela n'apporte aucune information précise sur l'origine de ces états. Depuis de nombreuses années, des recherches ont été menées afin de trouver un modèle pouvant décrire correctement le silicium amorphe. Le modèle DPM (Defect Pool Model) développé par Powell et Deane [24] est aujourd'hui le plus mentionné dans la littérature. La distribution des défauts selon ce modèle est décrite figure III-8.



Figure III-8. Distribution de la densité d'états du a-Si :H à l'intérieur du gap de mobilité pour différentes positions du niveau de Fermi selon le « defect Pool-model » [23]

C) Simulation de structures photovoltaïques à base de silicium amorphe

La modélisation du silicium amorphe a commencé au début des années 80.

Les logiciels couramment utilisés dans le domaine photovoltaïque pour la simulation du silicium cristallin comme PC1D ne conviennent pas au silicium amorphe (impossibilité de simuler les queues de bande et les liaisons pendantes). Ainsi, plusieurs laboratoires ont développé leur propre logiciel de simulation. Les plus connus sont AMPS-1D développé à l'Université de Pennsylvanie par l'équipe du Professeur Fonash [25], D-AMPS qui est une version plus détaillée que AMPS-1D car elle prend en compte la réflectivité et texturation

de surface des faces avant et arrière et simule la densité de défauts du silicium amorphe en implantant le « defect pool model » contrairement aux autres logiciels qui représentent la distribution de défauts liés aux liaisons pendantes par deux gaussiennes.

D'autres logiciels sont apparus par la suite comme le logiciel ASPIN de l'université de Ljubljana (Smoke et Furlan 1992), ASA de l'Université Technologique de Delft (Zeman et al, 1997) et dernièrement le logiciel AFORS-HET conçu spécialement pour simuler les hétérojonctions silicium amorphe/cristallin [26]. Il permet la simulation 1D d'un dispositif reposant sur les mécanismes de recombinaisons de type SRH et Auger à l'équilibre thermodynamique et sous éclairement. La distribution des états du silicium amorphe peut être modélisée en accord avec le modèle standard (décroissance exponentielle des queues de bandes et distribution gaussienne des défauts profonds). Les caractéristiques internes de la cellule tels que le diagramme de bandes, les taux de génération et de recombinaison, la densité de porteurs peuvent être obtenues. Plusieurs méthodes de caractérisations peuvent aussi être simulées : courant-tension (I-V), phototension de surface (surface photovoltage (SPV)), photo-électro luminescence (PEL), spectroscopie d'impédance (IMP), capacité-tension (C-V), capacité-température (C-T) et capacité-fréquence (C-f).

D) Choix des paramètres pour simuler le silicium amorphe

Les paramètres du silicium amorphe varient en fonction du type de dopage et dépendent généralement du réacteur de dépôt utilisé. Le choix de nos paramètres repose principalement sur les travaux expérimentaux de caractérisation réalisés aux laboratoires PICM de Palaiseau et LGEP (Supelec Paris) [27], et sur des données générales que l'on peut trouver dans la référence [23]. Les valeurs des différents paramètres pour le silicium amorphe et polymorphe dopés ou intrinsèques sont données en annexe.

III-4. Etude de l'hétérojonction amorphe/cristalline face avant

Cette partie est destinée à comprendre en détail le fonctionnement de l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin en face avant : TCO/a-Si:H/c-Si, à partir du modèle d'Anderson et d'une étude de simulation avec le logiciel AFORS-HET.

III-4-1. Optimisation de l'hétérojonction en face avant [a-Si(n)/c-Si(p)]

L'objectif de cette partie est d'étudier chaque région de l'hétérojonction amorphe/cristalline sur substrat de type P (fig.III-9). Parmi ces régions, on peut distinguer la couche d'ITO à l'avant de la cellule, l'émetteur amorphe a-Si :H(n), l'interface amorphe/cristalline, le substrat et la face arrière. Le rôle de l'interface ayant déjà été abordé précédemment, nous n'étudierons pas ici son influence et ni celle de la face arrière qui sera détaillée dans la prochaine partie.



Figure III-9. Description de l'hétérojonction amorphe/cristalline sur substrat de type P

A) Rôle de la couche d'ITO

Les propriétés de la couche d'ITO représentent un point important dans les performances finales de l'hétérojonction et doivent donc être étudiées et optimisées [28].

La couche d'oxyde transparent conducteur (TCO) est généralement constituée de ZnO (Zinc Oxyde) ou ITO (Indium Tin Oxyde). L'ITO est un semi-conducteur de type N à large bande interdite ($E_g > 3eV$). La modification de la composition de l'ITO permet de varier ses propriétés. Dans le cas des hétérojonctions silicium amorphe/cristallin, cette couche doit être très dopée ($\rho \approx 10^{-4} \Omega$.cm) afin d'assurer un bon contact avec l'émetteur amorphe et doit être le plus transparente possible au spectre incident.

• Effet de passivation de surface l'ITO.

L'ITO se comporte comme un semiconducteur de type donneur avec une grande largeur de bande interdite (Eg \approx 3.3-3.7eV) et peut être utilisé avec un substrat de silicium pour former une cellule photovoltaïque type contact Schottky [30] (voir tableau III-1). Son contact avec le silicium amorphe forme une hétérojonction supplémentaire.

Les effets de passivation éventuels de la couche d'ITO peuvent être analysées sous AFORS-HET en variant la vitesse de recombinaison des porteurs en face avant et la valeur du travail de sortie du contact (équivalente à l'affinité électronique de l'ITO).

Pour le silicium amorphe dopé N (substrat de type P), la grande valeur de bande interdite de l'ITO permet de former une barrière de potentiel au niveau de la bande de valence, qui a pour effet de repousser les trous photogénérés dans le silicium amorphe dopé n vers le volume. Dans ce cas, l'ITO agit donc comme un champ de surface avant FSF.

Les résultats de simulation indiquent que la variation de la vitesse de recombinaison en face avant n'influence pas sur les performances du dispositif. Cela s'explique par deux raisons principales. D'une part, si l'émetteur amorphe est mince (5-10nm), il se trouve en régime de déplétion quasi-totale. Les porteurs photogénérés dans le silicium amorphe sont alors directement entraînés par le champ électrique et n'interagissent pas avec la face avant. D'autre part, les porteurs photogénérés dans le premier nanomètre du silicium amorphe et qui sont hors de la zone de charge d'espace sont si peu nombreux que leur recombinaison éventuelle n'a aucun impact sur les performances de la cellule. Concernant le contact entre l'ITO et le silicium amorphe dopé p (les porteurs minoritaires sont les électrons), la présence d'un champ de surface avant n'est pas aussi importante que dans le

cas du a-Si(n). Les effets de passivation éventuels dépendront essentiellement du travail de sortie.

Ces observations permettent de comprendre pourquoi dans la littérature sur les hétérojonctions silicium amorphe/cristallin, l'ITO est toujours représenté comme un contact.

Les phénomènes de transport des porteurs majoritaires au niveau de l'interface ITO/silicium amorphe sont étudiés à partir du principe de la jonction de type Schottky. Ce modèle donne la hauteur de barrière ϕ_B tel que : $\phi_B = \phi_M - \chi$ où ϕ_M représente le travail d'extraction du métal (on considère ici l'ITO comme un métal) et χ l'affinité électronique du semi-conducteur (fig. III-15).

La valeur de la barrière varie directement en fonction du travail d'extraction du métal (considéré entre $\varphi_M = 4.3 - 5.2 \text{eV}$ pour l'ITO) [29]. Le contact est susceptible de se retrouver dans trois régimes possibles : un régime d'accumulation, de bandes plates ou bien de déplétion (le plus courant). Dans ce cas, le transport du courant dominé par les porteurs majoritaires est gouverné par le mécanisme d'émission thermo-ionique.

Toutes les couches d'ITO déposées ne possèdent pas les mêmes propriétés électroniques. Il est possible de modifier sa composition pour jouer sur la valeur de l'affinité électronique [31], [32].

Etude du contact de l'ITO avec le silicium amorphe a-Si:H(n) et a-Si:H(p):

La figure III-10 illustre le diagramme qui est susceptible de se former lors du contact de l'ITO avec le silicium amorphe a-Si:H(n) ou a-Si:H(p).

Le silicium amorphe a-Si:H(n) possède une valeur d'affinité électronique comprise entre 3.9 et 4.0eV. Cela signifie que le contact avec l'ITO se trouve en régime de déplétion. On considère la barrière de potentiel pour un tel contact (ITO/a-Si:H) comprise entre 0.2eV et 0.4eV. La formation de ce contact est cependant susceptible de conduire l'émetteur a-Si:H(n) en déplétion, engendrant une chute de la tension en circuit ouvert V_{co} de la cellule. Afin d'écranter le champ électrique induit par le potentiel électrique du contact avant, la zone de déplétion à l'intérieur de l'émetteur a-Si:H est de 10nm environ. Si l'épaisseur de l'émetteur est inférieure à 10nm, des porteurs additionnels provenant de l'absorbeur (substrat) ainsi que des défauts chargés dans l'émetteur seront utilisés pour écranter le champ [33]. Ceci affecte considérablement la courbure de bande et mène à une diminution du facteur de forme et de la tension en circuit ouvert V_{co} . Il existe une épaisseur optimale de l'émetteur amorphe, dépendante des propriétés électroniques de ce dernier et de la hauteur de barrière formée.



Figures III-10. Contact entre l'ITO et le silicium amorphe dopé n et p à l'équilibre thermodynamique pour un travail de sortie de l'ITO fixé à φ_m =4.4eVet φ_m =5.2eV.

Pour une barrière de potentiel inférieure à 0.2eV, l'influence de l'ITO sur les performances de la cellule est négligeable. Il faut alors que l'émetteur soit le plus mince possible. Pour une barrière comprise entre 0.3 et 0.4eV, l'épaisseur optimale se situe entre 5 et 7nm (sans couche tampon) et 10 et 15nm avec couche tampon.

Le cas du contact ITO/a-Si:H(p) paraît beaucoup plus problématique. Le contact entre l'ITO et le silicium amorphe permet de se situer dans un régime d'accumulation et donc de contact ohmique. Néanmoins, les porteurs majoritaires étant dans ce cas de figure les trous, une très forte barrière de potentiel (> 1eV) s'oppose à leur passage (fig. III-16).

Ce phénomène représente donc un problème pour l'hétérojonction sur substrat c-Si(n) mais également pour le traitement arrière de l'hétérojonction sur substrat c-Si(p).

Plusieurs solutions sont alors envisageables pour permettre le contact sur chaque type de silicium amorphe comme le dépôt d'un ITO adapté à chaque type de couche amorphe (travail de sortie ajusté) ou l'introduction d'une fine couche métallique (type chrome) entre l'ITO et la couche a-Si :H(p) servant de couche d'inversion.

B) Caractéristiques de l'émetteur a-Si:H(n) :

Il est préférable que la couche de silicium amorphe hydrogéné constituant l'émetteur soit la plus fine possible (quelques nm) pour deux raisons : la forte absorption du la lumière et la faible longueur de diffusion des porteurs. Le coefficient d'absorption du silicium amorphe est plus élevé que celui du silicium cristallin dans le domaine compris entre 400nm et 690nm. L'influence de l'épaisseur de l'émetteur amorphe sur le courant de court-circuit pourra donc être analysée à partir du rendement quantique interne pour un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 690nm (fig.III-12).



Figure III-11. Absorption ($\alpha(\lambda)$) du silicium amorphe et cristallin et influence de l'épaisseur de la couche amorphe sur l'absorption

La figure III-11 illustre l'influence de l'épaisseur de l'émetteur sur l'absorption des photons de haute énergie (énergie supérieure à la bande interdite). Ainsi, plus les deux couches amorphes (émetteur + intrinsèque) seront minces, plus de photons seront transmis au substrat cristallin. L'influence de l'épaisseur de l'émetteur (2 à 20nm) sur le courant de court-circuit est relativement importante (fig. III-12). Il est donc préférable de déposer une couche de silicium amorphe dopée la plus fine possible avec une large bande interdite afin qu'un maximum de photons soient transmis dans la base cristalline.



Figure III-12. Influence de l'épaisseur de l'émetteur amorphe a-Si:H(n) sur les recombinaisons déduite des simulations sous AFORS-HET

C) Influence de la couche intrinsèque

L'introduction d'une couche de silicium amorphe intrinsèque (a-Si :H(i)) est le point clé du succès des cellules HIT. Sanyo explique que cette couche empêche la présence d'atomes dopants (bore) à la surface du cristal, responsables des recombinaisons d'interface.

L'efficacité de cette couche sur la passivation de l'interface pour des hétérojonctions sur substrat de type P n'a toujours pas été démontrée [33]. Cela peut s'expliquer par le fait que le atomes dopants, dans ce cas les atomes de phosphore, ne sont pas critiques quant aux recombinaisons à l'interface. Cette observation va dans le sens des explications données sur les meilleures durées de vie relevées pour le silicium de type N [34].

III-4-2. Choix du type de substrat pour l'hétérojonction en face avant

Les différents résultats obtenus à l'échelle internationale montrent clairement de meilleurs résultats obtenus sur substrat de type N plutôt que sur substrat de type P. La question est désormais de savoir si cette différence entre les types de substrat est liée à des phénomènes physiques, comme cela est souvent avancé dans la littérature.

A) Approche à partir du modèle d'Anderson.

Il est possible d'établir un diagramme de bandes à partir des différents paramètres donnés dans le tableau ci-dessous.

Hétérojonction	E _{g1} (eV)	Eg2(eV)	$\chi_1(eV)$	$\chi_2(eV)$	$\Delta E_{c,v}(eV)$	$\delta_n(eV)$	$\delta_{\text{p}}(e\mathrm{V})$	$V_d(V)$
n-a-Si:H/p-c-Si	1.8	1.12	4.00	4.05	0.05	0.2-0.25	0.25	0.67-0.72
p-a-Si:H/n-c-Si	1.8	1.12	3.90	4.05	0.53	0.25	0.35-0.45	1.05-1.15

Tableau III-4. Paramètres fixés généralement pour le silicium amorphe et le silicium cristallin.

La structure (a-Si:H(p)/c-Si(n)) ne satisfait pas entièrement aux conditions optimales à réunir pour les hétérojonctions. En effet, la discontinuité au niveau des bandes de valence (ΔE_v) n'est pas proche de zéro pour l'hétérojonction sur substrat de type N (fig. III-13). Cette forte discontinuité permet néanmoins d'obtenir une importante tension de diffusion V_d (représenté V_{b1,2} sur la figure III-13) et une courbure de bande plus marquée que dans le cas du substrat de type P. Le champ électrique à l'interface alors plus intense, permet de mieux supprimer les recombinaisons à l'interface [35].



Figure III-13. Structures de bandes a-Si :H(n)/c-Si(p) et a-Si:H(p)/c-Si(n).

Dans le cas d'une homojonction, la tension en circuit ouvert V_{co} est limitée par le courant de saturation I₀₁ (base + émetteur) ou I₀₂ (recombinaison dans la zone de charge d'espace) (modèle à deux diodes). Dans le cas de l'hétérojonction, la tension V_{co} peut être également limitée par les recombinaisons à l'interface [36]. A partir de l'expression du courant de saturation d'interface I_{0,it}, il est possible de remonter à la valeur de la vitesse de recombinaison d'interface S_{it}.

$$I_{0_{it}} = qS_{it} p_{it} = qS_{it} N_A e^{-qV_d/kT} = qS_{it} N_V e^{-\phi_B^P/kT}$$
(III-4)

$$Voc = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_{0,it}}\right) = \frac{\phi_B}{q} - \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{qN_V S_{it}}{I_{cc}}\right)$$
(III-5)

S_{it}: vitesse de recombinaison à l'interface (cm/s)

qV_d: Potentiel induit (built-in energy) dans la région de la base

 ϕ_B^p : Barrière effective avec $\phi_B^p = qV_d + \delta_p$ avec δ_p différence d'énergie entre le niveau de Fermi de la base et la bande de valence dans le cas d'une hétérojonction a-Si:H(n)/c-Si(p).



Figure III-14. Influence de la longueur de diffusion effective et de la vitesse de recombinaison de l'interface (S_{ii}) sur la tension en circuit ouvert pour des hétérojonctions amorphe/ cristallin sur substrat n et p évaluée à partir des relations liées au courant de saturation données par Jensen et Rau [15].

Pour l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin, la discontinuité des bandes dépend essentiellement des affinités électroniques des deux matériaux utilisés et de la largeur de bande interdite. En général, la discontinuité des bandes induit la présence d'états d'interface dans chacun des semiconducteurs. Ces états sont chargés et créent des dipôles dont le potentiel réduit la discontinuité des bandes. Cet écrantage électrostatique de la discontinuité peut devenir très important et être le facteur prédominant dans l'établissement du diagramme énergétique. En résumé, la relaxation des positions atomiques à l'interface peut entraîner l'existence de couches d'interface dont les affinités électroniques sont différentes de celles des matériaux isolés [37]. Par conséquent, les valeurs des affinités électroniques relevées dans la littérature sur chaque matériau indépendamment l'un de l'autre sont discutables.

B) Simulations de l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin

La simulation permet de quantifier les tendances et d'analyser l'influence des différents paramètres (largeur de bande interdite, affinité électronique, densité d'états d'interface). Pour cela, deux types de structures sont simulées avec le logiciel AFORS-HET.

- Structure A : a-Si:H(n) $[10nm]/c-Si(p) [300\mu m]$
- Structure B : a-Si:H(p) [10nm]/c-Si(n) [300µm]

La description de la structure est la suivante :

- Un substrat c-Si de haute qualité ($\tau = 330 \mu s \rightarrow L_{de} = 1025 \mu m$ pour les électrons et L_{dh} = 609 μ m pour les trous) avec un niveau de dopage N_A = 10¹⁶ cm⁻³.
- Le spectre de réflectivité correspond à une couche d'ITO non absorbante déposée sur un substrat non texturé.
- Les contacts sont supposés quasi-parfaits (régime de bandes plates) $\rightarrow R_s = 0$.
- La vitesse de recombinaison en surface arrière est fixée à 1000cm/s.
- Les niveaux de dopage des couches amorphes dopées n et p fixés correspondent aux valeurs d'énergie d'activation données dans le tableau III-4. L'énergie d'activation du silicium amorphe dopé p est plus grande que pour un dopage n. Cela s'explique par la

plus grande difficulté à insérer des dopants actifs électroniquement de type bore que de type phosphore dans ce matériau.

• L'interface est représentée par une fine couche de 1nm de silicium cristallin dont la densité de défauts, repartie uniformément sur la largeur de la bande interdite, permet de simuler différentes qualités d'interface amorphe/cristalline. On notera toutefois que si ce choix ne correspond probablement pas à la distribution réelle de la densité d'états d'interface, il permettra néanmoins d'analyser les tendances.

• Enfin, on admet que l'insertion d'une couche amorphe intrinsèque en sandwich entre le substrat et la couche amorphe dopée entraîne une réduction de plusieurs ordres de grandeur de la densité de défauts à l'interface.

La figure III-15 présente l'évolution de la structure de bandes en fonction de la densité d'états d'interface pour les hétérojonctions sur substrat c-Si(p).



Figure III-15. *Influence de la densité d'états d'interface sur la tension en circuit ouvert et sur l'évolution du diagramme de bande à l'équilibre thermodynamique*

Comme cela était prévu, la structure sur substrat n possède un avantage au niveau de la tension en circuit ouvert V_{co} grâce à un diagramme de bande mieux adapté (grande valeur de V_d). Cette structure est aussi plus indépendante de la densité de défauts d'interface car le champ électrique à l'interface est plus important.

Néanmoins, on remarque que les écarts de tension en circuit ouvert entre les deux structures se réduisent lorsque l'interface est moins défectueuse ($D_{it} < 10^{11}$ cm⁻³). La passivation de l'interface amorphe/cristalline nécessite en général une préparation

optimale de surface ou encore l'insertion d'une couche intrinsèque à l'interface (densité d'états réduite) [38]. Les hétérojonctions en face avant peuvent donc délivrer des fortes valeurs de tension en circuit ouvert (650mV sur substrat p/670mV sur substrat n), si l'interface amorphe/cristalline est correctement passivée. Nous montrerons ultérieurement quels facteurs limitent le V_{co} et l'importance de la passivation en face arrière.

Ces premières simulations ont également permis de mettre en évidence la très grande sensibilité de la discontinuité au niveau de la bande de valence (ΔE_v) pour l'hétérojonction sur substrat c-Si(n). En effet, pour de fortes valeurs de discontinuité ($\Delta E_v > 0.4 eV$), le transport de charges devient plus difficile à cause de la barrière de potentiel qui tend à bloquer le passage des trous du substrat vers le contact avant (fig. III-16). L'accumulation de trous à l'interface modifie le profil du champ électrique et la distribution de charges dans la région de déplétion du c-Si. Du fait de la réduction du champ électrique dans la région cristalline, cette région devient moins pauvre en électrons et par conséquent les recombinaisons sont considérablement augmentées. Cela modifie les caractéristiques I-V (Profil type « S-shape » [39]). Les résultats de simulation indiquent que le facteur de forme est également affecté. La valeur de ΔE_v dépend des valeurs d'affinités électroniques et des largeurs de bandes interdites. Elle est comprise entre 0.28eV et 0.83eV si 1.65eV < E_{g1} < 2.00eV et 3.8eV< χ_1 <4.00eV.



Figure III-16. Evolution du diagramme de bande de l'hétérojonction a-Si:H(p)/c-Si(n) en fonction de la largeur de la bande interdite et de l'affinité électronique de a-Si :H(p). Les états d'interface ne sont pas ici considérés.

La simulation permet de déduire les performances du dispositif en fonction de la somme $(E_{g1} + \chi_1)$ (fig. III-17).

Afin d'obtenir un facteur de forme correct, il est nécessaire de tendre vers une valeur de $\Delta E_v = (E_{g1} + \chi_1) - (E_{g2} + \chi_2) < 0.5 \text{eV}.$

Si l'on considère une valeur d'affinité électronique $\chi_1 = 3.9$ eV, $\chi_2 = 4.05$ eV et $E_{g2} = 1.1$ eV, cela signifie que la bande interdite E_{g1} doit être inférieure à 1.75eV. Cependant, si le désaccord de bande est réduit, la sensibilité aux défauts d'interface sera plus importante car l'intensité du champ électrique à l'interface sera réduite (rel. III-5). Aussi, la réduction de la largeur de la bande interdite aura pour conséquence d'augmenter l'absorption des photons incidents.



Figure III-17. Influence de la valeur de la discontinuité de la bande de valence (ΔE_v) sur la tension en circuit ouvert et sur le facteur de forme de l'hétérojonction a-Si:H(p)/c-Si(n) sans prendre en compte l'influence des contacts.

Par conséquent, cette première approche reposant sur l'étude des diagrammes de bandes de chaque type de structure nous indique que la structure sur substrat n permet de tendre vers de plus fortes tensions en circuit ouvert. Cela s'explique par la grande discontinuité présente au niveau de la bande de valence qui engendre la formation d'un champ électrique plus intense que pour le substrat p. Néanmoins, cette discontinuité entraîne des problèmes de transport de charges à l'interface, susceptibles de dégrader les performances de la cellule. Afin d'éviter ce phénomène, il est possible d'ajuster la valeur de la bande interdite du silicium amorphe.
III-5. Etude de l'hétérojonction en face arrière

III-5-1 Analyse des structures de bande

L'établissement du diagramme de bande pour les deux différentes structures c-Si(p)/a-SiC:H(p+) et c-Si(n)/a-Si:H(n+) (fig. III-18) permet d'établir une première approche. Dans le cas du substrat p, la barrière de potentiel présente au niveau de la bande de conduction est destinée à repousser les électrons vers l'émetteur. Au niveau de la bande de valence, on constate la présence d'une barrière de potentiel importante s'opposant au passage des trous vers le contact. Ce phénomène est étroitement similaire à celui observé pour l'hétérojonction en face avant sur un substrat de type N.

Pour le substrat de type N, la répartition des bandes est plus favorable à la formation d'un effet BSF (haute barrière) tandis que les porteurs majoritaires ne sont pas bloqués.



Figure III-18. Diagramme de bande pour des doubles hétérojonctions sur substrat de type P (à gauche) et de type N (à droite) [40].

A l'équilibre thermodynamique et sans considérer les états d'interface, il est possible d'évaluer la hauteur des différentes barrières.

Dans le cas du substrat de type P (fig.III-19):

La discontinuité au niveau de la bande de valence et de la bande de conduction est respectivement $\Delta E_v = E_{g3} - E_{g2} + (\chi_2 - \chi_3)$ (III-11) et $\Delta E_c = (\chi_2 - \chi_3)$ (III-12)



Figure III-19. Analyse diagramme de bande pour l'hétérojonction c-Si(p)/a-Si(p⁺)

III-5-2. Etude de simulation

Le but est d'utiliser l'outil de simulation pour analyser le potentiel et les limites de la couche amorphe dopée à l'arrière de la cellule. Les simulations sont effectuées à partir de la structure de référence utilisée précédemment. Pour rappel, cette dernière est composée d'une couche anti-réflective de type ITO, d'un émetteur amorphe (a-Si:H(n ou p)), d'un substrat c-Si ($\tau = 300\mu$ s, H =300 μ m, $\rho = 1\Omega$.cm). A l'arrière, une couche de silicium amorphe hydrogéné a-Si:H(p⁺ ou n⁺) avec des paramètres variables est insérée.

Les contacts sont supposés quasi-parfaits.

A) Hétérojonction a-Si:(n)/c-Si(p)/a-Si(p)

Comme dans le cas de l'hétérojonction en face avant sur substrat de type N, on constate que la barrière au niveau de la bande de valence tend à bloquer le passage des trous vers le contact (fig. III-20). La hauteur de cette barrière dépend essentiellement des affinités électroniques et des largeurs de bande interdite des deux matériaux (E_{g3} , χ_3), (E_{g2} , χ_2). Elle a une influence sur le facteur de forme de la cellule. Pour la structure de référence, les paramètres du silicium amorphe a-Si:H(p) servant de repousseur arrière sont $E_{g3} = 1.8$ eV et $\chi_3 = 3.9$ eV.



Figure III-20. Evolution de la structure de bandes obtenue par la simulation pour une l'hétérojonction c-Si(p)/a-Si :H(p⁺) avec une valeur d'affinité électronique fixe (χ_3 =3.9eV).

Sans considérer les états d'interface, des simulations de la structure ont permis de comprendre l'influence de la hauteur de barrière sur les performances de la cellule. A priori, une large valeur de bande interdite du silicium amorphe a-Si:H(p+) ($E_{g3} > 1.9eV$) permet d'augmenter la différence de potentiel au niveau de la bande de conduction (effet BSF) et de la bande de valence (fig.III-20). Dans ce cas de figure, il apparaît que la valeur du facteur de forme est le paramètre principalement affecté. La valeur limite pour que celui-ci ne soit pas effecté est $E_{g3} + \chi_3 < 5.65 eV$ (Tab III-6).

La présence d'une couche amorphe dopée p à l'arrière de la cellule est très efficace pour améliorer la tension en circuit ouvert et le courant de court-circuit. La figure III-21 illustre le gain obtenu dans les grandes longueurs d'onde. Les valeurs de tension en circuit ouvert maximales approchent 700mV.

Les valeurs du courant de court-circuit données dans le tableau III-6 sont aussi limitées par le spectre de réflectivité fixé en face avant, qui correspond pour les simulations effectuées à une couche d'ITO déposée sur une surface polie-optique.

Tableau III-6. Evolution des performances obtenues à partir de la simulation d'une hétérojonction
c-Si(p)/a-Si:H(p ⁺) en fonction des paramètres les plus influents de la couche a-Si:H(p ⁺). Comparaison
avec une structure de référence. (logiciel AFORS-HET utilisé)

Structure-	E _g 3 (eV)	χ3 (eV)	V _{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
substrat p						
Référence	XXXXXX	XXXXXX	650.8	33.2	82.7	17.94
BSF a-Si:H(p)	1.65	3.9	697.4	34.3	82.3	19.73
BSF a-Si:H(p)	1.65	4.0	697.4	34.3	82.6	19.78
BSF a-Si:H(p)	1.7	4.0	697.3	34.3	70.6	16.91
BSF a-Si:H(p)	1.8	3.9	697.4	34.3	68.9	16.48
BSF a-Si:H(p)	1.8	3.95	697.4	34.3	41.1	9.85
BSF a-Si:H(p)	1.8	4.0	XXXXX	XXXXX	xxxx	xxxx
BSF a-Si:H(p)	2.0	3.9	XXXXX	XXXXX	xxxx	xxxx



Figure III-21. Comparaison du gain obtenu en rendement quantique interne pour une hétérojonction présentant un champ arrière à base de silicium amorphe dopé et sans champ arrière.

La densité d'états d'interface $c-Si(p)/a-Si:H(p^+)$ influe fortement sur les recombinaisons de porteurs à l'arrière de la structure et donc sur la tension en circuit ouvert qui peut passer de 695mV à 635mV (fig. III-22). Le facteur de forme peut donc être diminué.



Figure III-22. Influence de la densité d'interface pour l'hétérojonction c-Si(p)/a-Si:H(p⁺) pour $E_{g^3} = 1.65 \text{ eV}$ et $\chi_3 = 3.9 \text{ eV}$.

Ainsi, l'hétérojonction face avant/arrière sur substrat c-Si(p) possède un potentiel de rendement proche de 20% à condition que :

- L'absorption de l'ITO soit réduite au maximum.
- La densité d'états d'interface amorphe/cristalline avant et arrière soit réduite
- Les contacts (amorphe/ITO et ITO/métal) soient parfaits

Nous verrons dans la partie expérimentale l'influence de ces différents paramètres.

B) Hétérojonction a-Si:H(p)/c-Si(n)/a-Si:H(n+)

Afin de connaître l'influence d'un champ arrière à base de silicium amorphe dopé a-Si:H(n⁺) sur une hétérojonction sur substrat de type N, une structure avec un émetteur amorphe optimisé est simulée ($E_{g1} = 1.65 \text{eV}$, $\chi_1 = 3.9 \text{eV}$). D'après l'analyse de la structure de bandes au niveau de la face arrière, nous savons que dans le cas du substrat n, les discontinuités observées sont favorables à un effet BSF sans bloquer le passage des porteurs majoritaires. C'est pourquoi, le dépôt d'un silicium dopé à grande largeur de bande interdite serait préférable pour accroître d'avantage l'effet BSF. Néanmoins, les simulations indiquent que ce paramètre n'influe pas véritablement sur la tension en circuit ouvert. L'effet BSF est donc suffisant à partir d'une valeur de bande interdite du silicium amorphe minimale ($E_g = 1.65 \text{eV}$). La tension en circuit ouvert maximale obtenue est de 700.7mV tandis qu'expérimentalement la structure HIT atteint les 719mV. Puisque les défauts d'interface ne sont pas considérés dans cette étude, cela signifie que la tension en circuit ouvert est limitée par le courant de saturation de la base. Une augmentation de la durée de vie du substrat de 330µs à 1ms permet d'améliorer considérablement la tension en circuit ouvert jusqu'à un maximum de 736.4mV sur substrat n et 726.8mV sur substrat p.

Structure- c-Si(n)	E _{g3} (eV)	χ3 (eV)	V _{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
Reference	XXXXXX	XXXXXX	664	33.6	82.7	18.4
BSF a-Si:H(n)	1.65	4.0	700.7	34.9	82.9	20.3
BSF a-Si:H(n)	1.8	4.0	700.7	34.9	82.9	20.3
BSF a-Si:H(n)	1.8	3.9	700.7	34.9	82.9	20.3
BSF a-Si:H(n)	2.0	4.0	700.7	34.9	82.9	20.3

Tableau III-7. Influence des paramètres du BSF a-Si:H(n) sur les performances de l'hétérojonction

 amorphe/cristallin sur substrat c-Si(n). Résultats de simulation AFORS-HET

La densité de défauts à l'interface amorphe/cristalline en face arrière diminue le V_{co} (fig. III-23).



Figure III-23. Impact de la densité d'états d'interface sur la tension en circuit ouvert pour une hétérojonction en face arrière sur substrat n.

III-6. Performances de la double hétérojonction – comparaison c-Si(p)/c-Si(n)

L'approche théorique et les résultats de simulation destinés à étudier chaque région de la structure ont permis de fixer les valeurs correctes de paramètres pour simuler une structure optimisée à double hétérojonction. En considérant que l'ITO soit transparent au spectre incident, et qu'il n'influe pas sur le contact avec le silicium amorphe dopé p (a-Si:H(p), il est alors possible d'effectuer des comparaisons entre les structures à double hétérojonction sur substrat c-Si(n) et c-Si(p) pour une qualité de matériau équivalente. Pour cela, nous considérons également un facteur de forme constant et fixé à FF = 78%. Les résultats indiquent que la tension en circuit ouvert n'est que légèrement supérieure pour un substrat de type N, surtout pour des matériaux de faible qualité électronique (fig. III-24). Cet équilibre entre les deux structures s'explique d'une part par la structure de bandes plus favorable sur substrat de type N pour l'hétérojonction en face avant et d'autre part par un meilleur impact du champ BSF amorphe pour le substrat de type P. En effet, pour une durée de vie équivalente, la longueur de diffusion des électrons est plus important que celle des trous (différence de mobilité). Pour un substrat d'épaisseur équivalente, le rapport H/L sera plus faible dans le cas du substrat p, le courant de saturation de la base I_{0b} sera davantage diminué (fig.I-16).



Figure III-24. Influence de la qualité du substrat sur le V_{co} et le rendement de conversion pour des structures à double hétérojonction sur substrat p et n.

Chaque structure possède un avantage par rapport à l'autre concernant le courant de court-circuit. Tout d'abord, le rendement quantique est supérieur dans le domaine 400nm-690nm pour un émetteur de type a-Si:H(p) car la mobilité des électrons, porteurs minoritaires dans ce cas de figure, est supérieure à celle des trous ($\mu_e = 10-20 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et $\mu_h = 1-5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) (fig. III-25). Cet effet peut néanmoins être réduit si l'absorption et la réflectivité de l'ITO sont importantes dans ce domaine spectral.

A l'inverse, on observe cependant un plus fort courant de court-circuit pour l'hétérojonction sur substrat p lorsque la qualité du substrat est réduite [faibles durées de vie ($\tau < 20\mu$ s)]. La différence au niveau du rendement quantique externe RQE dans le domaine 700nm-1200nm entre les deux types de substrat s'amplifie au fur et à mesure que la durée de vie du substrat est réduite. Cela provient du fait que les électrons ont une plus grande longueur de diffusion que les trous à une durée de vie équivalente. Donc, pour une faible durée de vie, les électrons photogénérés dans le substrat pourront plus aisément rejoindre l'interface que les trous (si $\tau = 10\mu$ s \rightarrow L_n = 164µm et L_p = 100µm). Bien évidemment, ces analyses sont fortement dépendantes de l'épaisseur du substrat utilisé.



Figure III-25. Rendement quantique externe pour des doubles hétérojonctions en fonction de la qualité du substrat dopé n ou p.

En réalité, le silicium de type N possède une qualité électronique supérieur à celle du silicium de type P à une résistivité équivalente. Il en est de même pour le matériau mc-Si(n). En tenant compte de ces considérations, on constate qu'il est préférable d'utiliser un matériau silicium dopé n pour réaliser des cellules à hauts rendements et à bas coût (fig. III-24).

Cette étude de simulation, alliée à une approche théorique destinée à analyser en détail les structures de bande, a ainsi permis de comparer les capacités des doubles hétérojonctions amorphe/cristallin. Les observations établies ne concordent pas totalement avec la plupart des études disponibles dans la littérature, et basées en général sur la simulation de l'hétérojonction en face [41]. Dans avant notre cas, une hétérojonction amorphe/cristalline sur substrat de type P peut également atteindre un haut rendement de conversion ($\eta > 20\%$) à condition d'utiliser un matériau de très haute qualité électronique. L'intérêt d'utiliser du silicium de type N est donc davantage lié à sa meilleure qualité électronique qu'à une structure de bandes plus favorable. En effet, nous avons vu qu'il est possible d'optimiser la structure de bandes sur substrat p afin de tendre vers des hauts rendements de conversion.

III-7. Application de la double hétérojonction aux plaquettes mc-Si

La structure HIT fabriquée sur des substrats de 200-250µm est en réalité une structure idéale pour le passage au substrat mince.

Tout d'abord, les contraintes mécaniques et thermiques liées au procédé de fabrication de la cellule même sont quasi nulles grâce à la symétrie de la structure et au procédé entièrement réalisé à basse température.

Le traitement de la face arrière obtenu par le silicium amorphe permet de tendre vers des vitesses de recombinaisons effectives très faibles (S_{FAR} équivalente = 10cm/s). Ce point est bien adapté aux substrats minces de haute qualité (H = 50µm-200µm). Plus l'épaisseur du substrat est mince, meilleur sera le rendement de conversion, à condition que le confinement optique des porteurs soit idéal.

Nous savons que le silicium multicristallin de type N représente un matériau idéal pour réaliser des hétérojonctions amorphe/cristallin performantes à bas coût. Seulement, le matériau de type P reste pour l'instant majoritairement utilisé dans l'industrie photovoltaïque. Il est donc nécessaire de savoir si l'utilisation du silicium multicristallin de type P ou de matériaux type rubans de silicium est justifiée pour ce type de structure.

Dans le procédé de fabrication standard, la durée de vie moyenne du substrat est considérablement améliorée lors de la diffusion phosphore à haute température (effet Getter) et lors de la passivation en volume obtenue par la couche de nitrure de silicium (voir figure I-15.) Cependant, ces deux étapes ne sont pas véritablement être compatibles avec le procédé basse température. Elles augmenteraient le budget thermique total du procédé de fabrication et auraient un impact supplémentaire sur le coût de la cellule.

En général, la durée de vie des plaquettes de silicium multi-cristallin mc-Si(p) obtenu après sciage peut varier entre 10μ s et 100μ s en fonction de la qualité de départ du silicium utilisé pour l'élaboration du lingot et de la position du substrat dans ce dernier. Pour des valeurs de durée de vie inférieures à 30μ s, la longueur de diffusion équivalente des électrons ne justifie absolument pas la présence d'un champ BSF d'excellente qualité. La véritable capacité de la structure à double hétérojonction ne serait donc pas exploitée.

Une solution compatible avec les équipements nécessaires à la fabrication de cette structure est l'optimisation d'un procédé d'hydrogénation. Dans cette technique, des

radicaux d'hydrogène formés à partir d'un plasma basse température, diffusent à l'intérieur du matériau. L'hydrogène atomique peut interagir avec une variété de défauts métalliques (Au, Pd, Pt, Cu, Ni, Ag, Fe), et des défauts structuraux comme les dislocations, joints de grains, et défauts profonds. Le mécanisme exact de passivation n'est toujours pas bien compris mais la réaction de l'hydrogène avec les défauts est considérée comme une neutralisation des impuretés, du type complexe H-défauts (A⁻H⁺) et une saturation des liaisons pendantes. L'effet de passivation entraîne un décalage du niveau d'énergie lié au défaut du milieu du gap jusqu'au bord des bandes de valence ou de conduction, combiné à une réduction du taux de recombinaison des porteurs.

Différents paramètres tels que le flux de gaz, la température de l'échantillon, la pression, la puissance du plasma, la présence d'autres gaz (O2, Ar) influent sur le procédé d'hydrogénation. La température optimale de l'échantillon semble se situer entre les 350°C et 400°C pour des durées d'hydrogénation de 1H à 2H sur des matériaux multicristallin standards de type Eurosil, Baysix, Solarex ou EMC [42]. Le procédé d'hydrogénation sur les matériaux de type rubans EFG (Edge Film Growth) ou RGS (Ribbon Growth on Substrate) semble posséder un autre optimum (350°C/30mn pour le matériau EFG et 425°C/210mn pour le RGS) et surtout un plus grand potentiel de passivation [43]. Il a même été observé que l'hydrogénation de ces matériaux utilisant le procédé plus communément appelé MIRPH (Microwave Induced Remote Plasma Hydrogenation) entraîne une plus grande amélioration de la durée de vie que pour des effets Getter à partir de phosphore et d'aluminium. Par conséquent, il est possible d'améliorer la qualité des matériaux multicristallins à partir du procédé d'hydrogénation. Cependant, il faudra toutefois tendre vers des valeurs de durée de vie proches de 100µs pour atteindre de hauts rendements avec une structure à double hétérojonction silicium amorphe/cristallin et probablement utiliser un matériau de départ d'une qualité minimale. Des simulations pour des substrats minces de faible durée de vie en lien avec les résultats expérimentaux sont présentées dans la prochaine partie.

III-8. Conclusion

Ce chapitre décrit l'intérêt du concept de l'hétérojonction pour application aux cellules photovoltaïques. Dans un premier temps, le principe de l'hétérojonction a été décrit en s'appuyant sur le modèle d'Anderson et en insistant sur l'importance du rôle des états d'interface. Nous avons vu que la formation d'une hétérojonction efficace en terme de rendement passe par un choix judicieux des matériaux afin de réunir différents critères liés aux largeurs de bande interdite et à la présence de discontinuités aux raccordements des bandes.

La suite du chapitre a été entièrement consacrée à l'étude de l'hétérojonction à base de silicium amorphe/silicium cristallin, initialement développée sur substrat de type N par l'entreprise japonaise Sanyo. Nous avons vu que ce concept possède de multiples intérêts pour l'application sur substrat mince grâce au procédé basse température et à la symétrie de la cellule permettant d'éviter toute courbure. Les possibilités d'atteindre de hauts rendements de conversion sont élevées grâce à la structure de bandes adaptée.

Après une présentation des propriétés du silicium amorphe et des différents logiciels permettant de simuler une telle structure, une première analyse pour des hétérojonctions en face avant a été présentée. On constate tout d'abord que le courant de saturation peut être dominé par deux composantes : la combinaison de la base et de la face arrière ou l'interface amorphe/cristalline. L'influence des différentes régions de la cellule a également été étudiée.

Un des objectifs de l'étude a été d'évaluer le potentiel de cette structure sur des substrats de silicium cristallin de type P, plus couramment utilisés dans l'industrie photovoltaïque et de comprendre les différences de rendements obtenus au niveau expérimental sur les deux types de substrats N et P.

Concernant l'hétérojonction en face avant, l'approche théorique indique une supériorité du substrat de type N, provenant d'une structure de bandes mieux adaptée pour limiter les recombinaisons d'interface. Néanmoins, la présence d'une barrière de potentiel située au niveau de la bande de valence tend à bloquer le transport des trous du substrat vers la couche amorphe. Afin de pallier cette difficulté, il est nécessaire de réduire la largeur de la bande interdite. Pour des interfaces correctement passivées, l'utilisation d'un substrat de type P est presque autant justifiée, les différences de tensions en circuit ouvert obtenues pour les deux types de structures étant très faibles.

La mise en place du champ de surface arrière à base de silicium amorphe représente l'étape cruciale pour atteindre de très hauts rendements de conversion. A partir de l'étude des structures de bandes, il apparaît la structure de bandes liée au substrat de type N est de nouveau mieux adaptée. Néanmoins, les résultats de simulation ont montré qu'un ajustement de la bande interdite du silicium amorphe permet également de développer un champ arrière très efficace sur substrat de type P.

Finalement, on constate que l'utilisation d'un substrat de type P ou N conduit à des rendements de conversion proches pour une qualité de substrat équivalente. Finalement, l'intérêt d'utiliser un substrat de type N provient uniquement de sa qualité électronique en général supérieure et n'est pas véritablement lié à une structure de bandes plus avantageuse. Il est fortement probable que des rendements de 20% seront obtenus dans quelques années sur substrats de type P de très bonne qualité électronique.

L'application de cette structure sur silicium multicristallin est hautement envisageable car elle évite le problème de courbure des plaquettes. Néanmoins, pour que son véritable potentiel soit atteint sur du silicium mc-Si(p), il sera nécessaire d'optimiser un procédé d'hydrogénation qui aura pour effet d'augmenter la durée de vie ($\tau > 100\mu$ s). Dans ce cas, une utilisation du silicium multicristallin de type N mc-Si(n) sera très certainement préférable pour développer des cellules à bas coût et à haut rendement.

III-9. Références – Chapitre III

- [1] R.L. Anderson, IBM J.Res.Dev.4, 283, 1960.
- [2] N. Convers Wyeth and A. Rothwarf : "Measurements of interface recombination velocity by capacitance/collection efficiency variation in Cu₂/CdS heterojunctions", J.Vac.Sci.technol, 16(5), 1979, p1402.
- [3] L.J. Van Ruyven : "phenomena at heterojunctions", Annu.Rev.Mater.Sci.2, 501 (1972).
- [4] D.L. Feucht : "Heterojunctions in photovoltaic devices", J.Vac.Sci.technol, 14(1), 1977, p57.
- [5] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube : "Fundamentals of solar cells", Academic Press, 1983.
- [6] K.Wakisaka, M.Tugushi, T.Sawada, M.Tanaka, T.Matsuyama, T.Matsuoka, S.Tsuda, S.Nakano, Y.Kishi and Y.Kuwano : "More than 16% solar cells with a new "HIT" (doped A-Si :H/Non doped a-Si :H/ crystalline Si) structure", Proceedings of the 22nd IEEE PV Specialist Conference, Las Vegas, p.887, Nevada, 1991.
- [7] T. Sawada, N. Terada, S. Tsuge, T. Baba, T. Takahama, K. Wakisaka, S. Tsuda, S. Nakano : "High-efficiency a-Si :H/c-Si heterojunction solar cell". Proceedings of the 1st WCPEC, Hawai, Dec 1994.
- [8] M. Tagushi, A. Terakawa, E. Maruyama, M. Tanaka : "Obtaining a higher Voc in HIT Cells", Progress in photovoltaïcs, Res.Appl.2005; 13: 481-488.
- [9] Takahama, Tagushi, Matsuyama, Tanaka, Tsuda, Nakano, Kuwano : "High Efficiency Single- and Poly-crystalline Silicon Solar Cells using ACJ-HIT Structure". 11TH E.C.photovoltaic solar energy conference, Montreux, October 1992.
- [10] M. Tagushi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, O. Oota : "HIT Cells-high-efficiency Crystalline Si cells with novel structure". Progress in photovoltaïcs, Res.Appl.2000; 8: 503-513.
- [11] H. Sakata, T. Nakai, T. Baba, M. Tagushi, S. Tsuge, K.Uchihaschi, S.Kiyama, "20.7% highest efficiency large area (100.5%) HITTM cell", Proceedings of the 28th IEEE PV Specialist Conference, p.7, Anchorage, Alaska, 2000.
- [12] M. Tanaka, S. Okamoto, S. Tsuge, S. Kiyama : "Development of HIT solar cells with more than 21% conversion efficiency and commercialisation of highest performance HIT modules". Proceedings of the 3rd World PV Specialist Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan May 2003.
- [13] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari, W. Warta : "Solar Cells efficiency tables (version 20)", Prog.Phot: ResAppl, 2002, 10:355-360.
- [14] F. Roca, ENEA, Portici, Italy : "Silicon heterojunction (HIT) Cells R&D in Europe", 3B.P.1.1, Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, Paris, June 2004.
- [15] N. Jensen, R.M. Hausner, R.B. Bergmann, J.H. Werner, U. Rau : "Optimization and Characterization of Amorphous/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells", Progress in Photovoltaïcs: Research and Application, Res.Appl.2002; 10: 1-13.
- [16] M.L.D. Scherff, A. Froitzheim, A. Ulyashin, M. Schmidt, W.R. Fahrner, W. Fuhs : "16.2% efficiency for amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells on flat p-type wafer". Proceedings of the 17th European conference Rome 2002.
- [17] M. Tucci, G. De Cesare : "17% efficiency heterostructure solar cell based on p-type crystalline silicon", Journal of Non-crystalline Solids. Vol.338-340, p.663-667, June 2004.
- [18] M. Schmidt, L. Korte, K. Kliefoth, A. Schoepke, R. Stangl, A. Laades, E. Conrad, K. Brendel, W. Fuhs, M.L.D. Scherff, W. Fahrner : "Basic electronic properties of a-Si:H/c-Si heterostructure solar cells". Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.592, Paris, June 2004.

- [19] M.L.D. Scherff, A.M. Froitzheim, W.R. Farher : "16% efficiency of a simple process amorphous/crystalline heterojunction solar cell on a textured p-type CZ wafer". Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p1248, Paris, June 2004.
- [20] K.V. Maydell, M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, E. Conrad, R. Stangl, M.L.D. Scherff, W. Fuhs : "Basic Electronic properties and optimisation of TCO/a-Si:H(n)/c-Si(p) hetero solar cells". Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Lake Buena Vista, Florida, Jan2005.
- [21] P.J. Ribeyron, Y. Veschetti, J-C. Muller, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A. S. Gudovskikh, J.-P. Kleider : "Polymorphous/crystalline heterojunction solar cells with low cost industrial process on p-type monocrystalline substrate", Proceedings of the 20st PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [22] K.V. Maydell, H. Windgassen, W.A. Nositschka, U. Rau, P.J. Rostan, J. Henze, J. Schmidt, M.L.D. Scherff, W. Fahrner, D. Borchert, S. Tardon, R. Brüggeman, H. Stiebig, M. Schmidt : "Basic electronic properties and technology of TCO/a-Si:H(n)/c-Si(p) heterostructure solar cells: a German network project", Proceedings of the 20st PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [23] R. Schropp, M. Zeman : "Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells", Kluwer Academic Publishers (1998).
- [24] Powell, Deane : "Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon". Physical review B, vol 48, number 15, 1993.
- [25] AMPS-1D web site, Pennsylvania State university, <u>http://psu.edu/dept/AMPS</u>
- [26] R. Stangl, A. Froitzheim, M. Kriegel : "AFORS-HET, a numerical PC-programm for simulation of heterojunction solar cells, version 1.1 (open-source on demand), to be distributed for public use". Proceedings of 19th European PV Solar Energy Conference, p.1497, Paris, June 2004.
- [27] P. Roca i Cabarrocas, J.B. Chévrier, J. Huc, A. Lloret, J.Y. Parey, and J.P.M. Schmitt J, Vac. Sci. Tech. A, 9 (1991) 2331.
- [28] J. Pla, M. Tamasi, R. Rizzoli, M. Losurdo, E. Centurionni, C. Summonte, F. Rubinelli : "Optimisation of ITO layers for applications in a-Si/c-Si heterojunction solar cells". Thin Solid Films, 425, (2003) 185-192.
- [29] E. Centurionni, D. Iencinella: «Role of front contact work fonction on amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cell performance". IEEE Electron Device Letters, vol.24, NO.3, March 2003.
- [30] T. Mizrah, D. Adler : "Operation of ITO/Si heterojunction solar cells". Applied Physics Letters, Vol.29, No.10, 15 Nov 1976.
- [31] K. Sugiyama, H. IshIII, Y. Ouchi, K. Seki : "Dependance of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies", Journal of Applied Physics, Vol.87, number.1, Jan 2000.
- [32] J.S. Kim, B. Lägel, E. Moons, N. Johansson, I.D. Baikie, W.R. Salaneck, R.H. Friend, F. Cacialli : "Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparaison". Synthetic Metals 111-112 (2000) 311-314.
- [33] R. Stangl, A. Froitzheim, M. Schmidt, W. Fuhs : "Design criteria for amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells,-asimulation study". Proceedings of the Third World Photovoltaic conference WCPEC, may 2003 Osaka, Japan.
- [34] S. Martinuzzi, F. Ferrazza, and I. Périchaud : "Improved P-type or raw N-type Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells", Solid-State Phenomena, vol 108-109, p.525, 2005.
- [35] A. Froitzheim, R. Stangl, W. Elstner, M. Schmidt, W. Fuhs : "Interface recombination in amorphous/crystalline silicon solar cells, a simulation study". Proceedings of the 17th European PV Solar Energy Conference, Rome 2002.

- [36] N. Jensen, U. Rau, R.M. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R.B. Bergmann and J.H. Werner : Recombination mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells, Journal of Applied Physics, vol87, number 5, March 2000.
- [37] H. Mathieu : « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », édition Masson, 1987, p.304.
- [38] Y.Veschetti, J-C.Muller, N.Lê Quang, G.Goaer : "Choice of the substrate for heterojunction amorphous/crystalline silicon solar cells- A simulation study", Proceedings of the19th European PV Solar Energy Conference, p.1449, Paris, June 2004.
- [39] M.W.M. Van Cleef, F.A. Rubinelli, R.E.I. Schropp : "Effects of the band discontinuities on photocarrier collection in a-SiC:H/c-Si heterojunction solar cells", Proceedings of the 14th PV Solar Energy Conference, Barcelona, July 1997, p50.
- [40] M. Vukadinovic et al. : "Numerical modelling and optimisation of the n-i-p-i-p+ HIT solar cells based on mc-Si,a-Si:H AND μc-Si", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.773, Paris, June 2004.
- [41] R. Stangl, A. Froitzheim, Elstner, W. Fuhs : "Amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells, a simulation study". Proceedings of the 17th European PV Solar Energy Conference, Rome 2002.
- [42] M. Spiegel, G. Hahn, W. Jooss, S. Keller, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher : "Investigation of hydrogen diffusion, effusion and passivation in solar cells using different multi-crystalline base materials", Proceedings of the 2nd World conference WCPEC, Vienna, Austrian, June 1998.
- [43] R. Lüdemann, A. Hauser, R. Schindler : "Hydrogen passivation of low- and high-quality mc-Silicon for high efficiency solar cells", Proceedings of the 2nd World conference WCPEC, Vienna, Austrian, June 1998.

Annexe:

Paramètes électriques	Unités	a-Si:H(n)	a-Si:H(p)	a-Si:H(i)	pm-Si:H
Epaisseur	nm	5-15	5-15	3-5	3
Constante dielectrique k	***	11,9	7,2	11.9	11,9
Gap de mobilité Egµ	eV	1,65-1.8	1.7-1,9	1.8	1,96
Affinité électronique	eV	4.0	3,9	3.9-4.0	3,95
Mobilité des électrons	cm²/V.s	20	20	20	20
Mobilité des trous	cm²/V.s	4	4	4	12
Densité d'états effective électrons Nc	cm⁻³	1,00E+20	1,00E+20	1.00 ^E +20	1,00E+20
Densité d'états effective tours Nv	cm⁻³	1,00E+20	1,00E+20	1.00 ^E +20	1,00E+20
Niveau de dopage/ énergie d'activation	eV	0,19	0,38	0.72	0,87
Queues de bandes (tail states)					
DOS à la bande de conduction	cm⁻³/eV	1.00E+21	2.00E+21	8,00E+21	4,00E+21
DOS à la bande de valence	cm⁻³/eV	2,00E+21	1.00E+21	4,00E+21	4,00E+21
CB tail characteristic energy Eurbach	eV	0,03	0,03	0.03	0,021
VB tail characteristic energy Eurbach	eV	0,05	0,05	0.047	0,025
Capture coefficient electron cn in donor	cm⁻²	1,00E-15	1,00E-15	1,00E-15	1,00E-15
Capture coefficient electron cn in accep	cm ⁻²	1,00E-17	1,00E-17	1,00E-17	1,00E-17
Capture coefficient trous cp in donor	cm ⁻²	1,00E-17	1,00E-17	1,00E-17	1,00E-17
Capture coefficient trous cp in accep	cm⁻²	1,00E-15	1,00E-15	1,00E-15	1,00E-15
Paramètes mid-gap liaisons pendantes					
Gaussiennes dbD donneur					
ND Concentration liaisons pendantes	cm⁻³	2,00E+18	2,00E+18	1,00E+17	5,00E+15
Position Ecmob-centre de la gaussienne	eV	0,8	1	0.8	0,7
Largeur de la gaussienne	eV	0,15	0,15	0.15	0,15
Section efficace de capture électrons	cm⁻²	1,00E-14	5,00E-15	1.00E-14	1,00E-15
Section efficace de capture trous	cm ⁻²	1,00E-15	5,00E-15	1.00E-15	1,00E-16
Gaussiennes dbA accepteur					
ND Concentration liaisons pendantes	cm⁻³	2,00E+18	2,00E+18	1,00E+17	5,00E+15
Position Ecmob-centre de la gaussienne	eV	1	1,2	1	0.9
Largeur de la gaussienne	eV	0,15	0.15	0.15	0.15
Section efficace de capture électrons	cm ⁻²	1,00E-15	5,00E-15	1,00E-15	1,00E-15
Section efficace de capture trous	cm ⁻²	1,00E-14	5,00E-15	1,00E-14	1,00E-14
Correlation energy U	eV	0.2	0.2	0.2	0.2

Chapitre IV

L'hétérojonction silicium amorphe/cristallin

Etude expérimentale

IV-1. Réalisation de l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin sur c-Si(p)

L'étude de l'hétérojonction amorphe/cristallin s'inscrit dans un projet National financé par l'ADEME en collaboration avec quatre laboratoires : PHASE (InESS), LPICM, LGEP et CEA-GENEC. L'objectif de ce projet est d'acquérir une connaissance théorique et un savoir-faire sur les hétérojonctions à base de silicium amorphe/cristallin, afin d'envisager la fabrication de dispositifs photovoltaïques à haut rendement sur des plaquettes de silicium minces. La possibilité d'utiliser du silicium de type P est analysée à travers une étude de simulation des structures et de réalisation et caractérisation de cellules.

IV-1-1. Protocole des cellules type hétérojonction et standard

Les cellules ont principalement été fabriquées sur un substrat monocristallin (CZ) de haute durée de vie : <100> type P, épaisseur 300 μ m, ρ =14-22 Ω .cm, $\tau \approx$ 1ms.

La face arrière est réalisée suivant le procédé standard (couche d'aluminium déposée par sérigraphie et recuite). En dehors de la formation de la face arrière, l'ensemble du procédé décrit figure IV-1 est réalisé à une température inférieure à 200°C.

Nettoyage chimique du substrat
Sérigraphie d'une couche Al face arrière + recuit four à passage IR 700°C
Nettoyage face avant HF(10%)
Dépôts successifs par PECVD
couche de silicium polymorphe pm-Si:H (i) (3nm)
émetteur amorphe a-Si:H(n) (épaisseur variable)
Dépôt ITO (95nm, R₀ = 30Ω/□) face avant par pulvérisation (SOLEMS).
Sérigraphie face avant des contacts
Utilisation d'une pâte argent basse température



Figure. IV-1. Description du procédé et schéma représentant l'hétérojonction en face avant développé au sein du projet Hermes/Sinergies

Afin de comparer nos hétérojonctions, plusieurs cellules de référence ont été réalisées au CEA-GENEC à partir des mêmes plaques (14-22 Ω .cm) avec le procédé suivant :

- Nettoyage des plaques
- Diffusion POCl3, formation émetteur 40Ω .
- Dépôt face avant couche de SiN par PECVD
- Sérigraphie couche aluminium face arrière pleine surface + grille argent face avant suivie d'un recuit dans un four à passage IR.

Les couches de silicium polymorphe et amorphe sont déposées dans un réacteur PECVD (fréquence 13.56MHz) au laboratoire PICM (Physique des Interfaces et des Couches Minces) selon les conditions données dans III-[27]. La couche d'ITO est déposée par le LPIM à Solems.

IV-1-2. Caractérisation des couches de silicium amorphe déposées au LPICM

Afin de simuler les différentes couches de silicium amorphe, il apparaît nécessaire de connaître les paramètres principaux suivants :

- La largeur de bande interdite E_g peut être déterminée par des mesures optiques spectrales en transmission. Le silicium amorphe se comporte comme un semi-conducteur à gap direct.
- La valeur de l'affinité électronique χ peut être déterminée par la méthode de la sonde de Kelvin.

• L'énergie d'activation E_A représente la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de conduction. Elle peut être évaluée à partir de la mesure de conductivité dépendante en température $\sigma(T)$ à partir de la relation $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$ avec σ_0 : préfacteur de conductivité, T la température absolue et k constante de Boltzmann. La valeur de E_A témoigne généralement de la présence d'impuretés dans le matériau. Ainsi, pour des petites concentrations de dopants (10¹⁶cm⁻³ phosphore ou bore), on peut observer un décalage du niveau de Fermi de plusieurs dizaines d'eV. Aussi, une forte présence d'oxygène ou d'azote produira cet effet. Beaucoup de laboratoires déterminent

un niveau de Fermi légèrement au-dessus de la moitié de la bande interdite pour du silicium amorphe intrinsèque. Ce décalage peut éventuellement s'expliquer par l'influence de l'oxygène présent dans la couche.

• Concernant la densité de défauts profonds (mid-gap density of states), plusieurs méthodes permettent de déterminer la distribution de défauts à l'intérieur de la bande interdite. Certaines reposent sur des mesures électriques de la jonction semiconducteur/métal comme la DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) et la ICTS (Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy) ou sur des mesures du type semiconducteur/isolant comme les mesures à effet de champ. D'autres méthodes existent comme la CPM (Constant Photocurrent Measurement) ou la TSC (Thermally Stimulated Conductivity).

• La composition en hydrogène est importante à connaître et relie la valeur à l'indice de réfraction du matériau. On peut la mesurer par SIMS (<u>S</u>econdary <u>I</u>on <u>M</u>ass <u>S</u>pectroscopy), ERDA (<u>Elastic Recoil D</u>etection <u>A</u>nalysis), NRA(<u>N</u>uclear <u>R</u>eaction <u>A</u>nalysis).

• La mobilité des porteurs (trous et électrons) est couramment mesurée par effet Hall. Les électrons ont en général une mobilité deux ou trois fois supérieure à celle des trous ($\mu_e = 5-10cm^2/V.s$ et $\mu_h = 1-5cm^2/V.s$)

• Enfin, l'absorption des couches amorphes doit aussi être connue et peut être déterminée par ellipsométrie.

Pour nos simulations, les différents paramètres ont été fixés à partir de :

- Données générales sur le silicium amorphe (référence III-23).
- Données venant de la bibliothèque du logiciel de simulation AMPS-1D.
- Caractérisations préalables effectuées au laboratoire PICM [1], [2].

• Caractérisations effectuées au LPICM et au LGEP : mesures d'épaisseur et d'absorption des couches a-Si:H par ellipsométrie, mesures de conductivité pour déterminer la largeur de bande interdite et l'énergie d'activation, et mesures de capacitance-tension C-V pour connaître le niveau dopage du substrat de silicium cristallin.

La largeur de la bande interdite du silicium amorphe dopé n (a-Si:H(n)) déposé au LPICM peut varier entre 1.65 et 1.8eV et l'énergie d'activation E_a varie entre 0.19eV et 0.27eV.

Pour le silicium amorphe dopé (a-Si:H(p), la largeur de bande interdite est comprise entre 1.59eV et 1.74eV et l'énergie d'activation E_a varie entre 0.28eV et 0.48eV.

Le silicium polymorphe (pm-Si:H) possède une largeur de bande interdite plus grande ($E_g \approx 1.9 eV$) et peut être intrinsèque ou dopé au phosphore. Ce dernier peut particulièrement convenir pour l'émetteur car l'absorption des photons de courtes longueurs d'onde peut ainsi être réduite (référence [1], p.31).

IV-2. Pourquoi le silicium polymorphe pour passiver l'interface ?

IV-2-1. Description du silicium polymorphe (pm-Si:H)

La partie de simulation a mis en évidence la sensibilité aux défauts d'interface des hétérojonctions silicium amorphe/cristallin. Puisque la structure HIT de Sanyo nécessite l'ajout d'une couche de silicium amorphe intrinsèque à l'interface pour atteindre de hautes valeurs de V_{co}, il est probablement nécessaire d'opérer de façon similaire dans le cas du substrat c-Si(p). Pour cela, le dépôt d'une couche de silicium polymorphe intrinsèque (pm-Si:H) est envisagé à la place d'une couche de silicium amorphe intrinsèque (a-Si:H). Le silicium polymorphe est obtenu à partir de silane par dépôt PECVD comme le silicium amorphe mais dans des conditions différentes [3]. Ce dernier est constitué d'une matrice de silicium amorphe dans laquelle sont disposés des nanocristallites de silicium de 2 à 5nm de longueur. La caractérisation de ce matériau a montré que les propriétés électroniques sont meilleures que celles du silicium amorphe, en effet :

- La densité d'états en milieu de bande interdite est au moins 10 fois plus faible
- La section de capture des électrons par les niveaux profonds est réduite d'un facteur 4
- La mobilité des trous est plus élevée
- La stabilité sous éclairement est meilleure
- Les cellules PIN à base de silicium polymorphe conduisent à de meilleurs rendements de conversion.

Une large description des propriétés structurales, optiques et électriques du silicium polymorphe sont disponibles dans la thèse de A. Fontcuberta (laboratoire PICM) [4].

IV-2-2. Passivation de surface avec le pm-Si:H.

Puisque la densité de défauts en milieu de bande interdite est réduite avec ce matériau, son utilisation comme couche intrinsèque devrait conduire à l'obtention d'une couche de passivation excellente. Cela fut confirmé par les études de I. Martin et al. à partir de mesures QSSPD effectuées sur des couches de silicium polymorphe déposées sur du silicium monocristallin (FZ) à une température de 200°C [5]. La durée de vie effective est augmentée de presque deux ordres de grandeur par rapport au silicium amorphe (fig. IV-2). Le dépôt de silicium polymorphe à haute pression conduit donc à une meilleure passivation de surface. Cette tendance est en réalité plus limitée, car il est probable que les couches de silicium amorphe hydrogéné ne sont pas de qualité optimale. Elles conduisent habituellement à des durées de vie effectives supérieures à celles présentées sur la figure IV-2.



Figure IV-2. Mesures de durée de vie effective de c-Si (p) FZ ($\rho = 15\Omega$.cm, 300 μ m) sur lequel différentes couches amorphes et polymorphes sont déposées.

IV-2-3. Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)

L'épaisseur de la couche polymorphe fixée pour la fabrication des dispositifs est de 3nm environ. La question est désormais de savoir si les propriétés morphologiques d'une couche déposée dans les conditions du silicium polymorphe restent similaires lorque le dépôt est effectué sur un substrat de silicium cristallin. Des analyses par Microscopie Electronique en Transmission MET ont permis de montrer que la couche de silicium polymorphe déposée sur un substrat de silicium poli-optique est en réalité totalement cristalline et semble suivre la cristallinité du substrat (fig. IV-3 et IV-4).



Figure IV-3. Vue en coupe/vue transversale HRTEM une couche déposée par PECVD dans les conditions de dépôt correspondantes au silicium polymophe sur un substrat de silicium cristallin.

A partir de ces images, il est possible de conclure qu'une couche déposée dans les conditions du silicium polymorphe sur un substrat de silicium cristallin est en réalité déposée par épitaxie à basse température. Cette couche ne possède pas les mêmes propriétés qu'une couche de silicum polymorphe déposée sur un substrat de verre. Le fait que cette couche conduise à une excellente passivation de surface s'explique peut-être par le phénomène de croissance sous forme d'épitaxie, qui tend à réduire la densité de défauts dans cette couche ou par une meilleure aptitude à saturer les liaisons pendantes présentes à la surface du substrat cristallin.



Figure IV-4. Vue en coupe/vue transversale HRTEM d'une couche déposée par PECVD dans les conditions du silicium polymophe sur un substrat de silicium cristallin

IV-3. Résultats expérimentaux

IV-3-1. Optimisation de la face avant

Les hétérojonctions silicium amorphe/cristallin en face avant sont comparées aux cellules à structure classique décrites précédemment. L'épaisseur de l'émetteur amorphe varie entre 6nm et 12nm. Les résultats de mesure I-V sont donnés dans le tableau IV-1.

Structure	Nom	a-Si:H (n)	pm-Si:H	Voc	Jsc	FF(%)	η(%)
		(nm)	(nm)	(mV)	(mA/cm^2)		,
Standard	A1*	XXXX	XXXX	617.9	32.4	76.5	15.25
Hétérojonction FAV	B1*	12	3	613.4	31.2	70.05	13.43
Hétérojonction FAV	C1*	12	3	634.2	31.9	71.1	14.39
Hétérojonction FAV	C2	12	0	634.0	31.9	71.2	14.39
Hétérojonction FAV	C3*	6	3	627.9	32.8	72.2	14.86

Tableau IV-1. Caractérisation I-V des hétérojonctions en face avant (* Certifié Fraunhofer)

Le meilleur rendement de conversion est obtenu pour la structure standard car le facteur de forme reste supérieur. Dans le cas des hétérojonctions, la résistance série est augmentée à cause de la résistivité des doigts sérigraphiés déposés avec une pâte basse température. Des essais de nouvelles pâtes sont en cours au CEA-GENEC afin de réduire la résistivité d'un ordre de grandeur [6]. Cependant, les valeurs de tensions en circuit-ouvert sont largement supérieures pour les hétérojonctions (+17mV). Cela provient d'une diminution du courant de saturation lié à une minimisation des pertes au niveau de la surface avant. Les échantillons B1 et C1 possèdent les mêmes propriétés pour l'émetteur amorphe et la couche polymorphe, mais les résultats obtenus de tension en circuit ouvert diffèrent considérablement. L'échantillon C1 a fait l'objet d'une préparation de surface plus rigoureuse avant dépôt des couches amorphes. Ces détails ont donc une grande importance sur les propriétés des couches déposées et de l'interface amorphe/cristalline et constituent en quelque sorte le savoir-faire expérimental développé au LPICM [7].

La réduction de l'épaisseur de l'émetteur permet de tendre vers de meilleures valeurs de courant de court-circuit et de dépasser la cellule à structure classique malgré la forte absorption de l'ITO (gain en rendement quantique dans les courtes longueurs d'onde \rightarrow

figure IV-5). Pour l'échantillon C3, la réduction de l'épaisseur de l'émetteur jusqu'à 6nm représente une limite critique à cause de l'influence de l'ITO (régime de déplétion \rightarrow voir chapitre III). La tension en circuit ouvert mesurée pour cet échantillon est donc plus faible.



Figure IV-5. Réponse quantique interne des hétérojonctions A1, B1, C1 et d'une cellule standard [mesures certifiées Institut Fraunhofer]

Pour la figure IV-5, le rendement quantique interne est déduit de la mesure de réflectivité face avant (ITO ou SiN) et du rendement quantique externe par la relation :

$$IQE = \frac{EQE}{1-R} \qquad (\text{IV-1})$$

Par conséquent, l'influence de l'absorption des couches anti-réfléchissantes n'est ici pas prise en compte. En général, pour une couche de nitrure de silicium Si₃N₄, l'absorption reste faible si l'indice de réfraction est inférieur à n = 2.2. La couche déposée sur la cellule standard A1 possède un indice proche de 2.1. La couche d'ITO déposée a été optimisée selon les critères nécessaires pour l'hétérojonction [8]. L'absorption de la couche d'ITO, déduite par mesure d'ellipsométrie pour des couches déposées sur substrat de verre, est relativement importante. Une transmittance moyenne de 75% sur le spectre [300nm – 1100nm] a été mesurée [9]. Les propriétés de l'ITO peuvent varier (absorption + réflectivité) lors du recuit des contacts sérigraphiés, ce qui signifie que le véritable spectre d'absorption de l'ITO pour nos échantillons est difficilement déductible. La figure IV-6 illustre ce problème.



Figure IV-6. Réflectivité et absorbance de la couche d'ITO. Déduction du rendement quantique interne à partir de ces données et du RQE

La meilleure réponse quantique interne de la cellule standard A1 (fig. IV-5) pour des longueurs d'onde supérieures à 600nm s'explique simplement par le fait que l'ITO absorbe de façon croissante dans ce domaine et que cette absorption n'a pas été prise en compte dans le calcul du RQI. Pour les courtes longueurs d'onde [300nm-600nm], l'absorption de l'ITO est importante. Le rendement quantique interne présenté figure IV-5 pour ce domaine de longueur d'onde est donc sous-estimé. Si la valeur de l'absorption de l'ITO est introduite dans le calcul du RQI tel que $IQE = \frac{EQE}{1-R-A}$, on tend également vers des valeurs fausses [RQI >107%] pour certaines longueurs d'onde, car l'absorption de l'ITO évolue avec le recuit des contacts. Au niveau de la simulation, il est possible de prendre en compte dans le modèle le spectre d'absorption de l'ITO. A.G. Ulyashin et al. ont aussi observé que la couche d'ITO peut influencer les propriétés de l'interface ITO/a-Si:H/c-Si par interaction des atomes d'oxygène, In et Sn lors du recuit basse température des contacts [10].

IV-3-2. Etude de l'interface

L'interface amorphe/cristalline peut être étudiée à partir de deux types d'hétérojonctions en face avant :

- L'échantillon C1 avec émetteur amorphe et couche intrinsèque de silicium polymorphe
- L'échantillon C2 avec émetteur amorphe sans couche polymorphe.

A partir des mesures I-V, nous pouvons constater que les performances des deux cellules sont identiques. Cette observation peut être interprétée de deux façons :

• Soit la couche polymorphe n'est pas nécessaire, ce qui signifie que la passivation à l'interface n'est pas améliorée par sa présence.

• soit la tension en circuit ouvert est limitée par un autre phénomène.

L'interface amorphe/cristalline des deux cellules est caractérisée par des mesures de capacitance en fonction de la température pour plusieurs valeurs de fréquence. Il est également possible d'utiliser la technique de « surface photovoltage » pour étudier les états d'interface [11].

Les mesures d'admittance en fonction de la température et de la fréquence sont sensibles aux défauts électroniquement actifs. En effet, lorsque l'on applique une tension alternative aux bornes d'une jonction, on module la position du niveau de Fermi. Or, celui-ci détermine l'occupation des états localisés dans la bande interdite (liés aux défauts dans le matériau ou à l'interface). Par conséquent, une modulation du niveau de Fermi se traduit par une variation de l'occupation du niveau piège si celui-ci intercepte le niveau de Fermi. Par exemple, pour un piège à électrons, celui-ci va pouvoir capturer des électrons pendant une demi-période, et il va pouvoir libérer ces électrons pendant l'autre demi-période. Ceci donne lieu à une modulation supplémentaire de la charge dans la zone de charge d'espace, par rapport au cas d'une structure exempte de défauts, et par conséquent, à une augmentation de la capacité. Les détails concernant cette technique de caractérisation sont disponibles dans les références [12],[13]. Généralement, la présence d'une grande densité d'états d'interface (>10¹³cm⁻²eV⁻¹) est détectée dans la caractéristique C-T par une marche significative à T>200K et par un décalage de cette marche aux plus hautes températures avec une augmentation de la fréquence, due à un échange de trous entre les défauts d'interface et le substrat c-Si [14]. Les mesures de deux échantillons C1 et C2 (fig. IV-7),

révèlent une augmentation de la capacité indépendamment de la fréquence, liée à la dépendance de la position du niveau de Fermi avec la température. Une légère marche s'étalant avec la fréquence peut être détectée à T>200K. A partir de simulations numériques, il a été montré que la présence d'une telle marche provient d'un échange d'électrons entre les états d'interface et l'émetteur a-Si:H(n) et apparaît généralement lorsque la densité d'états d'interface est comprise entre 10¹²-10¹³cm².eV⁻¹ [15].



Figure IV-7. Mesures capacité-température C(T) en fonction de la fréquence pour les deux échantillons C1, C2 (laboratoire LGEP)

A partir de ces mesures, on peut conclure que la passivation de l'interface est satisfaisante dans les deux cas, mais il n'est pas possible de se prononcer sur la meilleure qualité de l'interface pm-Si:H/c-Si à cause de la limite de sensibilité de la technique. De nouveaux modes de caractérisation sont actuellement mises au point au LGEP pour pouvoir étudier avec plus de précision la qualité de l'interface. Les mesures de capacité en fonction de la tension de polarisation (C(V)) permettent aussi de déduire la valeur du niveau de dopage du substrat utilisé. Dans notre cas, une valeur de concentration de dopage Na comprise entre 8.10¹⁴cm⁻³ et 10¹⁵cm⁻³ a été déduite, cela correspondant à la plage de résistivité donnée par le fournisseur de substrats: $\rho = 14-22 \Omega$.cm.

Si l'on admet que la tension en circuit ouvert soit limitée par l'interface, il est alors possible de déduire la vitesse de recombinaison S_{it} à partir des relations III-10 et III-11 énoncées précédemment. Pour les hétérojonctions, la tension de diffusion V_d est évaluée à 0.7V. En prenant une valeur de dopage $N_A = 9 \times 10^{14}$ cm⁻³, nous obtenons donc une valeur maximale $S_{ii} = 2700$ cm/s.

Il est cependant probable que la tension en circuit ouvert est limitée par le courant de saturation de la base. En effet, les résultats I-V sous éclairement indiquent que la présence de la couche polymorphe n'améliore pas les performances des cellules. En lien avec le second chapitre, nous savons que la vitesse de recombinaison effective d'une couche d'aluminium déposée par sérigraphie est insuffisante pour espérer atteindre de hautes valeurs de tensions en circuit ouvert.

Afin de vérifier cela, de nouveaux échantillons (A1, A2, B1, B2) ont été fabriqués avec une couche de silicium polymorphe intrinsèque à l'interface et un champ arrière localisé réalisé par implantation locale de bore et passivée par oxyde thermique de silicium, assurant de très faibles vitesses de recombinaison (S_{FAR} <100cm/s). Les résultats donnés dans le tableau IV-2 ci-dessous montrent l'amélioration considérable de la tension en circuit ouvert obtenue avec le champ arrière localisé. Pour l'échantillon B2, on déduit une vitesse de recombinaison d'interface S_{it} = 500cm/s, toujours en considérant que la tension en circuit ouvert est limitée par les recombinaisons d'interface. Si ce n'est pas le cas, alors il est possible que la tension puisse être encore améliorée en travaillant sur l'optimisation de la face arrière.

Туре	Nom	a-Si:H (n) (nm)	pm-Si:H (nm)	BSF Type	Vco (mV)
Standard	A1*	XXXXXXX	XXXXXXX	SP-Al	617.9
Standard	A2	XXXXXXX	XXXXXXX	Local	672.0
Hétérojonction	B1*	12	3	SP-Al	613.4
Hétérojonction	B2	12	3	Local	676.5

Tableau IV-2. Influence du traitement arrière sur la tension en circuit ouvert

Ces résultats expérimentaux signifient clairement que l'amélioration de nos cellules passe par le développement d'un traitement efficace en face arrière capable de réduire les vitesses de recombinaison d'interface jusqu'à $S_{FAR} < 100$ cm/s. Bien que ces excellentes valeurs de tension en circuit ouvert aient été obtenues avec insertion de la couche pm-Si:H, nous n'avons toujours pas démontré que cette dernière apporte de meilleurs résultats qu'une hétérojonction sans couche intrinsèque. L'objectif serait désormais de réaliser de nouveaux échantillons avec et sans couche pm-Si:H utilisant cette technologie de BSF localisé.

Une étude de simulation à été menée en utilisant l'ensemble des paramètres provenant des différentes caractérisations effectuées afin d'évaluer l'influence de S_{FAR} et D_{it} sur la tension en circuit ouvert et de voir dans quelle mesure la présence d'une couche de silicium polymorphe pourrait être justifiée.



Figure IV-8. Influence de S_{FAR} et D_{it} pour une hétérojonction a-Si:H(n)/c-Si(p) en face avant

Les résultats de simulation confirment que la tension en circuit ouvert est dominée par l'interface ou par la combinaison base + face arrière (fig. IV-8). Ainsi pour des vitesses de recombinaison supérieures à 1000cm/s, la valeur du V_{co} varie très peu pour des densités d'états d'interface variables de plusieurs ordres de grandeur. Cette analyse peut donc expliquer l'absence d'influence de la couche polymorphe pour les cellules à hétérojonction face avant avec un champ arrière d'aluminium sur la face arrière (BSF Al). A l'inverse, si la passivation en face arrière est d'excellente qualité, alors il sera nécessaire de tendre vers des densités d'états d'interface réduites. Dans ce cas de figure, la présence d'une fine couche de silicium polymorphe devrait permettre d'obtenir de hauts rendements. L'intérêt de la couche polymorphe sera donc mis en avant si des techniques de caractérisation plus sensibles sont mises au point. De plus, son intérêt ne pourra être prouvé au niveau de la cellule uniquement si de nouveaux échantillons sont fabriqués avec un champ de surface arrière de haute qualité de type BSF localisé ou hétérojonction en face arrière (BSF a-Si:H) [16].

IV-4. Analyse des résultats expérimentaux – potentiel de la structure

La réalisation de cellules à hétérojonction nécessite la résolution de nombreux problèmes technologiques liés à la préparation de surface, au dépôt de couches amorphes possédant de bonnes qualités électroniques et des épaisseurs adaptées, au dépôt d'une couche d'ITO peu absorbante et très conductrice, à la sérigraphie de contacts peu résistifs avec une pâte spéciale basse température. L'optimisation de tous ces facteurs a permis de tendre vers un rendement de conversion proche de 15.5% sur une surface texturée de 25cm². Ces résultats sont largement compétitifs avec ceux obtenus par les autres groupes de recherche sur substrat p mais on constate que le rendement obtenu est toujours loin d'approcher celui de la structure HIT élaboré par Sanyo sur substrat de type N. Quelles sont alors les possibilités de progrès?

• La texturation de surface permet de réduire la réflectivité moyenne. Néanmoins, la qualité de passivation de l'interface amorphe/cristalline est sensible au type de texturation établi. Souvent, on observe un gain en J_{cc} et une perte en V_{co} . Les premiers résultats obtenus au sein du projet sont extrêmement positifs puisque des cellules présentant une surface texturée ont permis d'atteindre des tensions en circuit ouvert de 637mV et d'augmenter la densité de courant de 1 à 1.5mA/cm² pour atteindre des valeurs de courant supérieures à 34mA/cm².

• Optimisation de l'ITO : comme cela a été montré pour la structure HIT, il est sans doute possible de réduire l'absorption de la couche d'ITO. Le gain en courant espéré est de 0.5mA/cm².

• Utilisation de substrats moins résistifs : les substrats utilisés ont une excellente qualité électronique mais leur résistivité est trop forte. Cela a deux effets importants. Tout d'abord, la valeur de Na influe considérablement sur le courant de saturation et tend donc à réduire la valeur de la tension en circuit ouvert (fig. IV-9 simulation AFORS-HET).

Un substrat résistif engendre aussi une augmentation de la résistance série (Tab. IV-3), capable de limiter le facteur de forme.

Substrat 300µm	$\rho = 1\Omega.cm$	$\rho = 15\Omega.cm$
$R_{sub}\left(\Omega.cm^2\right)$	0.03	0.45
FF (%)	78	76.5

Tableau IV-3. Influence de la résistivité du substrat sur la résistance série.

En général, on obtient des qualités électroniques supérieures pour des matériaux de forte résistivité. Une valeur de résistivité $\rho = 1\Omega$.cm représente le meilleur compromis.



Figure IV-9. Simulation AFORS-HET. Influence de la résistivité et de la durée de vie du substrat sur la tension en circuit ouvert V_{co} .

• Le remplacement de la couche d'aluminium déposée par sérigraphie par un champ arrière basse température est une étape nécessaire à l'amélioration des cellules. Les procédés présentés dans le second chapitre nécessitent en général une étape à haute température liée au recuit des contacts de sérigraphie, sauf dans le cas du procédé LFC (Laser Fired Contact). Dans le cadre de l'étude sur les hétérojonctions, il serait souhaitable
d'utiliser des technologies identiques à l'avant et à l'arrière de la cellule, comme pour la structure HIT de Sanyo. Malgré les difficultés pouvant être rencontrées avec le désaccord de bande $c-Si(p)/a-Si(p^+)/et a-Si(p^+)/ITO$, nous avons vu à l'aide des simulations les différentes possibilités comme le dépôt d'une couche de faible largeur de bande interdite et d'une couche supplémentaire d'inversion entre la couche a-Si:H(p) et l'ITO. L'autre solution est de commencer le procédé de fabrication de la cellule par l'arrière en déposant une couche amorphe intrinsèque ou de silicium μ c-Si:H (a-Si:H(i)) et une couche d'aluminium par évaporation. Afin de prendre le contact avec la base, il suffit d'effectuer un recuit vers 400°C pour que se produise le phénomène de recristallisation induite par aluminium. Ce procédé couramment appelé COSIMA (chapitre.III ref. [21]) permet d'obtenir d'excellentes passivations de surface [17], [18] et pourrait donc être envisageable pour notre étude. Au niveau expérimental, les premières cellules basées sur le dépôt d'une couche amorphe dopée a-Si:H(p⁺) suivi d'une couche d'aluminium évaporée ont permis d'obtenir des tensions en circuit ouvert de 600mV avec des facteurs de forme FF= 74% et des courants plus faibles vers les 30mA/cm². La qualité de la face arrière (en terme de vitesse de recombinaison S) est donc pour l'instant inférieure à celle obtenue par BSF aluminium.

Finalement, en considérant une double hétérojonction sur substrat mince de résistivité standard avec texturation de surface, un ITO peu absorbant, des densités de défauts aux interfaces suffisamment réduites pour ne pas influer sur les performances de la cellule, et une qualité de face arrière permettant des vitesses de recombinaison inférieures à 100cm/s, les performances données dans le tableau IV-4 déduites de simulations peuvent être obtenues.

La comparaison des résultats de simulation avec une cellule record HIT fabriquée par Sanyo montre des différences au niveau de valeurs de densité de courant de court-circuit diffèrent et de tension en circuit ouvert. Cela s'explique une réflectivité moyenne plus faible dans le cas des cellules HIT liée à la présence d'une texturation de surface optimisée et à l'utilisation d'une couche d'ITO peu absorbante. La tension en circuit ouvert obtenue par les simulations reste supérieure de 16mV par rapport à la structure HIT, du fait que les interfaces sont considérées parfaites.

Type c-Si(p)	Nouvelle étape	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
Standard	XXXXXX	617.9	32.4	76.5	15.2
Hétérojonction FAV	Départ ($\tau = 1ms$)	634.0	32.5	72.0	14.8
Hétérojonction FAV	Texturation	634.0	34.0	72.0	15.5
Hétérojonction FAV	Contacts FAV	634.0	34.0	76.5	16.5
Hétérojonction FAV	ITO	634.0	35.0	76.5	17.0
Hétérojonction FAV	Substrat (1p.cm)	650.0	35.0	78.0	17.7
Double hétérojonction	BSF c-Si/a-Si(p ⁺)	725.0	36.2	78.0	20.4
Double hétérojonction	Substrat 200µm	733.0	36.2	78.0	20.7
Record HIT (c-Si(n))	Si(CZ) (200µm)	717.0	38.6	77.0	21.4

Tableau IV-4. Amélioration possible de l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin sur substrat p par l'optimisation des étapes suivantes.

IV-5. Application sur substrat de silicium multicristallin mince

Un atout majeur de la double hétérojonction réside dans son application éventuelle sur des matériaux moins coûteux de type mc-Si obtenus par solidification directionnelle ou tirage de rubans. La durée de vie moyenne des porteurs dans ces matériaux peut varier de 10μ s à 100μ s, en fonction de la qualité du silicium utilisé et à l'aide d'un possible recours à l'hydrogénation. Le tableau IV-5 montre l'influence de la durée de vie sur les performances de la double hétérojonction. Ainsi que cela a été décrit dans le second chapitre, l'utilisation d'un matériau de qualité moyenne ne justifie pas systématiquement la présence d'un excellent champ arrière (rapport H/L entre longueur de diffusion sur épaisseur du substrat).

Tableau IV-5. Influence de la durée de vie pour une double hétérojonction silicium amorphe/cristallin sur substrat c-Si(p)

Type- substrat 200µm	Tau	Ld	V_{co}	Jcc	FF	η
	(µs)	(µm)	(mV)	(mA/cm^2)	(%)	(%)
Double hétérojonction mc-Si	100	587	674.1	34.6	76.0	17.7
Double hétérojonction mc-Si	50	414	656.0	34.3	76.0	17.1
Double hétérojonction mc-Si	10	185	620.0	32.7	76.0	15.4

Le concept de la double hétérojonction pourrait être utilisé à l'avenir sur des couches de silicium cristallin très minces (20µm-50µm) formées par épitaxie sur silicium poreux type procédé FMS-HJ [19]. Seulement la réduction de l'épaisseur du substrat entraîne une perte de courant due à l'absorption réduite des photons de grandes longueurs d'onde (fig.IV-10).

L'impact de la diminution de l'épaisseur du substrat sur le confinement optique de la cellule est étudié par simulation. Dans le cas de substrats très minces (H<100 μ m) de type rubans, il pourrait être envisageable d'utiliser un substrat étranger après procédé pour éviter la casse de la cellule et pour renvoyer les photons non-absorbés. Pour des

épaisseurs suffisantes (H $\approx 200 \mu$ m), la couche d'ITO déposée à l'arrière pourrait servir de réflecteur arrière si son épaisseur est ajustée. Sinon, les photons non absorbés pourraient également être réfléchis par le module ou encore par une couche d'aluminium supplémentaire déposée par évaporation ou par pulvérisation cathodique.



Figure IV-10. Influence de l'épaisseur du substrat sur le courant de court-circuit et le rendement de conversion pour une double hétérojonction ne présentant pas de réflecteur arrière- étude de simulation.

IV-7. Conclusion

Les dispositifs réalisés dans le cadre des projets Hermes/Sinergies atteignent des valeurs de rendements satisfaisantes de 15.5%, qui peuvent être considérablement améliorées. Pour cela, de nombreuses étapes doivent encore être optimisées, notamment celles de la face arrière et de la texturation de surface qui permettra d'atteindre de hauts rendements de conversion.

L'utilisation de silicium polymorphe reste original et utile pour passiver les interfaces pm-Si:H/c-Si. Les conditions de déposition du silicium polymorphe hydrogéné (pm-Si:H), sont différentes de celles obtenues pour le silicium amorphe conventionnel a-Si:H. Des mesures MET (Microscopie Electronique en Transmission) ont montré qu'une fine couche de silicium polymorphe (pm-Si:H) déposée à l'interface est dotée d'une large fraction cristalline. Ces observations peuvent ainsi expliquer les meilleures passivations observées avec le silicium polymorphe. Néanmoins, son efficacité n'est pour l'instant par entièrement démontrée au niveau du dispositif. Il sera donc nécessaire de fabriquer de nouvelles cellules avec un champ arrière localisé pour que la tension en circuit ouvert soit dépendante de la qualité de l'interface. L'application de l'hétérojonction amorphe/cristallin aux matériaux type mc-Si(p) reste possible et sera envisageable seulement si un procédé d'hydrogénation est optimisé en parallèle pour améliorer la qualité électronique du matériau. Dans ce cas de figure, il sera plus judicieux de donner une priorité au silicium multicristallin de type N dont la longueur de diffusion des porteurs devrait être suffisante pour justifier la présence d'un champ arrière de qualité.

L'utilisation de silicium monocristallin type CZ et FZ pour cette structure reste plus avantageuse car elle peut prétendre à l'obtention de très hauts rendements ($\eta > 20\%$) et à l'utilisation de substrats très minces (120µm) grâce à leur meilleure résistance mécanique ; conduisant ainsi à un coût par W_c plus intéressant.

Enfin, l'hétérojonction amorphe/cristallin est une structure adaptée à tout type de substrat allant du substrat épais (> 300μ m) au substrat mince (150μ m- 200μ m) jusqu'aux faibles et très faibles épaisseurs (50μ m) ou couches minces ($2-5\mu$ m) [20].

IV-8. Références - Chapitre IV

- [1] Thèse Yves Poissant : « Etude et optimisation de cellules solaires photovoltaïques en couches minces de silicium polymorphe », école polytechnique, Laboratoire PICM, Déc 2001.
- [2] Y. Poissant, P. Chatterjee, and P. Roca i Cabarrocas : "analysis and optimization of the performances of polymorphous silicon solar cells - Experimental characterization and computer modeling" J. Appl. Phys. 94 (2003) 7305.
- [3] P. Roca i Cabarrocas : "Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films", Journal of Non-Crystalline Solids, 31-37, (2000) 266-269.
- [4] A. Fontcuberta, «Thèse : Croissance, Propriétés structurales et optiques du silicium polymorphe », école polytechnique, Laboratoire PICM, Oct 2002.
- [5] I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, C. Voz, R. Alcubilla, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas: "Development of emitters based on a-Si :H(n⁺)/a-Si:H(i)/c-Si(p) heterojonctions through lifetime spectroscopy", Proceedings of the 19th PV Solar Energy Conference, p.1185, Paris, June 2004.
- [6] Y. Veschetti, J.-C..Muller, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S.Gudovskikh, J.-P. Kleider, P.-J. Ribeyron, E. Rolland : "Improvement of polymorphous/crystalline heterojunction solar cells using low temperature screen-printing pastes". Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Lake Buena Vista, Florida, January 2005.
- [7] A. Froitzheim, K. Brendel, L. Elstner, W. Fuhs, K. Kliefoth, M. Schmidt : "Interface recombination in heterojunctions of amorphous and crystalline silicon", Journal of Non-Crystalline Solids 299-302 (2002) 663-667.
- [8] J. Pla, M. Tamasi, R. Rizzoli, M. Losurdo, E. Centurionni, C. Summonte, F. Rubinelli : "Optimisation of ITO layers for applications in a-Si/c-Si heterojunction solar cells", Thin Solid-Films 425 (2003) 185-192.
- [9] J. Damon-Lacoste, Rapport interne au projet Hermes, laboratoire LPICM, 2005.
- [10] A.G. Ulyashin, R. job, M. Scherff, M. Gao, W.R. Fahrer, D. Lyebyedyev, N. Roos, H. Scheer : "The influence of the amorphous silicon deposition temperature on the efficiency of the ITO/a-Si :H/c-Si hetezrojunciton (HJ) solar cells and properties of interfaces", Thin-Solid Films 403-404 (2002) 359-362.
- [11] V. Svreck, Y. Veschetti, J.C. Muller, J.P. Kleider, P. Roca y Cabarrocas, P.J. Ribeyron: "Monitoring of the polymorphous/silicon interface properties in the HIT solar cell by surface photovoltage technique in an expanded spectral region" Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.1145, Paris, June 2004.
- [12] D.V. Lang, J.D. Cohen, J.P. Harbinson, Phys. Rev. B 25 (1982) 5285.
- [13] D.L. Losee, J. Appl. Phys. 46 (1975) 2204
- [14] A.S. Gudovskikh, J.-P. Kleider, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, Y. Veschetti, J.-C.Muller, P.-J. Ribeyron, E. Rolland: "Interface properties of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells from admittance spectroscopy", To be published in Thin-Solid Films, EMRS conference, Strasbourg, June 2005.
- [15] A.S. Gudovskikh, J.-P. Kleider, R.Stangl, M.Schmidt, W.Fuhs, Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.697, Paris, June 2004.
- [16] Y. Veschetti, J-C. Muller, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J-P. Kleider, P-J. Ribeyron, E. Rolland : "Optimisation of amorphous and polymorphous silicon thin layers for formation of front side heterojunction solar cells on p-type crystalline silicon substrate". To be published in Thin-Solid-Films, EMRS conference, Strasbourg, June 2005.

- [17] S. Okamoto, M. Nishida, I. Yamasaki, Y. Komatsu, M. Kaneiwa, T. Nammori : "Low High heterojunction of c-Si substrate and μc-Si:H film under rear contact for improvement of efficiency", Proceedings of 1st IEEE WCPEC, HawaIV, 1994, p1295.
- [18] S. Okamoto, M. Nishida, I. Yamasaki, T.Shindo, Y. Komatsu, S. Yasue, M. Kaneiwa, T. Nammori : "23.5% efficient silicon solar cell with rear micro contacts of c-Si/µc-Si:H heterostructure", proceedings of the 26th IEEE PVSEC, p.271, Washington, May 1996.
- [19] C.S. Solanki, L. Carnel, K. Van Nieuwenhuysen, A. Ulyashin, N. Posthuma, G. Beaucarne, J. Poortmans : "Thin-film free-standing monocrystalline Si solar cells with heterojunctions Emitter", Prog.Photovolt : Res.Appl. 2005; 13:201-208
- [20] L. Carnel et al, Presented at EMRS conference, Strasbourg, June 2005.

Chapitre \mathcal{V}

Structure à contacts arrière

Etude théorique

V-I. Introduction

La cellule à contacts arrière IBC (Interdigitated Back Contact) ou RCC (Rear Contact Cell) représente une option prometteuse pour compléter le champ d'application des cellules photovoltaïques (fig.V-1). Les deux principaux avantages de cette structure sont l'absence de contacts sur la face avant permettant de réduire le taux d'ombrage et la possibilité d'interconnexion coplanaire. Les contacts présents sur la face opposée au rayonnement sont réalisés par deux grilles interdigitées (collecte des trous et des électrons) et peuvent être librement optimisés en terme de géométrie (largeur, hauteur) afin de minimiser la résistance série totale. C'est pourquoi, cette structure fut tout d'abord développée pour le concept de cellule à concentrateurs afin de remplacer des cellules à haut rendement onéreuses par des lentilles moins coûteuses.

Un autre avantage majeur des cellules à contacts arrière est le coté esthétique (aspect du module uniforme et sombre) qui entraîne un intérêt supplémentaire pour l'intégration au bâtiment [1].



Figure V-1. Structure RCC- A300 développée par Sunpower Corp.

Les premières cellules à contacts arrière ont été faites avec la jonction sur la face arrière. Dans ce cas, les porteurs minoritaires générés en forte densité dans les premiers micromètres de la cellule doivent traverser une distance équivalente à l'épaisseur du substrat pour atteindre les contacts. Ce concept, nécessitant une excellente qualité de passivation de la surface avant et une grande longueur de diffusion des porteurs, était principalement utilisé pour des approches haut rendement utilisant des technologies de pointe et ne correspondait donc pas aux matériaux conventionnels trop limités par leur qualité électronique. Nous verrons plus loin que ce problème fut contourné en laissant la jonction sur la face avant. Le concept EWT (Emitter Wrap Through) représente une solution élégante de connexion de l'émetteur avant à l'émetteur arrière [2],[3] (fig.V-3).

Le concept de cellule sur silicium cristallin avec deux grilles interdigitées sur la face arrière fut la première fois introduit par Schwartz en 1975 [4]. Des rendements de conversion de 17% sous une lumière concentrée correspondant à 50 soleils furent obtenus. Dans une étude théorique publiée par Lammert [5], il a été calculé qu'une réduction du dopage de la jonction alliée à une optimisation des contacts, à une diminution de la réflectivité face avant, et à une durée de vie des porteurs plus grande, permet d'atteindre des rendements de 24% sous une illumination de 100 soleils. Swanson fut à la base de l'amélioration d'un point important du concept RCC, grâce à la technologie « point contact solar cell ». A ce moment, des rendements de 23% furent obtenus sous 100 soleils pour un substrat FZ de haute résistivité de 80 microns d'épaisseur. La différence avec les premières structures IBC provient de la métallisation qui prend contact seulement sur des petites surfaces gravées à travers un oxyde de silicium, lui-même déposé sur les zones N+ et P+ (fig.III.1). Dans la foulée, Swanson développa un modèle analytique destiné à expliquer la distribution des porteurs de charges autour du point de contact. Ce modèle fut repris par Sinton en incorporant les effets de recombinaison et génération dans le substrat [6]. Ce dernier déduit un rendement limite de 28% pour une illumination de 10 soleils. Certains acquis dérivant des recherches sur la structure RCC pour utilisation sous concentration ont pu également être utilisés pour une illumination sous un soleil AM1.5. Ainsi un rendement de 22.3% avec un V_{co} de 706mV sous AM1.5 fut obtenu par King [9].

Enfin, Verlinden proposa une technique de métallisation multi-niveaux qui produit une résistance série indépendante de la surface de la cellule. Néanmoins, la technologie complexe utilisée dans un premier temps restait trop coûteuse pour espérer une application industrielle. Sinton proposa donc une séquence de fabrication simplifiée pour résoudre ce problème [7]. Une technique de métallisation auto-alignée pour ce travail a permis l'utilisation d'un seul masque de photolithographie. Afin d'éviter le phénomène de court-circuit dans les régions fortement dopées, Sinton utilisa une technique de

fabrication reposant sur l'utilisation de deux étapes de masquage. Des rendements de conversion de 21.9% furent atteints sur des substrats de 130 μ m d'épaisseur et dopés n et de haute résistivité ($\rho = 390\Omega$.cm).

Matsukama et al. améliorèrent le modèle analytique du « point-contact » afin de prendre en compte avec plus de précision les effets de réflexion internes multiples et de recombinaisons de porteurs dans la base [8]. Les dimensions des cellules modélisées étaient ajustées afin que la métallisation soit réalisable par sérigraphie.

En 1991, les recherches effectuées à l'Université de Stanford sur les cellules RCC ont permis d'obtenir des rendements de 22.7% sous illumination de 1 soleil [9]. La première ligne pilote de production de cellules RCC de grandes surfaces a commencé chez Sunpower Corp en 1993 [10], suivie par la fabrication de 7000 cellules à hauts rendements qui furent utilisées pour la réalisation de la voiture solaire « The Dream » [11]. Sunpower a démontré la possibilité de fabriquer des cellules RCC avec un rendement moyen de 21.1% et un taux de production de 90% (ang : production yield). Pour cela, cinq masques de photolithographie étaient utilisés en 1993 sur la ligne de production avec des substrats de type FZ c-Si d'épaisseur 160µm, ne permettant pas de tendre vers une ligne de production bas coût. Le design de la cellule RCC fut par la suite optimisé afin de réduire les pertes parasites sur les extrémités de la cellule [12]. En réduisant la résistivité du substrat utilisé, un rendement maximal de 23.2% a été obtenu [13].

Aujourd'hui Sunpower a élargi sa production en ouvrant une usine de 25MW de capacité. Les modules de 72cm*72cm possèdent un rendement de conversion de 18.3% et délivrent une puissance maximale de 93.63W. Une nouvelle technologie a été développée permettant d'éviter toute étape d'alignement.

V-2. Comparaison des différentes structures de cellules à contacts arrière

Comme nous l'avons mentionné précédemment, il existe plusieurs familles de cellules à contact arrière :

V-2-1. Les cellules IBC (<u>Interdigited Back Contact</u>)

Dans le cas des cellules IBC, la jonction et les contacts se trouvent sur la face opposée au rayonnement. Les structures Pegassus et A300 de Sunpower sont aujourd'hui les meilleurs exemples de cellules IBC. L'institut Fraunhofer a également développé des cellules RCC atteignant un rendement de 22.1% en utilisant une technologie de pointe avec plusieurs étapes de photolithographie [14]. D'autres groupes développent actuellement des procédés adaptés à cette structure dont l'INSA de Lyon pour application sur substrat très mince, l'université de Constance sur substrat mc-Si(n), l'industrie Advent Solar, et l'UNSW. Enfin, ce concept possède également un intérêt pour les couches minces de silicium reposant sur substrat étranger qui nécessite par conséquent un système de grilles interdigitées à l'avant de la cellule (PHASE, IMEC, FhG).

Les avantages de la structure IBC sont les suivants :

• L'absence de jonction fortement dopée à l'avant permet d'atteindre une excellente qualité de surface en terme de passivation et donc de fortes tensions en circuit ouvert (>700mV) grâce à la réduction du courant de saturation.

• L'absence de contacts à l'avant de la cellule permet de réduire la réflectivité donnant lieu à un plus grand courant de court-circuit.

• La libre géométrie de contact à l'arrière permet d'obtenir d'excellentes valeurs de facteur de forme.

Les désavantages de la structure IBC sont les suivants :

- La mise en place d'une technologie compliquée nécessitant de nombreuses étapes de photolithographie et d'alignement, difficilement adaptées à une application industrielle.
- L'utilisation de substrats de très haute qualité électronique, pour que la longueur de diffusion des porteurs représente 2 à 4 fois l'épaisseur de la cellule

V-2-2. La structure <u>M</u>etallisation <u>W</u>rap <u>T</u>hrough (MWT)

• Le concept de Contact Wrap Through (fig.V-2) diffère de la structure IBC par la présence d'une jonction fortement dopée à l'avant. L'utilisation d'un laser permet de ramener des bus bar à l'arrière de la cellule à travers un nombre limité de perforations. Ce concept se trouve à la limite entre la structure standard et la structure IBC et possède plusieurs intérêts au niveau de la réduction du taux d'ombre, de la mise en module et de l'application sur substrat de grande dimension.



Figure V-2. Description de la cellule Maxis en coupe et en face avant fondée sur le concept de Metallisation Wrap Through MWT [15]

Récemment, L'industriel Photovoltech a développé le concept de cellule Maxis BC+ qui atteint un rendement de 15.4% [16]. Sur le même principe, Solland Solar au Pays-bas devrait commercialiser bientôt les modules basés sur la cellule Pin-up cell [17].

Les avantages sont :

• Pour certaines géométries de structure dont la cellule pin-up, la résistance série n'augmente pas avec la surface de la cellule grâce à une sub-division du courant.

• Ce type de structure permet davantage l'utilisation de substrat de type mc-Si car les porteurs ne doivent pas diffuser à travers l'épaisseur du substrat jusqu'à la face arrière.

• La technologie nécessaire pour fabriquer ce type de cellule est relativement simple et reste proche de celle utilisée dans l'industrie actuelle.

Les désavantages sont :

• La réflectivité à l'avant n'est pas autant réduite que pour la structure IBC car les bus sont enlevés mais les doigts demeurent.

• La présence de l'émetteur à l'avant limite le gain dans les faibles longueurs d'onde ainsi que la tension en circuit ouvert V_{co} surtout si ce dernier reste fortement dopé.

• D'une façon générale, cette structure est davantage limitée pour atteindre les très hauts rendements.

V-2-3. La structure <u>E</u>mitter <u>W</u>rap <u>T</u>hrough (EWT)

Le concept EWT, décrit figure V-3, constitue un compromis entre les deux technologies mentionnées précédemment. Sa fabrication nécessite comme pour les cellules MWT l'utilisation d'un laser afin d'effectuer des ouvertures dans lesquelles une diffusion phosphore à haute concentration est réalisée. En parallèle, une diffusion de phosphore avec un niveau de dopage en surface réduit en face avant permet d'assurer la conduction des porteurs jusqu'à la perforation tout en limitant la vitesse de recombinaison de surface (voir influence de la concentration de surface sur la vitesse de recombinaison limite \rightarrow

chapitre.I). Ce concept fut apporté pour la première fois par Gee et al. [18] et d'importants efforts ont été menés essentiellement par l'Université de Constance (Allemagne) et ECN (Pays-Bas) pour adapter la technologie de sérigraphie [19]. Les rendements atteints se situent autour de 16% sur une surface de 155cm² de c-Si(CZ) texturée [20] et 14.2% sur une surface de 100cm² de mc-Si(p) [21]. Les meilleurs rendements ont été obtenus par photolithographie à Sandia avec 18% sur 41cm² [22]. L'industrie Advent Solar travaille sur la fabrication des modules basés sur le concept EWT.



Figure V-3. Description de la structure EWT [21]

Les avantages de ce concept sont :

• Les matériaux de moyenne qualité comme le silicium multicristallin peuvent être utilisés sur ce type de structure car comme dans le cas des cellules MWT, les porteurs ne doivent pas diffuser jusqu'à la face arrière de la cellule (fig.V-4).

• Par rapport aux cellules MWT, l'émetteur avant est peu dopé, ce qui permet de réduire la vitesse de recombinaison à l'avant.

Les désavantages de ce concept sont :

• Le procédé technologique reste assez compliqué avec de multiples étapes de diffusion et de masquage nécessitant la formation de barrières de diffusion et de nouvelles techniques de dopage pour réduire le niveau de dopage en surface (voir chapitre .I)

• Les cellules réalisées aujourd'hui souffrent toujours d'un facteur de forme relativement bas (FF = 72%).

• Les cellules EWT développées par des techniques industrielles n'atteignent pas pour l'instant des hauts rendements de conversion contrairement aux cellules IBC (Sunpower). Les rendements obtenus restent proches de ceux des cellules MWT, dont le procédé de fabrication est plus simple.



Figure V-4. Avantage de la structure EWT par rapport à la structure IBC ou BJ (Back Junction). On remarque que la longueur de diffusion est nettement plus critique pour aller vers les hauts rendements pour la cellule IBC- Simulation [Figure After S.Glunz et al.]

V-3. Motivations

Malgré les excellentes performances des cellules fabriquées par Sunpower, la mise en place d'un procédé technologique relativement complexe et l'utilisation de silicium de haute qualité électronique restent nécessaires.

L'évolution de la qualité des matériaux et les possibilités en terme de réduction d'épaisseur de plaquettes entraîne un nouvel intérêt pour la structure IBC.

Le but de cette étude est d'analyser les possibilités de développement de cette structure en développant une technologie compatible avec l'industrie à partir de silicium de qualité électronique limitée (matériaux multi-cristallin).

Le procédé doit donc reposer sur l'utilisation de la sérigraphie et les cellules ne doivent pas présenter de courbure afin de favoriser le passage au substrat mince.

L'étude est divisée en deux parties : une étude simulation présentée dans ce chapitre et une étude expérimentale qui fera l'objet du dernier chapitre.

L'étude de simulation à deux dimensions sous ISE-TCAD permettra de mettre en évidence les points critiques de cette structure, en fixant des paramètres réalistes tenant compte des limites géométriques imposées par la technique de sérigraphie.

La qualité minimale du matériau nécessaire pour une application sur structure IBC sera donnée.

V-4. Partie théorique – simulation

V-4-1. Introduction au logiciel ISE-TCAD

La simulation numérique bidimensionnelle de la structure RCC ou IBC a été effectuée à l'aide du logiciel ISE-TCAD version 6.5, développé en Suisse par l'entreprise ISE (Integrated System Engineering) qui a été rachetée par Synopsys [23]. Le but de ce logiciel est la simulation 1D, 2D ou 3D de dispositifs à semi-conducteurs, de composants optoélectroniques ou encore d'autres systèmes physiques tels que les effets thermiques induits par laser, ou recuit. Plusieurs étapes sont nécessaires pour parvenir à une simulation d'un dispositif photovoltaïque.

• La première consiste à élaborer la géométrie de la structure (module MDRAW) à partir d'un élément de référence (fig. V-5). A cette étape, le type de matériau est également choisi ainsi que les niveaux de dopage pour cette couche constituant la structure.

• Il est ensuite nécessaire de procéder à un maillage (module MDRAW) des différentes zones où un compromis doit être trouvé entre un maillage suffisamment fin pour ne pas perdre en précision au niveau des calculs et un maillage excessivement fin qui impliquerait un temps de calcul trop long. En général, un maillage plus fin est réalisé dans les zones proches des surfaces et interfaces possédant de forts gradients, tandis qu'un maillage étendu sera utilisé pour les zones uniformément dopées loin des surfaces et interfaces.

• Les données liées à chaque couche sont ensuite introduites pour calculer le taux de génération optique (module OPTIK).

• Une fois le maillage optimisé, la résolution des équations différentielles partielles couplées par la méthode des éléments finis (module DESSIS) est effectuée à partir des différentes valeurs de paramètres choisies. Les conditions aux limites des équations de base des semi-conducteurs sont fixées par les propriétés des surfaces. Le potentiel électrostatique et les concentrations des électrons et des trous de cette résolution numérique permettent de calculer les densités de trous et d'électrons, les paramètres physiques de transport, de génération et de recombinaison des porteurs. Enfin l'affichage des résultats (I-V, réponse spectrale) se fait à travers le module INSPECT.

V-4-2. Les modèles physiques utilisés

• Rétrécissement de la bande interdite (Band-Gap Narrowing»:

Pour un niveau de dopage supérieur à 10¹⁷cm⁻³, la distance entre les atomes dopants diminue et leurs fonctions d'ondes se recouvrent. Ces interactions provoquent ainsi un élargissement du niveau initialement discret des impuretés, ce qui conduit à la réunion de cette bande d'énergie des impuretés ionisées en excès avec la bande la plus proche (de conduction ou de valence selon le type de dopage). En conséquence, toutes ces modifications entraînent une réduction apparente de la largeur de bande interdite. Ce phénomène est plus connu sous le nom de «<u>Band-Gap Narrowing</u>»(BNG). Nous utiliserons le modèle développé par Del Alamo et Swanson [24].

• Mobilité des porteurs de charge :

Les électrons et les trous ont des valeurs de mobilité différentes qui dépendent principalement de leur masse effective dans le réseau cristallin. Le modèle de Masetti et al. utilisé sous ISE-TCAD tient compte de la dépendance de la mobilité en fonction du dopage. [25].

• Recombinaisons volumiques et surfaciques :

Les principaux mécanismes de recombinaison ont été brièvement décrits dans le premier chapitre et sont pris en compte par le logiciel.

- Recombinaison via des niveaux profonds :

Le modèle de recombinaison des porteurs par l'intermédiaire d'un seul niveau profond proposé par les physiciens Schockley, Read et Hall (S.R.H)

- La relation de Kendall [26] reliant la durée de vie des porteurs minoritaires et la concentration de dopage, par exemple N_A pour un matériau de type P.

- Recombinaison Auger dominant à partir d'un niveau de dopage de 10¹⁷atomes/cm⁻³. Le modèle utilisé est celui établi par Lanberg [27].

- Recombinaison surfacique est représentée par un modèle calculé sur celui de SRH.

• Durée de vie des porteurs minoritaires.

Chacun de ces mécanismes va successivement influer sur la durée de vie en volume des porteurs minoritaires, qui s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Kendall}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \qquad (V-1)$$

avec τ_{SRH} la contribution à la durée de vie définie par le modèle de Shockley-Read-Hall. $\tau_{kendhall}$ désigne la durée de vie, inversement proportionnelle à la concentration de dopants, définie par Kendall. Enfin, τ_{Auger} représente la contribution apportée par les différents mécanismes de recombinaison Auger.

• Génération de porteurs par absorption de lumière :

Pour caractériser cette photogénération, on introduit un taux de génération G, qui est en compétition avec le terme de recombinaison. Ce taux de génération, défini en un point du matériau pour une énergie de photon donnée, dépend du flux de photons en ce point.

V-5. Simulation de structures sous ISE-TCAD

V-5-1. Simulation d'une structure photovoltaïque standard

Une cellule à structure classique sur substrat mince (150µm) a tout d'abord été simulée pour servir de référence à l'étude (figure V-5).

La résistivité du silicium mc-Si POLIX fournie par PHOTOWATT INT S.A a été déterminée par la méthode de mesure « quatre pointes ». La durée de vie des porteurs minoritaires est fixée à 30µs.

Les paramètres fixés sont les suivants:

- Emetteur N⁺ : dopage 2.10²⁰ cm⁻³, profil Erfc, profondeur 0.5µm
- Substrat : Dopage 3.10¹⁶ cm⁻³, durée de vie : 30µs, épaisseur 150µm
- BSF P+ : Dopage 5.10¹⁸cm⁻³, profondeur 2µm
- Couche anti-réflective face avant SiN : épaisseur 75nm, indice de réfraction n=2
- Texturation de surface face avant : angle de 54.7°
- Recombinaison de surface face arrière SFAR non influente (présence du BSF)
- Recombinaison de surface face avant $S_{FAV} = 10^5 \text{ cm/s}$
- Résistivité des contacts nulle → facteur de forme surestimé prise en considération dans les calculs.

Tableau V-1. Performances de la cellule standard sur substrat mince obtenues par la simulation sous

ISE-TCAD

Résultats	V_{co}	Jcc	FF	η
	(mV)	(mA/cm^2)	(%)	(%)
Cellule standard	599	33.76	82.41	16.67



Figure V-5. Représentation du maillage de la structure standard

V-5-2. Simulation de la structure IBC

Pour étudier la structure IBC, une structure de référence est tout d'abord définie (fig.V-6). Les distances fixées pour l'élément de symétrie sont conformes aux spécificités technologiques liées à la sérigraphie. Les valeurs des différents paramètres sont données dans le tableau V-2.



Figure.V-6. Schéma en coupe de la structure IBC simulée sous ISE-TCAD

A) La face avant

Il est possible de réduire la vitesse de recombinaison face avant en développant un champ dopé P⁺ appelé FSF (<u>Front Surface Field</u>), reposant sur le même principe que le champ BSF utilisé pour la structure classique. Ce dernier doit cependant posséder une concentration de surface se situant vers les 10^{19} cm⁻³, ainsi qu'une faible profondeur de dopage afin de limiter les recombinaisons de type Auger. Puisque aucun contact n'est présent, la formation d'une jonction flottante (FJ) peut également être envisagée. La présence du FSF dans la structure de référence limite l'influence de la vitesse de recombinaison en face avant S_{FAV}. Pour des vitesses de recombinaison S_{FAV} inférieures à 10000cm/s, les performances du dispositif ne sont pas affectées (fig.V-7).

A l'inverse, en l'absence de champ de surface avant, la vitesse de recombinaison devient extrêmement critique sur la tension en circuit ouvert dès que sa valeur dépasse les 100cm/s. Il est normalement possible d'obtenir de telles qualités de passivation avec une couche unique de nitrure de silicium SiN sans passer par une diffusion de dopants. La présence d'une texturation de surface peut cependant entraîner une augmentation de la vitesse de recombinaison jusqu'à un facteur 5 (\rightarrow S_{FAV} = 500cm/s), à cause de l'augmentation de la surface développée. Il sera donc important de procéder à une préparation de surface de qualité (type RCA) après texturation.



Figure V-7. Influence de la vitesse de recombinaison effective face avant S_{FAR} sur la densité de courant J_{CC}., pour un FSF de 1.10²⁰ cm³ et 0,2 µm et sans FSF [28].

B) La face arrière

La vitesse de recombinaison fixée sur la face arrière S_{FAR} est de 1000cm/s et correspond à une passivation de qualité moyenne. Cette valeur concerne essentiellement la distance d entre les zones dopées. En effet, les autres régions de la surface arrière (N⁺ et P⁺) seront principalement limitées par les recombinaisons de type Auger liées aux forts dopages, surtout si les concentrations en surface sont élevées.

C) Plots de dopage - géométrie de l'émetteur et du champ arrière

Le plot P⁺ possède des caractéristiques de dopage proches de celles obtenues par sérigraphie d'une couche d'aluminium. La largeur du plot de $2 \times Xp^+ = 200 \mu m$ est réaliste par rapport aux limites de sérigraphie.

La demi-distance Xn⁺ peut être facilement variable en fonction de la technologie utilisée. La concentration de dopants en surface est fixée à 2^{E19}cm⁻³ pour la structure de référence.

D) Les contacts

Les contacts métalliques situés sur la face arrière recouvrent la totalité des surfaces dopées dans la structure de référence. La vitesse de recombinaison à l'interface métal/plot de dopage est fixée à 10⁷ cm/s. Le facteur de forme est surestimé comme pour la structure classique car la résistivité des contacts n'est pas considérée.

Nom	Définition	Valeur
W	Epaisseur du substrat	150µm
d	Distance entre les zones dopées N ⁺ et P ⁺	50µm
S _{FAV}	Vitesse de recombinaison en face avant	1000cm/s
S _{FAR}	Vitesse de recombinaison en face arrière	1000cm/s
R _{FAR}	Réflectivité face arrière	90%
earc	Epaisseur de la couche anti-réflective	75nm

Tableau V-2. Valeurs des paramètres pour la structure de référence IBC

nARC	Indice de réfraction de la couche anti-réflective	2
Xn ⁺ /2	Demi-largeur du plot N ⁺	600µm
Xp ⁺ /2	Demi-largeur du plot P+	100µm
τ _{bulk}	Durée de vie des porteurs dans le substrat	30µs
\mathbf{N}_{a}	Niveau de dopage du substrat	1 ^{E16} cm ⁻³
Np^+	Concentration en surface du plot P+	5 ^{E18} cm ⁻³
Nn ⁺	Concentration en surface du plot N+	2 ^{E19} cm ⁻³
N _{FSF}	Concentration en surface du front surface field	0.2µm
dp+	Profondeur de dopage du plot P+	2μm
dn+	Profondeur de dopage du plot N ⁺	0.6µm
dfsf	Profondeur de dopage du front surface field	0.2µm
S _{metal/SC}	Vitesse de recombinaison au niveau des contacts	10 ⁷ cm/s

V-5-2. Résultats de simulation

Pour la valeur de durée de vie fixée des porteurs minoritaires, la longueur de diffusion L_d est de 300 μ m. Elle correspond au double de l'épaisseur du substrat. La structure de référence (Tab.V-3) possède des performances moyennes fortement limitées par la tension en circuit ouvert.

Tableau V-3. Résultats obtenus pour la cellule IBC de référence

	Vco(mV)	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)	n(%)
Cellule IBC Ref	569	33.17	81.6	15.42

A) Etude du plot P+ BSF

La profondeur dp+ ou le niveau de dopage Np+ n'ont pas une grande influence sur le rendement de la cellule tant que la profondeur du plot dépasse 1µm (fig.V-8). La tension

en circuit ouvert est le paramètre particulièrement dégradé si la profondeur de dopage trop faible. Un niveau de dopage obtenu à partir d'un recuit d'aluminium déposé par sérigraphie sera suffisant. Il ne devrait donc pas être nécessaire d'utiliser des diffusions haute-température à base de bore pour la formation du plot BSF.



Figure V-8. Influence des plots de dopage P⁺ ou BSF sur les performances de cellules IBC

B) Etude du plot N⁺ émetteur

A partir des résultats de simulation (fig.V-9), on remarque que la profondeur du plot dn⁺ est particulièrement critique pour les performances de la cellule tandis que l'influence de la concentration en surface reste relativement réduite. Ces observations concordent avec celles obtenues par O.Nichiporuk qui donne deux raisons pour expliquer l'impact de la profondeur de l'émetteur sur la tension en circuit ouvert [29].



Figure V-9. Influence du plot de dopage N^+ ou émetteur sur les performances de cellules IBC

Le courant de saturation de l'émetteur dépend de la concentration de surface, de sa profondeur et de la vitesse de recombinaison à la surface. Pour la structure de référence IBC, la recombinaison en surface au niveau de l'émetteur est fixée par la présence du contact, qui recouvre intégralement l'émetteur (Smétal/SC).

Des calculs de courant de saturation en fonction des vitesses de recombinaison de surface, et des caractéristiques de l'émetteur sont disponibles dans [30]. Les figures V-10 et V-11 illustrent l'évolution du courant de saturation pour différentes situations.

Tout d'abord, si la vitesse de recombinaison en surface est élevée (10⁶ cm/s), comme cela est le cas pour nos simulations (vitesse de recombinaison fixée par le contact pleine surface), la figure V-10 montre clairement qu'il est souhaitable de former des jonctions profondes afin de réduire le courant de saturation. A l'inverse, si la vitesse de recombinaison en surface est modérée (passivation à base de SiN ou SiO₂ \rightarrow S = 5.10^3 cm/s), alors il est nécessaire de réaliser des jonctions minces et peu dopées en surface (réduction des recombinaisons Auger). Cette condition est par ailleurs confirmée par les simulations sous ISE-TCAD effectuées par J. Schumacher [32].



Figure.V-10. Evolution du courant de saturation en fonction de la profondeur de jonction pour différentes valeurs de concentration de surface, avec une vitesse de recombinaison de surface fixée à

10⁶ cm/s.



Figure.V-11. Evolution du courant de saturation en fonction de la profondeur de jonction pour différentes valeurs de concentration de surface, avec une vitesse de recombinaison de surface fixée à 5.10³ cm/s.

La figure V-12 présente la valeur optimale de profondeur de jonction en fonction de la vitesse de recombinaison en surface.

A l'échelle expérimentale, il est préférable de diminuer la surface de contact, (métallisation partielle [31]), et de tendre vers des émetteurs peu profonds avec une faible concentration de surface.

Cependant, une faible concentration de surface (<10²⁰cm⁻³) sera difficile à obtenir par les techniques de dopage actuelles et posera des problèmes de résistance de contact si les contacts sont déopsés par sérigraphie. Le concept de l'émetteur sélectif pourrait donc être appliqué aux cellules IBC.

On constate donc que les paramètres fixés pour l'émetteur dépendront considérablement de la définition de la structure exacte. Pour le procédé expérimental étudié, l'émetteur aura les caractéristiques d'un émetteur standard formé par POCl₃ avec une concentration de surface importante (3.10^{20} cm⁻³) et une profondeur de $0.5-0.6\mu$ m. La métallisation sur l'émetteur ne couvrira ce dernier que partiellement et une passivation SiN_x sera bénéfique.



Figure.V-12. Evolution du courant de saturation en fonction de la profondeur de jonction pour différentes valeurs de vitesse de recombinaison de surface, avec une concentration de surface fixée à 10^{20} cm³.

C) Optimisation de la géométrie des plots de dopage N+ et P+

La détermination de la géométrie des plots à l'arrière de la cellule est complexe car elle dépend des paramètres suivants :

- La qualité électronique du silicium utilisé
- La résistivité du silicium
- La vitesse de recombinaison en face arrière (présence d'une couche de passivation)
- La distance « d » entre les plots de dopage
- Les caractéristiques des plots de dopage XN+, XP+ (dopage en surface, profondeur)
- Le type de métallisation (complète ou partielle)

Les valeurs de ces paramètres influeront sur la tension en circuit ouvert, le courant de court-circuit, et la résistance série. A partir d'une approche théorique et une étude de simulation avec le logiciel ISE-TCAD, il est possible de comprendre l'influences générale de ces paramètres pour évaluer la géométrie optimale de la structure.

Influence sur le courant de court-circuit :

Pour une largeur du plot N⁺ largement supérieure à celle du plot P⁺, la fraction de surface de jonction active augmente par rapport à celle constituée par le BSF et la distance d. Ainsi les porteurs photogénérés pourront plus aisément rejoindre l'émetteur (fig.V-13). Par consèquent, il est en général préfarable d'augmenter la largeur de jonction pour augmenter le photocourant de la cellule. Néanmoins, le rapport optimal XN⁺/XP⁺ dépend aussi des caractéristiques de l'émetteur (courant de saturation) et de la valeur finale de la résistance série.



Figure V-13. Influence du rapport Xn^+/Xp^+ sur le courant de court-circuit pour la structure de référence.

Influence sur la tension en circuit ouvert :

Pour la structure de référence, on observe une évolution opposée de la tension en circuit ouvert et du courant de court-circuit en fonction du rapport entre la largeur des plots Xn^+/Xp^+ (fig.V-14). Un accroissement de la surface active de l'émetteur réduit la tension en circuit ouvert dans les conditions fixées pour la structure de référence (émetteur peu profond, recouvrement complet du contact sur l'émetteur ainsi que vitesse de recombinaison élevée au niveau du contact). La valeur du V_{co} est clairement améliorée lorsque l'émetteur est optimisé (profondeur de dopage atteint 2µm) (fig.V-15) Avec une métallisation partielle, et une passivation de type SiN_x , il est alors possible d'obtenir des valeurs de tensions en circuit ouvert supérieures à 640mV.



Figure V-14. Influence du rapport Xn^+/Xp^+ sur la tension en circuit ouvert pour la structure de référence. Les recombinaisons en surface au niveau de l'émetteur sont fixées par la présence du contact $(S=10^7 \text{ cm/s})$



Figure V-15. Evolution de la tension en circuit ouvert en fonction du rapport longueur de diffusion sur épaisseur de la plaquette (Ld/W) pour un rapport $Xn^+/Xp^+ = 6$. Les recombinaisons en surface au niveau de l'émetteur sont fixées par la présence du contact (S=10⁷cm/s). En présence d'une métallisation partielle et d'une passivaiton SiN_x, le V_{so} peut continuer à augmenter.

Pour la structure de référence (émetteur non optimisé), on constate que le rendement de conversion augmente jusqu'à un rapport XN⁺/XP⁺ égal à 10 (fig.V-16. Si à l'inverse, l'émetteur est optimisé (profondeur de dopage suffisante), alors le rapport optimal XN⁺/XP⁺ sera supérieur à 10. La seule limitation concernera alors la valeur de la résistance série. Ce paramètre sera détaillé dans le prochain chapitre.



Figure V-16. Influence des demi-largeurs des plots de dopage Xn^+ et Xp^+ sur les performances de cellules IBC- Les recombinaisons en surface au niveau de l'émetteur sont fixées par la présence du contact $(S=10^7 cm/s)$.

D) Etude de la distance entre les plots de dopage

La figure V-17 présente l'influence de la distance d entre les plots pour une vitesse de recombinaison en face arrière fixée à $S_{FAR} = 1000 \text{ cm/s}$. On constate une diminution importante du rendement en fonction de l'accroissement de la distance d. Cet effet sera fortement dépendant de la valeur de recombinaison en face arrière S_{FAR} fixée. Pour la structure de référence, nous avons fixé une distance d égale à 50µm. Il faudra vérifier si cette distance est expérimentalement réalisable par sérigraphie. L'influence de cette distance sur la résistance série sera également détaillée dans le prochain chapitre.



Figure V-17. Influence de la distance inter-plot sur les performances de cellules IBC

E) Etude de la recombinaison en face arrière

La vitesse de recombinaison en face arrière peut être variable en fonction de la technique de passivation utilisée. Elle devient critique pour des valeurs supérieures à 1000cm/s (fig.V-18). Si les porteurs se situent au-dessus de l'émetteur, ils ne devraient pas être sensibles à la valeur de S_{FAR}. Pour les porteurs photogénérés au-dessus de la région « d » entre les zones dopées, la valeur de S_{FAR} aura une importance considérable. Les performances de la cellule seront donc dépendantes non seulement de la vitesse de recombinaison en face arrière mais aussi de la largeur de la région « d » entre les zones dopées.



Figure V-18. Influence de la vitesse de recombinaison en face arrière sur le rendement des cellules IBC pour une distance d égale à 50µm

V-5-3. Comparaison entre la structure IBC et la structure standard

Le paramètre considéré comme le plus critique pour les cellules à contacts arrière est la qualité électronique du substrat, et plus précisément le rapport entre la longueur de diffusion et l'épaisseur du substrat. En effet, les porteurs photogénérés dans les premiers micromètres de la cellule doivent traverser l'épaisseur du substrat pour atteindre la jonction située sur la face arrière. Cependant, le besoin d'utiliser un matériau de qualité supérieure n'est pas seulement justifié par cette raison. La géométrie de la cellule peut aussi nécessiter de très grandes longueurs de diffusion. Les porteurs photogénérés audessus de la zone P⁺ doivent diffuser transversalement vers la face arrière mais aussi latéralement pour atteindre la jonction. Cette diffusion latérale dépend de la largeur du plot de dopage XP⁺ et la distance « d » entre les plots (fig. V-19). Pour les structures simulées sous ISE-TCAD, la distance latérale moyenne, égale à $(d + XP^+)/2 = 125\mu m$, aura une faible influence. Au niveau expérimental, nous verrons que cette distance est en général supérieure à $125\mu m$.



Figure VI-19. Schéma non à l'échelle représentant les distances à parcourir pour les électrons considérant un substrat p.

Les graphes V-20, V-21 présentent l'évolution des trois paramètres (V_{co}, J_{cc}, η) en fonction du rapport longueur de diffusion sur épaisseur du substrat (Ld/W) pour trois cellules avec une épaisseur de substrat W = 150 μ m :

- La cellule conventionelle décrite précédemment (page.167)
- La cellule IBC de référence

• Une cellule IBC optimisée (profondeur de l'émetteur $2\mu m$, $XN^+ = 1000\mu m$ et $S_{FAR} = 100 \text{ cm/s}$). Le tableau V-3 donne les résultats de simulation obtenus pour cette structure. Dans ce cas, la durée de vie des porteurs minoritaires est toujours fixée à 30 μ s.

Tableau V-3. Comparaison des performances entre la cellule IBC de référence et la structure IBC optimisée.

	Vco(mV)	Jsc(mA/cm ²)	FF(%)	n(%)
IBC Ref	569	33.17	81.6	15.42
IBC optimisée	622	35.08	82.37	17.98



Figure V-20. Comparaison des performances au niveau du V_{co} et du J_{cc} entre une cellule standard et la cellule IBC optimisée en fonction du rapport longueur de diffusion sur épaisseur du substrat.

Puisque la structure IBC bénéficie d'un émetteur adapté et d'une excellente passivation de surface avant et arrière, la tension en circuit ouvert dépasse largement celle d'une cellule à structure classique. L'augmentation de la surface de jonction active permet d'accroître le courant de court-circuit de +2mA/cm². Le gain en courant de court-circuit dû à l'absence de grille à l'avant de la cellule est donc clairement mis en évidence.

Avec ces nouvelles conditions expérimentales, il apparaît que les performances de la cellule IBC sont supérieures à celles de la structure standard dès que le rapport entre la longueur de diffusion et l'épaisseur du substrat est supérieur à 2 (fig. V-21).


Ce résultat permet donc d'envisager l'utilisation de matériau de qualité limitée comme le silicium multi-cristallin.

Figure V-21. Comparaison des performances au niveau du rendement entre une cellule standard et la cellule IBC optimisée en fonction du rapport longueur de diffusion sur épaisseur du substrat.

V-6. Conclusion

Ce chapitre présente tout d'abord les différentes structures à contacts arrière existantes (IBC, MWT, EWT) et compare leurs avantages et inconvénients ainsi que leurs performances.

L'étude de simulation effectuée sous ISE-TCAD a permis de démontrer l'intérêt de la structure IBC à partir d'une comparaison avec la cellule à structure classique, et cela dans un contexte de réalité technologique tenant compte des limites imposées par la technique de sérigraphie. L'étude a confirmé que la structure IBC nécessite l'utilisation d'un substrat mince et de bonne qualité électronique mais a également montré qu'un rapport $L_d/W = 2$ semble suffisant pour atteindre des rendements de conversion satisfaisants. Cela laisse entrevoir la possibilité d'utiliser des matériaux de qualité électronique moyenne, surtout si les plaquettes sont minces. L'analyse effectuée sur l'évolution des courants de saturation indique que les recombinaisons au niveau de l'émetteur dépendent fortement des caractéristiques de la structure fabriquée. L'obtention de hautes valeurs de tension en circuit ouvert passe par une surface de métallisation réduite et par une passivation efficace sur un émetteur qui possède une concentration de surface limitée. Si ces conditions sont réunies, la structure IBC permettra d'obtenir des tensions en circuit ouvert supérieures à celles obtenues avec des structures classiques.

De la même façon, l'absence de contacts sur la face avant conduit à de fortes densités de courant de court-circuit à condition d'optimiser la géométrie de la structure afin d'augmenter la surface de jonction active.

L'objectif du prochain chapitre sera de vérifier dans quelles mesures les valeurs des paramètres fixées dans l'étude de simulation seront réalisables à l'échelle expérimentale. Le lien entre la géométrie de la structure et la valeur de la résistance série sera également décrit. Enfin , l'intérêt de l'utilisation de matériaux de durée de vie limitée devra aussi être vérifié.

V-7. Références - Chapitre V.

- J. Jürgens, P. Ashenbrenner, V. Desai, C. Erban: "Back Contact Solar Cells in BIPV applications - A new dimension of architectural PV design", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [2] J.M. Gee, W.K. Schubert, P.A. Basore : "Emitter Wrap Through Solar Cells", Proceedings of the 23rd IEEE PV Specialist Conference, p.265, Louisville, USA, 1993.
- [3] R.N. Hall, T.J. Soltys : "Polka-dot solar cell", Proceedings of the 14th IEEE PV Specialist Conference, p.550, San Diego, USA, 1980.
- [4] R.J. Schwartz, M.D. Lammert: "Silicon solar cells for high concentration applications", Internat. Electron Devices Meeting, Washington DC (1975) 350-351.
- [5] M.D. Lammert, R.J. Schwartz : "The interdigited back contact solar cell: a silicon solar cell for use in concentrated sunlight", IEEE Trans. Electron Devices 24 (1977) 337-342.
- [6] R.A. Sinton, R.M. Swanson : "Design criteria for Si point-contact concentrator solar cells", IEEE Trans.Electron Devices 34 (1987) 2116-2123.
- [7] R.A. Sinton, R.M. Swanson : "Simplified backside-contact solar cells", IEEE Trans. Electron Devices 37 (1990) 348-352.
- [8] K. Matsukama, H. Yagi, Y. Kida, T. Takahashi, K. Nishinoiri, T. Warabisako, T. Uematsu, K. Morita : "Exact analytical simulation for large area simplified backside-contact silicon solar cells", Proceedings of the 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Kyoto, Japan (1990) 505-508.
- [9] R.R. King, R.A. Sinton, R.M.Swanson : "One-Sun Single crystalline silicon solar cell" research, Report N^o.Sand91-7003 (1991).
- [10] R.A. Sinton, P.J. Verlinden, R.A. Crane, R.M. Swanson, C. Tilford, J. Perkins, K. Garrison : "Large-area 21% efficient Si solar cells", Proceedings of the 23rd IEEE PV Specialist Conference, p.157, Louisville, USA, 1993.
- [11] P.J. Verlinden, R.M. Swanson, R.A. Crane : "7000 high efficiency cells for a dream", Prog.Photovolt.2 (1994) 143-152.
- [12] R.A. Sinton, P.J. Verlinden, R.M. Swanson, R.A. Crane, K. Wickham, J. Perkins : "Improvements in Si-backside contact solar cells for high-value one sun applications", Proceedings of the 13th European PV Solar Energy Conference, p1586, Nice, France, 1995.
- [13] P.J. Verlinden, R.A. Sinton, K. Wickham, R.A. Crane, R.M. Swanson : "Backside-contact silicon solar cells with improved efficiency for the 96 world solar challenge", Proceedings of the 14th European PV Solar Energy Conference, p.96, Barcelona, Spain, June 1997.
- [14] S.W. Glunz, J. knobloch, C. Hebling, W. Wettling : "The range of high-efficiency silicon solar cells fabricated at Fraunhofer ISE", Proceedings of the 26st IEEE Photovoltaic Conference, Anaheim, California, USA (1997) 231-234.
- [15] J. Szlufcik, Presentation EuroPV, Kranska-Gora, Slovenie, October 2004.
- [16] Photovoltech.Cells:MAXIS.BC+:<u>http://www.photovoltech.be/html/UK/downloads/MaxisBC_UK.pdf</u>
- [17] Pin-up cells, <u>http://www.sollandsolar.com/products.htm</u>
- [18] J.M. Gee et al, Proceedings of the 23rd IEEE PV specialist conference, p265, 1993.
- [19] A. Schoenecker et al, 2nd WCPEC, pp.1677-1680.
- [20] H. Knauss, P. Fath, W. Jooss, M.M^cCann, E. Rüland, S. Steckemetz : "Large area metallization wrap through cells with thick film metallization", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [21] W. Neu, A. Kress, W. Jooss, P. Fath, E. Bucher : "Low-cost multicrystalline back-contact silicon solar cells with screen-printing metallization", Solar Energy Materials & Solar Cells 74 (2002) 139-146.
- [22] D. Smith et al, IEEE Trans. Elec. Dev. ED-46, No.10, 1999, p.1993-1999.

- [23] http://www.synopsys.com/products/acmgr/ise/former_ise_overview.html
- [24] J. Del Alamo, S.Swirhun, and RM.Swanson : "Measuring and modelling minority carrier transport in heavily doped Silicon", Solid-State Electronics, vol.28, no.1, p.47-54,1985.
- [25] G.Masetti, M.Severi, and S.Solmi : "Modelling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, Phosphorous-and Boron-doped Silicon", IEEE Trans on Electron Devices, vol.ED-30,p.764-69,1983.
- [26] D.Kendall, Conf.on Physics and Application of Lithium Diffused Silicon, NASA, déc. 1969.
- [27] P.T.Lansberg, Solid-State Electronics, vol.30, p1107, 1987.
- [28] Rapport de stage DEA, O.Martin, Laboratoire PHASE, Résultats obtenus à partir de simulation d'une structure RCC avec ISE-TCAD, 1998.
- [29] Thèse O. Nichiporuk; Réalisation de cellules RCC, Laboratoire LPM- INSA Lyon, Université de Lyon, Mai 2005-09-04.
- [30] Thèse S. Noël : « Etude et réalisation de cellules photovoltaïques en silicium par recuit thermique rapide », Laboratoire PHASE, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Mars 1999.
- [31] O. Nichiporuk, A. Kaminski, M. Lemiti, A. Fave, V. Skryshevsky: "Optimisation of interdigitated back contacts solar cells by two-dimensional numerical simulation", Solar Energy Materials & Solar Cells 86 (2005) 517-526
- [32] PhD, J.O. Schumacher: "Numerical simulation of silicon solar cells with novel cell structures", Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, 2000.

Chapitre VI

Réalisation de cellules à contacts

arrière

VI-1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la structure IBC nécessite en général un procédé technologique complexe avec de nombreuses étapes d'alignement, des dopages localisés à base de phosphore et de bore, une passivation face avant excellente qui nécessite en général l'établissement d'un champ de surface avant ou d'une jonction flottante.

L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité d'un procédé hautement simplifié, industriellement transférable reposant sur l'utilisation de la sérigraphie, et comportant une réduction du nombre d'alignements et d'étapes de dopage.

L'étude de simulation montre que l'obtention de très hauts rendements de conversion avec une structure IBC nécessite une excellente passivation de la face avant ($S_{FAV} < 100$ cm/s) et de la face arrière, une utilisation d'un matériau de qualité suffisante et une optimisation de la géométrie et des caractéristiques des plots de dopage.

Dans le cadre de cette étude, le but n'est pas d'atteindre de très hauts rendements de conversion (η >19%), mais de proposer une structure alternative à la structure classique adaptée aux plaquettes de silicium minces (150µm-200µm), de préférence multicristallin, dont le rendement puisse largement rivaliser avec celui de la structure classique.

Cela aura pour avantage d'éviter une courbure de substrat et de proposer une structure présentant un aspect esthétique différent, considéré comme plus intéressant pour l'intégration au bâtiment.

Pour cela, deux approches différentes seront présentées : l'utilisation de pâtes métalliques dopées et l'investigation du procédé BBC (Buried Base Contact) reposant sur l'utilisation d'une gravure plasma.

L'étude de la structure à contacts arrière s'intègre dans le cadre du projet national Sinergie, dont trois laboratoires (PHASE, INSA-Lyon et CEA-GENEC) étudient un procédé de fabrication adapté à différentes applications [1] : procédé RCC simplifié (laboratoire PHASE) [2], procédé RCC pour hauts rendements de conversion (CEA-GENEC), procédé RCC pour couches minces de silicium [3].

VI-2. Description des équipements utilisés

La méthode de sérigraphie est très répandue dans l'industrie photovoltaïque (principalement pour le dépôt des contacts métalliques) pour diverses raisons : la vitesse de réalisation est très élevée (une plaque par seconde), et surtout, la quantité de pâte déposée peut atteindre jusqu'à 15-20µm après cuisson, permettant de transporter d'importantes densités de courant. Le concept de la sérigraphie repose sur l'impression d'une encre (ou pâte) visqueuse à travers les ouvertures d'une toile pour déposer un motif donné sur un substrat. L'équipement de sérigraphie dont dispose le laboratoire PHASE est semi-automatique de marque Aurel (Italie), type C1010B et ne dispose pas d'alignement par caméra. La description détaillée de cet équipement est disponible dans la référence [4]. Les pâtes de sérigraphie sont des produits commerciaux disponibles chez deux fournisseurs (Ferro et Dupont). Pour que le contact déposé soit de qualité, il est nécessaire que les différentes pâtes aient les propriétés suivantes :

- Faible résistance spécifique de contact avec le silicium.
- Faible résistance interne de la pâte.
- Bonne adhérence sur la surface du silicium.
- Possibilité de pouvoir percer si nécessaire une couche anti-reflet et/ou de passivation pour obtenir un contact métal-semiconducteur.
- Bonne qualité d'impression, avec un rapport d'aspect hauteur/largeur élevé.
- Bonne soudabilité pour assembler les cellules en modules.

Après dépôt de la pâte, il est nécessaire d'effectuer l'opération d'étuvage pour évaporer les solvants volatils présents dans l'encre (T<200°C-10min). Ensuite, l'étape de déliantage a pour but de brûler tous les composés carbonés présents dans la pâte en réalisant un recuit à température moyenne (550°C pendant 35s) sous air. Après le déliantage vient la phase du frittage de la pâte à haute température, où les grains métalliques vont s'agglomérer. Dans le même temps, ils forment le contact métal/semi-conducteur à l'aide de la fritte de verre.

Toutes les étapes liées à la sérigraphie comprenant le dépôt des contacts avec alignement, l'étuvage, et le recuit sont effectuées au laboratoire PHASE. Pour cela, le four à recuit rapide FAV4 de la société Jipelec fut adapté pour le traitement thermique des cellules à l'extérieur du réacteur afin d'éviter une pollution du quartz et de permettre un recuit sous air. Les premières études expérimentales ont porté sur l'optimisation du dépôt de sérigraphie et du recuit de contacts pour des cellules conventionnelles. Des plaquettes mc-Si fournies par Photowatt et EniTechnologie (Italie), déjà traitées pour la formation des contacts (texturation, jonction, et couche de SiN) ont été utilisées. Une calibration à l'aide d'un thermocouple de classe K établissant le lien entre la température du substrat et la puissance des lampes (seul paramètre pouvant varier) a été effectuée. L'optimisation des conditions de puissance des lampes pour le pic de recuit a permis d'obtenir les résultats donnés dans le tableau VI-1 ci-dessous. Le facteur de forme reste principalement limité par des effets de court-circuit liés à une ouverture de jonction non-optimale.

Tableau VI-1. Caractérisation I-V effectuée au CEA-GENEC sur des cellules à structure classique sur des substrats mc-Si(p)

Matériaux mc-Si	V _{co} (mV)	$J_{cc}(mA/cm^2)$	$R_p(\Omega.cm^2)$	FF(%)	η(%)
Valeur moyenne	591	32.5	500-600	72	13.80
Valeur maximale	598	33.3	1000	74	14.73

Les caractérisations des cellules réalisées sont effectuées au laboratoire LPM de l'INSA de Lyon (LBIC, Thermographie Infra-Rouge, TLM, I-V sous obscurité, SunVoc) et au CEA-GENEC (réponse spectrale sous injection).

VI-3. Investigation d'un procédé de fabrication

Pour l'instant, Sunpower.Corp est la seule industrie qui est parvenue à produire des cellules RCC à haut rendement [5] en passant d'une technologie type micro-électronique dans un premier temps vers un procédé à coût réduit adapté à une diversité de substrats en évitant l'utilisation de la photolithographie [6].

D'autres laboratoires développent actuellement des technologies basées sur l'utilisation de la sérigraphie, mais pour l'instant les résultats obtenus demeurent discrets malgré l'intérêt des procédés développés. Ainsi, le laboratoire de Constance (UKN) a pour objectif de mettre au point un procédé IBC en utilisant un matériau mc-Si de type N [7]. Ce choix est probablement plus judicieux car le matériau de type N, moins sensible aux impuretés métalliques, permet d'obtenir de meilleures longueurs de diffusion des porteurs minoritaires pour un budget thermique équivalent (chapitre III-ref [34]).

P. Hacke et J.M. Gee, de l'industrie Advent Solar, utilisent le concept de pâtes de sérigraphie dopantes aux cellules EWT et IBC, pour effectuer un dopage localisé et servir de barrière de diffusion [9]. L'application de ces pâtes a permis de développer un procédé de fabrication de cellules IBC entièrement par sérigraphie sur silicium de type N. Le rendement déduit des mesures SunVoc se situe pour l'instant vers les 10% mais des améliorations sont possibles [10].

VI-3-1. Etude des pâtes métalliques dopées

Le concept de pâtes métalliques dopées présentées dans la littérature pourrait s'avérer être une option intéressante pour la formation de la structure IBC car elles peuvent prétendre à la réalisation simultanée du contact et des plots de dopage, limitant donc le nombre d'alignements. Ces pâtes à base d'argent et de phosphore AgP peuvent aussi servir pour le concept de l'émetteur sélectif [11]. Rohatgi et al. ont montré qu'il est possible d'obtenir des profils de jonction atteignant une concentration en surface de 2.10¹⁹cm⁻³ pour une profondeur de 0.6µm, en effectuant un recuit standard dans un four à passage IR [12]. Notre objectif est donc de vérifier l'intérêt de ces pâtes en effectuant tout d'abord des mesures de profils SIMS et en les utilisant pour contacter l'émetteur fortement dopé sur des cellules conventionnelles. Pour cela, nous avons testé deux types de pâtes Dupont : La pâte PV168 avec fritte de verre nécessaire pour percer la couche de SiN et la PV167 sans fritte de verre.

Pour les mesures SIMS, les contacts métalliques sont, après recuit standard par four rapide RTP, enlevés par acide chlorhydrique concentré (HCl) ou par acide fluorhydrique (HF) (5%).

Les mesures SIMS, réalisées au laboratoire LPCS de Meudon, indiquent que l'argent diffuse plus loin que le phosphore pour la pâte PV167 (fig.VI-1). Cette observation est en accord avec les valeurs des coefficients de diffusion des deux espèces : $D_{Ag}(900^{\circ}C)=2.10^{-10}$ cm²/s [13] et $D_{p}(900^{\circ}C)=10^{-15}$ cm²/s [13]. Pour les conditions de recuit fixées (temps de recuit très faible 6-15s), il n'est donc pas possible de former simultanément une jonction et un contact.

Les observations sont quasi-similaires pour la pâte PV168. L'argent diffuse à la même profondeur que le phosphore. (fig.VI-2).

Néanmoins, L. Porter et al. [14] a observé pour un recuit classique à 1000°C pendant 10mn de la pâte PV167, une diffusion du phosphore allant jusqu'à 1 μ m de profondeur avec un dopage en surface de l'ordre de 2.10²⁰ cm⁻³.



Figure VI-1. Profil SIMS en coups/sec pour la pâte PV167 à une température de 900°C pendant 15s.



Figure VI-2. Profil SIMS en concentration pour la pâte PV168 à une température de 900°C pendant 15s

L'analyse de ces résultats donnée par Meier repose sur le fait que l'étape de recuit haute température au-dessus de la température de l'eutectique métal-silicium entraîne par épitaxie la formation d'une jonction ou bien d'un champ arrière par croissance de phase liquide. Le métal ne diffusant pas à travers la jonction, permet la formation d'un contact avec la couche dopée. Cette observation met donc en évidence des phénomènes autres que la diffusion, qui nécessitent une meilleure compréhension. Les mesures TLM indiquent aussi une excellente qualité de contact.

Sur ce principe, des rendements de 10.4% ont été atteints avec une pâte composée d'argent et d'antimoine AgSn pour la formation de l'émetteur et du contact [7].

A partir de ces premières analyses, nous avons donc décidé de ne pas étudier ces pâtes plus en détail pour notre procédé de fabrication de cellules à contacts arrière. Néanmoins, il est probable que ces pâtes possèdent un véritable intérêt. Une étude approfondie reposant sur les phénomènes de diffusion des dopants et sur la formation du contact avec différents types de recuit pourrait être envisagée dans le futur.

VI-3-2. Description du procédé BBC

Le procédé BCC (<u>Buried Base Contact</u>) consiste en la formation d'une jonction de type N^+ pleine surface que l'on grave ensuite localement par plasma pour permettre de former le plot P⁺ et le contact. Tous les contacts sont déposés par sérigraphie. L'avantage de ce procédé est la réduction du nombre d'étapes d'alignement grâce à la gravure plasma. Pour fabriquer une cellule, trois étapes de sérigraphie sont seulement nécessaires, dont une seule demande un alignement de précision (sérigraphie du contact-p dans la zone gravée).

Ce procédé a été précédemment étudié par Lüdemann et al. dont l'objectif était de réaliser une technologie de contacts interdigités en face avant pour application aux couches minces sur substrat isolant [15],[16] (fig.VI-3). Les cellules fabriquées dans un premier temps sur substrat de silicium atteignent des valeurs de rendement de 11.5% pour un éclairement face aux contacts (perte lumineuse de 20% environ). Le facteur de forme obtenu de 73.2% démontre qu'il est possible d'utiliser ce procédé avec une technologie sérigraphie ($R_s=1.6\Omega.cm^2$ et $R_p = 2.10^4\Omega.cm^2$). Les doigts d'aluminium pour formation de la zone P+ et du contact sont déposés dans une zone gravée de largeur 350µm tandis que la largeur du plot émetteur N⁺ est de 2.4mm.



Figure VI-3. Description d'une cellule suivant le procédé BBC [17].

D'autres concepts pourraient aussi être étudiés tels que le GAT process (Grid Aligned Trenching cell) ou encore le PE process (Patterned Emitter cell). Les résultats obtenus avec ces procédés sont cependant moins encourageants que le procédé BBC [17] (fig.VI-4)).



Figure VI-4. Description d'une cellule suivant les procédés GAT (à gauche) et PE (à droite) [17].

La première sérigraphie est destinée à déposer une pâte qui résiste à la gravure RIE pour séparer les zones N⁺ des zones P. La largeur de la zone gravée sera plus communément appelée X_{ZG} (fig.VI-5). La seconde étape consiste à déposer par sérigraphie le contact d'aluminium afin de former simultanément le plot P⁺ et le contact. La difficulté est d'aligner le contact dans la zone gravée de largeur limitée (X_{ZG}). En effet, un contact entre le doigt de sérigraphie et une des extrémités de la zone gravée engendre irréfutablement la formation de courts-circuits. Enfin, la dernière étape consiste à déposer le contact d'argent sur les zones N⁺.



Figure VI-5. Représentation des doigts de contacts à l'arrière de la cellule IBC

Tableau	VI-2.	Paramètres	géométriques	des	cellules	IBC	<i>réalisées</i>
---------	-------	------------	--------------	-----	----------	-----	------------------

Paramètres	Définition	Valeur
$\mathbf{X}_{\mathbf{Z}\mathbf{G}}$	Largeur de la zone gravée	600µm
$w_{\rm Al} = x_p^+$	Largeur des doigts d'aluminium déposés dans $X_{\rm ZG}$	100-200µm
Xn ⁺	Largeur de la zone correspondant à l'émetteur N ⁺	600-1000-2000µm
WAg	Largeur des doigts d'argent déposés sur N+	100-200µm
d =	Distance entre les zones dopées N ⁺ et P ⁺	200-250µm
$(X_{ZG} - W_{Al})/2$		
$\mathbf{b}_{\mathrm{Ag}} =$	Demi-distance entre les doigts d'argent	600-900-1300µm
$(Xn^+ + W_{ZG})/2$		
$\mathbf{b}_{\mathrm{Al}} =$	Demi-distance entre les doigts d'aluminium	550-750-1250µm
$(Xn^{+} + 2d)/2$		

Plusieurs jeux de masques de sérigraphie ont été conçus afin de varier les largeurs des différentes régions (détails donnés dans le tableau VI-2). Le procédé expérimental est décrit figure VI-6. La passivation de la surface avant est uniquement obtenue par une couche de nitrure de silicium déposée par un réacteur de type direct PECVD disponible sur la plate-forme Restaure du CEA-GENEC.



Figure VI-6. Procédé étudié pour la fabrication de la structure BBC

Description des étapes expérimentales :

- 1. [CEA] Gravure CP133 pour réduire l'épaisseur des substrats + texturation KOH.
- 2. [CEA] Nettoyage RCA après texturation.
- 3. [CEA] Dépôt d'une barrière de diffusion SiO₂ face avant (précurseur type TEOS).
- 4. [CEA] Diffusion POCl₃ pour formation de l'émetteur ($R_{\Box} = 20\Omega / \Box \rightarrow$

concentration de surface $C_s = 3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et profondeur 0.6µm).

- [CEA] Nettoyage des plaques post-diffusion, gravure chimique HF(10%) de la couche SiO_x.
- 6. [CEA] Dépôt d'une couche de SiN standard (n = 2, e = 75nm).
- 7. [CEA] Découpe laser des plaques en 5*5cm² dimension des cellules.
- 8. [PHASE] Sérigraphie n°1 de la pâte anti-etch + gravure RIE.
- 9. [PHASE] Sérigraphie n°2 des doigts aluminium pour formation des zones BSF P+.
- 10. [PHASE] Sérigraphie n°3 des doigts d'argent sur les plots émetteur N+.
- 11. [PHASE] Recuit simultané des contacts par RTP.

VI-3-3. Optimisation du procédé BBC

<u>A) Gravure locale SF₆</u>

L'utilisation de la gravure sèche par plasma SF₆ à la place d'une gravure chimique simplifie le procédé. Cette technique mentionnée dans le premier chapitre est davantage envisagée dans l'industrie car elle évite l'utilisation coûteuse de produits chimiques et d'eau désionisée [18]. La gravure SF₆ est effectuée en utilisant un réacteur de gravure TEGAL Corporation-plasma Inline 701 dont le plasma RF de fréquence 13.56MHz opère à une puissance de 300W en mode continu et 200W en mode pulsé. Des étalonnages ont tout d'abord été effectués sur du silicium poli-optique afin de déterminer la vitesse de gravure linéaire de 2-3 μ m/min.

L'utilisation de cette technique nécessite de trouver une pâte de sérigraphie adaptée qui résiste à la gravure SF₆ et qui possède les bonnes propriétés en terme rhéologique pour épouser avec précision le motif du masque.

Pour cela, deux types de pâtes résistantes à la gravure SF_6 ont été testées : Une pâte à base d'aluminium utilisée pour le contact arrière des cellules standard et une pâte polymère issue de l'industrie micro-électronique. La vérification de la qualité de la gravure de qualité passe par la mesure de la tension sous illumination avant et après recuit.

Le dépôt de la pâte d'aluminium, après étuvage et déliantage permet une bonne protection de la jonction. Après avoir enlevé l'aluminium, les tensions relevées entre les zones gravées et les zones non gravées sont comprises entre 500 et 550mV. Cependant, on observe une importante chute de tension après un recuit RTP. Cela peut s'expliquer par la présence de particules d'aluminium résiduelles à la surface qui lors du recuit diffusent à travers la jonction et entraînent la formation d'un court-circuit.

La seconde pâte de sérigraphie, adaptée à la base pour résister à des attaques chimiques acides, possède toutes les caractéristiques essentielles recherchées: (fig. VI-7).

- Facile à déposer par sérigraphie
- Etuvage rapide 120°C-150°C/10min
- Résistance à la gravure SF₆
- Facile à enlever après gravure

L'utilisation de cette pâte permet ainsi d'isoler les plots émetteurs (N⁺) sans engendrer de court-circuits.



Figure VI-7. Aspect de la cellule après gravure SF6 utilisant la pâte anti-etch

B) Sérigraphie des contacts P+ à base d'aluminium

Cette troisième étape est très importante car il s'agit de constituer simultanément le plot de dopage P⁺ ainsi que le contact sur un espace limité sans former de courts-circuits. Les doigts formés doivent posséder les propriétés suivantes :

- Impression d'une ligne continue et fine (100-150µm)
- Résistance de contact faible
- Résistance du doigt faible

Plusieurs types de pâtes à base d'aluminium (fournisseur Ferro) ont été testées : Al-FX53-038, Al CN53-096 et Al CN53-100 low bowing. La sérigraphie de doigts d'Al fins et continus est délicate car la pâte d'aluminium est normalement conçue pour être déposée sur toute la surface arrière de la cellule standard. Elle ne possède donc pas les caractéristiques adaptées au dépôt de doigts fins (<200µm).

La pâte standard Al-FX53-038 se révèle être la plus adaptée. Les doigts d'aluminium déposés peuvent être suffisamment fins pour limiter la largeur de la zone gravée ($X_{ZG} = 600 \mu m \rightarrow 400 \mu m$).

VI-3-4. Caractérisation des cellules BBC

Les cellules sont fabriquées à partir trois matériaux différents sur des surfaces de 25cm²:

- Topsil c-Si(p) (FZ), W = $250\mu m$, $\rho = 5-10 \Omega$.cm, <111>, $\tau \approx 1$ ms
- Deutsche Solar c-Si(p) (CZ), W = 250 μ m, ρ = 0.5-2 Ω .cm, <111>, $\tau \approx 100$ -200 μ s
- POLIXTM mc-Si(p), W = 120μ m, $\rho = 0.5-2 \Omega$.cm, $\tau \approx 10-20\mu$ s

<u>A) Influence de la géométrie sur la tension en circuit ouvert V_{co}</u>

La réalisation de cellules avec différents écrans de sérigraphie a permis de mettre en évidence le rapport Xn^+/X_{ZG} le plus adapté pour obtenir les meilleures valeurs de tension en circuit ouvert (tableau VI-3).

Tableau VI-3. Influence de la largeur de l'émetteur et de la zone gravée sur la tension en circuit ouvert.

$Xn^+(\mu m)$	X _{ZG} (μm)	Xn ⁺ / X _{ZG}	V _{co} (mV)
600	600	1	560
2000	600	3.3	590

La tension en circuit ouvert obtenue est supérieure pour des émetteurs larges. L'augmentation de la surface de l'émetteur XN^+ réduit en contrepartie la surface occupée par les zones gravées X_{ZG} qui sont, à la suite de la gravure SF_6 et en absence de passivation, fortement recombinantes. Ce point sera éclairci plus loin dans ce chapitre par des caractérisations LBIC.

B) Caractérisation I-V

La caractérisation I-V sous illumination nécessite un montage adapté afin de pouvoir prendre les contacts à l'arrière de la cellule. En l'absence d'un tel montage, nous avons réalisé deux soudures sur chaque bus comme solution alternative. Lors de la mesure sous éclairement AM1.5, les cellules ne sont pas refroidies. Les valeurs de tension en circuit ouvert V_{co} mesurées sont vraisemblablement sous-estimées (Tab.VI-4). Afin de compléter les mesures, les cellules ont été mesurées au laboratoire LPM de l'INSA de Lyon par la technique SunVoc [19]. Cette technique permet de mesurer la tension en circuit ouvert (avec deux pointes pour faire le contact) en fonction de l'éclairement. En connaissant le courant de court-circuit I_{cc} déterminé par la mesure I-V sous éclairement, on peut tracer I_{cc} en fonction de V_{co} (en supposant une variation linéaire de I_{cc} avec l'éclairement). La courbe obtenue est indépendante de la résistance série R_s mais il est alors possible de déduire la résistance de court-circuit, un pseudo facteur de forme et un pseudo rendement.

Afin de comparer les performances des meilleures cellules BBC fabriquées (Tableau. VI-4), des cellules conventionnelles (structure industrielle classique) ont été fabriquées sur les mêmes matériaux (Std).

Contrairement aux cellules standard, aucune courbure n'est observée sur les substrats mc-Si d'épaisseur 120μ m avec le procédé BBC car la surface de contact occupée est très faible (<20%).

Tableau VI-4. Comparaison des performances entre cellules BBC et cellules standard à partir de caractérisation I-V sous illumination et d'analyse SunVoc. Pour les cellules BBC, la géométrie des plots

Nom	Matériau	V_{co} mesuré	V_{co} (mV)	J _{cc} mesuré	FF (%)	Pseudo	\mathbf{R}_{sh}
		(mV)	Sinton	(mA/cm^2)		FF (%)	$(\Omega.cm^2)$
BBC1	Topsil FZ	593.0	601	27.5	<40	76.5	500
Std1	Topsil FZ	611.0	625	35.4	74.0	81.4	609
BBC2	Deutschesolar	585.2	597	26.0	<40	73.4	300
Std2	Deutschesolar	585.0	613	34.5	72.0	78.1	545
BBC3	POLIX mc-Si	573.8	589	24.6	<40	72.4	223
Std3	POLIX mc-Si	585.0	613	32.6	70.4	76.1	402

est la suivante : $XN^+ = 2000 \mu m$, $XP^+ = 200 \mu m$ et $d = 200 \mu m$.

Malgré, la présence de courts-circuits sur toutes les cellules (faible valeur de R_{sh}), les tensions en circuit ouvert obtenues par les cellules BBC sont satisfaisantes quel que soit le matériau utilisé, sachant qu'aucune passivation en face arrière n'est présente.

Les cellules à structure classique atteignent néanmoins des performances supérieures dans tous les domaines.



Figure VI-8. Mesure SunVoc d'une cellule BBC sur le matériau Topsil. Mesures I-V sous obscurité pour des cellules BBC développées sur deux matériaux différents.

Les mesures courant-tension sous obscurité mettent en évidence la présence de courtcircuits et d'une forte résistance série dont les origines seront analysées ultérieurement (fig. VI-8).

C) Localisation des recombinaisons-mesures LBIC

Afin de localiser l'origine principale des recombinaisons, des mesures LBIC ont été effectuées par le laboratoire LPM de l'INSA de Lyon, en utilisant un laser de 780nm de longueur d'onde. La profondeur d'absorption correspondante est de 10µm environ.

Pour les cellules BBC réalisées sur le matériau Topsil, une mesure a été réalisée sur chaque face. Pour la mesure en face avant (côté sans contacts), les recombinaisons sont présentes dans une zone de 600 μ m de largeur à intervalles réguliers, correspondante à la zone gravée par plasma SF₆ (fig. VI-9). Cela confirme que les porteurs photogénérés à 10 μ m de profondeur interfèrent avec la face arrière, et que les recombinaisons principales ne sont pas d'origine volumique mais plutôt surfacique.

Les mesures LBIC pour un éclairement en face arrière (côté avec les contacts) indiquent deux types de pertes. Celles obtenues par réflectivité des doigts de contacts Ag et Al, ainsi que celle provenant de la zone gravée (fig. VI-10).



Figure VI-9. Cartographie LBIC d'une cellule BBC sur FZ-Si en face avant

Cette analyse a donc permis de mettre en évidence les pertes provoquées au niveau de la zone gravée en l'absence de passivation de surface. Il sera donc nécessaire de réduire la largeur de la zone gravée X_{ZG} et d'envisager une passivation de cette surface, en utilisant de préférence une couche de type SiN_x. Une autre solution peut être de remplacer la gravure plasma par une gravure chimique, causant moins de dommages.



Figure VI-10. Cartographie LBIC d'une cellule BBC sur FZ-Si en face arrière

Pour les cellules fabriquées sur substrat multi-cristallin très mince, la cartographie LBIC indique les mêmes tendances avec des pertes supplémentaires le long des joints de grains. Des recombinaisons volumiques sont probablement présentes malgré la faible épaisseur des plaquettes. En effet, les porteurs photogénérés au dessus du contact d'aluminium doivent diffuser latéralement et transversalement pour atteindre la jonction. Pour la géométrie fixée des cellules BBC, cette distance se situe aux environs de 300µm et devient

donc assez critique si la longueur de diffusion des porteurs n'est pas clairement supérieure. La passivation obtenue avec seulement une couche de nitrure de silicium face avant est insuffisante (fig. VI-11). Le recours à une pré-diffusion POCl₃ afin de bénéficier d'un effet Getter de longue durée pourra être envisagé pour améliorer la qualité du matériau. La passivation du volume par une couche de SiN déposée en face arrière représente aussi une solution.



Figure VI-11. Cartographie LBIC d'une cellule BBC sur mc-Si POLIXTM en face avant

D) Courant de court-circuit- réponse spectrale et réflectivité

Les cellules BBC délivrent un courant de court-circuit inférieur aux cellules standards malgré une réflectivité mesurée moins importante venant de l'absence de contacts. Concernant les cellules fabriquées sur le matériau Topsil, la longueur de diffusion des porteurs est normalement suffisante pour qu'ils diffusent latéralement ou transversalement vers la jonction en face arrière. Puisque la densité de courant de courtcircuit est inférieure aux cellules classiques, nous pouvons conclure à l'aide des mesures LBIC que les pertes principales proviennent de la surface arrière.

La mesure de la réponse spectrale d'une cellule BBC est particulière car la passivation obtenue par la couche de SiN dépend du niveau d'injection. Si la mesure est effectuée sous faible injection (utilisation d'un faisceau monochromatique), les défauts présents à la surface avant ne sont pas saturés. Les quelques porteurs photogénérés sont directement recombinés. Il est donc nécessaire de se trouver en injection suffisamment forte pour créer un phénomène d'inversion. L'interprétation du rendement quantique externe mesuré au CEA sous 1/3 de soleil, reste relativement difficile à effectuer. L'idéal serait de mesurer le rendement quantique sous AM1.5 et d'établir une comparaison avec une cellule standard. Au niveau de la réflectivité en face avant, l'absence de contacts permet de réduire la réflectivité moyenne de 5.2% dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 400nm et 1100nm (fig. VI-12).



Figure VI-12. Caractérisation liée au courant de court-circuit de la cellule IBC1. A gauche, rendement quantique externe ($\int cc = 26mA/cm^2$) et à droite réflectivité en face avant.

E) Analyse des pertes par court-circuit

Les mesures de SunVoc et de I-V sous obscurité indiquent que les cellules BBC ont une faible résistance parallèle qui limite le facteur de forme à une valeur de 75% environ. Afin d'analyser l'origine des pertes par courts-circuits, des mesures de thermographie infrarouge ont été effectuées par le laboratoire LPM de l'INSA de Lyon (principe de l'expérience détaillée dans la référence [29]). Les résultats indiquent la présence de courtscircuits localisés (fig. VI-13). A partir d'une analyse par microscope optique, aucun courtcircuit entre l'aluminium et la jonction N⁺ n'a été observé. Il s'agit probablement de micro-court-circuits liés à l'inhomogénéité des doigts d'aluminium. Ce point pourra être limité en utilisant une pâte mieux adaptée pour la sérigraphie de précision. Par conséquent, nous pouvons conclure que les tolérances fixées lors des étapes de sérigraphie sont correctes.



Figure VI-13. Thermographie infra-rouge de deux cellules BBC. Les courts-circuits apparaissent à trois endroits (points chauds) sur chaque image.

VI-4. Etude de la résistance série pour cellules BBC

Cette partie a pour objectif d'analyser l'origine de la grande résistance série mesurée et de déduire la géométrie de contact optimale des structures BBC.

Les calculs des contributions des différentes résistances séries sont basés sur les travaux de Meier et Schröder [22]. En général, on considère qu'une valeur de résistance série inférieure à 1Ω .cm² est suffisante pour obtenir un facteur de forme correct (FF>75%). Pour les cellules BBC fabriquées, la résistance série est supérieure à 5Ω .cm².

VI-4-1. Calcul des pertes dans une structure standard

A) Modèle de Meier et Schröder

Pour une structure classique possédant une grille en face avant, la difficulté principale consiste à trouver un compromis entre la surface de grille minimale pour limiter la résistance série et le taux d'ombrage.

Les contributions des pertes par résistance série sont les suivantes (en Ω .cm²):

- Résistivité du substrat : $R_{sub} = \rho_b Wb$ (VI-1)

- Résistivité des doigts :
$$R_{finger} = \frac{2}{3} \left(\frac{a^2 b^* \rho_{Ag}}{tw} \right)$$
 (VI-2)

- Résistivité du bus bar :
$$R_{bus} = \frac{1}{3} \left(\frac{an^2b^2 * \rho_{Ag}}{t * lb} \right)$$
 (VI-3)

- Résistivité de contact : $R_{contact} = b \left(Rc_{Ag} * Rs \right)^{\frac{1}{2}}$ (VI-4)

- Résistivité de l'émetteur :
$$R_{emetteur} = \frac{1}{3}b^2 Rs$$
 (VI-5)

Les définitions et les valeurs de chaque paramètre sont données dans le tableau A1 en annexe. Les valeurs des différentes contributions à la résistance série sont données dans le tableau VI-5. A priori, le bus bar représente la contribution la plus importante. Seulement, son expression définie par Meier et Schröder correspond à une seule prise de contact au milieu du bus, signifiant que les porteurs de charges doivent se déplacer latéralement le long du bus. En réalité, la contribution du bus à la résistance série totale est négligeable car une lamelle de cuivre est soudée sur l'ensemble de la surface du bus bar afin de connecter les cellules entre elles. Nous verrons que ce point est à l'origine de la grande résistance série relevée sur les cellules BBC.

L'influence de la résistance de contact sur la résistance série totale est minoritaire. Il en est de même pour les résistances liées à l'émetteur et à la base.

La résistance des doigts augmente avec leur longueur. Pour obtenir une résistance des doigts minimale, il est préférable que ces doigts soient courts, hauts et fins pour ne pas augmenter le taux d'ombrage.

La résistance série totale résulte de la somme des différentes contributions tel que :

$$P_{tot} = P_{busAg} + P_{fingerAg} + P_{contactSi/Ag} + P_{emett} + P_{base} \quad (VI-6)$$

Résistance (Ω .cm ²)	$L_{doigts}(cm)$	R _{base}	R _{emetteur}	R _{doigt}	R _{contact}	R_{bus}	R _{totale}
Surface 5*5cm ²	2.5	0.035	0.021	0.116	0.005	XXXXX	0.0108
Surface 10*10cm ²	5	0.035	0.021	0.466	0.005	XXXXX	0.527
Surface 15*15cm ²	7.5	0.035	0.021	1.05	0.005	XXXXX	1.111
Surface 20*20cm ²	10	0.035	0.021	1.866	0.005	XXXXX	1.927
Surface 30*30cm ²	20	0.035	0.021	4.2	0.005	xxxxx	4.261

Tableau VI-5. Valeurs de la résistance série pour les différentes contributions. La résistance série du bus bar n'est pas considérée. La résistance série liée aux doigts d'argent devient critique pour une longueur supérieure à 7.5cm.

VI-4-2. Calcul de la résistance série pour une structure de type IBC

Pour une structure possédant l'ensemble des contacts à l'arrière, le problème du taux d'ombrage n'apparaît pas. Cela laisse par conséquent une plus grande flexibilité dans le choix de la géométrie des grilles. Le problème de la résistance liée à des doigts trop longs peut-être résolu par une sérigraphie de doigts plus larges (200-500µm au lieu de 100µm).

L'objectif de cette étude est d'analyser les limites qui s'imposent dans le cas de notre procédé BBC pour des dimensions allant jusqu'à 150*150cm² (fig.VI-14).

Pour une cellule standard, la contribution à la résistance série du contact aluminium recouvrant la totalité de la surface arrière est en général négligeable. Pour la cellule BBC étudiée, la contribution des doigts d'aluminium doit être prise en compte. La résistivité de la pâte d'aluminium est en général supérieure d'un ordre de grandeur que celle de la pâte d'argent. Cela s'explique par la distance séparant les particules d'aluminium entre elles et la résistance intrinsèque de l'aluminium (valeurs données dans le tableau A2 en annexe).

Dans le cas de la structure IBC, les contributions des pertes par résistance série sont:

$$P_{tot} = P_{busAg} + P_{fingerAg} + P_{contactSi/Ag} + P_{busAl} + P_{fingerAl} + P_{contactSi/Al} + P_{emett} + P_{base} \quad (VI-7)$$



Figure VI-14. Face arrière d'une cellule BBC- surface de contact de 20% environ.

Dans un premier temps, les calculs suivants sont effectués pour une cellule BBC de dimension $5*5cm^2$ (\rightarrow longueur des doigts de 5cm). La largeur minimale des doigts d'aluminium que l'on peut atteindre par sérigraphie est $W_{Al} = 200\mu m$. La distance d séparant les zones dopées N⁺ et P⁺ est environ égale à d = 200 μm si la largeur de la zone gravée est de 600 μm .

A) Les pertes par résistance superficielle

- Les pertes liées à l'émetteur et au BSF (considérées ici négligeables)
- Les pertes des bus bars Ag et Al à condition que ces derniers possèdent une soudure continue.
- Les pertes provenant par résistance de contact.

B) Les pertes principales

• Résistance liée au substrat

Contrairement à une structure classique, les pertes venant de la résistivité de la base peuvent être prédominantes pour une cellule à contacts arrière. Elles dépendent fortement de la géométrie de la structure établie. Les porteurs majoritaires (les trous dans le cas d'un substrat de type P) doivent se déplacer latéralement et parcourir une distance équivalente à la demi-distance entre deux contacts. Cette contribution s'exprime par :

$$R_{sub} = \frac{\rho}{12W} d_{int}^2$$
 (VI-8) avec W : épaisseur du substrat

et d_{int} distance entre les contacts

Pour le procédé BBC étudié, la distance d_{int} entre les contacts est égale à 2,4mm. La résistance correspondante sera $R_{sub} = 0.4\Omega.cm^2$ pour un substrat multicristallin

d'épaisseur 120 μ m avec $\rho = 1\Omega$.cm, et R_{sub} = 0.96 Ω .cm² pour un substrat Topsil d'épaisseur 250 μ m avec $\rho = 10\Omega$.cm.

• Résistance provenant des doigts de contacts

Les doigts de contact en argent (Ag/Si(n)) et aluminium (Alu/Si(p)) peuvent engendrer des résistances importantes si leur géométrie n'est pas optimisée. L'évolution de la résistance des doigts d'aluminium en fonction de la valeur b (demi-distance entre les doigts de contact) et de la longueur du doigt est représentée sur la figure VI-15.

Au niveau du procédé expérimental, la valeur b (demi-distance entre les doigts) s'exprime par $2b = Xn^+ + X_{zg}$. La largeur de la zone gravée X_{zg} est comprise entre 400µm et 600µm afin de pouvoir insérer le doigt d'aluminium sans engendrer de courts-circuits (limites de la sérigraphie). La distance b sera donc variable en fonction de la largeur d'émetteur Xn⁺ fixée. Les différentes possibilités sont présentées dans le tableau VI-6.



Tableau VI-6.

600

600

1000

1000

1500

1500

2000

2000

Figure VI-15. Résistance série des doigts de sérigraphie aluminium en fonction de la largeur et de l'espacement entre les doigts

Pour les valeurs de paramètres fixés (largeur et hauteur des doigts), la résistance série des doigts d'aluminium devient importante lorsque les doigts ont une longueur supérieure à 2.5cm. Pour éviter de déposer des doigts trop longs, Lüdemann et al. insèrent deux bus bars d'aluminium à chaque extrémité de la cellule afin de diviser la longueur des doigts par un facteur 2. Si la surface de la cellule augmente au-delà de 5*5cm², alors il faut introduire un nombre de bus bars d'aluminium toujours plus important afin que la longueur des doigts d'aluminium reste égale à 2.5cm environ.

Cela demande donc un plus grand nombre de soudures lors de la connexion des cellules.

La résistance série provenant des doigts d'argent peut être facilement réduite.

En effet la largeur de la zone N⁺ permet la sérigraphie de doigts très larges. Cela ne pose pas de problème d'ombrage et de plus, l'argent est meilleur conducteur ρ_{Ag} .

C) Lien avec les valeurs expérimentales du facteur de forme

A partir des différentes contributions, et ce malgré la présence de doigts d'aluminium de 5cm de longueur, la valeur de la résistance série résultant de nos calculs pour des structures BBC fabriquées sur le matériau Topsil (largeurs $Xn^+ = 2000 \mu m$ et $X_{zg} = 600 \mu m$) est égale à 3Ω .cm² environ, sans tenir compte de la résistance liée au bus bars.

Le faible facteur de forme mesuré n'est donc pas justifié même en tenant compte de la contribution des courts-circuits éventuels. Puisque la mesure est faite à partir de deux soudures sur chaque bus bar, il faut également considérer la contribution à la résistance série totale du bus d'aluminium avec deux points de contacts ($P_{bus-Al} = 2.25\Omega.cm^2$) et de celui de l'argent ($P_{bus-Ag} = 0.6\Omega.cm^2$). A partir de nos calculs, la résistance finale totale estimée à $6\Omega.cm^2$ est davantage en accord avec les valeurs relevées.

Pour des doigts de 2.5cm de longueur et de largeur 200 μ m, un matériau de résistivité $\rho = 0.5\Omega$.cm et aucune contribution du bus bar, la résistance série finale est égale à 0.5Ω .cm². Ces conditions peuvent donc conduire à des valeurs satisfaisantes de facteur de forme (FF>75%) comme cela fut indiqué par les mesures de SunVoc.

VI-5. Amélioration du procédé BBC

Plusieurs points peuvent considérablement améliorer le procédé de base présenté précédemment afin de permettre une application pour de plus grandes surfaces et d'obtenir de meilleurs rendements de conversion. Pour cela, il faut envisager un remplacement de la pâte d'aluminium afin d'améliorer les points suivants:

VI-5-1. Diminution de la résistance série

Il est plus judicieux d'utiliser un contact à base d'argent à la place de l'aluminium car celuici est meilleur conducteur. Les valeurs de résistance des doigts d'argent sont données dans la figure VI-16 en fonction de la distance entre les doigts, la longueur et la largeur des doigts. On constate qu'il est possible de déposer des doigts plus longs (L = 10cm) en limitant la résistance série (R<0.8 Ω .cm²). Cela permettrait de réduire la résistance série et d'éviter la connexion de nombreux bus.



Figure VI-16. Résistance série des doigts de sérigraphie argent en fonction de la largeur et de l'espacement entre les doigts

Il est possible de remplacer l'aluminium par une pâte à base d'argent/aluminium (95%/5%). La faible quantité d'aluminium présent dans la pâte ne permet pas la formation d'un champ BSF mais assure un contact correct avec le substrat.

Les cellules réalisées sur le matériau Topsil avec de la pâte Ag/Al donnent des facteurs de forme nettement meilleurs que pour la pâte d'aluminium avec des valeurs comprises entre 45% et 60% toujours à partir de la même technique de caractérisation (deux points de contact avec de la résine Epoxy). La valeur de la résistance série totale calculée est de $2.5\Omega.cm^2$. L'utilisation d'un substrat moins résistif et la soudure de lamelle de cuivre le long des bus devrait normalement conduire à de très faibles résistances séries ($0.3\Omega.cm^2$). Les valeurs de tension en circuit ouvert sont proches de celles obtenues avec la pâte d'aluminium. La densité de courant de court-circuit moyenne mesurée est de $28mA/cm^2$ sur silicium monocristallin, et une valeur maximale de $35mA/cm^2$ a été relevée sur le matériau Topsil (FZ). Le meilleur rendement de conversion mesuré pour une cellule BBC est de 9.9% (cellule BB5, tableau VI-7).



Figure VI-17. Aspect de la face arrière d'une structure BBC avec des contacts Ag et Ag/Al

La sérigraphie de la pâte Ag/Al fournie par PHOTOWATT permet de déposer les doigts Ag/Al avec précision dans les zones gravées (fig.VI-17) sans nettoyer l'écran après chaque passage de la racle. Cette pâte est donc mieux adaptée à une application industrielle en terme de qualité de sérigraphie. Puisque la précision du dépôt est facilitée, il est également possible de réduire la largeur de la zone gravée à 400µm en évitant tout court-circuit. Les valeurs de résistance parallèle obtenues sont clairement améliorés et dépassent celles mesurées sur les cellules classiques. Le facteur de forme maximal est donc de 81.5% sans contribution de la résistance série.

VI-5-2. Passivation de la face arrière par SiN

Pour certaines cellules, la face arrière est passivée par une fine couche de nitrure de silicium (10nm) déposée par plasma indirect de type remote-PECVD. Cette couche doit être percée (firing through) par les contacts Ag déposés sur les plots N⁺ et par les contacts Ag/Al sur les régions gravées par SF₆. Elle permettrait notamment de venir passiver les zones gravées par plasma SF₆, fortement recombinante.

Son insertion dans le procédé expérimental (cellule BBC4) permet d'améliorer la tension en circuit ouvert (tab VI-7). Les valeurs obtenues approchent celles des cellules classiques. Cependant, il n'est pas possible de mesurer la valeur de courant de court-circuit et de facteur de forme à cause du mauvais contact Ag/Al-silicium. En effet, la pâte Ag/Al ne possède pas suffisamment de fritte de verre et ne peut donc pas correctement percer le nitrure de silicium.

Tableau VI-7. Performances des cellules BBC pour différentes conditions (contacts Ag/Al ou Al et passivation SiN face arrière) déduites de caractérisation I-V sous illumination et d'analyse SunVoc.
* La cellule BBC4 bénéficie d'une passivation SiN en face arrière. La cellule BBC5 correspond à un rendement de conversion de 9.9%.

Nom	Matériau	Contact	$\rm V_{co}$ mesuré	$V_{_{co}}$ (mV)	J_{cc} mesuré	FF	Pseudo	R_{sh}
			(mV)	Sinton	(mA/cm^2)	(%)	FF (%)	$(\Omega.cm^2)$
BBC1	Topsil FZ	Al	593.0	601	27.5	<40	76.5	500
BBC5	Topsil FZ	Ag/Al	587.0	XXXX	35.8	47.0	XXXX	XXXXX
BBC4*	Topsil FZ	Ag/Al	598.0	616	XXX	XXX	81.5	1187
Std1	Topsil FZ	XXXX	611.0	625	35.4	74.0	81.4	609
BBC3	POLIX mc-Si	Al	573.8	589	24.6	<40	72.4	223
BBC6	POLIX mc-Si	Ag/Al	575.8	592	XXX	XXX	75.7	426
Std3	POLIX mc-Si	XXXX	585.0	613	32.6	70.4	76.1	402

VI-5-3. Perspectives d'amélioration de la cellule BBC

Les valeurs de rendement pour des cellules BBC données dans le tableau VI-8 pourraient être obtenues si les conditions suivantes sont réunies :

- Utilisation d'une pâte Ag/Al capable de percer une fine couche de nitrure de silicium.
- Utilisation d'un substrat de résistivité inférieure à 1 Ω .cm.
- Soudure continue des bus bars
- Optimisation de la passivation en face avant. Pour cela, différentes solutions sont possibles :
 - Dépôt d'une couche de nitrure de silicium Si₃N₄ optimisée par dépôt PECVD direct ou indirect
 - Utilisation d'une couche fine de silicium amorphe possédant une large bande interdite pour réduire l'absorption. Une couche de carbure de silicium amorphe dopée (a-SiC :H(p⁺)) représenterait une option très intéressante. Expérimentalement, des vitesses de recombinaison de surface inférieures à 19cm/s ont été mesurées par Martin et al. [24]. Comme aucun contact n'est présent sur la face avant, la présence d'une barrière de potentiel importante au niveau de la bande de valence n'affecte pas le transport de charges (voir chapitre III).
- Présence d'une couche fine (10nm) de nitrure de silicium sur la face arrière destinée à réduire la recombinaison de surface au niveau des régions gravées par plasma.
- Optimisation de l'émetteur (concentration de surface limitée (< 10¹⁹cm⁻³) pour bénéficier de la passivation SiN).
- Optimisation d'une texturation face avant de préférence par plasma pour réduire la réflectivité
- Réduction de la largeur de la zone gravée à 300µm-400µm sans induire de court-circuit.

BBC optimisée	V_{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF(%)	η(%)
Topsil 250µm	600-650	32-36	73-78	14.0-18.2

Tableau VI-8. Performances attendues pour une cellule BBC optimisée

VI-5. Conclusion

Malgré la complexité de la structure IBC, nous avons mis en avant l'intérêt du procédé BBC (Buried Base Contact) pour la réalisation de structures à contacts en face arrière en utilisant une technologie relativement simple et compatible avec les équipements industriels. Ce procédé fondé sur l'utilisation de la gravure RIE et de la sérigraphie permet en effet d'éviter un trop grand nombre d'alignements.

Des cellules BBC de surface de 25cm² ont été fabriquées sur trois différents matériaux (FZ, CZ et mc-Si) à l'aide des équipements disponibles de la plate-forme Restaure du CEA et du laboratoire PHASE. Les multiples caractérisations, essentiellement effectuées par le laboratoire LPM de l'INSA de Lyon, ont permis de mettre en évidence le potentiel du procédé et ses limites ainsi que les aptitudes des différents matériaux par comparaisons directes avec des cellules à structure classique.

Les pertes principales proviennent de la forte recombinaison sur la face opposée au rayonnement, liée aux dommages infligés par la gravure SF₆. Des mesures de thermographie infra-rouge ont mis en évidence la présence de courts-circuits localisés, qui n'affectent pas véritablement les performances de la cellule. L'analyse de la contribution des différents éléments à la résistance série totale a permis de montrer l'influence néfaste des bus venant d'un nombre trop faible de points de connexion établis pour caractériser les cellules. L'utilisation d'un substrat de résistivité trop haute (ρ >1 Ω .cm) peut augmenter la résistance série de la cellule si la distance entre les doigts de contact est trop importante. De plus, l'utilisation de la pâte d'aluminium pour la formation des régions P⁺ et du contact engendre une résistance série élevée au niveau des doigts dès que leurs longueurs dépassent 2.5cm. L'utilisation de la pâte d'aluminium reste cependant possible à condition de limiter la longueur des doigts à 2.5cm en insérant un certain nombre de bus intermédiaires. Néanmoins, il faut noter que les pâtes d'aluminium disponibles ne sont pas véritablement adaptées à la sérigraphie de précision.

Le remplacement de la pâte d'aluminium par une pâte d'argent/aluminium permet le dépôt des doigts plus longs et limite donc le nombre de bus intermédiaires. Aussi, l'utilisation de sérigraphie de cette pâte est plus compatible pour notre procédé car elle permet un dépôt plus précis des doigts. Il est alors possible de réduire la largeur de la
zone gravée, hautement recombinante. Les nouvelles cellules fabriquées avec la pâte Ag/Al atteignent des valeurs de facteurs de forme plus satisfaisantes (FF=45%-60%). Le dépôt d'une fine couche de nitrure de silicium pour passiver la face arrière conduit à l'obtention de tensions en circuit ouvert aussi importantes que pour des structures classiques mais requiert l'utilisation d'une pâte Ag/Al avec une quantité de fritte de verre suffisante pour percer correctement la couche SiN.

Les perspectives d'amélioration de ce procédé sont multiples et ne compliquent pas véritablement le procédé de fabrication. Un rendement maximal de 18% peut être espéré. Enfin, un avantage considérable de ce procédé est son adaptation au substrat mince grâce à la faible surface de contact. Aucune courbure n'est observée pour des substrats de 120µm d'épaisseur. L'intérêt de la structure BBC développée sur des matériaux de qualité limitée (silicium multicristallin, rubans) reste à démontrer. Sur le silicium multi-cristallin de type P, les résultats obtenus montrent qu'une large proportion des porteurs interfère avec la face arrière mais que la qualité moyenne du matériau reste insuffisante. La géométrie de la cellule (distance entre les plots de dopage) sera plus critique sur les matériaux de qualité limitée. Des recombinaisons ont lieu le long des joints de grains. Une amélioration du matériau en travaillant sur l'effet Getter (de longue durée), et la passivation volumique SiN est nécessaire.

VI-6. Références - Chapitre VI.

- Y. Veschetti, J.C. Muller, M. Lemiti, A. Kaminski, P.J. Ribeyron, E. Rolland : « Etude d'une nouvelle structure photovoltaïque sur substrat de silicium possédant tous les contacts sur la face arrière », Séminaire ADEME, p.105, Nov 2004.
- [2] Y. Veschetti, J-C. Muller, O. Nichiporuk, S. Noël, N.Lê. Qnang, G. Goaer : "Investigation of an industrial process for rear contact cells development". Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- [3] J. Kraiem, O. Nichiporuk, P. Papet, J-F. Lelievre, A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, E. Fourmond, J-P. Boyeaux, P-J. Ribeyron : "Interdigitated Back Contact Solar Cells on transferred Si-Thin Film Epitaxially grown on Porous Silicon", Proceedings of the 15th PVSEC, Shangai, Oct.2005.
- [4] Thèse Luc Debarge: « Etude de procédés industrialisables de réalisation d'émetteurs sélectifs de cellules photovoltaïques à base de silicium », Laboratoire PHASE, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2001.
- [5] W.P. Mulligan, D.H. Rose, J. Cudzinovic, D.M. De Ceuster, K.R. McIntosh, D.D. Smith, R.M. Swanson : "Manufacture of solar cells with 21% efficiency", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, June 2004, Paris.
- [6] K.R. McIntosh, J. Cudzinovic, D.D. Smith, W.P. Mulligan, R.M. Swanson : "The choice of silicon wafer for the production of low cost rear-contact solar cells". Proceedings of the 3rd World Photovoltaic conference, Osaka, Japan, May 2003.
- [7] H. Haverkamp, M.McCann, F. Huster, P. Fath : "Screen printed low-cost IBC solar cells preparatory investigations", Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference.
- [8] S. Martinuzzi, F. Ferrazza, and I. Périchaud : "Improved P-type or raw N-type Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells", Solid-State Phenomena, vol 108-109, p.525, 2005.
- [9] P. Hacke, J.M. Gee, M.W. Sumner, J. Salami, C. Honsberg : "Application of a boron source diffusion barrier for the fabrication of back ocntact silicon solar cells", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, June 2004, Paris.
- [10] P. Hacke, J.M. Gee : "A screen-printing interdigited back contact cell using a boron-source diffusion barrier", Solar Energy Materials & Solar Cells 88 (2005) 119-127.
- [11] A. Rohatgi, M. Hilali, D.L. Meier, A. Ebong, C. Honsberg, A.F. Carroll, and P. Hacke : "Self-aligned self-doping selective emitter for screen-printing silicon solar cells", proceedings of the 17th European PV Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001.
- [12] M. Hilali, J-W. Jeong, A. Rohatgi, D.L. Meier and A.F. Carroll : "Optimisation of selfdoping paste firing to achieve high fill factors on Screen-Printing Silicon Solar Cells with a 100Ω/□ emitter", Proceedings of the 29th IEEE PV Specialist Conference, New Orleans, May 2002.
- [13] Properties of silicon, datareviews series, No.4, Inspect publication.
- [14] L.M. Porter, A. Teicher, D.L. Meier : "Phosphorous-doped, silver-based pastes for selfdoping ohmic contact for crystalline silicon solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells 73 (2002) 209-219
- [15] J. Rentsch, D.M. Huljic, T. Kieliba, R. Bilyalov, S. Reber : "Screen-printed c-Si thin film solar cells on insulating substrates", Proceedings of the 3rd World Photovoltaic conference, Osaka, Japan, May 2003.
- [16] J. Rentsch, D.M. Huljic, S. Reber, R. Preu, R. Lüdemann : "Progress in screen-printed front side metallization schemes for c-Si TF solar cells", Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, Louisiana, May 2002.

- [17] D.M. Huljic, S. Schaefer, D. Biro, G. Emanuel, R. Lüdemann : "Printed Interdigited Front side metallisation for c-Si thin film solar cells- three industrial applicable concept", Proceeding of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, May 2000.
- [18] S. Schaefer, H. Lautenschlager, M. Juch; O. Siniaguine, R. Lüdemann : "An overview of plasma sources suitable for dry etching of solar cells", Proceedings of the 28th IEEE PV Specialists Conference, Anchorage, Sept 2000.
- [19] D.E. Kane, R.M. Sinton, Proceedings of the 16th European PV Solar Energy Conference, Glasgow, May 2000.
- [20] I. Périchaud and S. Martinuzzi, J. de Phys. III 2, 313 (1992).
- [21] Thèse O. Nichiporuk : Réalisation de cellules RCC, Laboratoire LPM- INSA Lyon, Université de Lyon, Mai 2005-09-04.
- [22] D.L. Meier, D.K. Schröder : "Contact resistance: its measurements and relative importance to power loss in a solar cell", IEEE transactions on electron devices, vol ED-31, NO5, May 1984.
- [23] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, Fundamentals of solar cells, Academic Press, 1983.
- [24] I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, A. Cuevas, R. Alcubilla, A.V. Kharchenko, P. Roca I Cabarrocas : "Improvement of crystalline silicon surface passivation by hydrogen plasma treatment", Applied Phys Lett, vol 84, No9, March 2004, p 1474.

Annexe-chapitre VI.

Tableau. A1. Valeurs standards des paramètres liés aux résistances série pour des pâtes de sérigraphie et des contacts évaporés pour une cellule solaire de dimensions 5*5cm².

Paramètres	Unités	Nom	Contact sérigraphie	Contact photolitho
Longueur des doigts	cm	a	2.5	5
Epaisseur des doigts Ag	cm	t	2.10-3	6.10-4
Epaisseur des doigts Al	cm	t	2.10-3	XXXXX
Largeur des doigts Ag	cm	WAg	1.10-2	2,3.10-3
Largeur des doigts Al	cm	WAl	1.10-2	XXXXX
Largeur du bus bar	cm	lb	0,1	1,25.10-2
$\frac{1}{2}$ espace entre les doigts	cm	b	4.10-2	2.10-2
Epaisseur de la base	cm	Wb	3.5.10-2	2,5.10-2
Résistivité de la base	Ω.cm	$ ho_{ m b}$	1	1
Résistance carré de l'émetteur	Ω/sq	Rs	40	60
Résistivité des doigts Ag	Ω.cm	ρ_{Ag}	5.6.10-6	1,59.10-6
Résistivité des doigts Al	Ω.cm	$ ho_{\mathrm{Al}}$	2.10-5 - 7.10-5	XXXXX
Résistance de contact				
entre Ag et Si	$\Omega.cm^2$	$\mathbf{Rc}_{\mathrm{Ag}}$	4.10-4	10-5
résistance de contact entre Al				
et Si	$\Omega.cm^2$	$\mathbf{Rc}_{\mathrm{Al}}$	$2.5.10^{-4}$ — 1.10^{-3}	XXXXX

Tableau. A2. Résistivité de la pâte argent et de la pâte aluminium

Métal	Résistivité mesurée (Ω .cm)	Résistivité littérature(Ω .cm)
Argent	XXXXXX	5.6.10-6
Aluminium	$2.66.10^{-5} - 4.88.10^{-5}$	2.10-5

Conclusion générale

Ce travail de thèse, dont l'objectif est d'étudier le potentiel de nouvelles structures sur des plaquettes de silicium minces, est divisé en plusieurs parties.

Le premier chapitre introduit les généralités concernant le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque. La cellule standard industrielle est également décrite en détail ainsi que les différentes améliorations possible.

Le second chapitre est destiné à développer les conséquences du passage au substrat mince sur les performances de la cellule dans un contexte de réalité industrielle.

Actuellement, les équipements industriels permettent difficilement d'envisager une utilisation de substrat multicristallin d'épaisseur inférieure à 200µm (taux de casse).

Une plus large utilisation du silicium monocristallin n'est pas à exclure dans quelques années car le coût du module par W_c pourrait devenir inférieur. En effet, la fabrication de cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin sur substrat mince sera plus envisageable grâce à sa meilleure tenue mécanique et les rendements de conversion obtenus seront plus élevés grâce à sa qualité électronique généralement supérieure.

Les conséquences du pasage au substrat mince au niveau de la cellule peuvent être relativement importantes. L'analyse de l'évolution du courant de saturation indique que la réduction de l'épaisseur des plaquettes peut entraîner une amélioration du rendement, à condition que la face arrière bénéficie d'une excellente passivation et d'un bon réflecteur arrière. A l'inverse, si la qualité de la face arrière n'est pas suffisante, alors le rendement peut être fortement affecté. Le passage au substrat mince n'apparaît donc pas seulement comme une contribution aux problèmes de pénurie de silicium mais comme une possibilité d'amélioration du rendement de conversion.

Au niveau industriel, la couche d'aluminium déposée par sérigraphie, servant de contact arrière et de champ repousseur, n'est plus suffisante pour deux raisons essentielles :

• La plaquette de silicium mince subit une importante courbure qui risque d'augmenter le taux de casse.

• La vitesse de recombinaison effective en surface obtenue à partir d'une couche d'aluminium devient limitée pour conserver les rendements actuels.

Le passage au substrat mince nécessite donc des modifications dans le procédé de fabrication. Pour répondre à ces besoins, il peut être envisagé de développer une structure dérivée de la structure conventionnelle avec un traitement en face arrière adapté ou de se diriger vers des structures alternatives à la structure classique. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous proposons l'étude de deux structures adaptées.

La première structure repose sur le principe de l'hétérojonction silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) /silicium cristallin (c-Si). Cette structure appelée HIT (Heterojunction with Intrisic Thin layers) produite par l'entreprise japonaise Sanyo atteint des rendements de 21% grâce au dépôt par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) d'une couche très fine de silicium amorphe dopé (5nm) sur un substrat monocristallin c-Si de type N. En plus des très hauts rendements obtenus, le procédé de fabrication est entièrement réalisé à une température inférieure à 250°C au lieu de 850°C pour un procédé standard actuel. Les faibles contraintes mécaniques et le faible budget thermique favorisent également un développement sur un substrat de silicium mince (150µm), et même très mince (50-100µm).

Les caractéristiques principales de cette structure ont été présentées par une approche théorique sur les hétérojonctions et une description des propriétés électroniques et optiques du silicium amorphe hydrogéné. Le potentiel de la structure a été évalué par des simulations numériques à l'aide du logiciel AFORS-HET utilisant les équations de transport des semi-conducteurs de Schockley et spécialement adapté au silicium amorphe. Les valeurs des différents paramètres physiques (absorption, affinités électroniques, largeur de bande interdite, mobilité et durée de vie des porteurs...) de chaque composant de la cellule (contact, couche anti-reflet, couche amorphe, interface, substrat et contact arrière) ont été introduites dans le modèle de simulation à partir de caractérisations expérimentales et de données provenant de la littérature.

Après une analyse de l'influence de différents paramètres sur le rendement, nous avons présenté en détail l'importance de l'interface amorphe/cristalline pour ce type de structure

et plus particulièrement sur un substrat de type P. Une comparaison entre l'utilisation d'un substrat dopé N et P permet d'expliquer l'origine des hauts rendements atteints sur les substrats de type N ainsi que les difficultés particulières rencontrées sur des substrats de type P, liées à une structure de bandes spécifique. L'étude de simulation permet néanmoins de conclure que le potentiel des deux structures est équivalent pour une qualité électronique égale, à condition de déposer des couches de silicium amorphe dont la valeur de la bande interdite est adaptée à la structure de bandes afin de ne pas affecter le transport des charges. Il sera cependant préférable d'utiliser du silicium de type N pour obtenir des hauts rendements de conversion car la qualité électronique de ce matériau est généralement supérieure. La passivation de l'interface, point critique dans le bon fonctionnement de cette structure, pourra être solutionnée par l'insertion d'une couche de silicium amorphe intrinsèque.

Une étude expérimentale reposant sur le dépôt par RF-PECVD de couches de silicium amorphe (a-Si:H) et polymorphe (pm-Si:H) a été menée en collaboration avec les laboratoires LPICM, LGEP de Paris et le CEA-GENEC dans le cadre d'un projet national financé par l'ADEME. Des rendements de conversion de 15% sur des surfaces de 25cm² pour des hétérojonctions a-Si:H(n):H/pm-Si :H/c-Si(p) ont été obtenus. Des cellules fabriquées sur une surface présentant une texturation alcaline (KOH) destinée à réduire la réflectivité moyenne, permettent de porter le courant de court-circuit de 32 mA/cm² à 34mA/cm² tout en conservant des tensions en circuit ouvert de l'ordre de 635mV. La prochaine étape du projet sera axée vers l'optimisation du champ arrière à base de silicium amorphe, point clé afin d'obtenir de hauts rendements de conversion. Pour cela, l'approche théorique indique qu'il faudra déposer un silicium amorphe de faible largeur de bande interdite afin de réduire la hauteur de barrière présente au niveau de la bande de valence.

En liaison avec les différents résultats expérimentaux, il a donc été possible de consolider notre modèle de simulation afin d'évaluer le gain de rendement sous différentes conditions. Les simulations prévoient un rendement optimal proche de 20.7% avec des plaquettes de silicium monocristallin de type P de haute qualité électronique (200µm). L'intérêt de l'utilisation de silicium multi-cristallin dépendra fortement des possibilités d'amélioration de sa qualité électronique par hydrogénation. Des rendements entre 15% et 18% sont possibles sur du silicium de type mc-Si(p) mais l'utilisation de silicium mc-Si(n) reste nettement préférable grâce à sa meilleure qualité électronique.

La seconde structure étudiée, appelée IBC (Interdigitated Back Contacts) possède l'intérêt d'avoir l'ensemble des contacts sur la face non éclairée de la cellule. L'absence de contacts sur la face éclairée entraîne une réduction de la réflectivité moyenne. La présence de grilles interdigitées sur la face arrière, destinées à récolter les porteurs photogénérés, permet également de limiter la courbure du substrat ainsi que la résistance série totale de la cellule tout en facilitant la connexion co-planaire des cellules lors de leur mise en module.

Nous avons tout d'abord présenté une description des différentes structures à contacts arrière développées par différents laboratoires de recherche internationaux en soulignant leurs avantages et leur complexité de fabrication (notamment liée à un nombre d'étapes important à cause des multiples alignements de masques).

L'objectif de cette étude, menée en collaboration avec l'industriel PHOTOWATT et le CEA-GENEC, fut d'évaluer la possibilité de développer cette structure dans le but d'une application industrielle en utilisant des équipements standards (sérigraphie, dépôt plasma PECVD, four de recuit infra-rouge IR).

A l'aide du logiciel 2D ISE-TCAD, nous avons mis en évidence la nécessité d'utiliser des plaquettes minces de bonne qualité électronique, et nous avons montré qu'un rapport longueur de diffusion de porteurs sur épaisseur du substrat (Ld/W) égal à 2 pourrait suffir pour atteindre des rendements satisfaisants. Cette étude de simulation dont les valeurs des paramètres fixées sont en accord avec la réalité expériementale, a permis en outre de mettre en évidence les paramètres principaux influant fortement sur les performances de la cellule et de déduire les conditions optimales à réunir pour atteindre des rendements compétitifs avec ceux obtenus dans l'industrie pour des structures conventionnelles. Après un exposé des différents procédés expérimentaux compatibles avec cette structure, nous avons étudié la mise en œuvre d'un procédé simple et transférable à l'industrie. Ce procédé appelé BBC (**B**uried **B**ase **C**ontact) reposant sur la séparation de différentes zones par une gravure sèche (plasma SF₆) permet de limiter le nombre d'alignements. La possibilité d'utiliser la technique de sérigraphie pour la fabrication de cette structure est

également démontrée. Les cellules réalisées sur des substrats de qualité et d'épaisseur différentes ont été analysées par des techniques de caractérisation : I-V sous éclairement et obscurité pour évaluer les paramètres principaux de rendement, tension en circuit ouvert, courant de court-circuit et pertes par résistance série et parallèle, réponse spectrale en régime de forte et faible injection, thermographie infra-rouge (pour détecter la présence de court-circuits liée aux possibles défauts d'alignements) et mesure de courant induit par faisceau laser (LBIC) pour localiser les zones recombinantes dans la cellule.

Des performances proches des structures conventionnelles sont couramment obtenues avec des matériaux monocristallins d'épaisseur de substrat inférieure à 250µm et pour des surfaces de 25cm². Le remplacement de la pâte d'aluminium par une pâte argent/aluminium a permis de solutionner le problème de résistance série, et d'améliorer les performances de la cellule. Les différentes perspectives d'améliorations proposées (texturation de surface par plasma, optimisation de l'émetteur, couche de nitrure de silicium face arrière, optimisation de la passivation face avant par dépôt de couche de carbure de silicium amorphe, et optimisation de la géométrie) pourraient conduire à des rendements de conversion proches de 18% en utilisant des plaquettes suffisamment minces, de qualité minimale et en développant une géométrie adaptée (distance entre les plots de dopage réduite).

Comme pour l'hétérojonction silicium amorphe/cristallin, l'utilisation de silicium multicristallin ne sera possible que si le matériau répond à une qualité minimale. Pour cela, le recours à une diffusion POCl₃ préalable (Getter de longue durée) pourrait être envisagé.

Ce procédé représente donc une perspective intéressante pour le développement des cellules à contacts arrière car il est compatible avec les équipements couramment utilisés dans l'industrie et apporte une solution au problème de la courbure de la plaque grâce à la faible surface de contact occupée (20%).

Les perspectives consistent dans un premier temps à valider le procédé sur des matériaux de bonne qualité électronique (silicium monocristallin FZ, Cz) en fabriquant des cellules de surface de 100cm². La seconde étape sera d'évaluer l'intérêt de ce procédé sur du silicium multi-cristallin (mc-Si).

Liste des publications.

- 1. Y. Veschetti, J-C. Muller, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J-P. Kleider, P-J. Ribeyron, E. Rolland : "Optimisation of amorphous and polymorphous silicon thin layers for formation of front side heterojunction solar cells on p-type crystalline silicon substrate". To be published in Thin-Solid-Films, EMRS conference, Strasbourg, June 2005.
- A. S. Gudovskikh, J.P. Kleider, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, Y. Veschetti, J-C. Muller, P.-J. Ribeyron, E. Rolland : "Interface properties of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells from admittance spectroscopy". To be published in Thin-Solid-Films, EMRS conference, Strasbourg, June 2005.
- Y.Veschetti, J-C. Muller, S. Noël, N. Lê. Qnang, G. Goaer, O. Nichiporuk : "Investigation of an industrial process for the development of rear contact solar cells". Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- 4. P-J. Ribeyron, E. Rolland, P. Roca I Cabarrocas, J. Damon-Lacoste, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, Y. Veschetti, J.C. Muller : "Single polymorphous/crystalline heterojunction solar cell with industrial process on p-type monocrystalline silicon". Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- L.Pirozzi, S.De Iuulis, F.Ferrazza, M.Zarcone, R.Meyer, Y.Veschetti, N.Eisenberg, R. Kopecek, S. Dewallef, S. Noël : "The Indhi Project: from lab-scale to on line production, 17% on large area mc-Si cells". Proceedings of the 20st European PV Solar Energy Conference, Barcelona, June 2005.
- Y. Veschetti, J.-C..Muller, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S.Gudovskikh, J.-P. Kleider, P.-J. Ribeyron, E. Rolland : "Improvement of polymorphous/crystalline heterojunction solar cells using low-temperature screenprinting pastes". Proceedings of the 31st IEEE PV Specialists Conference, Lake Buena Vista, Florida, Jan.2005.
- Y. Veschetti, J-C. Muller, N.Lê. Qnang, G. Goaer : "Choice of the substrate for heterostructure amorphous/crystalline solar cells: a simulation study", Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.1449, Paris, June 2004.

- 8. V. Švrček Y. Veschetti, J-C. Muller, A.S. Gudovskikh, J-P. Kleider, J. Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, C. Jaussaud, P-J. Ribeyron : "Monitoring of the polymorphous/silicon interface properties in the HIT solar cell by surface photovoltage technique in expanded spectral region". Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.1145, Paris, June 2004.
- J.Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, A.S. Gudovskikh, J-P. Kleider, C.Jaussaud, P-J. Ribeyron, V. Švrček, Y. Veschetti, J.C. Muller : "Plasma treatments of the interface in n- type amorphous hydrogenated silicon/ p-type crystalline silicon heterojunction solar cells". Proceedings of the 19th European PV Solar Energy Conference, p.1153, Paris, June 2004
- 10. J.Damon-Lacoste, P. Roca i Cabarrocas, P. Chatterjee, Y. Veschetti, A.S. Gudovskikh, J-P. Kleider and P-J. Ribeyron : "About the efficiency limits of heterojunction solar cells", To be published in Journal of non-crystalline solids, conference ICANS, Sept.2005, Porturgal.