



HAL
open science

Contribution au photovoltaïque de première génération : du matériau silicium aux couches diélectriques

Erwann Fourmond

► **To cite this version:**

Erwann Fourmond. Contribution au photovoltaïque de première génération : du matériau silicium aux couches diélectriques. Electronique. INSA de Lyon, 2011. tel-00660319

HAL Id: tel-00660319

<https://theses.hal.science/tel-00660319>

Submitted on 16 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
et l'Université Claude Bernard LYON I

Contribution au photovoltaïque de première génération : du matériau
silicium aux couches diélectriques

SPECIALITE :

Electronique, Electrotechnique, Automatique (EEA)

par

Fourmond, Erwann

Soutenue le 2 décembre 2011 devant la Commission d'examen

BRYLINSKI Christian
DELANNOY Yves
EINHAUS Roland
LEMITI Mustapha
MASSINES Françoise
PALAIS Olivier

Professeur, LMI, Univ. Lyon 1 (Rapporteur)
Professeur, SiMAP, Grenoble - INP (Rapporteur)
Ingénieur, Apollon Solar
Professeur, INL, INSA Lyon
Directrice de Recherche, PROMES, CNRS (Rapporteur)
Professeur, IM2NP, Univ. Aix Marseille III

Table des matières

Remerciements	1
Introduction : Le photovoltaïque ?	3
Curriculum Vitae	7
I Synthèse des activités de recherche	11
1 Le silicium photovoltaïque	13
1.1 Purification du Silicium par plasma	14
1.1.1 Description du procédé	14
1.1.2 Principaux résultats	16
1.1.3 Développements actuels : le consortium PHOTOSIL	20
1.1.4 Le Projet ReSicle	21
1.2 Caractérisation morphologique de wafers multicristallin	21
1.3 Ingénierie de dopage du Silicium	22
1.3.1 Le gallium pour la compensation du silicium	23
1.3.2 Impact de la compensation sur les propriétés électronique du silicium	25
1.3.3 La question de la dégradation sous éclairnement dans le silicium codopé	26
1.4 Conclusion sur le silicium	28
2 Couches minces diélectriques pour applications photovoltaïques	31
2.1 Introduction aux dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma	32
2.1.1 Description du réacteur	32
2.1.2 Mécanismes simplifiés de dépôts	34
2.1.3 Propriétés structurales des couches déposées	35
2.2 Propriétés optiques des diélectriques déposés	36
2.3 Passivation des surfaces	37
2.4 Passivation de la face arrière des cellules minces :	
le projet INFIME	38
2.4.1 Problématique	38
2.4.2 Contraintes sur la passivation en face arrière	40
2.4.3 Principaux résultats	41
2.5 Conclusion sur les couches diélectriques	42

II	Activités d’encadrement et de gestion	45
3	Activités d’enseignement et d’encadrement	47
3.1	Enseignement	47
3.1.1	Cours	47
3.1.2	Travaux Dirigés	48
3.1.3	Travaux Pratiques	48
3.1.4	Formation continue	48
3.2	Encadrement	49
3.2.1	Thèses	49
3.2.2	Projets de fin d’études INSA (PFE)	50
3.2.3	Post-doctorats & Stages	51
4	Responsabilités techniques, collectives et administratives	53
4.1	Gestion de moyens technologiques	53
4.1.1	Equipe Photovoltaïque - INL	53
4.1.2	Gestion de la plateforme de travaux pratiques SGM :	54
4.2	Responsabilités collectives et administratives	54
4.2.1	Gestion de projet	54
4.2.2	Actions collectives	55
	Conclusions et perspectives générales	57
	Annexes	61
A	Bibliographie	63
B	Table des figures	69
C	Chronologie synthétique	73
D	Publications de l’auteur	75
D.1	Thèse	75
D.2	Brevets	75
D.3	Journaux internationaux avec comité de lectures	75
D.4	Conférence internationales avec publications des actes	76
D.5	Colloques nationaux avec publication des actes	78
D.6	Communications diverses	79
	Articles choisis	81

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu les doctorants et post-doctorants avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler depuis bientôt 10 ans. Ce sont eux les principaux « producteurs » des résultats présentés dans ce rapport – fournisseurs tout aussi inspirés que quantitatifs ! Ma participation aux résultats est quelquefois bien modeste. Merci donc pour votre travail, votre bonne humeur, et pour tous les à-côtés... Du côté de l'INL, merci à Maxime Forster, Hubert Hody, Barbara Bazer-Bachi, Louardi Remache, Julien Dupuis, et Jean-François Lelièvre. Du côté de EPM (SIMaP), merci à Julien Degoulange, David Pelletier et Cyrille Ndzogha.

Je remercie aussi les différents étudiants en projet de fin d'étude à l'INSA, qui au fil des ans sont venus contribuer à ces différents travaux : Bastien Dehestru, Aude Sautel, Alain Kamden, Valentin Albinet, Mathias Greffioz, Omar Sidelkheir, Fabien Gibaja, Fabien Marcq et Thibaut Desrues. Cette liste ne serait pas complète sans les contributions des différents stagiaires, principalement en DUT, qui se sont succédés : Audoin Hamon, Maxime Levaslot, Franck Lepage, Maxime Ghiczy et Sarah Hays. Ouf ! La liste est longue mais sincère.

Merci à l'équipe PV de l'INL, de m'avoir accueilli (à nouveau !) au sein du laboratoire. Merci à Mustapha Lemiti pour ses idées toujours fournies, Anne Kaminski (en poste à Grenoble-INP depuis sept. 2010) pour ses caractérisations variées, Alain Fave pour ses formations TP (et pour les contacts et le voyage au Japon !), Danièle Blanc pour ses talents lumineux (pulsés ou non), Tetyana Nychyporuk pour ses questions toujours fournies ! Je n'oublie pas la bonne humeur et la disponibilité des doctorants non sus-mentionnés : Mailys Grau, Gilles Poulain, Caroline Boulord et Sevak Amtablian. Et bien sûr, la disponibilité de l'inénarrable Philippe Girard pour l'électronique, et de Robert Perrin pour la mécanique, ainsi que l'équipe technique de l'INL en général. Merci aussi aux secrétaires du labo : Laurence Gramain pour de nombreuses questions relatives au va et vient des nombreux stagiaires (entres autres), et Virginie Lagarde pour les très nombreuses digressions financières à rebondissement !

Merci aussi à la fine équipe du laboratoire EPM (aujourd'hui SIMaP) de Saint Martin d'Hères, pendant mes 3 années de post-doctorat. Merci à Christian Trassy de m'avoir fait confiance sur ce projet, ainsi que Yves Delannoy. Merci à l'irremplaçable et indispensable équipe technique d'alors : Christian Garnier, Patrick Petitpas, Denis Bon et Gilbert Vian. Merci à la bonne ambiance générale et aux barbecues !

Merci enfin à la société Apollon Solar, pour la convivialité de nos relations, la qualité de leur idées, et la facilité de mener des projets avec eux. Merci en particulier à Roland Einhaus, avec qui nous menons le projet co-dopage. Dans le même ordre d'idée je remercie les personnels R&D de la société Photowatt pour les différents projets que nous menons en commun, et plus particulièrement Oleyksi Nychyporuk, pour se montrer toujours si dynamique et foisonnant d'idées !

Je remercie enfin Françoise Massines, Yves Delannoy et Christian Brylinski d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail, ainsi que Mustapha Lemiti, Olivier Palais et Roland Einhaus de participer à mon jury de soutenance.

Sur une si longue période, que les oubliés me pardonnent...

Introduction : Le photovoltaïque ?

Que de progrès accomplis depuis la première *photo-cellule à jonction p-n*, réalisée presque par inadvertance en 1954 dans les laboratoires Bell [13] ! Les principales sources de pertes dans le rendement de conversion de l'énergie solaire en électricité avaient déjà été globalement identifiées à l'époque : en premier lieu les pertes optiques, liées à la réflexion de la lumière en surface et à l'absorption incomplète par le matériau ; les pertes électroniques, liées au recombinaisons des porteurs ; et les pertes électriques, liées à la conception de la diode et aux contacts extérieurs. La recherche scientifique a commencé à s'intéresser à ces sujets sérieusement à la fin des années 70, et intensément depuis le milieu des années 90. Les performances des cellules se sont améliorées au fil des ans, les coûts n'ont cessé de baisser, et les systèmes photovoltaïques se sont relativement démocratisés. Il existe aujourd'hui aussi bien des centrales énergétiques de grande envergure (figure 0.1) que des installations domestiques. La problématique globale demeure néanmoins l'augmenter les rendements de conversion, mais aussi dans une optique industrielle la diminution des coût de production, afin de rendre ce mode de production d'énergie attractif par rapport aux moyens thermiques traditionnels.



Figure 0.1: Détail de la centrale photovoltaïque de Finsterwalde, en Allemagne, une des plus importante au monde avec une puissance de 80,2 MWc (source : *fotos-aus-der-luft.de*, 2010)

Le photovoltaïque est aujourd'hui une réalité industrielle : depuis la fin des années 90, ce secteur connaît une croissance très forte, d'environ 40% par an. Les installations photovoltaïques sont en général jaugées en terme de capacité de puissance : les module photovoltaïques sont testés sous un éclairage de référence (1 kW/m^2), et délivrent dans ces conditions une puissance exprimée en *Watt-crête* (Wc), qui permet de les comparer entre eux. La production industrielle mondiale de module PV a ainsi atteint en 2010 l'équivalent de 27 GWc [34]. La puissance cumulée installée en Europe fin 2010 est de 29,3 GWc (dont environ 60% en Allemagne), et la quantité d'énergie produite avec ces installations en Europe s'est ainsi élevée à 22,5 TWh en 2010 [26]. Cette production représente certes une part encore négligeable (environ 0,7%) par rapport à la consommation européenne d'électricité. Il est cependant de plus en plus probable que dans de nombreux pays européens où l'électricité est relativement chère, et va être amenée à l'être de plus en plus (Italie, Espagne, Portugal, Allemagne, entre autres), la parité réseau dans le secteur résidentiel intervienne bien avant l'échéance de 2020. Les projections tablent en général à cette date sur une part photovoltaïque dans la production mondiale d'électricité atteignant 4%. Le prix des modules solaires a en effet chuté de plus de 20% à chaque doublement de la capacité de production. Pour les centrales photovoltaïques de grande taille¹, comparables ou inférieures à celle de la figure 0.1, le prix de l'énergie solaire en 2010 se situe à environ 0,29 €/kWh dans

¹Une liste est disponible à l'adresse <http://www.pvresources.com/PVPowerPlants/Top50.aspx>.

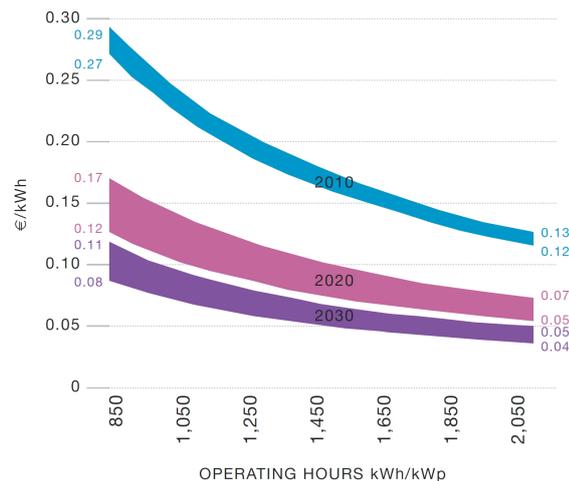


Figure 0.2: Coût chargé de l'électricité photovoltaïque (réel en 2010, projeté ensuite), pour les centrales au sol de grande dimension, en fonction de la performance du système : kWh produit par rapport à la puissance installée en kWp (source : *Greenpeace/EPIA Solar generation VI 2010*).

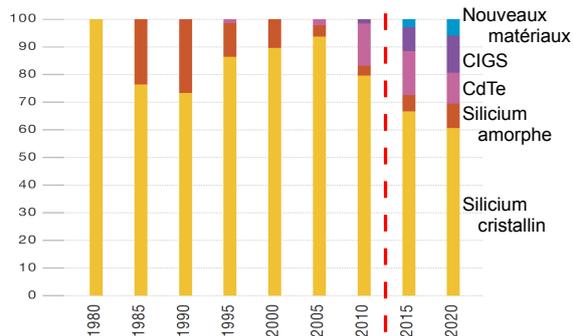


Figure 0.3: Évolution et tendance des parts de marché des différentes filières matérielles du PV (source : *Greenpeace/EPIA Solar generation VI 2010*).

le nord de l'Europe, 0,15 €/kWh dans le sud de l'Europe, et descend à 0,12 €/kWh au Moyen-Orient (fig. 0.2). La baisse des prix et les incitations économiques aidant, et ce malgré quelques revirement récents, cette énergie commence même à se développer en France, pays à la fierté nucléaire, et au sein duquel circulent toujours de nombreux clichés sur le photovoltaïque : un temps de retour énergétique disproportionné, une pollution extrême engendrée par ses activités industrielles, des rendements ridiculement faibles, des besoins en surface titanesques... Clichés que nous dénonçons régulièrement et de manière étayée dans le cadre de nos enseignements, et que le lecteur à l'esprit éveillé mettra facilement en défaut en s'informant de manière censée². Mais notre propos ici n'est en aucun cas polémique. Le photovoltaïque n'est certainement pas exempt de défauts, et ne constitue pas LA solution unique aux problèmes énergétiques croissants. Il contribue néanmoins de sa pierre à l'édifice énergétique global.

Le silicium est le matériau-clé du photovoltaïque actuel : disponible en abondance sur terre, il a bénéficié de tout le savoir faire acquis dans l'industrie de la microélectronique. La largeur de sa bande interdite, bien que indirecte, est parfaitement adaptée au spectre solaire reçu sur terre. La filière silicium représente ainsi plus de 80% de la production industrielle actuelle, et ce depuis plusieurs années. Malgré la recherche poussée sur les autres matériaux, en particulier le CdTe et CIGS, la plupart des observateurs s'accordent sur le fait qu'aucune rupture technologique majeure ne semble compromettre dans les prochaines années la suprématie du silicium (fig. 0.3).

Les développements conséquents et la production industrielle abondante ne condamne cependant pas la recherche scientifique académique sur le sujet. Une partie de l'effort de recherche est orientée sur le développement de technologies du futur, dites de troisième génération, visant à dépasser les rendements de conversion théoriques classiques (autour de 25% pour le silicium) en mettant en œuvre des concepts avancés. Mais il reste encore beaucoup de choses à améliorer sur les cellules industrielles classiques, dites de *première génération*, en utilisant des nouvelles structures ou en apportant des modifications sur les points sensibles. Les travaux dont nous pré-

²Recommandons en guise d'introduction une analyse développée dans le premier chapitre de [33].

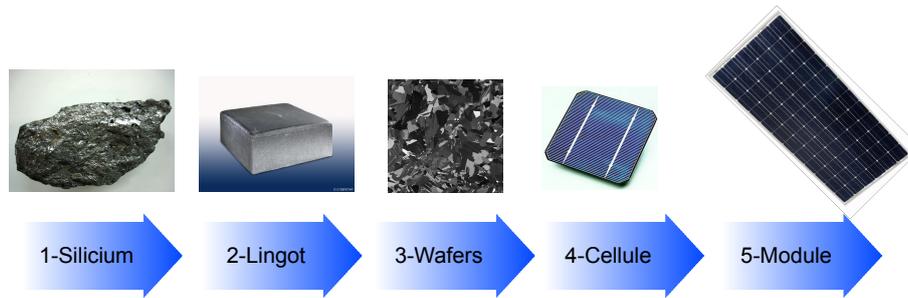


Figure 0.4: Chaîne de fabrication schématique des cellules PV en silicium.

sentons la synthèse dans ce mémoire sont au cœur de la thématique photovoltaïque, et proches des problématiques industrielles de la filière silicium. La figure 0.4 décompose schématiquement en 5 étapes la fabrication d'un module PV, de la production du matériau source à celle du module. Nos travaux sont axés sur les thématiques suivantes : le silicium « solaire » (chapitre 1 page 13), et les dépôts de couches minces diélectriques pour applications photovoltaïques (chapitre 2 page 31). Une chronologie synthétique de nos différentes thématiques de recherche est présentée dans l'annexe C.

- Nous aborderons dans un premier temps les aspects matériaux en nous concentrant sur le développement des techniques de purification du silicium (étape 1), dans le cadre du post-doctorat effectué au laboratoire CNRS-EPM à Grenoble, portant sur la purification par plasma inductif (section 1.1 page 14) ;
- Nous continuerons avec l'étude des propriétés électroniques du matériau (étape 2 et 3), plus particulièrement dans le cas où différents types d'impuretés sont présents. Ce projet concerne le codopage du silicium par trois dopants : Bore, Phosphore et Gallium (section 1.3 page 22). Le Gallium est utilisé pour contrôler le type et la résistivité finale du lingot, lorsque la charge de silicium est déjà compensée à la base, comme cela peut être le cas pour le silicium de basse pureté ;
- Nous nous intéresserons enfin à la réalisation de couches diélectriques minces élaborées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) (étape 4), et à la mise en relation de leurs caractéristiques physico-chimiques avec leurs propriétés passivantes et optiques pour leur application sur cellules photovoltaïques (chapitre 2 page 31). Une attention particulière sera accordée à la passivation en face arrière des cellules en silicium.

Nous présenterons enfin dans la partie II un récapitulatif de nos activités d'enseignement (section 3.1) et d'encadrement (section 3.2), ainsi que de nos responsabilités diverses (chapitre 4).

Curriculum Vitae

Erwann Fourmond

Maître de Conférence (63)

45 rue Colin
69100 Villeurbanne

☎ 04 78 65 94 18

✉ erwann.fourmond@insa-lyon.fr

Parcours

Depuis Sept. 2005 : Laboratoire INL, INSA Lyon :

- Statut **Maître de conférence** à l'INSA de Lyon, dans le département Science et Génie des Matériaux (SGM). Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), équipe photovoltaïque.
- Thématique et spécificités Réalisation, caractérisation et optimisation de couches diélectriques antireflets et passivantes pour cellules photovoltaïques. Ingénierie de dopage pour le silicium de qualité solaire.
- Enseignement Département **Sciences et Génie des Matériaux (SGM)**.

Sept. 2002 - août 2005 : Lab. CNRS EPM (UPR9033) :

- Statut **Ingénieur de recherche** (09/2002-12/2004), puis **Ingénieur de Valorisation** (03-08/2005) au laboratoire CNRS EPM (UPR9033), à Grenoble.
- Thématique et spécificités Développement d'un procédé de purification de silicium par plasma pour applications photovoltaïques (ANR Photosil : **Production simplifiée de silicium de qualité photovoltaïque**).

Formation initiale

- 2002 **Doctorat**, INSA Lyon, Lab. LPM ; Spécialité Matière Condensée, Surfaces et Interfaces. **Développement de techniques de dépôt plasma et photo assistées pour la réalisation de couches antireflets passivantes en SiNx :H sur silicium multicristallin pour applications photovoltaïques.**
- 1996 **Diplôme d'Ingénieur** de l'INSA de Lyon, dépt. Génie Physique & Matériaux, Option Matériaux et Dispositifs Semi-conducteurs.
- 1996 Diplôme d'Études Approfondies en Science des Matériaux et des Surfaces, (INSA-Université Claude Bernard de Lyon).
- 1991 Baccalauréat scientifique (série C), mention Bien.

Autres compétences

- Informatique Programmation Visual Basic, Javascript, DHTML, conception Web.
- Langues Anglais courant - Allemand : connaissances moyennes rapidement perfectibles.

Centres d'intérêts

- Photographie Photographe amateur. Galerie visible sur <http://blog.erwannf.fr>.
- Montagne Pratique courante de l'alpinisme, de l'escalade, et de la randonnée à pied ou à ski. Membre du Club Alpin Français (Lyon Croix Rousse).

Première partie

Synthèse des activités de recherche

1 Le silicium photovoltaïque

La grande majorité (plus de 90%) des technologies photovoltaïques industrialisées actuellement se basent sur le matériau silicium. Dans ses débuts, ce secteur industriel s'approvisionnait en matériau à partir de silicium déclassé en provenance de la filière micro-électronique, obtenu par le procédé de purification standard Siemens. Cependant, les volumes de production photovoltaïque ont entraîné un début de pénurie en silicium à partir de 2005, date à laquelle les rejets de la micro-électronique n'ont plus suffi à combler la demande du secteur PV[29]. La demande en silicium pour le PV n'a cessé d'augmenter depuis cette date. La particularité du silicium pour applications PV est que son cahier des charges est moins strict sur la pureté du matériau que ne l'est celui de la micro-électronique. L'industrie photovoltaïque travaille majoritairement avec du silicium de type P, avec une résistivité de l'ordre de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ (soit un dopage d'environ $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Cette valeur courante résulte d'un compromis entre une tension en circuit ouvert V_{oc} élevée, une résistance série faible, et un taux de recombinaison des porteurs acceptable dans le volume. Cette valeur résulte d'optimisations semi-empiriques, et va varier en fonction de la qualité du silicium utilisé (pureté, qualité cristalline) mais aussi de la structure de la cellule (épaisseur, passivation des surfaces, profil de la jonction PN...) [11]. Elle peut être particulièrement à discuter dans le cas de silicium « basse pureté ».

Des procédés alternatifs de purification ont vu le jour depuis la fin des années 90 [10], dans le but d'obtenir du silicium de pureté « suffisante » pour les cellules photovoltaïques, à des coûts de production plus faible. Le silicium obtenu est alors dénommé sous le terme générique UMG-Si : *Upgraded Metallurgical Grade Silicon*. Les procédés de purification sont de différentes sortes et de complexité variable, et résultent généralement de la combinaison de plusieurs traitements consécutifs. Certains procédés interviennent dès la réduction du minerai de quartz ; d'autres combinent de la ségrégation à des injections de gaz réactifs dans le silicium liquide [37]. L'alliage avec un laitier réactif en phase liquide est aussi une méthode couramment rencontrée [53]. Les procédés thermiques ne sont pas en reste, avec l'utilisation de canon à électrons [35], de torches plasma [4], ou bien une combinaison des deux méthodes [67]. Nous avons dans le cadre de cette thématique travaillé entre 2002 et 2005 sur la mise au point d'un procédé de purification par plasma chaud inductif, que nous allons présenter dans la première partie de ce chapitre.

La principale difficulté lors de la mise en œuvre d'un procédé de purification reste de pouvoir contrôler la quantité d'impuretés dopantes, en particulier le Bore et le Phosphore, présente dans le matériau final. Ces éléments sont en effet les plus difficiles à retirer du silicium, particulièrement en raison de leur faible ségrégation durant la solidification du lingot, et de leur solubilité élevée – caractéristiques les rendant justement attractifs en terme de dopage ! Dans le cas d'une purification partielle, le silicium obtenu peut donc contenir à la fois Bore et Phosphore, avec des concentrations en dopant pouvant atteindre 0,1 à 10 ppm atomique¹, et être ainsi largement compensé. Cela peut de plus entraîner des inversions de type lors de la solidification directionnelle des lingots de silicium, rendant une partie du matériau inutilisable tel quel. L'introduction

¹Dans le silicium $1 \text{ ppm} \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ at. cm}^{-3}$.

d'un élément dopant supplémentaire peut permettre de mieux contrôler la résistivité et le type du silicium. C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet développé avec la société Apollon Solar, basé sur le co-dopage au Gallium. Les propriétés électroniques de ces types de matériaux compensés sont cependant mal connues : des interactions existent entre les différentes impuretés, qui entraînent des comportements différents des cas d'école typiques pour lesquels on considère la présence d'un seul contaminant dans un matériau pur ou mono-dopé. Nous présenterons le cas du codopage au gallium et son impact sur les propriétés électroniques du matériau dans la deuxième partie de ce chapitre.

1.1 Purification du Silicium par plasma

Publications de l'auteur concernant ces travaux : [EF2, EF34, EF35, EF36]².

La purification du silicium par plasma a été développée à son origine en France principalement par le laboratoire LGPPTS de l'École Nationale Supérieure de Chimie Paris dans les années 80. Amouroux et al. [5] ont montré que le bore pouvait être évacué en phase vapeur du silicium liquide balayé par un plasma comprenant de l'oxygène. La démonstration s'effectuait à l'époque sur quelques grammes de silicium. La société japonaise *JFE Steel Corporation* s'est attachée dans les années 90 à développer un procédé utilisant un plasma d'arc contenant un mélange Ar+H₂O, dans le cadre du projet NEDO (*New Energy and Industrial Technology Development Organization*) [67]. Le retrait de bore a été démontré sur des charges pouvant atteindre 300 kg de silicium, mais les coûts demeuraient incompatibles avec les exigences du secteur photovoltaïque. En France, d'autres expériences se poursuivent aussi sur l'extraction du Bore et du Phosphore du silicium en utilisant un plasma thermique solaire [28].

Au laboratoire CNRS EPM (UPR9033)³ de Saint Martin d'Hères, C. Trassy et son équipe ont en parallèle développé un procédé de purification comprenant un plasma inductif injectant un mélange O₂+H₂ [30, 19, 4]. Ce procédé s'est tout d'abord inscrit dans le cadre du projet européen ARTIST (*Advanced Refinement Techniques for the Securing of Silicon Feedstock*) [25], entre 1997 et 2000. A cette époque a été construit un pilote à l'échelle du laboratoire, permettant dans un premier temps de purifier le silicium par lots de 3 kg, puis en 2002 par lots de 10 kg. Notre post-doctorat effectué entre les années 2002 et 2005 au laboratoire EPM s'est axé sur le développement et l'amélioration de ce procédé de purification du silicium par plasma.

1.1.1 Description du procédé

Le principe général du procédé (fig. 1.1) consiste à traiter le silicium liquide par un plasma d'argon dans lequel sont ajoutés différents gaz réactifs. Les espèces actives générées au sein du plasma vont réagir en surface du bain de silicium liquide et se combiner avec les impuretés pour créer des composés volatils, évacués hors de l'enceinte de traitement.

a Fusion en creuset froid inductif

Une des particularités du procédé développé à EPM est d'utiliser pour la fusion du silicium un creuset froid inductif. Il est circulaire et constitué de secteurs en cuivre, refroidis par circulation

²Les références bibliographiques précédées de EF sont des publications de l'auteur. Elles sont listées dans l'annexe D page 75.

³Aujourd'hui laboratoire SIMAP : UMR 5266 Grenoble INP- UJF - CNRS

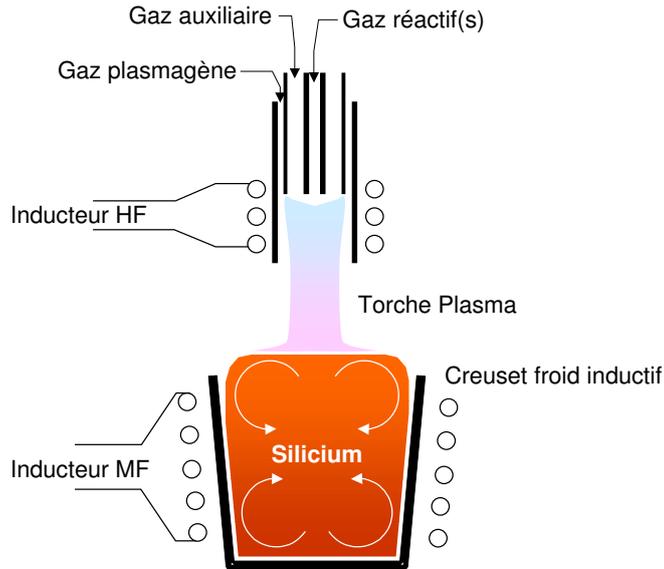


Figure 1.1: Dispositif de purification par plasma.

d'eau, et est placé au centre d'un inducteur. L'épaisseur de peau δ du champ électromagnétique dans le matériau peut s'exprimer selon l'approximation suivante :

$$\delta_{(mm)} \approx 50 \sqrt{\frac{\rho}{f}} \quad (1.1)$$

où f est la fréquence en Hz du champ utilisé (de 7 à 12 kHz selon la taille du creuset), et ρ la résistivité en $\mu\Omega.cm$ du matériau. δ vaut alors environ 4 mm dans le silicium liquide⁴, contre environ 0,6 mm pour le cuivre. Les secteurs du creuset crantent donc totalement le champ de l'inducteur, mais la sectorisation permet de générer des boucles de courant qui vont se retrouver dans la zone de silicium fondu (fig. 1.2), et entraîner des mouvements dans le liquide. Le silicium est alors confiné par le champ magnétique et maintenu par lévitation sans contact avec les parois du creuset. Ceci donne une forme dôme très caractéristique à la surface libre du bain, visible sur la figure 1.4. Cet effet de confinement magnétique limite la contamination du silicium fondu par les parois du creuset. Le même champ magnétique permet en outre un brassage conséquent du liquide, entraînant un renouvellement important de la surface en impuretés provenant du volume fondu. Le creuset en cuivre est refroidi par circulation d'eau, afin de limiter l'échauffement induit par les boucles de courant.

Le sens de ces boucles de circulation est indiqué symboliquement sur la figure 1.1. Ceci permet de réduire considérablement les constantes de temps de purification : le phénomène de transport en phase liquide, qui serait en l'absence de brassage uniquement causé par la convection, ne constitue alors plus un phénomène limitant. Les vitesses du liquide de surface sont de l'ordre de 1 m/s, et la constante de temps relative au renouvellement de la surface du bain en silicium est de quelques minutes [19]. Ceci est toutefois à nuancer lors de l'emploi d'un creuset chaud, en graphite par exemple. Dans ce cas l'épaisseur du creuset joue un rôle déterminant dans le brassage, et la constante de temps relative au brassage du silicium liquide peut avoir une influence prépondérante sur la constante de temps globale de la purification.

Le creuset froid inductif présente néanmoins l'inconvénient d'entraîner des pertes thermiques importantes, causées par le rayonnement de la masse fondue vers le creuset, impliquant une dépense énergétique importante pour maintenir le silicium à une température supérieure à celle

⁴résistivité du silicium liquide $\rho=8.10^{-5} \Omega.cm$.

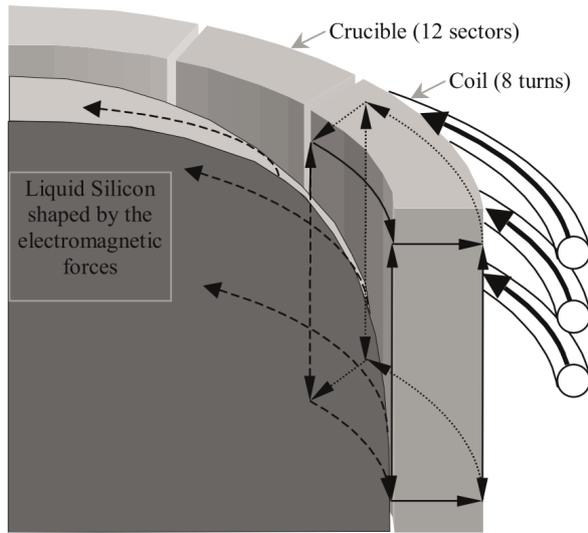


Figure 1.2: Coupe d'une portion du creuset froid. Les flèches illustrent les sens de circulation des courants [19].

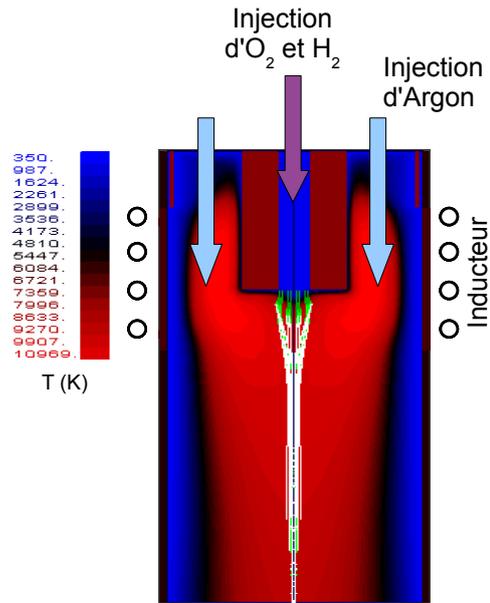


Figure 1.3: Modélisation en coupe de la torche à plasma, avec la représentation du champ des températures internes [EF36].

de la fusion. Nous avons donc introduit dans le creuset un chemisage interne en silice, permettant de limiter les pertes thermiques et de mieux contrôler la fusion du silicium, tout en conservant les effets de brassage inductif liés au creuset sectorisé. Ce dispositif, partiellement visible sur la figure 1.4, a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2005 [EF2]. Il permet d'obtenir une surfusion plus importante du silicium, ce qui accélère la vitesse de purification (voir la comparaison sur la figure 1.7).

b Torche à plasma

La surface de la zone fondue est balayée par un plasma inductif haute fréquence à base d'argon (fig. 1.4), produit par une torche basée sur un principe analogue de sectorisation (cage froide). Le diamètre intérieur de la torche est de 40 mm, la puissance injectée peut atteindre 40 kW, et la température des zones les plus chaudes s'élève de 8000 à 10000 K (fig. 1.3). La torche est compartimentée par des tubes en quartz de sections différentes, permettant d'injecter les gaz (Argon plasmagène et gaz réactifs) en différents endroits. La distance entre l'extrémité de la torche et la surface du bain de silicium est de quelques centimètres.

1.1.2 Principaux résultats

a Traitement Oxygène - Hydrogène

Les gaz réactifs utilisés dans le cadre de ce projet sont l'oxygène et l'hydrogène, injectés avec l'argon dans la torche à plasma. Des essais ont aussi été effectués avec le chlorure d'hydrogène (HCl), et ont montré des vitesses de purifications légèrement plus élevées ; mais la gestion des effluents et le contrôle de ce gaz sont plus délicats.

L'oxygène et l'hydrogène réagissent avec les impuretés présentes en surface du bain liquide de silicium, principalement B, C, Al et Ca, pour former des composés volatils (BOH par exemple). Les concentrations en impuretés des gaz évacués de l'enceinte sont analysés en temps réel par

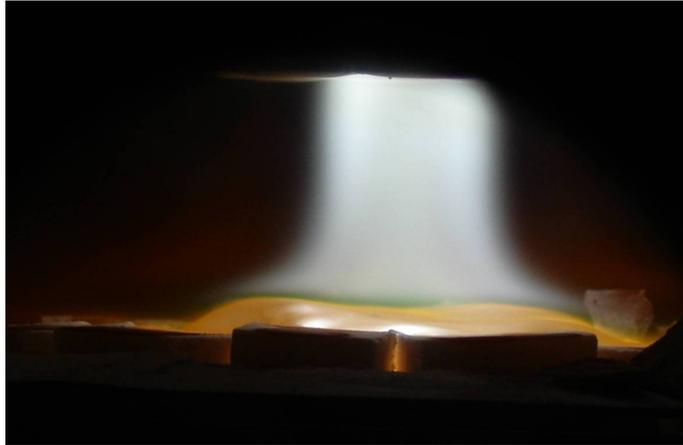


Figure 1.4: Dôme de silicium fondu balayé par le plasma. Le diamètre est d'environ 12 cm. Notons sur cette photo la présence de bloc de silice sur les parois internes du creuset [EF2].

spectrométrie (ICP-AES)⁵, et la décroissance du taux d'impuretés dans le silicium liquide est ainsi contrôlée tout au long du processus de purification. Voici une description simplifiée des principales interactions chimiques entre le plasma réactif et les impuretés :

Le Bore présente une température d'ébullition supérieure à celle du silicium (2820 contre 2540 K) ; la volatilisation purement thermique n'est donc pas possible. Par contre, B va réagir avec O et H pour former des complexes volatils, principalement BOH, qui vont être évacués par les flux gazeux balayant la surface du silicium. Les simulations thermo-chimiques, présentées sur la figure 1.5, indiquent que la température à partir de laquelle l'évaporation de BOH se produit est de l'ordre de 1300 K. Au delà de 3000 K la proportion de BOH diminue au profit de BO.

Le Phosphore peut être évaporé directement, de préférence sous vide. C'est pourquoi au processus de purification par plasma peut être ajouté dans une phase distincte un traitement sous vide par canon à électrons, permettant d'évacuer le Phosphore [67]. Il va ainsi être évaporé dès 1000 K sous forme de P₂, puis sous forme de P à partir de 2000 K (fig. 6). Notons que la pression de vapeur du silicium à 1700 K vaut 0,0689 Pa.

Le Carbone est éliminé en réagissant avec l'oxygène, en formant du monoxyde de carbone.

Calcium et aluminium : ces éléments sont faciles à oxyder et ont des pressions de vapeur relativement élevées comparées à celle du silicium.

Le Silicium : Les interactions entre les gaz réactifs et le silicium doivent aussi être prises en compte. Le silicium s'oxyde en effet très facilement, ce qui rend par ailleurs impossible les techniques de purification par oxydation [47], comme il peut être procédé dans la métallurgie du Fer par exemple. La réaction avec l'oxygène injecté dans le plasma conduit dès la fusion du silicium à la production importante de SiO gazeux, qui constitue la forme de vaporisation principale. Ceci peut entraîner la formation de dépôt de silice relativement conséquent à l'intérieur de l'enceinte de purification, principalement sur les parois froides. La volatilisation purement thermique ne prend vraiment de l'importance qu'à partir d'environ 3000 K. Notons aussi que la formation de silice en surface de la zone liquide limite

⁵*Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* : spectroscopie d'émission atomique par plasma inductif.

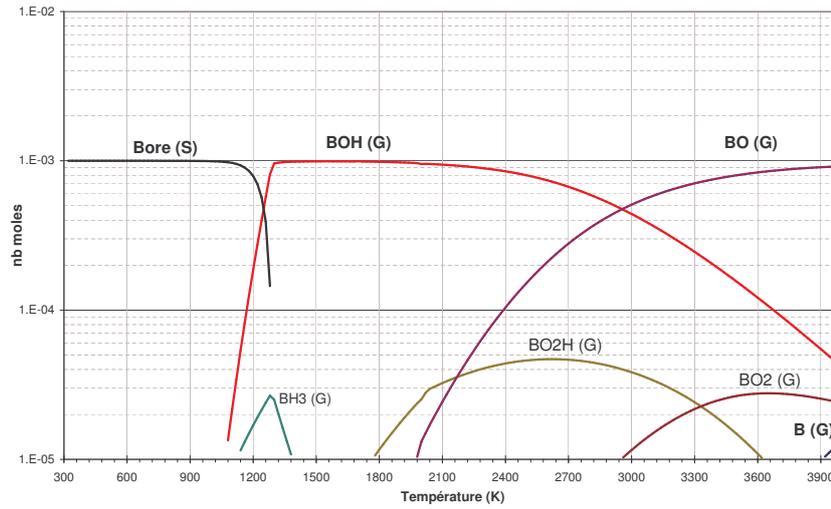


Figure 1.5: Espèces chimiques du Bore présentes lors de la purification. Simulation effectuée avec le logiciel TTTWinner avec, en mole, 10 Ar, 10 Si, 5 O₂, 5 H₂, et 0.001 B. La présence éventuelle de borures n'a pas été prise en compte dans le calcul.

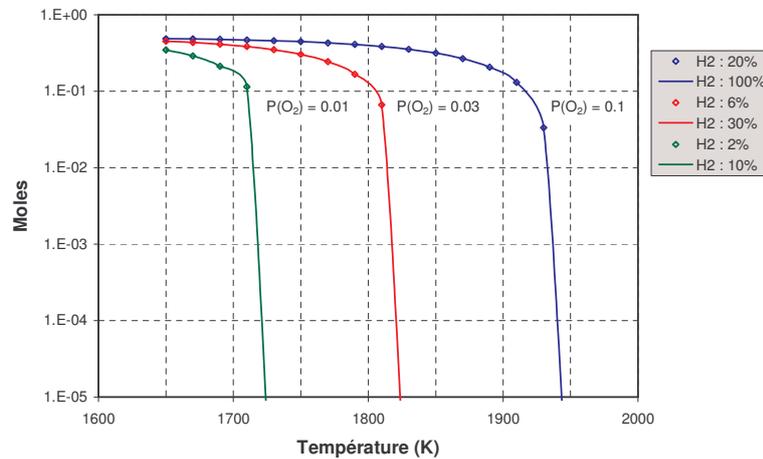


Figure 1.6: Température de persistance de la couche de silice pour différentes pressions partielles d'oxygène. Pour une pression partielle de O₂ de 0,1 la silice s'évapore à des températures supérieures à 1900 K.

les échanges avec le plasma, et diminue donc la vitesse de purification. Une des solutions est alors d'augmenter la température du silicium pour limiter la formation de cette silice (fig. 1.6).

b Cinétique Chimique

Faisons dans un premier temps l'hypothèse d'une cinétique de purification du premier ordre. La variation de la concentration de l'impureté $[I(t)]$ en fonction du temps peut alors s'écrire de la forme suivante :

$$-\frac{d[I(t)]}{dt} = k([I(t)] - [I]_s) \quad (1.2)$$

où k est la constante de temps du phénomène (en s⁻¹), et $[I]_s$ la concentration en impureté en surface du bain. La concentration en impureté suit donc une décroissance exponentielle en fonction du temps :

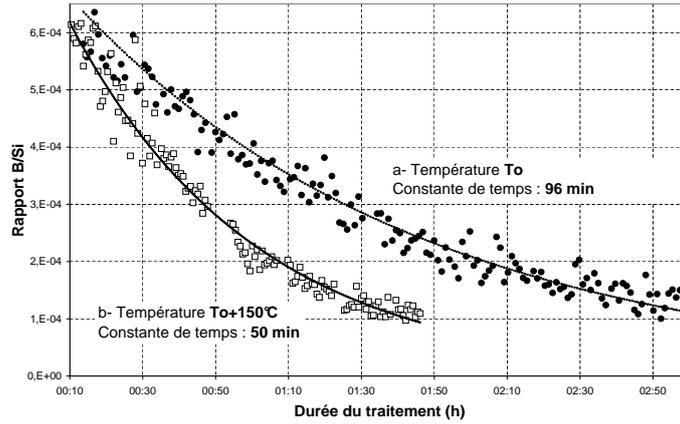


Figure 1.7: Décroissance de la concentration de bore au sein du silicium liquide en fonction du temps. Les 2 courbes correspondent à des températures de traitement différentes.

$$[I(t)] = [I]_s + ([I]_0 - [I]_s) e^{kt} \quad (1.3)$$

où $[I]_0$ est la concentration initiale dans le volume. En considérant que la concentration en surface tend vers 0 en raison du processus de volatilisation par réaction avec le plasma, l'expression se simplifie sous la forme :

$$[I(t)] = [I]_0 e^{kt} \quad (1.4)$$

La constante de temps k qualifie donc globalement la vitesse de purification du silicium. Au bout d'une durée de traitement $t = 1/k$, la concentration de l'impureté considérée est donc réduite de 63%.

Cette hypothèse de cinétique du premier ordre semble assez bien décrire la majorité des observations effectuées sur les essais de purification, à l'instar de ceux présentés sur la figure 1.7. La constante de temps globale \mathcal{T} de la purification doit aussi prendre en compte la durée de renouvellement de la surface du liquide en impureté, ainsi que le rapport volume/surface $\frac{V}{S}$, conditionnant les vitesses d'évacuation des impuretés :

$$\mathcal{T} = \frac{V}{S} \left(\frac{1}{\kappa_{bain}} + \frac{1}{\kappa_{[I]}} \right) \quad (1.5)$$

Les termes κ_{bain} , associé au temps de renouvellement de la surface du bain, et $\kappa_{[I]}$, lié à l'évacuation des impuretés, sont ici des coefficients de transfert de masse [m/s], assimilables à des coefficients de diffusion. Nous avons souligné plus haut que le temps caractéristique du brassage du bain, associé coefficient κ_{bain} , n'était pas un facteur limitant dans la configuration en creuset froid utilisée au laboratoire (voir section a). En revanche, dans le cas d'un brassage plus lent, ce temps s'ajoute à la constante de temps propre à la cinétique chimique de purification. La concentration globale en impuretés dans le bain $\mathcal{C}_{bain}(t)$ décroît donc selon :

$$\mathcal{C}_{bain}(t) = \mathcal{C}_{bain}(0) \times \exp \left(\frac{-t}{\frac{V}{S} \left(\frac{1}{\kappa_{bain}} + \frac{1}{\kappa_{[I]}} \right)} \right) \quad (1.6)$$

Les phénomènes cruciaux à comprendre et à maîtriser dans l'optimisation de ce processus sont le brassage de la phase liquide, le coefficient d'échange entre la surface liquide et le plasma

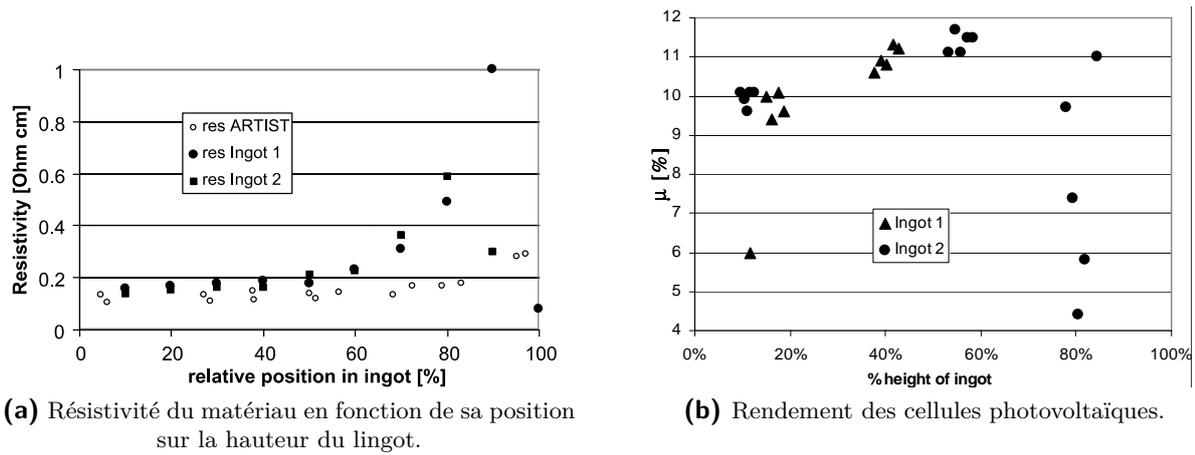


Figure 1.8: Résultats obtenus sur les lingots purifiés par plasma. Cellules réalisées au *Fraunhofer ISE* [EF34].

réactif, et la vitesse d'extraction des impuretés du silicium. Nous avons pu établir qu'une élévation de la température du silicium lors du traitement augmentait la vitesse de purification, qui tombe alors en dessous de l'heure (fig. 1.7). Ceci permet de plus de limiter considérablement l'apparition de silice en surface du silicium liquide pendant la phase de purification, consécutive à l'injection d'O₂. Nous avons de plus établi que l'élévation de la température du liquide permettait de travailler avec des quantités d'oxygène plus importantes, et donc d'accélérer la vitesse de purification, sans formation de silice (fig. 1.6).

c Résultats photovoltaïques

Des cellules photovoltaïques ont été produites fin 2003 à partir d'un lingot de silicium purifié par cette méthode, en collaboration avec le Fraunhofer ISE. Les concentrations en impuretés présentes dans les lingots sont indiquées dans le tableau 1.1. Les rendements obtenus ont atteint 12% (fig. 1.8) avec un procédé de fabrication de cellule standard, non optimisé pour ce type de matériau [EF34]. Les rendements plus faibles que les cellules standard sont attribués majoritairement à des valeurs de courant de court-circuit obtenues plus faibles, en raison d'un taux d'impuretés résiduelles plus important, conduisant à des durées de vie inférieures. De plus, la purification du phosphore étant incomplète, les lingots obtenus alors présentaient un certain degré de compensation, avec une augmentation importante de la résistivité en extrémité (à 80% de la hauteur, fig. 1.8a), et une inversion de type.

Tableau 1.1: Concentrations en impuretés (en ppm masse) dans les lingots purifiés utilisés pour la réalisation de cellules.

Impuretés	B	P	O	C	Fe	Ca
Lingot 1	3.5	3	940	290	<10	<10
Lingot 2	3.5	3.5	840	290	<10	12.5

1.1.3 Développements actuels : le consortium PHOTOSIL

A partir de fin 2004, les résultats obtenus avec ce procédé ont conduit à la décision du transfert de cette technologie à l'échelle d'un pilote industriel. Ceci explique d'ailleurs le nombre limité de

publications sur le procédé à l'époque (*cf.* annexe D page 75). En parallèle avec la recherche et l'optimisation du procédé au sein du laboratoire EPM, s'est donc constitué un groupe de travail regroupant le *CNRS EPM*, le *CEA-Liten*, les industriels *FerroPem*, fabricant de silicium, et *Apollon Solar*, société concevant des projets photovoltaïques, ainsi que *EFD Induction SA*, chargée de la réalisation du pilote. Nous avons à l'époque suivi la conception et le développement du pilote, en tant qu'ingénieur de valorisation au sein du CNRS-EPM. Ceci a abouti à l'implantation en juin 2006 à Chambéry, à proximité de l'INES sur le campus de Savoie-Technolac, d'une installation permettant de tester les capacités de production à l'échelle semi-industrielle. Le consortium exploitant le procédé réunit le CEA-Liten, le CNRS, et les industriels FerroPem et Apollon Solar, et est dénommé *PHOTOSIL : Production Simplifiée du Silicium de qualité Photovoltaïque* [24]. Les derniers résultats en terme de performances photovoltaïques avec du silicium purifié par ce procédé font état de rendement de conversion de 16,2% [45], et de 17,5% sur du monocristallin Cz [39].

1.1.4 Le Projet ReSicle

Dans le cadre de la purification du silicium, nous avons aussi participé au projet européen *Re-Si-CLE*⁶ [27]. Celui-ci concernait plus particulièrement le retraitement et la purification des déchets de silicium provenant de la découpe en wafers des lingots de silicium multicristallin. La découpe par scie à fil entraîne en effet une perte en matière correspondant environ à la moitié du poids de silicium, qui se retrouve ensuite mélangé au carbure de silicium utilisé comme abrasif lors de la coupe. La sciure résultant de cette coupe contient environ 30% de SiC et 7% de fer. Après un séchage permettant d'éliminer la partie solvant organique, des étapes de lavage à l'acide et de centrifugation conduisent à une réduction de ces teneurs avant de soumettre le matériau résultant à la purification plasma. La principale difficulté rencontrée concerne la forte concentration résiduelle en SiC : ce matériau, qui se présente sous forme de poudre, s'évapore directement sous le plasma, et le silicium est volatilisé sous forme de SiOx. De plus la faible compacité de la poudre rend délicate la fusion en creuset froid. La solution envisagée à ce jour consiste à diluer ce matériau dans du silicium de qualité photovoltaïque, pour obtenir une fusion correcte et permettre le traitement plasma.

Ce projet achevé en 2004 comprenait les laboratoires *CNRS EPM*, le *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE)*, le *Photonics and Optoelectronics Research Laboratory* de l'*Université de Chypre*, et les industriels *Photowatt*, producteur de cellule PV, *ScanWafer*, producteur de wafers en silicium, *HCT*, l'équipementier leader dans les machines de découpe de wafers (scies à fil), et *Orgasynth*, spécialisée dans la chimie.

1.2 Caractérisation morphologique de wafers multicristallin

Dans le cadre de notre collaboration avec la société Apollon Solar, nous avons participé à la caractérisation de silicium multicristallin produit en utilisant leur four de solidification directionnelle modifié [43]. Nous avons à cette époque développé à l'INL une méthode numérique permettant d'évaluer la qualité cristalline des wafers mc-Si issus de ce procédé de solidification, avec l'aide de deux élèves en stage de 4ème année INSA-SGM, M. FORSTER et J.-M. Lebrun.

Le principe consiste tout d'abord à numériser optiquement la surface des wafers, puis à analyser la taille des grains par un logiciel approprié, et enfin à quantifier statistiquement la distribution des grains en fonction de leurs tailles [EF24]. L'analyse est effectuée grâce à un

⁶*Recycling of Silicon Rejects from PV Production Cycle*, contrat européen ReSiCle ENK6-CT-2001-00580

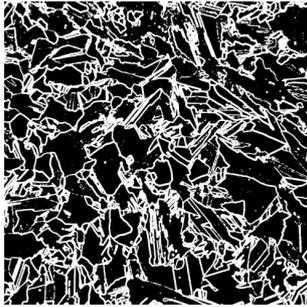


Figure 1.9: Image d'un wafer 125×125 cm² après reconnaissance des joints de grains.

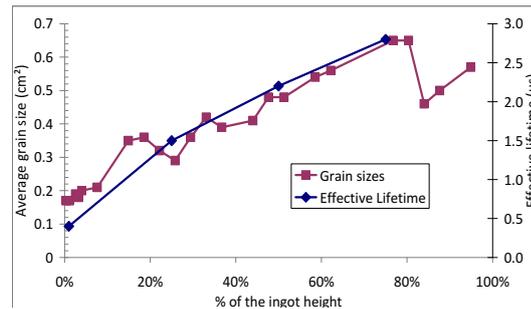


Figure 1.10: Corrélation entre la durée de vie du matériau et la taille des grains dans un lingot de type UMG, en fonction de la hauteur du lingot [EF24].

logiciel libre de traitement d'images scientifiques (*ImageJ* [50]), qui permet la détection des contours, après différents traitements (fig. 1.9). Pour une meilleure discrimination des joints de grains, il est conseillé d'utiliser des wafers texturés anisotropiquement (par KOH par ex.), présentant un bon contraste optique entre les différents grains. Nous étudions ensuite la distribution de la taille des grains en fonction de leur taille, et utilisons comme taille moyenne \bar{s}_s la relation suivante :

$$\bar{s}_s = \sum_i s_i \cdot \frac{s_i}{S} \quad (1.7)$$

où S est la surface totale, et s_i la surface d'une classe de grain. Ce paramètre numérique, associé à l'écart-type de cette distribution, permet de chiffrer la qualité cristalline du wafer, et donc de l'utiliser pour étudier l'impact des différents paramètres de la solidification directionnelle dans le four. Cette technique d'analyse relativement simple a été testée pour différents wafers multicristallins issus du procédé de cristallisation de Cyberstar [43], et a permis de révéler une bonne corrélation entre la taille de grain et la durée de vie des porteurs minoritaires le long d'un même lingot (fig. 1.10).

1.3 Ingénierie de dopage du Silicium

Publications de l'auteur concernant ces travaux : [EF20, EF4, EF10, EF24, EF21, EF6, EF3].

Les travaux effectués au laboratoire EPM ont majoritairement concerné le développement d'un procédé de purification. Pourtant, il est vite apparu que l'étude des propriétés électroniques du matériau issu de ce procédé était indispensable pour l'optimisation de la purification. Les caractérisations étaient cependant difficiles à réaliser dans les conditions de développement du procédé, pour des raisons techniques liées à la difficulté d'obtenir des wafers à partir du matériau produit.

En juin 2007, nous avons travaillé avec la société *Calisolar*, basée à Berlin, sur la passivation et la caractérisation de wafers de silicium de différentes puretés. Cette société, dont le siège est en Californie, développe un procédé de fabrication de cellules PV adapté au silicium UMG. L'idée de travailler sur les propriétés du silicium basse pureté a fait son chemin. En 2008, nous avons repris contact avec la société *Apollon Solar*, qui étudie le procédé PHOTOSIL sur la partie purification mais qui développe aussi au sein du consortium un procédé de solidification

directionnelle du silicium [43], en partenariat avec la société *Cyberstar*. Nous avons alors décidé de lancer une collaboration portant sur la caractérisation du silicium fourni par *Apollon Solar*, issu de la cristallisation via leur procédé de silicium de différentes puretés, dont certains purifiés par plasma.

L'un des problèmes majeurs des procédés de purification alternatifs au procédé Siemens est la pureté plus faible du silicium produit. Les dopants majoritaires du silicium (Bore et Phosphore) peuvent être ainsi conjointement présents dans le matériau. Ces deux dopants présentent des coefficients de ségrégation différents, ce qui entraîne des évolutions de concentrations différentes sur la hauteur d'un lingot de silicium lors du tirage (lingots de type Czochralsky) ou de la solidification directionnelle (Si multicristallin standard). En fonction des concentrations [B] et [P] de départ dans le matériau source, cette évolution peut entraîner une inversion du type de dopage à une certaine hauteur de lingot, avec un passage du type P au type N (voir l'exemple de la figure 1.11a). Actuellement, la grande majorité des processus de fabrication standard de cellules PV utilise du silicium de type P, ce qui conduit dans ce cas à une baisse du rendement matière des procédés de tirage des lingots. Afin de pallier à ces problèmes, la société Apollon Solar a imaginé compenser l'évolution verticale des concentrations de B et P lors de la solidification des lingots de silicium par l'ajout d'un troisième dopant de type P : le Gallium. Afin de mettre en œuvre ce procédé et d'étudier les propriétés électronique de ce silicium co-dopé et compensé nous avons démarré en novembre 2009 une thèse en partenariat avec Apollon Solar, dans le cadre d'une convention CIFRE. *Maxime Forster* est le doctorant travaillant sur ce sujet.

1.3.1 Le gallium pour la compensation du silicium

Lors de la solidification directionnelle, la concentration en impuretés dans la phase solide à la hauteur x du lingot est régie par la loi de Scheil :

$$C = k_{eff} C_0 (1 - x)^{(k_{eff}-1)} \quad (1.8)$$

où C_0 est la concentration initiale dans le matériau (*charge*), et k_{eff} le coefficient de partage effectif. Ce dernier peut être évalué à partir du coefficient de ségrégation à l'équilibre k_0 , défini par le rapport des concentrations de l'impureté à l'interface entre la phase solide (C_{sol}) et la phase liquide (C_{liq}) :

$$k_0 = \frac{C_{sol}}{C_{liq}} \quad (1.9)$$

Dans le cas d'une vitesse de solidification faible, ce qui est le cas pour le tirage de lingot de type Cz, le coefficient de ségrégation effectif peut être évalué par :

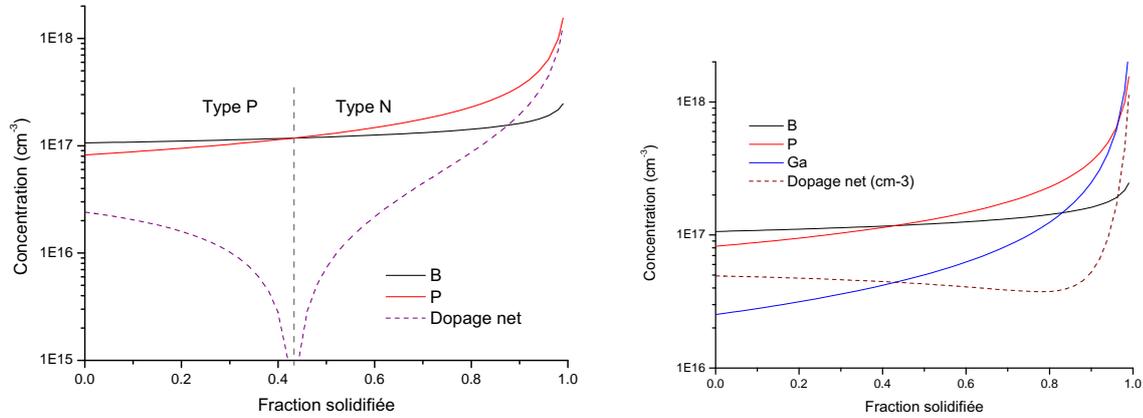
$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(\frac{-\delta v}{D}\right)} \quad (1.10)$$

où δ peut être assimilée à l'épaisseur de la couche de diffusion à de l'impureté l'interface solide/liquide, v la vitesse de progression du front de solidification, et D le coefficient de diffusion de l'impureté dans la phase liquide. Les valeurs de k_{eff} varieront donc avec les conditions de solidification ou de tirage du lingot de silicium, en particulier la vitesse et le gradient thermique.

Lors de la solidification, les impuretés se partagent donc entre la phase solide et la phase liquide. Comme le coefficient de partage est inférieur à 1 (tab. 1.2), elles sont rejetées dans la phase liquide, ce qui entraîne une augmentation de la concentration en fin du lingot. Dans le cas du silicium de qualité solaire, comprenant à la fois du bore et du phosphore, la résistivité

Tableau 1.2: Coefficient de partage de différentes impuretés dopantes dans le silicium.

Coef. de partage	Bore	Phosphore	Gallium
k_0	0,80	0,35	0,0086



(a) B + P : il y a inversion de type au milieu du lingot, et forte variation du dopage net. **(b)** B + P + Ga : le dopage reste relativement constant sur 85% de la hauteur.

Figure 1.11: Calcul des variations de concentrations en dopants et du dopage net dans le cas de lingots contenant B + P, et B + P + Ga. Les concentrations sont B : 1 ppm⁷ ($1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$); P : 5 ppm ($2,27 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$); Ga : 150 ppm ($3,02 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

va donc varier de manière importante sur la hauteur, et selon les concentrations initiales, une inversion de type peut apparaître en cours de solidification.

La figure 1.11a représente l'évolution des concentrations sur la hauteur du lingot pour une concentration en impuretés dopantes B : 1 ppm⁷ ($1,3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) et P : 5 ppm ($2,27 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Ces concentrations sont typiques de celles pouvant être rencontrées dans le cas d'une charge de silicium solaire de type UMG. La ségrégation du Phosphore dans le liquide étant plus élevée que celle du Bore, sa concentration devient supérieure un peu avant la demi hauteur du lingot. Ceci entraîne donc une inversion de type. Sur la figure 1.11b une concentration en gallium de 150 ppm ($3,02 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) a été ajoutée dans le bain de silicium. La ségrégation élevée du gallium dans le liquide vient alors compenser l'augmentation du phosphore, et le lingot reste de type P sur toute sa hauteur; le dopage net et la résistivité sont de plus maintenus à un niveau constant sur environ 90% de la hauteur. Le lingot est donc alors compatible dans sa quasi-totalité avec des procédés de fabrication standard de cellules photovoltaïques, adaptés au type P. Ce principe a été breveté par la société Apollon Solar [40].

Contrairement à B et P, qui sont introduits dans le lingot en utilisant des wafers dopés de concentration connue ou bien compris au départ dans la charge de silicium, le Gallium est introduit après fusion directement en phase liquide. En fonction des concentrations de B et P, quelques grammes de Ga peuvent être nécessaires pour un lingot d'une dizaine de kg. La volatilité du gallium aux températures mises en œuvre peut poser problème; nous avons donc imaginé une solution pour y remédier, qui fait actuellement l'objet d'une demande de brevet [EF3].

⁷ppmm : partie par million en masse.

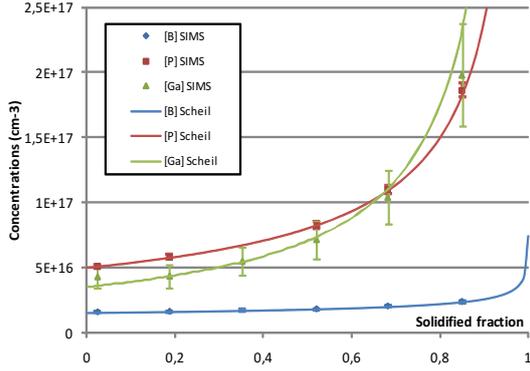


Figure 1.12: Évolution des concentrations de B, P et Ga dans la hauteur du lingot Cz1. Les traits plein figurent la prédiction selon la loi de Scheil, et les points correspondent à des analyses quantitatives par SIMS [EF10].

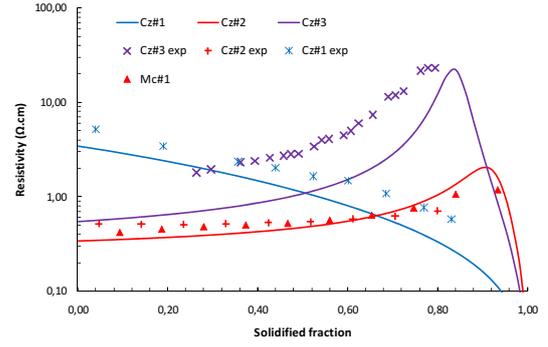


Figure 1.13: Comparaison pour différents lingots de la résistivité mesurée à 300K en fonction de la hauteur avec les prédictions calculées en utilisant modèle de Klaassen [EF6].

1.3.2 Impact de la compensation sur les propriétés électronique du silicium

Nous avons pu valider expérimentalement ce principe de codage sur plusieurs lingots obtenus par tirage Cz ou par solidification directionnelle, pour des concentrations en impuretés [B] et [P] variables. Un exemple des compositions d'un lingot à différentes hauteurs est donné sur la figure 1.12. La figure 1.13 présente quant à elle les valeurs de résistivités mesurées sur différents lingots codopés, comparées à celle calculées en utilisant le modèle de Klaassen [38] à partir des concentrations en impuretés mesurées sur les lingots. L'écart entre prédiction et mesure varie en fonction du lingot. Cet écart n'est pas (ou peu) dû à une erreur sur les concentrations en dopants, celles-ci étant confirmées par analyses SIMS. Nous avons donc relativement confiance sur la prédiction de la distribution en dopants dans les lingots, basée sur la loi de ségrégation. La principale source d'écart proviendrait plutôt d'un mauvais ajustement des modèles théoriques de la mobilité dans le cas d'échantillons compensés. Des écarts ont effectivement été constatés dans la littérature, lorsque la compensation atteint des niveaux élevés [60]. Nous pouvons définir le degré de compensation CL comme étant le rapport total des impuretés dopantes sur le nombre de porteurs libres, soit, dans notre cas pour du silicium de type p :

$$CL = \frac{[B] + [P] + [Ga]}{p} \quad (1.11)$$

Les mobilités mesurées sur les échantillons compensés sont inférieures à celle obtenues avec un matériau monodopé. Ceci est dû à l'impact des impuretés ionisées, qui sont en plus grand nombre (N_I) dans le matériau compensé. Ce facteur μ_i intervenant dans la mobilité globale varie en 1^{ère} approximation selon $\mu_i \approx (m^*)^{-1/2} N_I^{-1} T^{3/2}$. Les courbes de mobilité en fonction de la température présentent ainsi un maximum pour des températures autour de 100 à 250 K, en fonction des concentrations en dopants. Pour des échantillons monodopés, le maximum de mobilité se trouve en dessous de la gamme de mesure réalisable avec notre appareil.

La figure 1.15 présente l'évolution à température ambiante de la divergence entre le modèle de Klaassen et les valeurs expérimentales en fonction du niveau de compensation. Les écarts deviennent significatifs pour $CL > 10$. Notons que nous trouvons des écarts de même ordre en utilisant d'autres modèles de calcul de la mobilité, comme celui très couramment employé d'Arora [7]. Les mêmes écarts sont de plus observés sur la mobilité des porteurs minoritaires,

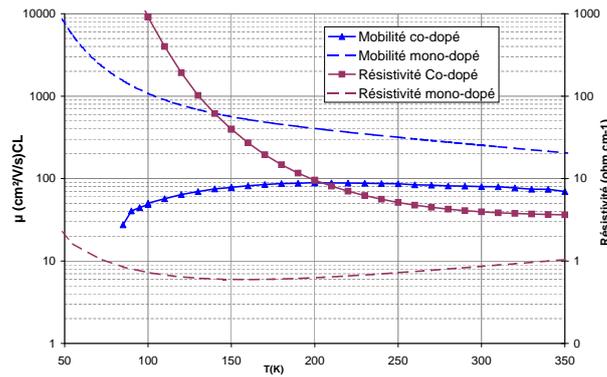


Figure 1.14: Comparaison de l'évolution de la mobilité et de la résistivité pour un lingot co-dopé ($[B]=2.10^{17}$, $[P]=3.10^{17}$ et $[Ga]=1,3.10^{17}cm^{-3}$) et un lingot monodopé de même dopage net à température ambiante ($p_0=3.10^{16}cm^{-3}$). La mobilité à basse température est limitée sur le co-dopé par la concentration élevée en impuretés ionisées.

déduite de mesures de durées de vie sur des échantillons présentant des vitesses de recombinaison en surface très élevées [58] (se reporter à l'éq. 2.4 page 37). Nous proposons donc d'introduire un terme correctif afin de mieux prendre en compte les effets de la compensation, qui sont sous-estimés dans les modèles théoriques pour les forts niveaux de compensation. Ce terme μ_{Cor} peut être introduit en utilisant la règle de Matthiessen selon la formule suivante :

$$\frac{1}{\mu_{conductivity}} = \frac{1}{\mu_{Klaassen}} + \frac{1}{\mu_{Cor}} \quad (1.12)$$

Les variations de μ_{Cor} en fonction de CL , reportées sur la figure 1.16, montrent que ce terme semble suivre une loi de type puissance, avec $\mu_{Cor} \propto CL^{-3/4}$. Les études sont en cours pour déterminer la nature physique de cette dépendance. Après validation, une estimation correcte de la mobilité à partir de cette correction permettrait une meilleure prévision des propriétés du silicium, et une meilleure estimation de la concentration en impureté Gallium à introduire.

Notons enfin que l'ionisation incomplète des dopants peut aussi avoir un impact important sur le dopage net. Ce phénomène, généralement négligé à température ambiante dans le cas du silicium monodopé, peut prendre de l'ampleur dans les matériaux compensés. La position du niveau de Fermi, dictée par le taux d'ionisation de l'impureté majoritaire, fait que le dopant minoritaire reste complètement ionisé, même à basse température. Lors de l'étude en température de la mobilité et de la résistivité par effet Hall, il est alors possible d'obtenir des degrés de compensation très élevés [EF4].

1.3.3 La question de la dégradation sous éclairnement dans le silicium codopé

a Généralités

La dégradation sous éclairnement (en anglais LID : *Light Induced Degradation*) est un phénomène conduisant à la diminution du rendement des cellules PV à base de silicium dopé au Bore lorsqu'il est exposé sous éclairnement – ce qui est bien évidemment dommageable au fonctionnement des cellules ! Ce phénomène bien connu entraîne en quelques jours une perte allant jusqu'à 1 point du rendement final de la cellule [32]. Toutefois, par *bien connu*, il vaut mieux entendre *largement constaté*, car les fondements physiques de cette dégradation ne sont pas encore complètement élucidés.

Une partie des phénomènes de LID peut être attribué à la dissociation de paires fer-bore dans

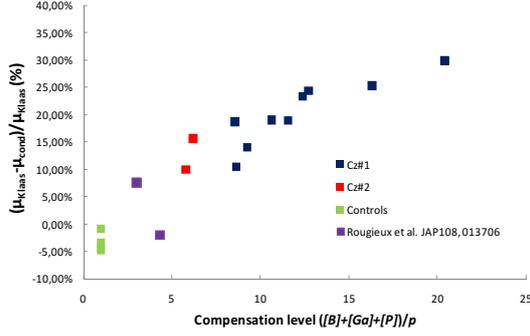


Figure 1.15: Évolution de la mobilité mesurée des porteurs majoritaires pour différents échantillons, en fonction de leur degré de compensation CL .

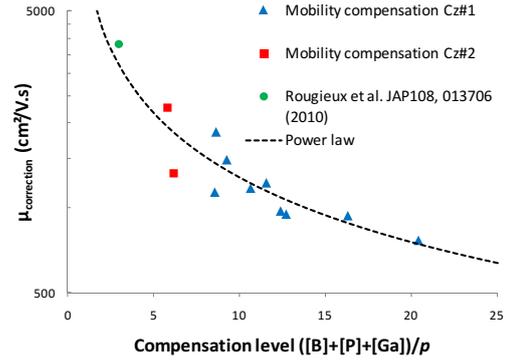


Figure 1.16: Variation du terme de correction de la mobilité μ_{Cor} en fonction du degré de compensation.

le silicium de qualité solaire [44]. Cependant les dégradations sous éclairnement se produisent aussi dans les matériaux de qualité électronique, sur des lingots dopés au Bore et obtenus par tirage Czochralski (Cz). La littérature s'accorde sur le fait que la dégradation se produit dans ce cas par la formation et/ou l'activation d'un défaut dans le silicium causé par un groupement Bore-Oxygène. Celui-ci induit des recombinaisons de porteurs et donc une baisse de leur durée de vie. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'aucune dégradation n'est constatée sur les lingots Cz dopés uniquement au Gallium [6, 16], les complexes Ga-O n'étant pas stables à des températures supérieures à 200 K [52], ni sur les lingots de silicium dopé au Bore obtenus par tirage en Zone Flottante (Fz) et contenant donc très peu d'oxygène [32].

Des incertitudes demeurent cependant quant à la nature réelle de ce complexe Bore-Oxygène. Depuis les années 2000 et jusqu'à très récemment, cette dégradation a été attribuée à la formation d'un complexe B_S-O_{2i} comprenant un atome de bore en position substitutionnelle (B_S) et deux atomes d'oxygène en position interstitielle (O_{2i}) [54]. Des mesures effectuées dans du silicium Cz dopé au Bore ont en effet montré que la concentration en défauts recombinants N_t^* suivait avec une dépendance linéaire la concentration en B_S et avec une dépendance quadratique celle en O_i . Mais des mesures plus récentes sur des wafers codopés Bore et Phosphore montrent que la concentration en défauts suit plutôt la concentration nette en porteurs p_0 . Voronkov et Falster ont proposé sur la base de ces observations un modèle mettant en œuvre l'activation d'un complexe Bore interstitiel - Oxygène interstitiel B_i-O_{2i} , naturellement présent dans le lingot après solidification [61]. Dans ce cas, la concentration $[B_i]$ est directement proportionnelle à celle des trous libres p_0 , ce qui explique la relation linéaire entre les deux. Des modèles semblables proposent la formation et l'activation de ce complexe sous éclairnement [42].

b La LID dans les wafers co-dopés

Les défauts B-O créés sous éclairnement ne sont pas directement quantifiables, car en faible concentration. D'un point de vue expérimental, N_t^* est donc évalué indirectement par des mesures de durée de vie des porteurs minoritaires, en comparant la durée de vie avant dégradation $\tau_{init.}$ à celle après dégradation sous éclairnement $\tau_{deg.}$, sur des échantillons avec les surfaces passivées par dépôt de nitrure de silicium (*cf.* section 2.3). Cette concentration N_t^* est donc une valeur normalisée par rapport à la qualité du substrat, et est proportionnelle à la concentration

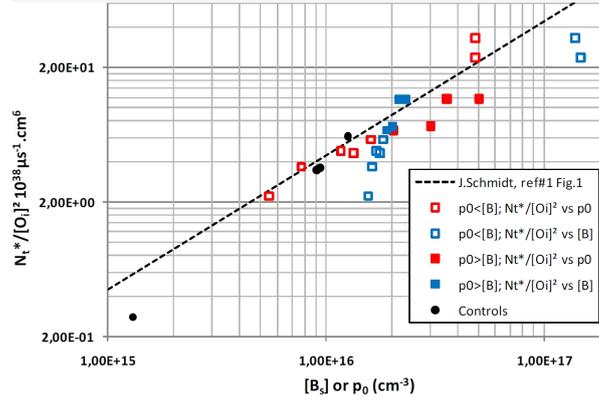


Figure 1.17: Concentration normalisée en défauts $N_t^* / [O_i]^2$ en fonction de la concentration en Bore (points bleus) ou du dopage net (points rouges). Les valeurs sont mesurées sur deux lingots codopés B+Ga+P, avec des concentrations en dopants différentes; les points de référence sont des lingots Fz dopés B uniquement [EF5].

réelle en défauts :

$$N_t^* \equiv \frac{1}{\tau_{LID}} = \frac{1}{\tau_{dég.}} - \frac{1}{\tau_{init.}} \quad (1.13)$$

où les différentes valeurs de durée de vie sont prises à des taux d'injection 10 fois plus faible que le dopage net ($\Delta n = 0,1 \times p_0$) pour ne pas avoir d'influence des recombinaisons Auger.

La nature du défaut incriminé, B-O₂, indique que la concentration en défaut semble dépendre de manière quadratique de la concentration en oxygène interstitiel. Il convient donc de représenter les valeurs normalisées par rapport à cette concentration $[O_i]$, afin de pouvoir comparer les différents échantillons entre eux. $[O_i]$ est donc déterminée par mesure d'absorption infrarouge (FTIR), et nous présentons dans nos résultats les valeur $N_t^* / [O_i]^2$ (figure 1.17).

Les résultats obtenus confirment que la concentration en défaut suit celle en porteurs libres p_0 , et non pas $[B]$. Ceci est encore vrai lorsque $p_0 > [B]$, ce qui n'est possible que dans nos wafers codopés, grâce à l'ajout du dopant Ga. Afin de vérifier qu'il s'agit toujours du même défaut, la durée de vie aux faibles taux d'injection a été calculée en utilisant le modèle SRH : les résultats donnent toujours la même énergie d'activation ($E_t = E_C - 0,41\text{eV}$) et le même rapport de section de capture efficace ($\sigma_n / \sigma_p = 10$) pour le défaut considéré. Ces valeurs sont proches de celles déterminées par Bothe et Schmidt, attribuées à un défaut se formant lentement [8].

Des analyses plus poussées sur le phénomène de LID dans nos échantillons sont actuellement en cours. Des comparaisons ont de plus été effectuées avec des wafers dopés uniquement au Bore et Gallium, en provenance du laboratoire IMR de l'Université de Tohoku (Sendai, Japon), et font l'objet d'une prochaine publication [EF5].

1.4 Conclusion sur le silicium

Notre travail de purification du silicium entrepris lors du post-doctorat nous a fait prendre conscience de l'importance que pouvait avoir l'étude des propriétés du matériau, particulièrement dans le cas du silicium de qualité solaire. C'est une thématique que nous avons à cœur de promouvoir dans notre projet de recherche en arrivant à l'INL.

Le principe du co-dopage au Gallium initié par *Apollon Solar* présente un intérêt certain du point de vue photovoltaïque, et l'étude des ses conséquences physiques se montre à la hauteur des enjeux. Les écarts constatés entre les mobilités expérimentales du silicium compensé et/ou co-dopé et les différents modèles théoriques représentent ainsi un point fondamental sti-

mulant à étudier. Une des hypothèses à envisager pour expliquer ces différences peut être un ré-arrangement très localisé des dopants, dépassant la distribution purement aléatoire. Nous envisageons dans cette optique des études de résistivité en mesure $C(V)$ par sonde locale en microscopie à force atomique, technique développée à l'INL dans une autre équipe. Des possibilités existent aussi quant à l'imagerie en microscopie électronique pour l'observation des dopants. Des projets sont déjà en cours sur ce domaine entre les laboratoires MATEIS de l'INSA et IMR de l'université de Tohoku (Sendai, Jap.), mais concernent pour l'instant des concentrations en défauts/impuretés assez élevées ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Nous avons aussi organisé la thèse de Maxime Forster en cotutelle avec l'équipe d'Andres Cuevas, de l'Université Nationale d'Australie (ANU - Canberra), qui est réputée dans le domaine de l'étude du silicium métallurgique. Nous avons en parallèle initié une collaboration avec l'équipe du Prof. S. Uda, du laboratoire IMR de l'Université de Tohoku (Sendai, Japon), suite à une visite dans le cadre du laboratoire commun ELYT Lab (Engineering and Science Lyon Tohoku Laboratory, INSA - ECL - Univ. Tohoku). Cette équipe possède une maîtrise dans les procédés de solidification directionnelle, et s'intéresse plus particulièrement au silicium dopé par différentes impuretés, pour application photovoltaïques.

Nous nous intéressons aussi depuis cette année au silicium codopé de type N. Les procédés photovoltaïques basés sur cette polarité se développent en R&D, et le codopage au Gallium présente là aussi un intérêt pour mieux contrôler la résistivité des wafers. Celle-ci est en effet susceptible de varier dans une plus large gamme que celui du type P lors de la cristallisation, en raison d'un coefficient de partage plus faible pour le phosphore que pour le bore. Nous menons donc le même type d'étude sur ce matériau [EF20].

Ajoutons pour conclure qu'au-delà des aspects fondamentaux que présente ce sujet, il convient de valider d'un point de vue photovoltaïque le procédé, en réalisant des cellules basées sur ce matériau. Les premiers résultats sont attendus pour le début de l'année 2012.

2 Couches minces diélectriques pour applications photovoltaïques

Nos travaux effectués lors de la thèse ont consisté en la réalisation et l'optimisation d'un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) pour le dépôt de couches antireflet et la passivation des cellules photovoltaïques en silicium [EF1]¹. Une partie de nos activités à l'INL depuis notre arrivée en septembre 2005 ont constitué une prolongation logique de ce travail. Ces travaux sont axés sur les dépôts et la caractérisation de couches diélectriques par PECVD, pour applications photovoltaïques. Nous mettons en relation les propriétés physico-chimiques des couches avec leurs propriétés optiques et électroniques. Les matériaux déposés dans le cadre de cette thématique sont principalement les nitrures et oxynitrures de silicium.

Le nitrure de silicium déposé par PECVD pour les applications photovoltaïques diffère de celui couramment utilisé dans le domaine de la microélectronique (Si_3N_4). Il s'agit dans notre cas d'un matériau d'indice de réfraction ajustable dans une large gamme, moins dense, et qui contient beaucoup d'hydrogène en raison de son mode d'élaboration. Nous parlerons donc de *nitrure de silicium hydrogéné* $\text{SiN}_x\text{:H}$, abrégé SiN_x dans la suite. Les résultats présentés ici proviennent majoritairement de la thèse de *Jean-François Lelièvre*, soutenue en avril 2007.

L'intérêt du SiN_x pour les applications photovoltaïques s'est développé à partir des années 1995, et son développement au niveau industriel s'est fortement accentué à partir des années 2000. Ses propriétés optiques permettent en effet de réaliser une couche antireflet efficace sur le silicium, réduisant considérablement les pertes optiques de la cellule photovoltaïque. Il présente de plus l'avantage de permettre la passivation de la surface et du volume du silicium. En effet, lors des étapes de traitement thermique liées à la fabrication des cellules PV, en particulier lors du recuit rapide à haute température (*firing*) des contacts métalliques sérigraphiés, une partie de l'hydrogène contenue dans la couche diffuse dans le volume du matériau et vient combler une partie des liaisons pendantes et neutraliser ainsi des défauts électriquement actifs. La combinaison des avantages optiques et électroniques de cette couche de SiN_x font que c'est aujourd'hui un matériau majoritairement utilisé dans l'industrie pour la fabrication des cellules PV en silicium [1, 22, 18, 57].

Les *oxydes* et *oxynitrures de silicium hydrogénés* (respectivement $\text{SiO}_x\text{:H}$, abrégé SiO_x dans la suite, et $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$, ab. SiON) déposés par PECVD apparaissent dans un premier temps comme des compléments optiques au nitrure de silicium, permettant de couvrir une plus large gamme d'indice de réfraction. Ces matériaux sont d'ailleurs beaucoup utilisés pour des applications liées à l'optoélectronique, en particulier la réalisation de guides d'ondes [64, 62]. Dans le cadre de nos applications, ils peuvent permettre la réalisation de couche antireflet plus efficaces, en combinaison avec le SiN_x , majoritairement négatives. Ces diélectriques peuvent en outre se

¹Les références bibliographiques de type [EFn°] sont des publications de l'auteur. Elles sont listées dans l'annexe D page 75.

révéler intéressants d'un point de vue passivation de surface, en raison de la nature des charges présentes dans ces couches, qui peut différer en signe et en quantité de celles naturellement présentes dans le SiNx. Les aspects passivation en face arrière des cellules prennent alors tout leur intérêt avec ce type de couches.

Nous avons commencé à développer les dépôts d'oxydes dans le cadre de la thèse de *Julien Dupuis*, de sept. 2006 à nov. 2009. La principale application a concerné la réalisation de structures de passivation en face arrière des cellules, dans le cadre du projet ANR INFIME que nous coordonnons depuis janvier 2009 (voir section 2.4).

Publications de l'auteur concernant ces travaux : [EF9, EF13, EF23, EF26, EF28, EF11, EF15, EF33, EF14, EF29, EF7, EF8].

2.1 Introduction aux dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma

Les dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma (PECVD) permettent de limiter le budget thermique nécessaire à la décomposition des précurseurs gazeux, et à la réaction des différents produits entre eux pour la constitution d'un dépôt. Contrairement à la CVD thermique classique qui met en œuvre des températures élevées (typiquement 800°C), les dépôts par PECVD ont généralement lieu dans une plage de températures comprises entre 300 et 400°C. C'est le plasma qui apporte l'énergie nécessaire grâce à l'ionisation des gaz dans un champ électrique : la collision entre les électrons et les espèces neutres permet de dissocier et/ou d'exciter les espèces chimiques en présence. Ces procédés de dépôts sont alors doublement compatibles avec le photovoltaïque : plus faible coût de production en raison du faible budget thermique, et préservation des wafers en silicium multicristallin, particulièrement sensibles aux traitements thermiques à haute température. Dans le cas des plasmas utilisés pour les dépôts, on parle de *plasmas froids*, car la pression est basse et la température des atomes du gaz reste relativement faible, la majorité de l'énergie étant transférée aux électrons accélérés par le champ électrique. Ces plasmas sont donc différents des *plasmas chauds* évoqués dans la partie 1.1, qui se situent à des pressions plus élevées, proches de la pression atmosphérique, et dans lesquels les température peuvent atteindre plusieurs milliers de Kelvin.

2.1.1 Description du réacteur

Différents type de réacteurs PECVD existent, leur caractéristique principale résidant dans le choix de la fréquence du champ électrique utilisé pour générer le plasma. On distingue les réacteurs micro-ondes ($f=2,45$ GHz), les systèmes radiofréquence à 13,56 MHz, probablement les plus courants dans le domaine industriel, et ceux basses fréquences ($f=10$ à 500 kHz). Le dispositif utilisé à l'INL fonctionne à une fréquence de 440 kHz ; il est présenté schématiquement sur la figure 2.1. Il s'agit d'un réacteur de type semi-industriel, développé par la société *SEMCO Engineering*, qui permet d'effectuer des dépôts sur 15 substrats de silicium, de surface unitaire 15×15 cm². Les gaz précurseurs utilisés sont le silane (SiH₄) et l'ammoniac (NH₃) pour le SiNx, auxquels ont ajoute le protoxyde d'azote N₂O pour les dépôts de SiO_x et SiON. Le plasma, de type capacitif, est généré entre des électrodes en graphite empilées verticalement. Le champ électrique est pulsé sur des durées de quelques millisecondes, avec des rapports cycliques compris entre 1 et 10. L'ajustement de ce rapport permet de contrôler et de limiter le flux d'ions bombardant les surfaces lors du dépôt [9]. Il permet aussi de contrôler les réactions en phase gazeuse pouvant conduire à la formation de nanoparticules [49].

2.1 Introduction aux dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma

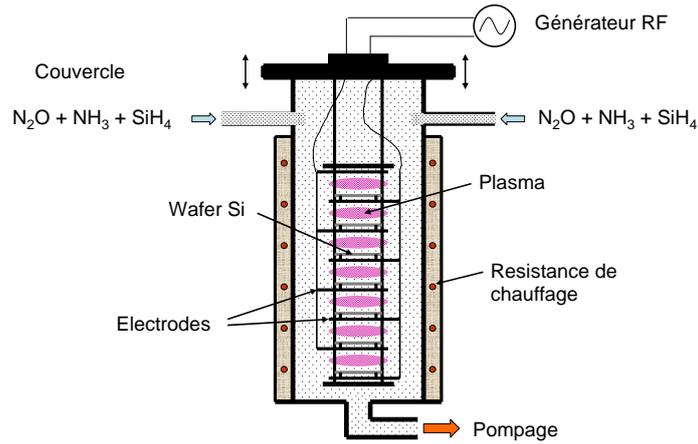


Figure 2.1: Schéma du réacteur PECVD utilisé au laboratoire INL.

L'optimisation des conditions de dépôts par PECVD dans un réacteur de grande taille peut se révéler délicate, en raison de l'interdépendance des différents paramètres. Les débits de gaz, la pression et la puissance plasma injectée réagiront ainsi de manière liée, et auront une grande influence sur la stœchiométrie des couches et sur l'homogénéité des dépôts, à la fois au niveau d'un échantillon mais aussi sur toute la hauteur du réacteur. Nous avons optimisé les conditions de dépôts pour obtenir des dépôts homogènes sur les 15 étages. Les paramètres de dépôt standard sont indiqués dans le tableau 2.1. Dans la majorité des cas, nous travaillons avec un débit total constant, et faisons varier les rapports des gaz injectés afin de modifier les indices de réfraction. Dans la suite du présent rapport, nous utiliserons les rapports gazeux suivants pour qualifier la stœchiométrie des couches :

$$R = \frac{NH_3}{SiH_4} \quad (2.1)$$

pour qualifier la stœchiométrie des couches de SiN_x . Pour le nitrure de silicium photovoltaïque « standard » utilisé pour la couche anti-reflet, $R=5$;

$$Ox = \frac{N_2O}{SiH_4} \quad (2.2)$$

pour qualifier la stœchiométrie des couches d'oxydes SiO_x , effectués sans NH_3 ; et

$$OxN = \frac{N_2O}{N_2O + NH_3} \quad (2.3)$$

pour qualifier la part d'oxygène dans les dépôts d'oxynitrure $SiON$: $OxN = 0$ pour les couches de SiN_x et $OxN = 1$ pour les couches d'oxyde.

Tableau 2.1: Paramètres PECVD classiques utilisés pour le dépôt de nos couches.

Paramètre	Valeur
Pression	200 Pa
Puissance crête plasma	1 kW
Puissance plasma (moyenne par unité de surface)	20-30 mW/cm ²
Débit total des gaz	800 sccm
Température de dépôt	350-400°C

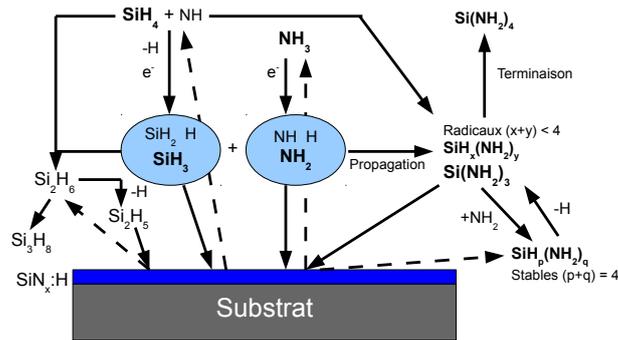


Figure 2.2: Mécanismes simplifiés de dépôts du SiNx (d'après [12] et [23]).

2.1.2 Mécanismes simplifiés de dépôts

Les dépôts sont effectués sans ajout de gaz neutre. Le plasma permet de dissocier les différentes espèces gazeuses en présence : elles sont nombreuses, et les mécanismes de dépôts sont complexes. Retenons-en ici les grandes tendances :

SiNx : Dans le cas du nitrure de silicium, les gaz introduits sont NH_3 et SiH_4 . Les réactions principales de dissociation conduisent à la production d'espèces actives telles que NH_3 et SiH_2 , ainsi que de l'hydrogène. Ces molécules vont se déposer directement sur la surface, ou bien réagir en phase gazeuse et former des groupes aminosilanes $\text{H}_x\text{Si}(\text{NH}_2)_y$ très réactifs, constituant un des éléments fondamentaux du dépôt (fig. 2.2). Les précurseurs étant riches en hydrogène, une part importante est incorporée dans la couche, à hauteur de plusieurs pourcentages atomiques, comme nous le verrons par la suite. Ceci contribue largement aux propriétés passivantes des couches déposées. Pour davantage de détails sur ces mécanismes de dépôt du SiNx, le lecteur s'orientera vers les références suivantes : [12, 20, 21].

SiOx et SiON : Il n'est pas possible d'utiliser directement le dioxygène comme gaz précurseur : la réaction avec le silane est instantanée, fortement exothermique, et produit des poudres blanches de silice. C'est donc le protoxyde d'azote N_2O qui est ajouté comme source d'oxygène au mélange précédemment utilisé, pour déposer de l'oxyde et des oxynitrides de silicium. La dissociation du N_2O va générer de l'oxygène réactif, qui va s'associer avec les molécules SiH_n et former des groupes silanol $\text{SiH}_n(\text{OH})_p$. Ceux-ci peuvent se dissocier à nouveau et conduire au dépôt de SiO_2 . Le dépôt de SiOx peut être effectué uniquement par une combinaison de N_2O et de SiH_4 , mais les vitesses de réaction sont dans ce cas rapides, et il devient difficile d'obtenir des dépôts homogènes sur toute la hauteur du réacteur. L'ajout de NH_3 permet de mieux contrôler les dépôts en diminuant ces vitesses, avec cependant une majoration des indices de réfraction. Pour davantage d'informations, se reporter aux références [56].

D'une manière générale, la puissance plasma influe sur le taux de génération des molécules actives dans la phase gazeuse. Dans le cas où la puissance est trop élevée, les réactions en phase gazeuse seront prépondérantes, et les molécules vont se regrouper pour former des particules. Le contrôle du temps de cycle du plasma pulsé permet donc de générer suffisamment d'espèces actives, tout en limitant la nucléation en phase gazeuse. Dans le cas des oxydes, les réactions étant plus rapides, le temps d'activation du plasma pulsé est ainsi deux fois plus court que pour le SiNx.

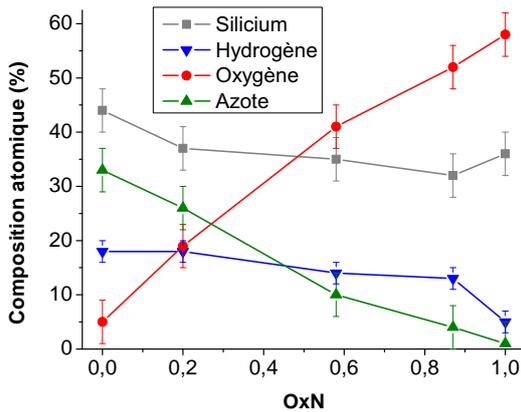


Figure 2.3: Composition atomique des couches de SiONx, obtenue par analyses XPS et ERDA pour l'hydrogène [EF9]. Le point OxN=0 figure les couches de SiNx standard. L'analyse est effectuée à une profondeur de 20 nm.

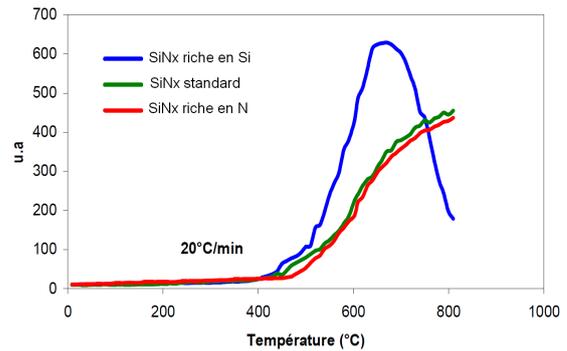


Figure 2.4: Mesure de désorption d'hydrogène pour différentes couches de SiNx. Les échantillons sont placés sous vide et soumis à une rampe de température. La quantité d'hydrogène sortant de la couche est analysée par spectrométrie de masse [EF11].

2.1.3 Propriétés structurales des couches déposées

La composition chimique des couches est représentée sur la figure 2.3. La caractéristique principale des couches déposées par PECVD est leur forte teneur en hydrogène, en raison de la concentration élevée dans les précurseurs gazeux, et de la formation de composés hydrogénés lors des dépôts, tels que silanols et aminosilanes. Ce pourcentage varie entre 10 et 20% atomique, et descend à 5% pour les couches d'oxydes, élaborées en l'absence de NH_3 , qui constitue donc la source majeure d'apport en hydrogène lors des dépôts. C'est cette forte teneur en hydrogène qui confère au SiNx ses propriétés de passivation. Comparé au nitrure de silicium Si_3N_4 le SiNx standard est sous-stoechiométrique, avec un rapport atomique N/Si=78% au lieu de 133%.

Dans le cas des couches d'oxynitrides, l'incorporation croissante d'oxygène indique que le silicium s'allie alors préférentiellement avec O, ce qui est confirmé par analyse FTIR : il se forme majoritairement des groupements $\text{O}_x\text{-Si-N}_y$, puis Si-O_4 qui devient majoritaire dans le cas de l'oxyde SiO. Les couches d'oxyde les plus proches de SiO_2 ont la stoechiométrie suivante : $\text{SiO}_{1,6} : \text{H}_{0,12}$.

L'étape de recuit rapide des contacts, utilisé dans la fabrication standard des cellules PPV et nécessaire à la diffusion d'hydrogène dans le wafer, peut provoquer la formation de bulles d'hydrogène à l'interface Si/SiNx, et entraîner le décollement partiel de la couche (phénomène de cloquage – *blistering* [63]). Cet effet est particulièrement visible dans le cas des couches de SiNx riches en silicium, dans lesquelles l'hydrogène est principalement lié au silicium. La liaison Si-H étant plus faible que la liaison N-H, la libération d'hydrogène est plus rapide, ce que confirme les mesures de désorption d'hydrogène de la figure 2.4. Cette désorption plus rapide peut entraîner la nucléation de bulles d'hydrogène, détruisant localement la couche. Nous avons en conséquence ajouté un pré-plasma à base d'ammoniac avant le dépôt de la couche, permettant de limiter grandement ce phénomène [EF29].

Les descriptions détaillées des structure et compositions de nos couches, basées en particulier sur des analyses FTIR, sont données dans les publications des doctorants Jean-François Lelièvre pour le SiNx [41][EF11], et Julien Dupuis pour SiOx et SiON[23][EF9].

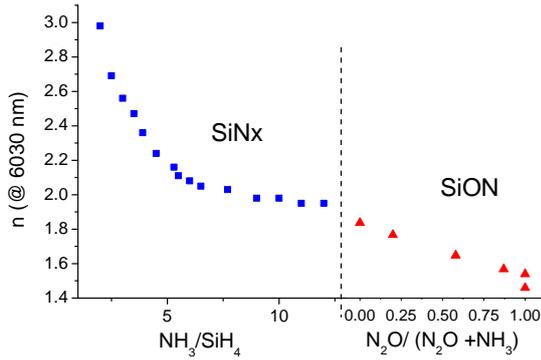


Figure 2.5: Indices de réfraction obtenus à $\lambda = 630$ nm pour les couches de SiNx et de SiON .

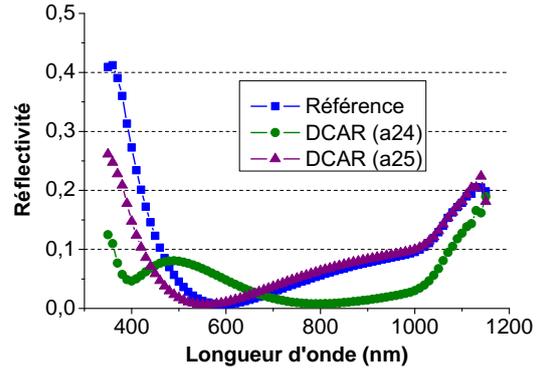


Figure 2.6: Courbes de réflectivité sur du mc-Si pour une CAR de référence, et pour 2 combinaisons de couches différentes [41] [EF23].

2.2 Propriétés optiques des diélectriques déposés

Les différentes couches obtenues permettent de remplir une gamme d'indices de réfraction allant de l'oxyde de silicium ($n=1,47$)² à un nitrure très riche en silicium ($n=3$) (fig. 2.5). L'indice varie linéairement en fonction du rapport OxN pour les oxynitrures, et linéairement en fonction du rapport N/Si dans les couches de nitrure. Les coefficients d'absorption des couches sont bien sûr à prendre en compte. On limitera ainsi les valeurs d'indice de réfraction de la couche de SiNx en deçà de $n=2,3$, les valeurs supérieures conduisant à des valeurs d'absorption non négligeable en dessous de $\lambda = 400$ nm. Les coefficients d'absorption du SiON sont négligeables dans la majorité des cas.

Les paramètres optiques (indice et épaisseur) des couches antireflets (CAR) sont calculés sur la base d'un modèle de lame quart d'onde, et optimisés pour les cellules photovoltaïques en silicium, exposées selon le cas de figure dans l'air ($n=1$) ou encapsulées sous un polymère de type EVA³ ($n=1,5$). L'épaisseur, et donc le minimum de réflectivité de la lame 1/4 d'onde, est calculée de manière à obtenir une réflectivité effective R_{eff} minimale. Celle-ci est calculée en intégrant en longueur d'onde la réflectivité R_λ pondérée par le flux solaire J_o de référence (AM1.5).

Pour les cellules PV en silicium, le minimum de réflectivité est placé à une longueur d'onde proche de 600 nm. Les paramètres pour une couche antireflet standard sont donc, dans l'air : $n=2,03$ et $e=71$ nm ; et encapsulé : $n=2,16$ et $e=68$ nm. Nos couches de SiNx sont donc tout à fait adaptées pour la réalisation de couches antireflet. La réflectivité effective d'une surface de silicium polie passe alors de 35% à environ 10%. Ces calculs peuvent être optimisés en fonction de la structure de la cellule PV (en particulier son épaisseur), en modélisant directement le photo-courant généré en utilisant la couche antireflet [41].

L'apport des couches en oxyde et oxynitrure de silicium, d'indice de réfraction inférieurs à ceux du nitrure, nous permet d'envisager la réalisation de double ou triple couches antireflet , en ajoutant des couches d'indice intermédiaire entre le nitrure et le milieu extérieur. La réflectivité effective passe alors de 10% à 6,5% (DCAR a25 sur la figure 2.6), et le gain en courant de court-

²Les valeurs d'indice de réfraction sont données à une longueur d'onde de 630 nm.

³éthylène-acétate de vinyle, polymère thermodurcissable utilisé pour l'encapsulation des cellules PV dans les modules photovoltaïques industriels.

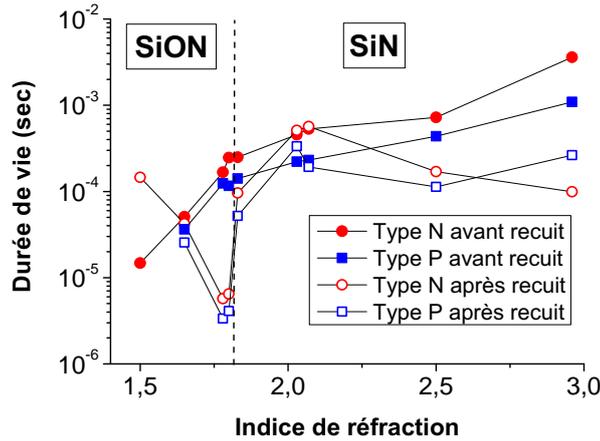


Figure 2.7: Durées de vie effectives mesurées sur des wafers Fz, de résistivité moyenne ($5 \Omega \cdot \text{cm}$), à un taux d'injection de $7.10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

circuit de la cellule est alors de 2% pour les cellules non encapsulées [EF23]. Ce gain est réalisé sur des cellules sans encapsulation, mais il n'est que de 0,5% sur des cellules encapsulées. Cet aspect est donc particulièrement intéressant pour des cellules monocristallines de laboratoire, qui présentent une texturation homogène ou une surface polie. Les couches antireflet multiples peuvent être aussi adaptées pour optimiser des structures de cellule particulières : cellules minces, cellules à contacts en face arrière...

2.3 Passivation des surfaces

La passivation de surface peut être évaluée en mesurant la durée de vie effective des porteurs minoritaires τ_{eff} par décroissance de photoconductivité, sur des échantillons présentant de bonnes durées de vie en volume τ_b (Si Fz par exemple⁴), en utilisant l'équation suivante [55] :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} \approx \frac{1}{\tau_b} + \left[\frac{W}{2S_{eff}} + \frac{1}{D} \left(\frac{W}{\pi} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.4)$$

où W est l'épaisseur de l'échantillon, S_{eff} la vitesse de recombinaison en surface, supposée identique sur les deux faces dans ce calcul, et D la longueur de diffusion des porteurs, liée leur mobilité μ par la relation de Einstein $D = kT\mu/q$. Pour des échantillons relativement épais par rapport à la longueur de diffusion, le terme en $\frac{1}{D} \left(\frac{W}{\pi} \right)^2$ devient négligeable. Par contre, dans le cas où la vitesse de recombinaison en surface est très grande, ce terme devient prépondérant, et l'équation permet ainsi de remonter à la mobilité des porteurs minoritaires (voir la partie 1.3.2 page 25).

Les durées de vie effectives mesurées sur nos échantillons sont représentées sur la figure 2.7. Les vitesses de recombinaison de surface S_{eff} calculées avec l'équation 2.4 pour nos couches de SiNx sont comprises entre 4 cm/s (Type N, couche de passivation riche en silicium) et 100 cm/s (Type P, couche de SiNx standard) [EF11]. Notons que, d'une manière générale, les meilleures passivations sont obtenues avec des couches riches en silicium. Cependant ces couches se dégradent fortement après recuit, conduisant à des résultats comparables à ceux du nitrure de silicium standard. Les valeurs de vitesse de recombinaison de surface obtenues sont comparables voire supérieures à l'état de l'art (voir par exemple [17, 46]), et ce d'autant plus que

⁴On peut estimer $\tau_b > 5 \text{ ms}$ pour du Si Fz de type N dans cette gamme de résistivité.

nous utilisons un réacteur plasma basse fréquence. Ce type de réacteur, largement utilisé dans l'industrie, conduit en effet en général à une meilleure passivation de volume du mc-Si, mais à une passivation de surface inférieure à celle obtenue par dépôt de SiNx à partir de réacteur micro-ondes (plasma indirect).

Outre la passivation des surfaces standard, les propriétés de ces couches ont été aussi appliquées à des surfaces particulières :

La passivation des couches de silicium poreux, dans le cadre de la thèse de Louardi Remache, en collaboration avec l'Université de Constantine (Algérie). Une couche d'oxyde et/ou de nitrure de silicium vient compléter une couche antireflet en silicium poreux. Ceci permet de diminuer de manière importante les recombinaisons dans la zone poreuse, fortement recombinante par sa nature [EF7, EF8].

La passivation des émetteurs N+ des cellules standard : dans le cadre de la thèse de Barbara Bazer-Bachi nous avons remarqué que la diffusion d'hydrogène en provenance de la couche de SiNx avait comme effet la neutralisation d'une partie des dopants de l'émetteur [EF22].

Enfin, la principale application de ces couches diélectriques est la passivation de la surface arrière des cellules PV. Nous allons voir dans la suite que cette problématique ne se résout pas de la même manière que la simple passivation des surfaces, et que les couches présentant de bonnes qualités passivantes peuvent se révéler inefficaces dans cette situation.

2.4 Passivation de la face arrière des cellules minces : le projet INFIME

2.4.1 Problématique

Il apparaît aujourd'hui important de réduire la consommation de silicium nécessaire à la production d'une cellule, afin de réduire la part du coût du matériau, actuellement de l'ordre de 40 à 50% du coût final du module, pour la filière silicium. Dans cette optique, l'épaisseur de la plaque de silicium constituant la cellule a été réduite au fil des ans pour passer de 350 μm à couramment 220 μm au niveau industriel. Des études montrent qu'à rendement de conversion équivalent, le passage d'une cellule de 220 à 120 μm pourrait conduire à une économie de 17% sur le prix final du module [3].

Un problème se pose néanmoins lors de la réduction de l'épaisseur des cellules. Dans le procédé standard industriel, la technique dite du BSF (*Back Surface Field*), ou champ répulsif de face arrière, est utilisée. Le principe consiste à déposer une couche d'aluminium par sérigraphie sur toute la face arrière de la cellule. Lors du recuit des contacts, l'aluminium diffuse dans le silicium sur une profondeur de quelques μm , créant ainsi une zone dopée P+ en face arrière. Ceci entraîne la création d'un champ électrique qui permet de limiter les recombinaisons des porteurs photogénérés. Néanmoins, cette technique présente deux limites importantes lors du passage aux plaques minces. Tout d'abord, un phénomène de courbure apparaît en raison des contraintes engendrées à l'interface Al/Si, dans laquelle se forme un alliage eutectique. Cette courbure est d'autant plus importante que le substrat est mince, et engendre un taux de casse important à l'échelle industrielle lors de la soudure et de la mise en module. L'autre limite se situe au niveau de la passivation en face arrière qui devient insuffisante avec un BSF aluminium. En effet, la réduction de l'épaisseur du substrat tend à augmenter l'impact de recombinaisons

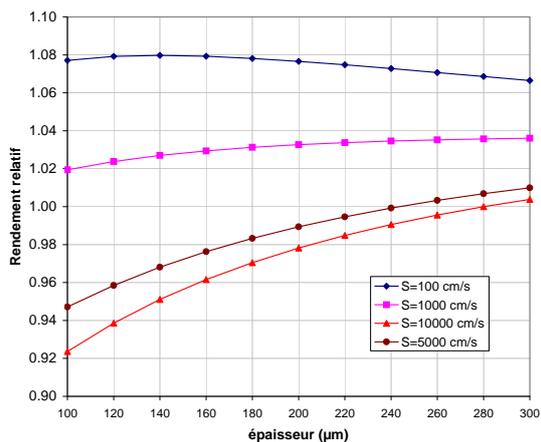


Figure 2.8: Influence de la vitesse de recombinaison en face arrière de la cellule PV sur le rendement, en fonction de son épaisseur. Le rendement est fixé arbitrairement à 1 pour une cellule de 280 µm d'épaisseur, avec une vitesse de recombinaison $S=10^4$ cm.s^{-1} (simulation effectuée avec le logiciel PC1D [15]).

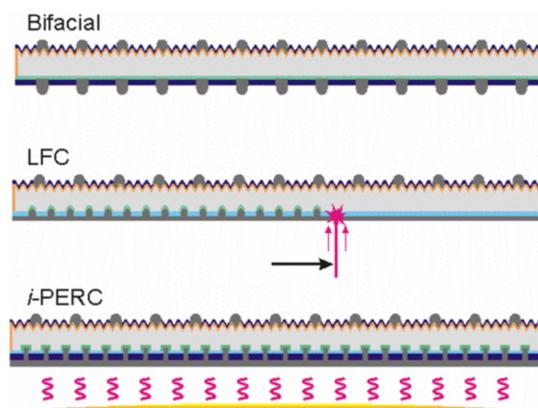


Figure 2.9: Différents schémas de métallisation de la face arrière lors du remplacement du BSF aluminium standard [2]. La couche bleue figure le(s) diélectrique(s) de passivation.

dans cette zone. Il convient donc de diminuer la vitesse de recombinaison des porteurs en face arrière, afin de conserver le rendement d'une cellule « épaisse », voire de le dépasser (fig. 2.8).

Les propriétés de passivation des couches diélectriques à base de SiN_x et/ou SiO_x présentent un potentiel intéressant pour la passivation de la face arrière des cellules. L'emploi de telles couches en face arrière pose cependant le problème de la prise de contact ohmique. Différentes approches sont possibles pour remplacer le BSF aluminium pleine plaque (fig. 2.9) :

La cellule standard bifaciale présente une grille sérigraphiée sur ses deux faces. La pâte de sérigraphie est optimisée pour une diffusion à travers la couche de passivation en face AR lors du recuit rapide standard. Cette structure est développée principalement par le Fraunhofer ISE en Allemagne [36] et l'ECN (*Energy Center of the Netherlands*) [51]. Le terme *bifaciale* laisse entendre que la lumière peut aussi pénétrer par la face arrière, celle-ci n'étant pas totalement métallisée.

La cellule i-PERC (*Passivated Emitter and Rear Cell*) développée par l'IMEC [14, 66] implique une ouverture localisée de la couche diélectrique arrière servant de passivation et de barrière à une couche d'aluminium déposée par-dessus sur l'ensemble de la surface. Cette ouverture peut être réalisée via une gravure chimique ou par ablation laser. Lors du recuit des contacts, l'aluminium diffuse ensuite ponctuellement, pour former des contacts localisés sur la face arrière. Cette technique limite les contraintes mécaniques car le contact Al/Si ne recouvre pas toute la surface.

La cellule LFC (*Laser Fired Contact*) : le contact face arrière est réalisé via un recuit localisé par laser de la couche d'aluminium déposée par évaporation au dessus d'une couche de passivation. Le Fraunhofer ISE développe des alternatives pour simplifier le procédé comme le remplacement de la couche d'aluminium évaporée par une feuille d'aluminium [48].

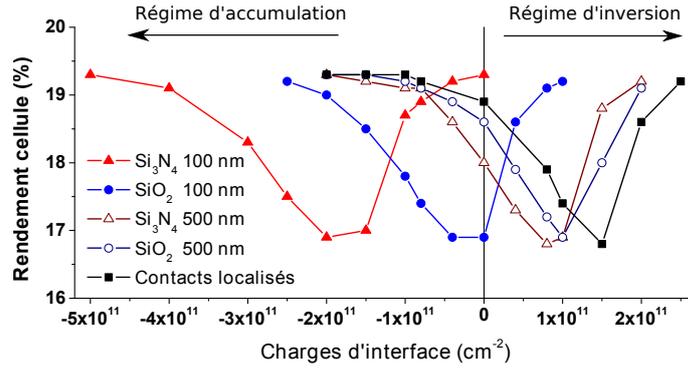


Figure 2.10: Évolution du rendement en fonction de la charge globale présente à l'interface pour les diélectriques SiO_2 et Si_3N_4 de différentes épaisseurs avec des contacts pleine plaque ou localisés.

Nous avons lancé et coordonnons depuis 2009 le projet ANR INFIME (cf. section 4.2.1 page 54), afin de répondre à cette problématique de la passivation en face arrière. Ce projet regroupe l'INL, Photowatt, le CEA-INES, et TENESOL. Nous étudions dans ce cadre principalement des structures comparables à i-PERC. Nous utilisons pour la passivation des empilements de différentes épaisseurs combinant SiO_x et SiN_x ; cette couche est ensuite ouverte localement grâce à un laser UV pulsé, disponible au laboratoire.

2.4.2 Contraintes sur la passivation en face arrière

Deux aspects sont à considérer en terme de passivation de surface. Le premier concerne la réduction de la densité d'états d'interfaces D_{it} , et est réalisé la plupart du temps par la neutralisation des liaisons pendantes par l'hydrogène et/ou l'oxygène provenant de la couche diélectrique. Le deuxième aspect concerne les concentrations en charges dans le diélectrique : en fonction de leur signe et de leur concentration, la zone arrière de la cellule peut passer en régime de désertion, d'inversion, ou d'accumulation. Le SiN_x , réputé contenir des charges fixes positives, va donc attirer en face arrière de la cellule les électrons, et créer une couche d'inversion qui va nuire au rendement de la cellule. Des simulations⁵ ont été effectuées sous le logiciel DESSIS, permettant de comparer l'influence de la concentration en charges fixes dans le diélectrique sur le rendement d'une cellule standard de type P.

Les résultats des simulations (fig. 2.10) montrent que le rendement de la cellule est conservé en cas de forte accumulation ou inversion. Les différents cas de figure sont considérés lorsque la métallisation en face arrière recouvre complètement le diélectrique, créant ainsi une structure MIS (Métal Isolant Semi-conducteur). La permittivité diélectrique de la couche de passivation et son épaisseur vont avoir une influence importante sur la courbure de bande à l'interface Si/diélectrique. Dans le cas de la courbe *contacts localisés*, la métallisation en face arrière ne recouvre pas le diélectrique, mais uniquement les points de contact du silicium. L'épaisseur et la permittivité diélectrique de la couche de passivation ne modifient alors pas le résultat, car il n'y a pas d'effet MIS.

Les recombinaisons deviennent maximales lorsque le rapport de la densité des porteurs est égal à l'inverse du rapport de leur section efficace de capture, soit :

$$\frac{n}{p} = \frac{\sigma_p}{\sigma_n} \quad (2.5)$$

⁵Les paramètres et conditions détaillés de la simulation sont donnés dans la thèse de J. Dupuis [23].

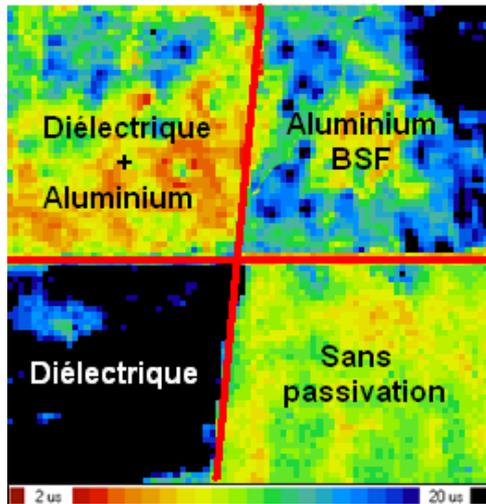


Figure 2.11: Comparaison de différentes structures de passivation sur un même wafer. Mesure de durée de vie par μ W-PCD Semilab. La face avant est recouverte de SiNx standard.

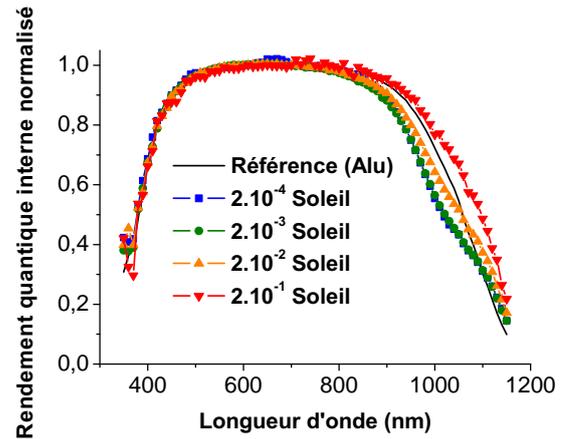


Figure 2.12: Rendements quantiques mesurés sur une cellule avec passivation diélectrique en face arrière, comparée avec une référence Al-BSF. Le rendement augmente avec l'éclairement pour les longueurs d'onde autour de 1000 nm, traduisant une amélioration des conditions de passivation en face AR.

avec n (p) la densité d'électrons (de trous) et σ_n (σ_p) la section efficace de capture des électrons (trous). La section efficace de capture des électrons étant de l'ordre de 100 fois celle des trous [31, 65], la surface se trouve en régime de délétion lorsque les recombinaisons sont maximales. En l'absence de métal sur le diélectrique (cas des contacts localisés), les recombinaisons maximales se produisent donc pour une valeur de densité de charges fixes proche de $1,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, suffisante pour mettre la surface en déplétion mais pas en inversion. Ces simulations font donc apparaître qu'il faut privilégier les fortes concentrations en charges fixes, qu'elles soient positives ou négatives, pour conserver un rendement correct sur la cellule.

2.4.3 Principaux résultats

La figure 2.11 montre l'influence de la passivation face arrière sur un wafer, pour différentes structures de passivation. Une couche simple de SiOx de quelques centaines de nanomètres conduit à de meilleurs résultats que le standard en aluminium BSF. Dans le cadre du projet INFIME, nous avons cependant pu nous rendre compte dans un premier temps qu'il était difficile d'avoir des mesures fiables de la passivation en face arrière sans aller jusqu'à la réalisation des cellules. Ceci est lié à la dépendance de la courbure de bandes au taux d'injection, et donc de l'influence de l'éclairement sur la passivation. Cet effet est particulièrement visible sur la figure 2.12, où le rendement quantique de conversion en face arrière, correspondant à des longueurs d'onde de $\lambda \approx 1000 - 1100 \text{ nm}$, évolue de manière positive lorsque l'éclairement augmente. Les paramètres classiques des cellules, en particulier la tension de circuit ouvert V_{co} , permettent de mieux apprécier l'impact de la passivation de face arrière.

La figure 2.13 présente un extrait de résultats obtenus sur des cellules monocristallines de petites dimensions, pour différentes conditions d'ouverture de la face arrière (par laser ou gravure chimique ; en ligne ou par point). L'évaluation de la tension de circuit ouvert V_{co} permet d'avoir une bonne évaluation de la qualité de passivation des surfaces, indépendamment des autres paramètres de la cellule. Sur ces résultats, la couche de passivation est toujours la même (oxyde PECVD épais), mais a subi sur la série en rouge une étape de diffusion : ce traitement apparaît

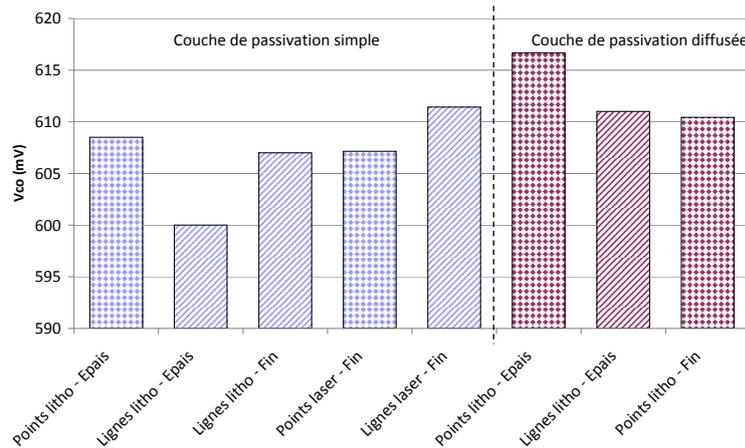


Figure 2.13: Tension de circuit ouvert (V_{co}) pour différentes structures de cellules monocristallines de petite dimension (4 cm^2). Les cellules épaisses font $220 \mu\text{m}$, les fines $120 \mu\text{m}$.

comme bénéfique sur la passivation. Des résultats comparables sont obtenus sur des cellules multicristallines élaborées à Photowatt.

Un problème indirect posé par la couche de passivation en face arrière concerne la nature de la métallisation posée sur le diélectrique. Le métal doit en effet adhérer à cette couche, pour ne pas rencontrer de problème lors de l'encapsulation et des test de vieillissement en module. Mais elle ne doit pas percer la couche de passivation, afin de maintenir ses caractéristiques. Une fine surcouche de SiN_x par-dessus la couche de passivation en SiO_x permet de contourner ces difficultés. Un autre problème se pose à l'interface Al/Si sur les contacts par points : nous avons pu constater dans cette zone qu'une déplétion du silicium se produisait à l'interface métal-silicium. Lors de l'étape de recuit, l'alliage Al/Si, liquide, diffuse très rapidement dans le contact sérigraphié, la structure de celui-ci étant poreuse (voir l'exemple de la figure 2.15). Ceci entraîne la déplétion du silicium dans la zone du contact (vide de Kirkendall sur la figure 2.14), augmentant la résistance série de manière importante. Ceci est particulièrement visible dans le cas d'un contact ponctuel : contrairement au cas pleine plaque, la couche de sérigraphie en aluminium ne se sature pas en silicium lors du recuit, ce qui facilite la diffusion de ce dernier [59]. Le remplacement de la sérigraphie par un contact en Al évaporé permet de résoudre ce problème, mais ne constitue pas une solution industrialisable à long terme.

Des essais de type LFC ont de plus été effectués avec notre laser UV, mais n'ont pas été concluants : la puissance et la longueur d'onde du laser font que la sérigraphie est d'avantage évaporée que fondue, ce qui ne permet pas d'avoir une surface de contact suffisante (fig. 2.15).

2.5 Conclusion sur les couches diélectriques

Les couches diélectriques élaborées avec notre réacteur PECVD remplissent tout à fait leurs fonctions optiques et passivantes, et les résultats en terme de passivation sont au niveau de l'état de l'art. Ces couches sont d'ailleurs mises en œuvre régulièrement au sein des différents projets de l'équipe PV de l'INL.

Le champ couvert par l'étude de ces diélectriques est assez large, puisqu'il va de l'optimisation des paramètres plasma jusqu'à l'utilisation photovoltaïque en passant par une large gamme de caractérisations physico-électroniques. Du point de vue des applications photovoltaïques, la partie la plus motivante reste les études de passivation en face arrière. Les meilleurs résultats sont

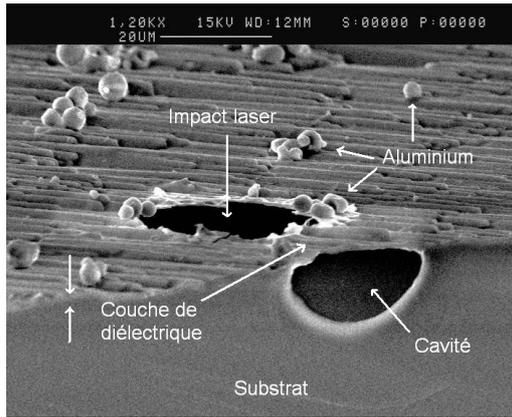


Figure 2.14: Micrographie au MEB de la zone d'impact du laser sur le wafer Si recouvert d'une couche de passivation. La métallisation a été retirée avant observation. Une cavité se forme dans le silicium, sur un diamètre plus grand que celui du trou laser.

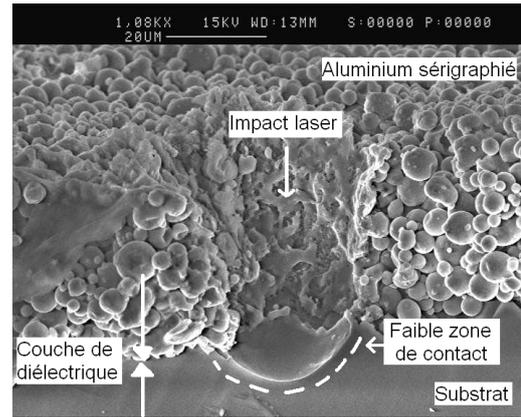


Figure 2.15: Micrographie au MEB d'un contact de type LFC, percé par laser. Le métal est évaporé sous l'impact laser.

actuellement obtenus avec une couche épaisse de SiOx, mais la structure idéale reste à optimiser. Paradoxalement, c'est du côté de la métallisation et de sa compatibilité avec le diélectrique sous-jacent que réside un des points clés : nous utilisons actuellement une métallisation déposée par évaporation sous vide, ce qui est difficilement compatible avec une production de masse.

Nous développons aussi actuellement le dépôt de carbure de silicium hydrogéné ($\text{SiC}_x\text{:H}$) par PECVD pour ce type d'applications, dans le cadre d'une thèse financée par la Région Rhône-Alpes (doctorant : Aurélien Gaufres). En parallèle, le laboratoire va prochainement se doter d'un réacteur de dépôt de type ALD (*Atomic Layer Deposition*), permettant le dépôt de couches mince d'alumine de haute qualité, pour la passivation de surface.

Deuxième partie

Activités d'encadrement et de gestion

3 Activités d'enseignement et d'encadrement

3.1 Enseignement

Les enseignements suivants sont dispensés en majorité au sein du département Sciences et Génie des Matériaux (SGM) de l'INSA de Lyon, à partir de septembre 2005, de la troisième (3SGM) à la cinquième année (5SGM).

3.1.1 Cours

Cours	Année	Description	nb d'h. réelles/an	période
Nanofabrication	5SGM / Master GEGP (UCB-INSA-ECL)	Technologie de réalisation des composants de la microélectronique, à l'heure de la réduction de la taille des composants.	12	depuis 2008
Le Silicium	4SGM	Introduction aux usages et techniques de production et de purification du silicium.	2	depuis 2007
Solar Cells	Master <i>NanoScale Engineering</i> NSE (UCB-INSA-ECL)	Principes physiques de base de la conversion photovoltaïque ; aspect économiques de cette filière (<i>cours en Anglais</i>).	4	depuis sept. 2010
Transferts thermiques	3SGM	Description des échanges de chaleur par conduction, convection et rayonnement.	12	depuis avr. 2010
Matériaux pour le photovoltaïque	5SGM	Les différentes filières technologique de fabrication des cellules photovoltaïques.	2	depuis 2008
Introduction au photovoltaïque	3SGM	Introduction sur les aspects matériaux du photovoltaïque.	1	2008-2009
Le Photovoltaïque	Master INPG	La physique de la cellule PV, et les principales technologies de fabrication.	6	2005

3 Activités d'enseignement et d'encadrement

En 2009-2010, le nombre d'heures de cours s'élevait à 29 h.

3.1.2 Travaux Dirigés

Travaux Pratiques	Année	nb d'h. réelles/an	période
Physique Statistique	3SGM	10	depuis 2005
Mécanique des fluides	3SGM	6	depuis 2005
Transferts thermiques	3SGM	6	depuis 2005
Technologie des Capteurs	3SGM	20	2005-2009

En 2009-2010, le nombre d'heures de travaux dirigés s'élevait à 22 h.

3.1.3 Travaux Pratiques

Travaux Dirigés	Année	Description	nb d'h. réelles/an	période
Instrumentation	3SGM	Techniques du vide, microscopie à effet tunnel, dépôts par pulvérisation cathodique	48	depuis 2005
Capteurs	3SGM	Mesure de champs magnétiques, de température, jauges d'extensiométrie.	52	depuis 2005
Semiconducteurs	3SGM	Mobilité et résistivité des semiconducteurs ; capteur chimique ISFET.	52	2005-2008
Semiconducteurs	4SGM	Chaîne de transmission d'information par fibre optique ; technologies de salle blanche.	48	2005-2010
Semiconducteurs	5SGM	Ellipsométrie ; effet Hall ; Laser.	48	depuis 2011
Fabrication transistor	5SGM / Master GEGP	Filière de fabrication des transistors MOS en salle blanche (plateforme du CIME, à Grenoble)	28	depuis 2007

En 2009-2010, le nombre d'heures de travaux pratiques s'élevait à 164 h.

3.1.4 Formation continue

Responsable d'une formation INSACAST sur la période 2006-2010, axée sur les *Principes physiques des transducteurs* (formation n°426). Formation initialement en 2 semaines, remaniée sur 1 semaine. Enseignement de 2h de cours et 4 h de TP par an en moyenne, sur la période 2006-2009.

3.2 Encadrement

3.2.1 Thèses

Les co-encadrements de thèse, sauf mention contraire, sont exercés à *titre officieux*. Le taux d'encadrement *effectif* est donné à titre indicatif pour la période indiquée, ainsi que les noms des co-encadrants.

a EPM (2002-2005)

Doctorant	Sujet de thèse	Taux d'encadrement (& co-encadrants)	période concernée
David Pelletier	Modélisation de la cinétique chimique dans les plasmas inductifs - Application aux procédés	30% (Y. Delannoy, C. Trassy)	Janv. - juillet 2003
Cyrille Ndzogha	Etude des phénomènes d'échanges dans la purification du silicium par plasma et induction	30% (C. Trassy, Y. Delannoy)	
Julien Degoulange	Purification et caractérisations physico-chimiques et électriques, de silicium d'origine métallurgique destiné à la conversion photovoltaïque.	30% (C. Trassy, S. Périchaud)	Fév. - aout 2005

b INL (à partir de sept. 2005)

Doctorant	Sujet de thèse	Taux d'encadrement (& co-encadrants)	période concernée
Aurélien Gaufres	Développement et optimisation de dépôt de Carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC :H) pour application sur des cellules photovoltaïques minces. <i>Financement Cluster Energie Rhone-Alpes (Projet PASSiC).</i>	50% (M. Lemiti)	depuis oct. 2010
Maxime Forster	Ingénierie de dopage du silicium pour applications photovoltaïques : compensation et propriétés électroniques du matériau. <i>Financement CIFRE avec Apollon Solar. Thèse en cotutelle avec l'université nationale d'Australie (ANU), avec un échange sur une période d'1 an.</i>	50% (<i>autorisation INSA</i>) (M. Lemiti, A. Cuevas)	depuis nov. 2009

3 Activités d'enseignement et d'encadrement

Doctorant	Sujet de thèse	Taux d'encadrement (& co-encadrants)	période concernée
Barbara Bazer-Bachi	Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium.	20% (M. Lemiti)	oct. 2006 - mai 2010
Louardi Remache	Silicium poreux passivé par des nitrures hydrogénés : application pour cellules solaires. <i>Doctorant de l'université de Constantine. Programme franco-algérien de Formation Supérieure en France (PROFAS).</i>	30%	oct. 2008 - avril 2010
Julien Dupuis	Élaboration et caractérisation de couches de $\text{SiO}_x\text{N}_y : \text{H}$ et $\text{SiN}_x : \text{H}$ réalisées par méthode PECVD : applications à la face arrière des cellules photovoltaïque en silicium. <i>Financement Ministère.</i>	70% (M. Lemiti)	oct. 2006 - nov. 2009
Jean-François Lelièvre	Élaboration de $\text{SiN}_x : \text{H}$ par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. <i>Financement Ministère.</i>	30% (A. Kaminski, M. Lemiti)	oct. 2005 - avril 2007

3.2.2 Projets de fin d'études INSA (PFE)

Les projets de fin d'études sont des travaux de recherche effectués au sein laboratoire par les élèves en dernière année du département SGM, du 1er octobre au 31 mars de l'année en cours. Ces PFE peuvent être validés au titre d'un master, le cas échéant. La mention 50% dans la colonne *année* indique un partage de l'encadrement avec le doctorant concerné par le sujet.

Etudiant	Sujet de PFE	Année
Aude Sautel	Étude des propriétés du silicium tri-dopé (B, P, Ga) pour application photovoltaïque.	2010-2011 (50%)
Alain Kamden	Développement de structures de passivation face arrière pour cellules photovoltaïques de faible épaisseur.	2009-2010
Valentin Albinet	Etude des propriétés électriques du silicium de qualité solaire destiné à la fabrication de cellules photovoltaïques	2009-2010 (50%)

Etudiant	Sujet de PFE	Année
Maxime Forster	Caractérisation de silicium purifié par voie métallurgique pour application photovoltaïque.	2008-2009
Mathias Greffioz	Simulation et réalisation de cellules photovoltaïques pour l'étude de couches de diélectriques déposées par PECVD sur la face arrière.	2008-2009 (50%)
Omar Sidelkheir	Caractérisation de Si-UMG pour applications photovoltaïques.	2007-2008
Fabien Gibaja	Caractérisation des propriétés de passivation de surface du silicium par dépôt de multicouches SiN/SiON – Applications aux cellules photovoltaïques industrielles.	2007-2008 (50%)
Fabien Marcq	Étude du phénomène de blistering apparaissant après recuit sur des dépôts de nitrure de silicium hydrogéné faits par PECVD.	2006-2007
Thibaut Desrues	Le nitrure de silicium hydrogéné SiN _x :H – Cinétique de dépôt, mécanismes de passivation et application à la face arrière des cellules photovoltaïques	2005-2006

3.2.3 Post-doctorats & Stages

Post-Doctorat : Hubert Hody (avr. 2010 - juillet 2011), dans le cadre du projet INFIME.

Master : Julien Dupuis (2006).

Licence Pro : Maxime Ghiczy (2008).

Stages DUT : Stagiaires réguliers en provenance de l'IUT de Lannion (Mesures Physiques), pour une période de 3 mois : Audoin Hamon (2011), Maxime Levaslot (2010), Franck Lepage (2008), Sarah Hays (2006).

4 Responsabilités techniques, collectives et administratives

Les activités présentées dans cette section sont concentrées sur l'INSA de Lyon.

4.1 Gestion de moyens technologiques

Dans le domaine de la recherche appliquée, l'aspect technologique présente une part importante du travail. Lors du post-doctorat au laboratoire EPM, nous avons eu l'occasion de travailler sur des installations complexes, mettant en œuvre des puissances électriques importantes. Le transfert de cette installation au niveau d'un pilote industriel nous a permis de suivre les différentes étapes de transformation d'une installation de laboratoire vers une application industrielle. Le contrat d'*Ingénieur de Valorisation* (voir CV page 7) de cette époque a constitué une expérience très enrichissante sur la mise en œuvre de technologies à l'échelle industrielle, et sur la comparaison entre les procédures de laboratoire celle de l'industrie.

Nous ne présentons ici que les activités « technologiques » depuis notre arrivée à l'INSA de Lyon en sept. 2005. Le domaine de recherche dans lequel nous travaillons est très appliqué, en forte relation avec l'industrie. Il nécessite des installations permettant de produire la plupart du temps une quantité de démonstrateurs compatibles avec des exigences statistiques au niveau industriel. Le développement de procédés sur ce type d'installation, mais aussi la maintenance et l'évolution des réacteurs, constituent bien une part non négligeable du travail de l'enseignant-chercheur en sciences appliquées.

4.1.1 Equipe Photovoltaïque - INL

a Gestion de la plateforme de dépôt de l'équipe Photovoltaïque de l'INL

La plateforme comprend des réacteurs de dépôts (PECVD, LPCVD, UVCVD), de diffusion à haute température (four LYDOP) et d'épitaxie (VPE : *Vapor Phase Epitaxy*).

- Responsable de la refonte complète de l'installation des lignes de gaz de la salle (voir détail sur la figure 4.1) : Rationalisation du nombre de bouteilles utilisées ; déport à l'extérieur des bouteilles ; mise en sécurité des lignes de gaz critique par systèmes de détection et de coupure des gaz toxiques (Budget total 65 k€).
- Responsable technique des installations de dépôt par plasma (PECVD) et du four de diffusion POCl₃ haute température (LYDOP) : formation des utilisateurs, développement de procédés, suivi de la maintenance et de l'évolution des appareils. Ces deux réacteurs interviennent dans tous les projets de l'équipe impliquant la fabrication de cellules PV au laboratoire INL. Le budget de fonctionnement du PECVD est de l'ordre de 15 k€/an.

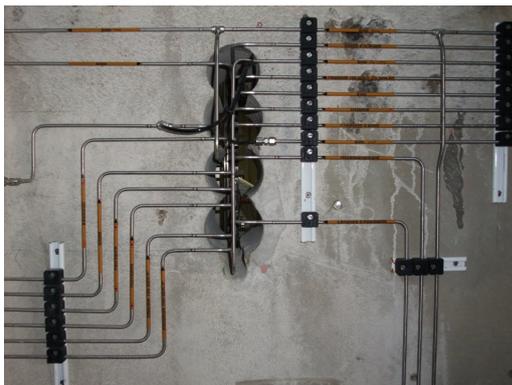


Figure 4.1: Détail du système de gaz de la salle de dépôts dédiée au PV. La plomberie, passage obligé de la recherche scientifique appliquée! ?

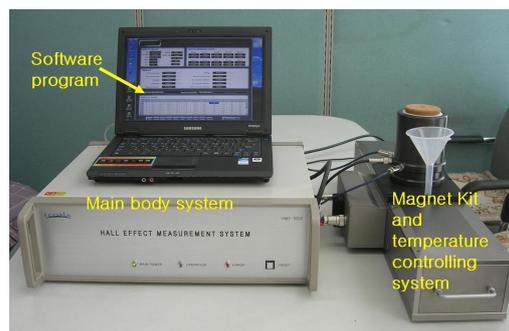


Figure 4.2: Système de mesure effet Hall en température (*Ecopia*).

b Gestion de moyens de caractérisations photovoltaïques

- Responsable de l'achat d'un appareil de cartographie de durée de vie de porteurs minoritaires (Semilab WT100) : budget 150 k€ (ANR INFIME - jan. 2010). Formation aux utilisateurs et maintenance. Un exemple de cartographie est visible sur la figure 2.11 page 41.
- Gestion de l'ellipsomètre spectroscopique HORIBA Jobin-Yvon UVISEL (équipement mixte enseignement/recherche acheté en 2003). Formation aux utilisateurs et maintenance ; mise en place d'un TP pour les élèves de 5^{ème} année.

4.1.2 Gestion de la plateforme de travaux pratiques SGM :

- Porteur d'un Projet BQF INSA pour la rénovation globale d'une large gamme de matériel obsolètes en TP (oscilloscopes, sources lumineuses, pompes...) : *Bonus qualité Formation 2007 - Type J, Dpt SGM, Jouvence du matériel d'enseignement en travaux pratiques du département SGM* (Budget 32 k€).
- Responsable du suivi technique de la plateforme de TP 3 SGM : capteurs, instrumentation, et semiconducteurs (10 TP).
- Responsable de l'achat d'un système de mesure de conductivité et mobilité par effet Hall à température variable (Ecopia HMS 5000 - fig. 4.2). Budget 30 k€ (SGM INSA), novembre 2010. Mise en place d'un TP pour les élèves de 5^{ème} année. Équipement utilisé aussi en recherche, dans le cadre de la thématique *Ingénierie de dopage* (cf. section 1.3 page 22).
- Mise en œuvre d'un TP d'initiation aux technologies de salle blanche en 4SGM pour motiver l'entrée des élèves dans l'option Semi-conducteurs en 5^{ème} année (SCM).

4.2 Responsabilités collectives et administratives

4.2.1 Gestion de projet

Projet ANR INFIME (janv. 2009 - déc. 2011) : Rédacteur, coordinateur du projet et responsable de tâches du projet *Ingénierie de face arrière pour l'amélioration et la mise en*

module de cellules photovoltaïques ultraminesces en silicium. Projet dans le cadre de l'appel d'offre ANR HABISOL 2008, en partenariat avec le CEA-INES (Chambéry), Photowatt Technologies (Bourgoin-Jallieu), et Tenesol (Toulouse).

Contrat CIFRE INL / Apollon Solar (depuis 2008) : *Ingénierie de dopage du silicium pour applications photovoltaïques*. Mise en place du contrat avec INSAVALOR du contrat de collaboration, et de la bourse de thèse CIFRE (M. Forster, cf. section b page 49). Cotutelle avec l'Université National d'Australie (ANU, Canberra).

Participation en tant que partenaire dans les projets suivants :

ADEME/ANR Réducop II (2005-2007) : *Réduction des coûts du photovoltaïque*. Collaboration avec Photowatt (Isère, Fr), le CEA-Genec (Grenoble, Fr), et différents laboratoires CNRS.

ANR Phare (2006-2008) : *procédés innovants pour cellules Photovoltaïques à Haut Rendement*. Collaboration avec Photowatt, le CEA-INES, le CEA-Genec (Grenoble, Fr), et différents laboratoires CNRS.

ANR DUOSIL (2006-2008) : *Cellules photovoltaïques tandem tout silicium*.

Programme MIRA 2007 (Mobilité Internationale Rhône-Alpes) : Région Rhône-Alpes, en collaboration avec l'Institut de Métallurgie et de Sciences des Matériaux de Cracovie (Pologne). Collaboration avec un chercheur invité (M. Lipinski) au laboratoire.

4.2.2 Actions collectives

Conseil du dpt SGM : Représentant élu du corps B depuis 2006.

Comité NanoLyon de l'INL : Correspondant technologique pour la plateforme photovoltaïque, participant à l'organisation et à la gestion commune des installations techniques du laboratoire INL.

Correspondant du dpt. SGM pour les ressources numériques : participe à la gestion numérique des documents de cours, et à leur bonne diffusion :

-  **Moodle** FORMATION S-LABORATOIRE
INSA de Lyon - Cycle Ingénieur Coordinateur de la plateforme Moodle pour le département SGM¹ depuis son introduction dans le département. Il s'agit d'une plateforme commune permettant la création d'espaces en ligne dédiés à la diffusion de contenu de cours, et de ressources annexes aux cours (liens externes, questionnaires, etc.). Responsable de la gestion des espaces de cours pour le département, de la formation, et de la motivation (!) des utilisateurs. La mise en ligne progressive de la majorité des cours a été particulièrement apprécié par les élèves du depuis 2009.
- Correspondant auprès des services Doc'Insa pour la gestion de la publications en ligne² des cours, dans le cadre du projet RPN concernant la diffusion des cours de l'INSA vers l'extérieur de l'établissement. Transmission de l'information vers les enseignants, en particulier en ce qui concerne les aspects juridiques des contrats d'auteurs (propriété et droit de diffusion).

¹<http://moodle.insa-lyon.fr/course/category.php?id=71>

²Projet RPN : *Ressources Pédagogiques Numériques* de l'INSA de Lyon (<http://polycop.insa-lyon.fr/>).

4 Responsabilités techniques, collectives et administratives

- Participation depuis 2011 à la refonte et à la gestion du site web du département SGM³, en relation avec le service de communication de l'INSA. Webmestre de ce site.

³<http://sgm.insa-lyon.fr/>

Conclusions et perspectives générales

Notre travail de recherche a été jusqu'à présent axé sur le photovoltaïque de première génération, suivant deux axes relativement distincts :

- Étude et amélioration de la qualité électronique du silicium « solaire » ;
- Réalisation et caractérisation de couches minces diélectriques par PECVD, pour la passivation et les couches antireflet des cellules photovoltaïques.

Nous avons voulu à travers ce mémoire illustrer la richesse de ces problématiques. De nombreux développements sont effectués au niveau industriel avec des moyens conséquents et des résultats rapides. La recherche institutionnelle peut néanmoins participer à ces progrès et accompagner les résultats obtenus d'études pertinentes d'un point de vue scientifique.

La réalisation et la caractérisation des différents types de couches diélectriques obtenues par PECVD peut parfois procéder d'une mécanique un peu répétitive : détermination des points de fonctionnement du réacteur, caractérisation optique des couches, étude de la passivation, et enfin mise en corrélation de ces propriétés avec la structure chimique des matériaux. La gestion des aléas techniques récurrents propres aux installations expérimentales « lourdes », assurée très régulièrement, vient s'ajouter au travail scientifique (voir 4.1 page 53). Les résultats de ces travaux, conformes au cahier des charges du PV, sont cependant indispensables en tant que brique élémentaire dans la plupart des projets photovoltaïques de l'INL. Nous n'avons pas pu jusqu'à présent pousser l'investigation plus amont sur les aspects plasmas. En effet ; pour un meilleur contrôle des processus de dépôts, il serait intéressant de mettre en œuvre des moyens d'analyse classiques utilisés par les spécialistes plasma. Des outils tels que la spectroscopie d'émission, ou la sonde électrique de Langmuir, permettent par exemple d'obtenir les caractéristiques des différents régimes de plasma, ce qui peut se révéler très utile, en particulier pour les *nano-applications* (génération de nanoparticules au sein du plasma par ex.). Ces aspects *nano*, que nous n'avons pas abordé ici car majoritairement traités par d'autres collègues de l'équipe, font apparaître un besoin de caractérisation et d'étude du plasma. Cela peut donc être une thématique à ouvrir, qui peut cependant s'éloigner des thématiques fortes de l'équipe. Des collaborations sont à inventer avec d'autres équipes plus compétentes sur ces sujets, comme le laboratoire PROMES par exemple.

La passivation en face arrière des cellules reste un sujet à étudier et à optimiser, et va se poursuivre dans le cadre de nouveaux projets dans lesquels nous sommes impliqués. Outre les pistes diélectriques évoquées dans la section 2.4, le carbure de silicium hydrogéné $\text{SiC}_x\text{:H}$ est actuellement à l'étude sur notre réacteur, dans le cadre d'une thèse financée par la région Rhône-Alpes (Projet *PASSiC*, débuté en novembre 2010). Un bâti de dépôt ALD (*Atomic Layer Deposition*) viendra aussi prochainement renforcer nos moyens technologiques, pour l'étude des couches prometteuses d' Al_2O_3 . Le projet INFIME se terminant le 31 décembre 2011, ces aspects seront étudiés dans le cadre du projet ANR PROTERRA débuté le 1er janvier 2011. Un autre projet en partenariat avec Photowatt (SUPERCELL) a été évalué favorablement par l'ADEME, mais la décision de financement a été provisoirement suspendue, vu les difficultés de l'entreprise.

L'étude des propriétés électroniques du silicium co-dopé a quant à elle ouvert un nouvel axe de recherche au sein de l'équipe, axe que nous souhaitons voir se renforcer. Les études sur le silicium compensé et/ou co-dopé apparaissent dans la littérature, et il est important de rester pertinent sur ce domaine. Le codopage doit être validé d'un point de vue cellule photovoltaïque, et c'est une technologie très intéressante vis à vis de la diversification des sources d'approvisionnement en silicium pour le secteur. C'est de plus un sujet qui présente des points d'études passionnant en terme de propriétés fondamentales des semiconducteurs, et il est très

stimulant de développer des modèles prenant en compte des niveaux de compensation encore peu rencontrés dans la littérature. Il est important de poursuivre la collaboration avec l'équipe de A. Cuevas de l'Université de Canberra (Australie) dans cette thématique, qui a une expertise reconnue sur le silicium de qualité solaire. Plus près de nous il pourrait être tout à fait pertinent de travailler en relation avec le laboratoire IM2NP de Marseille, spécialisé dans l'étude des défauts dans le silicium. Il y a aussi matière à élargir notre collaboration avec l'équipe du Prof. S. Uda, de l'Université de Tohoku à Sendai (Japon), spécialiste des aspects croissances et matériaux des silicium co-dopés. Ceci peut se faire dans le cadre du laboratoire international INSA Lyon - ECL - Tohoku University *ELyT Lab*. Enfin, notre travail dans cette thématique a essentiellement porté jusqu'à présent sur le Si de type P, mais il apparaît aujourd'hui tout aussi important de développer l'analyse du silicium compensé et co-dopé de type N. De manière plus générale, cette thématique doit être développée au sein du laboratoire, et nous interviendront le cas échéant dans le projet MONOXEN, déposé par *SEMCO Engineering*, et en cours d'évaluation auprès de l'OSEO.

En terme d'enseignement, nous pensons qu'il est important de développer en parallèle un enseignement ciblé sur le photovoltaïque. C'est un secteur d'avenir, en fort développement industriel – même si les opportunités en France sont encore peu nombreuses, et connaissent des fortes déconvenues récentes. Nous avons introduit de nouveaux cours photovoltaïques dans le cadre du master *Nanoscale Engineering* (UCB - INSA - ECL), et d'un master en alternance ERGE³(Energie Renouvelable et Gestion Efficace de l'Energie Electrique) de l'Université de Lyon 1, dont les enseignements démarre en janvier 2012. Nous nous associons en de plus à l'initiative de création d'une option transversale à l'INSA menée avec d'autres collègues de l'équipe PV de l'INL, afin de rassembler des enseignements allant des matériaux jusqu'aux systèmes de gestion de l'énergie. La création d'un master spécialisé en photovoltaïque pourrait être l'étape suivante, et serait particulièrement attractive en région Rhône-Alpes.

Annexes

A Bibliographie

- [1] Armin G. Aberle. Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65(1-4) :239–248, January 2001.
- [2] Guido Agostinelli, Patrick Choulat, H. F. W. Dekkers, Y. Ma, and Guy Beaucarne. Silicon solar cells on ultra-thin substrates for large scale production. In *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, number September, pages 601–604, Dresden, 2006.
- [3] Guido Agostinelli, Patrick Choulat, Y. Ma, and Guy Beaucarne. Thin solar cells : issues and processing for high efficiency. In *7th NREL Workshop on Crystalline Silicon Technology.*, Vail, CO (USA), 2007.
- [4] Catherine Alemany, Christian Trassy, B Pateyron, K Li, and Yves Delannoy. Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma. *Solar Energy Materials*, 72 :41–48, 2002.
- [5] Jacques Amouroux and Daniel Morvan. Zone purification of silicon in a reactive plasma, 1983.
- [6] Mukannan Arivanandhan, Raira Gotoh, Kozo Fujiwara, and Satoshi Uda. Effects of B and Ge codoping on minority carrier lifetime in Ga-doped Czochralski-silicon. *Journal of Applied Physics*, 106(1) :013721, July 2009.
- [7] N.D. Arora, J.R. Hauser, and D.J. Roulston. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 29(2) :292–295, February 1982.
- [8] Karsten Bothe and Jan Schmidt. Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 99(1) :013701, 2006.
- [9] A Bousquet, A Goullet, C Leteinturier, N Coulon, and A Granier. Influence of ion bombardment on structural and electrical properties of SiO₂ thin films deposited from O₂/HMDSO inductively coupled plasmas under continuous wave and pulsed modes. *The European Physical Journal Applied Physics*, 42(1) :3–8, March 2008.
- [10] A F B Braga, S P Moreira, P R Zampieri, J M G Bacchin, and P R Mei. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon : A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(4) :418–424, 2008.
- [11] Jed Brody, Ajeet Rohatgi, and Vijay Yelundur. Bulk resistivity optimization for low-bulk-lifetime silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 9(4) :273–285, July 2001.
- [12] H. Caquineau, G. Dupont, B. Despax, and J. P. Couderc. Reactor modeling for radio frequency plasma deposition of SiN_xH_y : Comparison between two reactor designs. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(4) :2071, July 1996.

- [13] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*, 25(5) :676, 1954.
- [14] Patrick Choulat, Guido Agostinelli, Y Ma, F. Duerinckx, and Guy Beaucarne. Above 17 % industrial type PERC Solar Cell on thin Multi-Crystalline Silicon Substrate. In *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, September 2007.
- [15] D.a. Clugston and P.a. Basore. PC1D version 5 : 32-bit solar cell modeling on personal computers. In *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*, number October, pages 207–210. Ieee, 1997.
- [16] Geoffrey Crabtree, T.L. Jester, Christian Fredric, Jeff Nickerson, V. Meemongkolkiat, and A. Rohatgi. Production viability of gallium doped mono-crystalline solar cells. In *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 935–938. IEEE, 2005.
- [17] Stefan Dauwe. *Low temperature surface passivation of crystalline silicon and its application to the rear side of solar cells*. PhD thesis, Universite de Hannover, 2004.
- [18] Stefaan De Wolf, Guido Agostinelli, Guy Beaucarne, and Petko Vitanov. Influence of stoichiometry of direct plasma-enhanced chemical vapor deposited SiN_x films and silicon substrate surface roughness on surface passivation. *Journal of Applied Physics*, 97(6) :63303, 2005.
- [19] Yves Delannoy, Catherine Alemany, K. I. Li, P. Proulx, and Christian Trassy. Plasma-refining process to provide solar-grade silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72(1-4) :69–75, April 2002.
- [20] A. Dollet, J. P. Couderc, and B. Despax. Analysis and numerical modelling of silicon nitride deposition in a plasma-enhanced chemical vapor deposition reactor. Part I : bidimensional modelling. *Plasma Sources Sci. Technol.* 4, pages 94–106, 1995.
- [21] A. Dollet, J. P. Couderc, and B. Despax. Analysis and numerical modelling of silicon nitride deposition in a plasma-enhanced chemical vapor deposition reactor. Part II : simplified modelling, systematic analysis and comparison with experimental measurements. *Plasma Sources Sci. Technol.* 4, pages 107–116, 1995.
- [22] F. Duerinckx and J. Szlufcik. Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 72(1-4) :231–246, April 2002.
- [23] Julien Dupuis. *Elaboration et caractérisation de couches de SiO_xN_y :H et SiN_x :H réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium*. PhD thesis, INSA-Lyon, 2009.
- [24] Roland Einhaus, Jed Kraiem, F. Cocco, Y. Caratini, D. Bernou, D. Sarti, G. Rey, R. Monna, C. Trassy, J. Degoullange, Yves Delannoy, S. Martinuzzi, I. Périchaud, M. C. Record, and P. Rivat. PHOTOSIL - Simplified Production of Solar Silicon from Metallurgical Silicon. In *Proc. of the 21st European PVSEC*, number September, pages 6–9, Dresden, 2006.

- [25] Roland Einhaus, D. Sarti, C. Hassler, Christian Trassy, Yves Delannoy, Stefaan De Wolf, F. Ferrazza, S. Martinuzzi, and W. Warta. *Purification of low quality silicon feedstock*. Number 4. IEEE, Anchorage, 2000.
- [26] Euroserv'ER. Baromètre Photovoltaïque. *Systèmes Solaires*, 5 :144–171, 2011.
- [27] European Commision. *Recycling of silicon rejects from PV production cycle*, pages 68–69. Commission Européenne, 2003.
- [28] G Flamant, V Kurtcuoglu, J Murray, and A Steinfeld. Purification of metallurgical grade silicon by a solar process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14) :2099–2106, September 2006.
- [29] Hilary Flynn and Travis Bradford. *Polysilicon : Supply, Demand, Implications for the PV Industry*. Prometheus Institute for Sustainable development, Cambridge, USA, 2006.
- [30] Marcel Garnier and Christian Trassy. Method and installation for refining silicon, 1999.
- [31] R Girisch, R Mertens, and R Dekeersmaecker. A new method to determine Si/SiO₂ interface recombination parameters using a gate-controlled point-junction diode under illumination. *Applied Surface Science*, 30(1-4) :127–133, October 1987.
- [32] Stefan W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch, and W. Wettling. Degradation of carrier lifetime in Cz silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65(1-4) :219–229, January 2001.
- [33] Steven S. Hegedus and Antonio Luque. Status, Trends, Challenges and the Bright Future of Solar Electricity from Photovoltaics. In A. Luque and S. Hegedus, editors, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, chapter 1, pages 2–43. John Wiley & Sons, 2003.
- [34] Garrett Hering. Year of the Tiger. *Photon International*, 3 :186–218, 2011.
- [35] Takashi Ikeda and Masafumi Maeda. Purification of Metallurgical Silicon for Solar-grade Silicon by Electron Beam Button Melting. *ISIJ International*, 32(5) :635–642, 1992.
- [36] Lars Janßen, Markus Rinio, D Borchert, H Windgassen, D L Bätzner, and Heinrich Kurz. Passivating thin bifacial silicon solar cells for industrial production. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 15(6) :469–475, 2007.
- [37] Chandra P Khattak, David B Joyce, and Frederick Schmid. A simple process to remove boron from metallurgical grade silicon. *Solar Energy Materials*, 74 :77–89, 2002.
- [38] D B M Klaassen. A unified mobility model for device simulation. In *International Technical Digest on Electron Devices*, pages 357–360. Ieee, 1990.
- [39] Jed Kraiem, B. Drevet, F. Cocco, Nicolas Enjalbert, Sébastien Dubois, D. Camel, D. Grosset-Bourbange, D. Pelletier, T. Margaria, and Roland Einhaus. High performance solar cells made from 100% UMG silicon obtained via the PHOTOSIL process. In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 001427–001431. IEEE, June 2010.
- [40] Jed Kraiem, Roland Einhaus, and Hubert Lauvray. Method for producing photovoltaic-grade crystalline silicon by addition of doping impurities and photovoltaic cell, 2009.

- [41] Jean-François Lelièvre. *Elaboration de SiNx : H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. PhD thesis, INSA-Lyon, 2007.
- [42] Bianca Lim, An Liu, Daniel Macdonald, Karsten Bothe, and Jan Schmidt. Impact of dopant compensation on the deactivation of boron-oxygen recombination centers in crystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 95(23) :232109, December 2009.
- [43] F. Lissalde, Roland Einhaus, Jed Kraiem, and B. Debunne. Innovative crystallisation process and furnace for solar grade silicon. In *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, number September, pages 948–951, 2007.
- [44] Daniel Macdonald, Thomas Roth, Prakash N K Deenapanray, Karsten Bothe, Peter Pohl, and Jan Schmidt. Formation rates of iron-acceptor pairs in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 98(8) :83509, 2005.
- [45] T. Margaria, F. Cocco, Jed Kraiem, J. Degoulange, D. Pelletier, D. Sarti, Y. Delannoy, C. Trassy, L. Neulat, and R. Einhaus. Status of the PHOTOSIL Project for the Production of Solar Grade Silicon from Metallurgical Silicon. In *Proc. of 25th European PVSC*, number September, pages 1506–1509, 2010.
- [46] A Metz, Stefan Dauwe, L Mittelstädt, and S Steckemetz. Industrially-feasible rear surface passivation schemes for crystalline silicon solar cells. In *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, number October, pages 1913–1916, Munich, 2001.
- [47] K Morita and T. Miki. Thermodynamics of solar-grade-silicon refining. *Intermetallics*, 11(11-12) :1111–1117, 2003.
- [48] J.-F. Nekarda, A. Grohe, O. Schultz, and Ralf Preu. Aluminum Foil as Back Side Metallization for LFC Cells. In *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2007.
- [49] T.V. Nychyporuk, Yu. Zakharko, V. Lysenko, and Mustapha Lemiti. Interconnected Si nanocrystals forming thin films with controlled bandgap values. *Applied Physics Letters*, 95(8) :083124, August 2009.
- [50] W.S. Rasband. *ImageJ - Image Processing and Analysis in Java*, 1997.
- [51] I.G. Romijn, M. Lamers, A. Stassen, A. Mewe, Martien Koppes, Eric Kossen, and A.W. Weeber. ASPIRE : A New Industrial MWT Cell Technology Enabling High Efficiencies on Thin and Large mc-Si Wafers. In *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 1043–1049, 2007.
- [52] M. Sanati and S. Estreicher. Boron-oxygen complexes in Si. *Physica B : Condensed Matter*, 376-377 :133–136, April 2006.
- [53] Anders Schei. *Method for Refining Silicon*, 1996.
- [54] Jan Schmidt and Karsten Bothe. Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon. *Physical Review B*, 69(2), January 2004.
- [55] Frank Schuurmans. *Surface Passivation of Silicon by PECVD Silicon Nitride*. Phd thesis, Universiteit Utrecht, 1998.

- [56] Donald L. Smith. Chemistry of SiO₂ Plasma Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(5) :1496, 1993.
- [57] B Sopori, Y Zhang, R Reedy, K ; Jones, Y Yan, M Al-Jassim, B Bathley, and J Kalegs. A Comprehensive Model of Hydrogen Transport into a Solar Cell During Silicon Nitride Processing for Fire-Through Metallization. In *31st IEEE Photovoltaics Specialists*, page 4, Florida, 2005.
- [58] A.W. Stephens and Martin A. Green. Minority carrier mobility of Czochralski-grown silicon by microwave-detected photoconductance decay. *Journal of Applied Physics*, 74(10) :6212, 1993.
- [59] E. Urrejola, K. Peter, H. Plagwitz, and G. Schubert. Distribution of Silicon in the Aluminum Matrix for Rear Passivated Solar Cells. *Energy Procedia*, 8(April) :331–336, January 2011.
- [60] Jordi Veirman, Sébastien Dubois, Nicolas Enjalbert, J.-P. Garandet, D.R. Heslinga, and Mustapha Lemiti. Hall mobility reduction in single-crystalline silicon gradually compensated by thermal donors activation. *Solid-State Electronics*, 54(6) :671–674, June 2010.
- [61] Vladimir V. Voronkov and R. Falster. Latent complexes of interstitial boron and oxygen dimers as a reason for degradation of silicon-based solar cells. *Journal of Applied Physics*, 107(5) :053509, 2010.
- [62] Yongjin Wang, Xinli Cheng, Zhilang Lin, Changsheng Zhang, and Feng Zhang. Optimization of PECVD silicon oxynitride films for anti-reflection coating. *Vacuum*, 72(3) :345–349, November 2003.
- [63] S De Wolf, K Schade, H. F. W. Dekkers, and Guy Beaucarne. In-Line plasma surface etching and PECVD Si₃N₄ deposition for crystalline Si solar cell processing. In *Proceedings of the 20th European PVSC*, pages 729–732, Barcelone, 2005.
- [64] Hei Wong. Recent developments in silicon optoelectronic devices. *Microelectronics Reliability*, 42(3) :317–326, March 2002.
- [65] E. Yablonovitch, R. M. Swanson, W. D. Eades, and B. R. Weinberger. Electron-hole recombination at the Si-SiO₂ interface. *Applied Physics Letters*, 48(3) :245, 1986.
- [66] Ma Yue, Patrick Choulat, Guido Agostinelli, J John, X Loozen, and Guy Beaucarne. Industrial-Type PERC Solar Cell : Towards 80 Micron Thickness. In *Proceedings of the 23rd Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 1193–1196, 2008.
- [67] N. Yuge, M. Abe, K. Hanazawa, H. Baba, N. Nakamura, Y. Kato, Y. Sakaguchi, S. Hiwasa, and F. Aratani. Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 9(3) :203–209, May 2001.

B Table des figures

0.1	Détail de la centrale photovoltaïque de Finsterwalde, en Allemagne, une des plus importante au monde avec une puissance de 80,2 MWc (source : <i>fotos-aus-der-luft.de</i> , 2010)	3
0.2	Coût chargé de l'électricité photovoltaïque (réel en 2010, projeté ensuite), pour les centrales au sol de grande dimension, en fonction de la performance du système : kWh produit par rapport à la puissance installée en kWp (source : <i>Greenpeace/EPIA Solar generation VI 2010</i>).	4
0.3	Évolution et tendance des parts de marché des différentes filières matériau du PV (source : <i>Greenpeace/EPIA Solar generation VI 2010</i>).	4
0.4	Chaîne de fabrication schématique des cellules PV en silicium.	5
1.1	Dispositif de purification par plasma.	15
1.2	Coupe d'une portion du creuset froid. Les flèches illustrent les sens de circulation des courants [19].	16
1.3	Modélisation en coupe de la torche à plasma, avec la représentation du champ des températures internes [EF36].	16
1.4	Dôme de silicium fondu balayé par le plasma. Le diamètre est d'environ 12 cm. Notons sur cette photo la présence de bloc de silice sur les parois internes du creuset [EF2].	17
1.5	Espèces chimiques du Bore présentes lors de la purification. Simulation effectuée avec le logiciel TTWinner avec, en mole, 10 Ar, 10 Si, 5 O ₂ , 5 H ₂ , et 0.001 B. La présence éventuelle de borures n'a pas été prise en compte dans le calcul.	18
1.6	Température de persistance de la couche de silice pour différentes pressions partielles d'oxygène. Pour une pression partielle de O ₂ de 0,1 la silice s'évapore à des températures supérieures à 1900 K.	18
1.7	Décroissance de la concentration de bore au sein du silicium liquide en fonction du temps. Les 2 courbes correspondent à des températures de traitement différentes.	19
1.8	Résultats obtenus sur les lingots purifiés par plasma. Cellules réalisées au <i>Fraunhofer ISE</i> [EF34].	20
1.9	Image d'un wafer 125×125 cm ² après reconnaissance des joints de grains.	22
1.10	Corrélation entre la durée de vie du matériau et la taille des grains dans un lingot de type UMG, en fonction de la hauteur du lingot [EF24].	22
1.11	Calcul des variations de concentrations en dopants et du dopage net dans le cas de lingots contenant B + P, et B + P + Ga. Les concentrations sont B : 1 ppm (1,3.10 ¹⁷ cm ⁻³) ; P : 5 ppm (2,27.10 ¹⁷ cm ⁻³) ; Ga : 150 ppm (3,02.10 ¹⁸ cm ⁻³).	24
1.12	Évolution des concentrations de B, P et Ga dans la hauteur du lingot Cz1. Les traits plein figurent la prédiction selon la loi de Scheil, et les points correspondent à des analyses quantitatives par SIMS [EF10].	25
1.13	Comparaison pour différents lingots de la résistivité mesurée à 300K en fonction de la hauteur avec les prédictions calculées en utilisant modèle de Klaassen [EF6].	25

1.14	Comparaison de l'évolution de la mobilité et de la résistivité pour un lingot co-dopé ($[B]=2.10^{17}$, $[P]=3.10^{17}$ et $[Ga]=1,3.10^{17} \text{cm}^{-3}$) et un lingot monodopé de même dopage net à température ambiante ($p_0=3.10^{16} \text{cm}^{-3}$). La mobilité à basse température est limitée sur le co-dopé par la concentration élevée en impuretés ionisées.	26
1.15	Évolution de la mobilité mesurée des porteurs majoritaires pour différents échantillons, en fonction de leur degré de compensation CL	27
1.16	Variation du terme de correction de la mobilité μ_{Cor} en fonction du degré de compensation.	27
1.17	Concentration normalisée en défauts $N_t^*/[O_i]^2$ en fonction de la concentration en Bore (points bleus) ou du dopage net (points rouges). Les valeurs sont mesurées sur deux lingots codopés B+Ga+P, avec des concentrations en dopants différentes ; les points de référence sont des lingots Fz dopés B uniquement [EF5].	28
2.1	Schéma du réacteur PECVD utilisé au laboratoire INL.	33
2.2	Mécanismes simplifiés de dépôts du SiNx (d'après [12] et [23]).	34
2.3	Composition atomique des couches de SiONx, obtenue par analyses XPS et ERDA pour l'hydrogène [EF9]. Le point OxN=0 figure les couches de SiNx standard. L'analyse est effectuée à une profondeur de 20 nm.	35
2.4	Mesure de désorption d'hydrogène pour différentes couches de SiNx. Les échantillons sont placés sous vide et soumis à une rampe de température. La quantité d'hydrogène sortant de la couche est analysée par spectrométrie de masse [EF11].	35
2.5	Indices de réfraction obtenus à $\lambda = 630 \text{ nm}$ pour les couches de SiNx et de SiON.	36
2.6	Courbes de réflectivité sur du mc-Si pour une CAR de référence, et pour 2 combinaisons de couches différentes [41] [EF23].	36
2.7	Durées de vie effectives mesurées sur des wafers Fz, de résistivité moyenne ($5 \Omega \cdot \text{cm}$), à un taux d'injection de $7.10^{14} \text{ cm}^{-3}$	37
2.8	Influence de la vitesse de recombinaison en face arrière de la cellule PV sur le rendement, en fonction de son épaisseur. Le rendement est fixé arbitrairement à 1 pour une cellule de $280 \mu\text{m}$ d'épaisseur, avec une vitesse de recombinaison $S=10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (simulation effectuée avec le logiciel PC1D [15]).	39
2.9	Différents schémas de métallisation de la face arrière lors du remplacement du BSF aluminium standard [2]. La couche bleue figure le(s) diélectrique(s) de passivation.	39
2.10	Évolution du rendement en fonction de la charge globale présente à l'interface pour les diélectriques SiO ₂ et Si ₃ N ₄ de différentes épaisseurs avec des contacts pleine plaque ou localisés.	40
2.11	Comparaison de différentes structures de passivation sur un même wafer. Mesure de durée de vie par μW -PCD Semilab. La face avant est recouverte de SiNx standard.	41
2.12	Rendements quantiques mesurées sur une cellule avec passivation diélectrique en face arrière, comparée avec une référence Al-BSF. Le rendement augmente avec l'éclairement pour les longueurs d'onde autour de 1000 nm, traduisant une amélioration des conditions de passivation en face AR.	41
2.13	Tension de circuit ouvert (V_{co}) pour différentes structures de cellules monocristallines de petite dimension (4 cm^2). Les cellules épaisses font $220 \mu\text{m}$, les fines $120 \mu\text{m}$	42

C Chronologie synthétique

Le tableau page suivante présente une chronologie simplifiée des différentes thématiques de recherche, mise en perspective avec l'encadrement des doctorants concernés (voir tableaux dans la section 3.2.1).

Chronologie synthétique des activités de recherche

CNRS EPM					INL					
sept-02										
sept-03										
sept-03										
sept-04										
sept-04										
sept-05										
sept-05										
sept-06										
sept-06										
sept-07										
sept-07										
sept-08										
sept-08										
sept-09										
sept-09										
sept-10										
sept-10										
sept-11										
sept-11										
sept-12										
sept-12										
oct-12										

CNRS EPM

INL

PECVD de diélectriques

développement de SiNx

développement de SiOx / SiOxNy

Passivation AR

Projet INFIME : Passivation face AR des cellules PV

Passivation CAR Si Poreux

Développement de SiCx

Purification du silicium par plasma

Propriétés du UMG-Si

Silicium co-dopé Gallium

Doctorants

D. Pelletier

J.-F. Lelièvre

J. Dupuis

C. Ndzogha

J. Degouillage

B. Bazer-Bachi

M. Forster

L. Remache

A. Gauffrès

D Publications de l'auteur

Les publications dont les titres apparaissent en gras sont fournies en annexe.

D.1 Thèse

- [EF1] **E. Fourmond** : *Développement de techniques de dépôt plasma et photo assisté pour la réalisation de couches antireflets passivantes en SiNx :H sur silicium multicristallin pour applications photovoltaïques*. Thèse, INSA de Lyon. Soutenue le 11 juillet 2002 (02 ISAL 0038).

D.2 Brevets

- [EF2] C. Trassy, Y. Delannoy, **E. Fourmond**, C. Ndzogha, G. Baluais, et Y. Caratini : *Silicon Refining Installation*. Brevet international WO/2005/123585, 2005.
- [EF3] M. Forster, R. Einhaus, **E. Fourmond**, H. Lauvray, J. Stadler : *Procédé de dopage d'un matériau semiconducteur*. French patent application n°10 03009, 16/07/2010

D.3 Journaux internationaux avec comité de lectures

- [EF4] M. Forster, A. Cuevas, **E. Fourmond**, F. E. Rougieux : *Impact of incomplete ionization of dopants on the electrical properties of compensated p-type silicon*. Soumis, Journal of Applied Physics 2011.
- [EF5] M. Forster, **E. Fourmond**, F. E. Rougieux, A. Cuevas, R Gotoh, K. Fujiwara , S. Uda et M. Lemiti : *Boron-oxygen defect in Cz-Silicon co-doped with B and Ga*. Soumis, Applied Physics Letters 2011.
- [EF6] **E. Fourmond**, M. Forster, R. Einhaus, H. Lauvray, M. Lemiti : ***Electrical properties of boron, phosphorus and gallium co-doped silicon***. Energy Procedia, vol. 8, pp. 349-354, 2011.
- [EF7] L. Remache, A. Mahdjoub, **E. Fourmond**, J. Dupuis & M. Lemiti. *Influence of PECVD SiOx and SiNx :H films on optical and passivation properties of antireflective porous silicon coatings for silicon solar cells*. physica status solidi (c), vol. 8, pp. 1893-1897, dec. 2010.
- [EF8] L. Remache, **E. Fourmond**, A. Mahdjoub, J. Dupuis, et M. Lemiti : *Design of porous silicon/PECVD SiOx antireflection coatings for silicon solar cells*. Materials Science and Engineering : B, vol. 176, Sep. 2010, pp. 45-48.
- [EF9] J. Dupuis, **E. Fourmond**, D. Ballutaud, N. Bererd, et M. Lemiti. ***Optical and structural properties of silicon oxynitride deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition***. Thin Solid Films, vol. 519, Sep. 2010, pp. 1325-1333.

- [EF10] M. Forster, **E. Fourmond**, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kraiem, et M. Lemiti : *Ga co-doping in Cz-grown silicon ingots to overcome limitations of B and P compensated silicon feedstock for PV applications*. Physica Status Solidi, 2010, pp. 1-4.
- [EF11] J.-F. Lelièvre, **E. Fourmond**, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, et M. Lemiti. *Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiNx :H for efficient surface and bulk passivation of silicon*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. Volume 93, 2009, pp. 1281-1289.
- [EF12] I. Jozwik, P. Papet, A. Kaminski, **E. Fourmond**, F. Calmon, et M. Lemiti : *Interdigitated back contact solar cells with SiO2 and SiN back surface passivation*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 354, 2008, pp. 4341-4344.
- [EF13] J. Dupuis, **E. Fourmond**, J.-F. Lelièvre, D. Ballutaud, et M. Lemiti : *Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation*. Thin Solid Films, vol. 516, 2008, pp. 6954-6958.
- [EF14] J.-F. Lelièvre, H. Rodriguez, **E. Fourmond**, S. Quoizola, M. Lipinski, D. Araujo, G. Bremond, et M. Lemiti : *Electro-optical characterisation for the control of silicon nanocrystals embedded in SiNx :H films*. Physica status solidi (c), vol. 4, Apr. 2007, pp. 1554-1559.
- [EF15] J.-F. Lelièvre, H. Rodriguez, **E. Fourmond**, S. Quoizola, J.D. la Torre, A. Sibai, G. Bremond, P.-J. Ribeyron, J.-C. Loretz, D. Araujo, et M. Lemiti : *Evidence of intrinsic silicon nanostructures formation in SiN matrix deposited by various low temperature CVD techniques*. Physica Statu Solidi (c), vol. 4, 2007, pp. 1401-1405.
- [EF16] M. Lipinski, A. Kaminski, J.-F. Lelièvre, M. Lemiti, **E. Fourmond**, et P. Zieba : *Investigation of graded index SiOxNy antireflection coating for silicon solar cell manufacturing*. Physica status solidi (c), vol. 4, Apr. 2007, pp. 1566-1569.

Dans le cadre de la thèse :

- [EF17] **E. Fourmond**, R. Bilyalov, E.V. Kerschaver, M. Lemiti, J. Poortmans, et A. Laugier : *Comparison between SiNx :H and hydrogen passivation of electromagnetically casted multicrystalline silicon material*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 72, Apr. 2002, pp. 353-359.
- [EF18] **E. Fourmond**, G. Dennler, R. Monna, M. Lemiti, A. Fave, et A. Laugier : *UVCVD silicon nitride passivation and ARC layers for multicrystalline solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 65, Jan. 2001, pp. 297-301.
- [EF19] Z.M. Baccar, N. Jaffrezic-Renault, **E. Fourmond**, M. Lemiti, et F.F. Grekov : *Influence of the aminated conditions on the pH sensitivity of silica and amorphous silicon film*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, 1997, pp. 2021-2024.

D.4 Conférence internationales avec publications des actes

- [EF20] M. Forster, B. Dehestru, R. Einhaus, **E. Fourmond**, J. Kraiem et M. Lemiti : *Compensation engineering to improve the doping uniformity along n-type ingots grown from UMG-Si*. 21st Int. Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Fukuoka, Japon (2011).

- [EF21] M. Forster, **E. Fourmond**, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kraiem, et M. Lemiti : *Doping engineering to increase the material yield during crystallization of B*. Proceedings of the 25th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Espagne (2010).
- [EF22] B. Bazer-Bachi, **E. Fourmond**, et M. Lemiti : *On the hydrogen passivation of highly doped emitters*. Proc. of the 24th European PVSEC, Hamburg, Allemagne (2009), pp. 1868-1871.
- [EF23] J. Dupuis, J.-F. Lelièvre, **E. Fourmond**, V.M.-T. Yen, O. Nichiporuk, N.L. Quang, et M. Lemiti : *Sio_xny / sinx double antireflection layer for multicrystalline silicon solar cells*. Proc. of the 24th European PVSEC, Hamburg, Allemagne (2009), p. 4.
- [EF24] M. Forster, **E. Fourmond**, J.M. Lebrun, R. Einhaus, J. Kraiem, et M. Lemiti. *New method for grain size characterization of a multi-crystalline silicon ingot*. Proc. of the 24th European PVSEC, Hamburg, Allemagne (2009), p. 4.
- [EF25] R. Einhaus, M. Forster, J.M. Lebrun, J. Kraiem, et **E. Fourmond**. *Monitoring of mc-Silicon ingot crystallisation process by optical characterisation of grain size distribution on wafer level*. 3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells, Trondheim NORWAY : 2009.
- [EF26] J. Dupuis, **E. Fourmond**, V.M.-T. Yen, O. Nichiporuk, M. Greffioz, N.L. Quang, et M. Lemiti : *Study of rear pecvd dielectrics stacks for industrial silicon solar cells*. Proc. of the 24th European PVSEC, Hamburg : 2009, p. 4.
- [EF27] S. Amtablian, M. Labrune, P. Carroy, J. Dupuis, **E. Fourmond**, A. Kaminski, A. Fave, P. Roca I Cabarrocas, P.-J. Ribeyron, et M. Lemiti : *a-si :h/c-si heterojunction solar cells on 50 microm thick wafers with rear point contacts*. Proc. of 23rd European PVSC, Valencia, Espagne : 2008.
- [EF28] J. Dupuis, **E. Fourmond**, O. Nichiporuk, F. Gibaja, et M. Lemiti : *Rear passivation schemes for industrial silicon solar cells*. Proc. of 23rd European PVSC, 2008.
- [EF29] **E. Fourmond**, J. Dupuis, F. Marcq, C. Dubois, et M. Lemiti : *Impact of ammonia pretreatment of the silicon surface prior to the deposition of silicon nitride layer by pecvd*. Proc. of 23rd European PVSC, Valencia, Espagne : 2008.
- [EF30] C. Seassal, Y. Park, A. Fave, E. Drouard, **E. Fourmond**, A. Kaminski, M. Lemiti, X. Letartre, et P. Viktorovitch : *Photonic crystal assisted ultra-thin silicon photovoltaic solar cell*. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series, 2008.
- [EF31] P. Papet, I. Jozwik, A. Kaminski, **E. Fourmond**, F. Calmon, et M. Lemiti : *Point and rear contact solar cells with back surface passivated by silicon nitride*. EMRS, 2007.
- [EF32] M. Lipinski, A. Kaminski, J.-F. Lelièvre, M. Lemiti, **E. Fourmond**, J. Dupuis, et P. Zieba : *Investigation of graded SiO_xN_y antireflection coatings*. Proc. of the 21st European PVSEC, Dresden : 2006, pp. 1289-1292.
- [EF33] J.-F. Lelièvre, H. Rodriguez, J. de La Torre, A. Kaminski, **E. Fourmond**, S. Quiozola, A. Sibai, G. Bremond, M. Lemiti, D. Araujo, R. Monna, P.-J. Ribeyron, Y. Pellegrin, et N.L. Quang : *Formation of silicon nanostructures embedded in SiN_x :H films by different deposition techniques : application to silicon solar cells*. Proc. of the 21st European PVSEC, Dresdes : 2006, pp. 1456-1459.

D Publications de l'auteur

- [EF34] **E. Fourmond**, C. Ndzogha, D. Pelletier, Y. Delannoy, et C. Trassy : *Refining of metallurgical silicon for crystalline solar cells*. Proc. of the 19th European PVSEC, Paris : 2004, p. 4.
- [EF35] C. Trassy, Y. Delannoy, R. Ernst, **E. Fourmond**, C. Ndzogha, et D. Pelletier : *Inductive Plasmas and Material Processing : Stand-Alone and Coupled Processes. Application to Silicon Refining*. Evolving New Fields in Electromagnetic Processing of Materials, Keihanna, Japon : 2004, pp. 17-23.
- [EF36] A. Yvon, **E. Fourmond**, C. Ndzogha, Y. Delannoy, et C. Trassy : *Inductive Plasma Process For Refining Of Solar Grade Silicon*. Proceedings of EPM 2003 4th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Lyon, France : Forum Editions, 2003, pp. 125-130.

Dans le cadre de la thèse :

- [EF37] **E. Fourmond**, M. Lemiti, C. Trassy, et A. Laugier : *Microwave pecvd system for SiNx:H antireflection coatings and hydrogen passivation on multicrystalline silicon*. High Temperature Material Processes, vol. 7, 2003, pp. 231-240.
- [EF38] **E. Fourmond**, M. Lemiti, C. Trassy, et A. Laugier : *Microwave PECVD system for SiN antireflection coatings and hydrogen passivation on multicristallyne silicon*. Proc. of EMRS, Symposium G : Thermal Plasma Processes (TPP 7), Strasbourg : 2002, p. 8.
- [EF39] **E. Fourmond**, R. Bilyalov, E.V. Kerschaver, M. Lemiti, J. Poortmans, et A. Laugier : *Comparison between SiNx:H and hydrogen passivation of electromagnetically casted multicrystalline silicon material*. Proc. of EMRS, Symposium E, Strasbourg : 2001, p. 4.
- [EF40] **E. Fourmond**, G. Dennler, R. Monna, M. Lemiti, A. Fave, et A. Laugier : *UVCVD silicon nitride passivation and ARC layers for multicrystalline solar cells*. Tech. Digest of 11th PVSEC, Sapporo, Japon : 1999, pp. 325-326.
- [EF41] M. Vernay, H.E. Omari, **E. Fourmond**, et A. Laugier, with M. Lemiti, J.P.Boyeaux. *The effect of precursors on titanium oxide antireflection coating*. Proc. of 2nd World conf. on PVSEC, Vienna, Autriche : 1998, p. 4.

D.5 Colloques nationaux avec publication des actes

Dans le cadre de la thèse :

- [EF42] **E. Fourmond**, A. Kaminski, J.P. Boyeaux, M. Lemiti, A. Laugier : *Cellules photovoltaïques industrielles en silicium : passivation par nitrure de silicium et caractérisations non destructives*. Colloque National sur la Recherche en Photovoltaïque, CNRS/ADEME, novembre 2002, ADEME, Sophia-Antipolis, France.
- [EF43] **E. Fourmond**, A. Kaminski, J.P. Boyeaux, M. Lemiti, A. Laugier : *Cellules photovoltaïques industrielles en silicium multicristallin : passivation avec le nitrure de silicium et caractérisations non destructives*. Colloque National sur la Recherche en Photovoltaïque, CNRS-ECODEV/ADEME, novembre 2001, ADEME, Sophia-Antipolis, France.

- [EF44] **E. Fourmond**, B. Thuillier, A. Kaminski, J.P. Boyeaux, M. Lemiti, A. Laugier : *Cellules photovoltaïques industrielles en silicium multicristallin : passivation avec le nitrure, interface métallisation/silicium et caractérisation non destructive*. Colloque National sur la Recherche en Photovoltaïque, CNRS-ECODEV/ADEME, novembre 2000, ADEME, Sophia-Antipolis, France.
- [EF45] **E. Fourmond**, B. Thuillier, A. Kaminski, J.P. Boyeaux, M. Lemiti, A. Laugier : *Passivation des cellules industrielles en silicium multicristallin et étude des interfaces métallisation/silicium*. Colloque National sur la Recherche en Photovoltaïque, CNRS-ECODEV/ADEME, novembre 1999, ADEME, Sophia-Antipolis, France.
- [EF46] B.Thuillier, **E. Fourmond**, A. Kaminski, H. El Omari, M. Lemiti, J.P. Boyeaux, A. Laugier : *Cellules en silicium multicristallin, couches anti-reflet et contacts*. Colloque National sur la Recherche en Photovoltaïque, CNRS-ECODEV/ADEME, novembre 1998, ADEME, Sophia-Antipolis, France.

D.6 Communications diverses

- [EF47] M. Lemiti, A. Kaminski, A. Fave, et **E. Fourmond** : *New solar cell production process may improve efficiency and reduce cost*. SPIE Newsroom, en ligne <http://spie.org/x8446.xml?ArticleID=x8446>, 2007.

Articles choisis

