



HAL
open science

Procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement

Gilles Poulain

► **To cite this version:**

Gilles Poulain. Procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0099 . tel-00932583

HAL Id: tel-00932583

<https://theses.hal.science/tel-00932583>

Submitted on 17 Jan 2014

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

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

Thèse

Procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement

Présenté devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

pour obtenir

Le grade de docteur

École Doctorale : Électronique Électrotechnique Automatique

Spécialité : Micro et Nanotechnologies

par

Gilles Poulain

(Ingénieur INSA de Lyon)

soutenue le XX octobre 2012 devant la commission d'examen

Jury

BLANC Danièle	Chargée de Recherche CNRS	Directrice
DAMIANI Benjamin	Docteur	Membre Invité
DURAND Yvonnick	Ingénieur	Membre Invité
LEMITI Mustapha	Professeur	Directeur
SEMMACHE Bachir	Docteur	Membre Invité
SEMMAR Nadjib	Professeur	Rapporteur
SLAOUI Abdelillah	Professeur	Rapporteur

Cette thèse a été préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Co-financement ADEME - Semco Eng.

INSA direction de la recherche - Ecoles Doctorales - Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p>CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr</p> <p>Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A.	<p>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr</p> <p>Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr</p> <p>Insa : H. CHARLES</p>	<p>Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://ww2.ibcp.fr/ediss</p> <p>Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE</p>	<p>M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p>MATERIAUX DE LYON</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p>ScSo*</p> <p>M. OBADIA Lionel</p> <p>Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT</p>	<p>M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Table des matières

Introduction	11
1 Structures avancées de cellules solaires en silicium : intérêts des procédés laser	15
1.1 Introduction	15
1.2 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	15
1.2.1 Caractéristique courant-tension sous éclairement et sous obscurité de la cellule solaire	16
1.2.2 Rendement quantique	18
1.3 Pertes fondamentales et technologiques limitant le rendement	20
1.3.1 Pertes fondamentales	20
1.3.2 Pertes technologiques	20
1.3.3 Réduction des pertes	23
1.4 Procédé standard de réalisation d'une cellule photovoltaïque silicium	25
1.5 Structures avancées de cellule solaire silicium	27
1.5.1 Émetteur sélectif en face avant	29
Principe et intérêts	29
Procédés envisagés pour la réalisation d'émetteurs sélectifs à large échelle	30
1.5.2 Passivation et BSF localisé en face arrière	32
Principe et intérêts	32
Diélectriques de passivation et BSF localisé en aluminium	32
Dopage bore localisé et diélectrique en face arrière	33
Diélectriques de passivation	34
1.5.3 Métallisations avancées de la face avant	35
1.6 Réalisation de structures sélectives par laser	36
1.6.1 Quelle source laser?	37
1.6.2 Dopage laser localisé	38
1.6.3 Ablation sélective	43
1.6.4 Modélisation des procédés laser pour le photovoltaïque	46
1.7 Conclusion	48

2	Modélisation de l'interaction laser-matière	49
2.1	Introduction	49
2.2	Présentation du modèle	49
2.2.1	Aspects Généraux	49
2.2.2	Équations fondamentales	50
2.2.3	Hypothèses du modèle	51
2.3	Modélisation du faisceau laser	52
2.3.1	Géométrie du faisceau incident	52
2.3.2	Expression de la puissance crête	53
2.3.3	Absorption du faisceau	55
2.4	Modélisation de l'échantillon	56
2.4.1	Géométrie	56
2.4.2	Changements de phase	56
2.4.3	Propriétés des matériaux	58
	Silicium	58
	Nitrure de silicium	59
	Verre de phosphore	61
2.4.4	Diffusion d'atome dopants	62
2.5	Implémentation dans COMSOL®	62
2.5.1	Changements de phase	62
2.5.2	Construction du modèle	63
	Module transfert de chaleur	63
	Module diffusion de dopants	64
2.5.3	Conditions aux limites	64
2.5.4	Maillage	65
2.5.5	Résolution temporelle	66
2.6	Utilisation du modèle numérique	66
2.7	Conclusion	69
3	Ablation laser sélective de diélectriques	71
3.1	Introduction	71
3.2	Étude de l'ablation du nitrure de silicium	71
3.2.1	Cas d'une surface de silicium polie	72
	Observations	72
	Interprétation et détermination des fluences seuils	72
	Modélisation COMSOL	75
3.2.2	Cas d'une surface texturisée	77
3.2.3	Substrat multicristallin	78
3.2.4	Influence de la stœchiométrie du nitrure de silicium	79

3.2.5	Conclusion sur l'étude de l'ablation du nitrure de silicium	80
3.3	Influence de l'ablation de la couche antireflet sur le substrat de silicium . .	81
3.3.1	Caractérisations de défauts induits par le laser dans le substrat . . .	82
	Cartographie de durée de vie	82
	Mesures par photoluminescence à température ambiante	82
3.3.2	Étude de l'amorphisation de la surface	85
	Réflectivité de la surface du silicium	85
	Mesures RBS	86
3.3.3	Conclusion sur l'étude de l'influence de l'ablation sur le substrat . .	88
3.3.4	Évolution de la jonction suite au traitement laser	88
	Mesures de résistance carré	89
	Mesures de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) .	90
	Conclusion sur l'étude l'évolution de la jonction suite au traitement laser	90
3.4	Réalisation de cellules photovoltaïques à l'échelle laboratoire	91
3.4.1	Procédés de réalisation de cellules	91
3.4.2	Choix des paramètres laser	92
3.4.3	Résultats cellules	93
	Caractéristiques électriques sous éclaircissement	94
	Rendement quantique externe	96
	Thermographie infrarouge	99
	Conclusion sur les résultats cellules	100
3.4.4	Premiers essais de métallisation par voie électrochimique	100
3.5	Étude préliminaire de l'ablation de couches de passivation $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ en face arrière	101
3.5.1	Observations par microscopie	102
3.5.2	Conclusion sur l'étude préliminaire de l'ablation de couches $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$	103
3.6	Conclusion	103
4	Dopage laser sélectif	105
4.1	Introduction	105
4.2	Procédés étudiés	105
4.2.1	Un procédé industrialisé : le procédé IPE	106
4.2.2	Vers un procédé auto-aligné de réalisation de cellules à émetteur sélectif : le procédé INL	106
4.3	Étude du dopage phosphore à partir d'une source de PSG	108
4.3.1	Mesures de résistance carrée	108
4.3.2	Modélisation numérique : Efficacité du dopage laser	111
4.3.3	Mesures de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) .	112

4.3.4	Modélisation numérique : Approximation des profils de dopage après passage laser	113
4.3.5	Conclusion sur l'étude du dopage phosphore à partir d'une source de PSG	116
4.4	Réalisation de cellules à émetteur sélectif de petites dimensions	116
4.4.1	Cellules à émetteur sélectif selon le procédé IPE	117
	Choix des paramètres laser	118
	Résultats I-V sous éclairnement	119
	Mesures du rendement quantique interne	121
	Mesures de thermographie infrarouge	122
	Conclusion sur la réalisation de cellules IPE de petites dimensions	122
4.4.2	Cellules à émetteur sélectif selon le procédé INL	122
	Choix des paramètres laser	123
	Mesures I-V sous éclairnement	124
	Mesures du rendement quantique interne	126
	Mesures de thermographie infrarouge	127
	Conclusion sur la réalisation de cellules INL de petites dimensions	127
4.4.3	Conclusion sur la réalisation de cellules à émetteur sélectif de petites dimensions	127
4.5	Réalisation de cellules à émetteur sélectif de grandes dimensions	128
4.5.1	Cellules selon le procédé IPE	128
4.5.2	Choix des paramètres laser	129
4.5.3	Optimisation des paramètres laser : réduction du temps de procédé	130
4.5.4	Résultats obtenus par mesures I-V sous éclairnement	130
4.5.5	Mesures du rendement quantique externe des cellules	132
4.5.6	Conclusion sur la réalisation de cellules de grandes dimensions	133
4.6	Étude du dopage bore à partir d'une source de BSG	133
4.6.1	Réalisation du verre de bore	134
4.6.2	Dopage laser à partir de BSG obtenu pendant une diffusion thermique de bore	134
4.6.3	Dopage laser à partir de BSG déposé par PECVD	135
4.6.4	Conclusion sur l'étude préliminaire du dopage Bore	135
4.7	Conclusion	138
	Conclusion et perspectives	139
	Bibliographie	143
	Annexe A : Équipement laser à l'INL	153
	Annexe B : Outils de caractérisations	157
	Gilles Poulain	2012
	INSA de Lyon	

Annexe C : Outils de caractérisations des cellules solaires

167

Introduction

La lutte contre le réchauffement climatique et la fin proche des ressources en énergie fossile imposent à nos sociétés de repenser leurs modes de production et de consommation énergétique. Les dernières années ont en effet été marquées par des bilans records d'émissions de gaz à effet de serre, loin des objectifs internationaux fixés à Copenhague en 2009. Avec 80 % de la production énergétique mondiale issue de ressources fossiles, il est désormais urgent de décarboner nos moyens de production d'énergie, en particulier dans le secteur de l'électricité. De plus, la montée annoncée du prix des énergies fossiles liée à la raréfaction des ressources limitera de façon brutale les possibilités de développement économique de nos sociétés. Dans ce contexte, les énergies renouvelables (ENR) apparaissent comme une alternative de choix aux énergies conventionnelles utilisées actuellement. Parmi elles, l'énergie photovoltaïque (c'est à dire la production d'électricité à partir du rayonnement solaire) a de nombreux atouts. Elle possède en effet un potentiel de production très important, est utilisable de façon décentralisée ou dans de grande centrale de production et est une énergie propre (même si des efforts sur la limitation de son impact environnemental reste à mener). Ainsi, malgré la crise économique, l'industrie photovoltaïque continue de connaître une croissance importante (cf. figure 1). Et si sa part dans le bouquet énergétique mondial reste aujourd'hui très modeste, la plupart des scénarios tendanciels s'accordent à dire qu'elle participera de façon non négligeable à la production électrique mondiale d'ici à 2050 (de 5 à 25 % contre moins de 0,1 % aujourd'hui, cf. figure 2).

L'énergie photovoltaïque connaît également quelques handicaps, notamment son intermittence qu'elle partage avec d'autres énergies renouvelables et qui oblige à repenser nos réseaux de distribution électrique, mais également son coût. Elle reste en effet aujourd'hui un mode de production au prix élevé en comparaison des énergies conventionnelles ou des autres ENR. D'importants efforts de R& D doivent donc être mis en œuvre pour la rendre plus compétitive et permettre son essor. Pour cela il existe deux leviers principaux : augmenter le rendement des cellules solaires, et abaisser leur coût de production. Ce dernier point vient naturellement avec la maturation de l'industrie photovoltaïque et l'optimisation des procédés qu'elle emploie ainsi que par les économies d'échelles qui apparaissent avec les moyens de production qui augmentent. Pour ce qui est de l'amélioration du rendement, il existe d'ores et déjà dans les laboratoires des technologies permettant

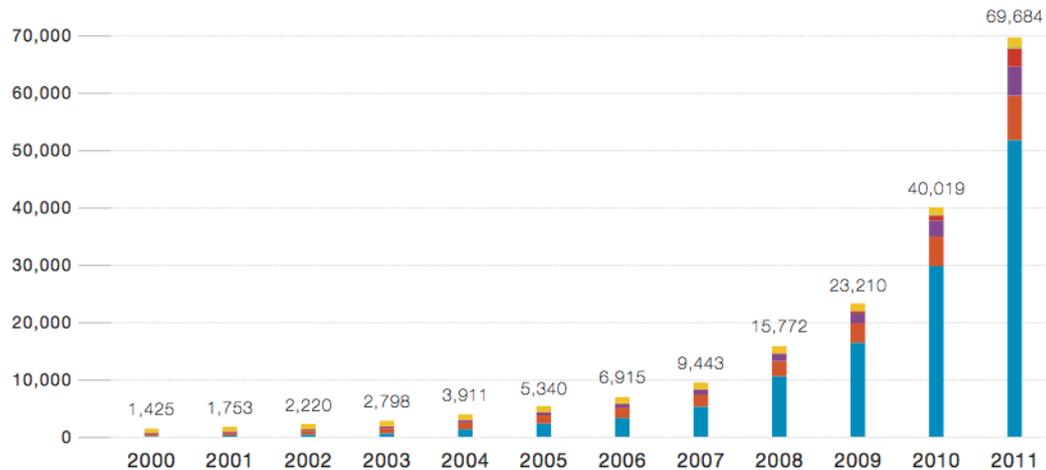


FIGURE 1 – Évolution de la puissance (MW) installée en photovoltaïque dans le monde. On constate une augmentation supérieure à 35 % par an en moyenne. D’après [33].

de l’augmenter significativement, notamment pour les cellules solaires en silicium (qui représentent aujourd’hui l’essentiel du marché). Mais elles se heurtent souvent à un difficile transfert vers l’industrie en raison des procédés qu’elles nécessitent comme la photolithographie. Les technologies lasers sont une voie envisagée pour répondre à ce problème. Sélectifs, sans contact et autorisant de hautes cadences, les procédés laser permettent de réaliser des structures avancées de cellules à moindre coût. C’est pourquoi il existe aujourd’hui une forte dynamique de recherche autour de ces procédés. Les traitements laser permettent d’usiner ou de modifier la matière, de façon rapide et fiable. Il est ainsi possible d’ablater sélectivement certains matériaux, de réaliser des tranchées ou des trous, ou encore de modifier des profils de dopage. Des architectures complexes deviennent ainsi accessibles sans recourir aux coûteuses technologies de la micro-électronique. Trois instituts de recherche ont été pionniers sur ces thématiques : l’Institut Fraunhofer à Freiburg, l’institut IPE de Stuttgart, et l’UNSW à Sydney en Australie. Par ailleurs, certains industriels allemands et chinois emploient dès aujourd’hui ces procédés laser pour la réalisation de cellules en silicium à hauts rendements. En France, ces technologies restent peu exploitées.

C’est dans ce contexte que se déroule ce travail de thèse, financé par l’ADEME et la société SEMCO Eng., et s’inscrivant également dans le projet de l’Agence National pour la Recherche PROTERRA. Deux objectifs principaux ont motivé sa mise en place : développer un savoir faire au laboratoire INL sur les technologies laser avec l’ambition de rejoindre les instituts leaders sur ces thématiques et transférer les procédés développés à l’équipementier SEMCO Eng. pour lui donner accès à une technologie aujourd’hui inédite dans l’industrie photovoltaïque française. Ces recherches ont porté sur les cellules photovoltaïques en silicium, dites de première génération, et se sont articulées autour de trois

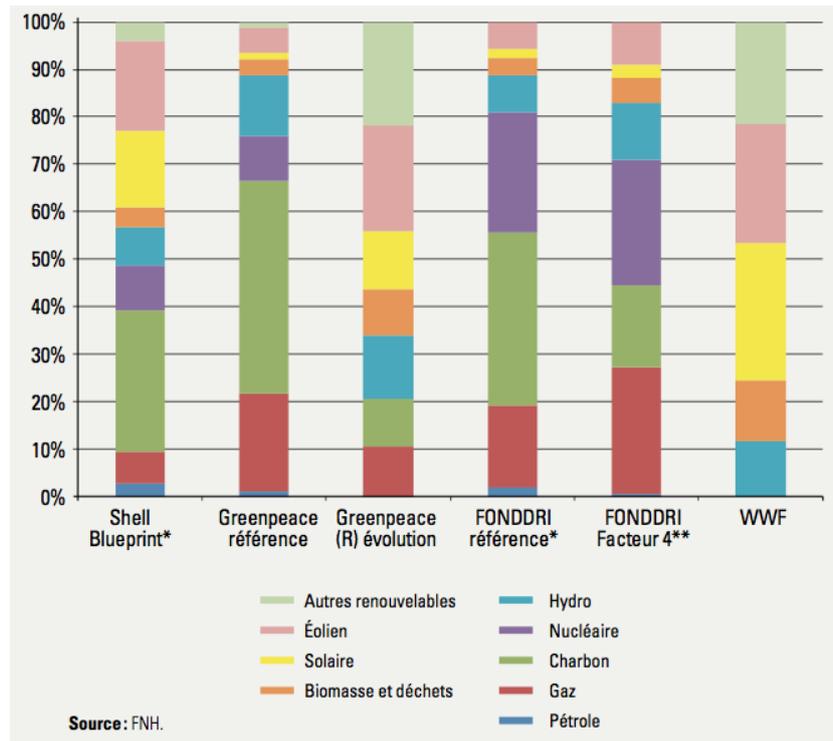


FIGURE 2 – Mix électrique mondial en 2050 selon plusieurs scénarios. Tous les scénarios donnent une place non négligeable au photovoltaïque. D’après [79].

axes principaux que nous décrivons tour à tour dans ce manuscrit : la modélisation de l’interaction laser matière, l’ablation sélective de diélectriques et la réalisation de dopages localisés.

Avant d’aborder ces points, nous verrons dans un premier chapitre le fonctionnement d’une cellule solaire en silicium, les architectures envisagées pour augmenter son rendement ainsi que l’apport que peut amener la technologie laser pour leurs réalisations. Nous ferons également un état de l’art des recherches actuelles sur les différents objectifs de cette thèse. Dans un deuxième chapitre, nous présenterons un modèle de simulation par éléments finis développé au cours de ces travaux afin d’aider à la compréhension des traitements laser étudiés. Ce modèle simple à mettre en place permet d’obtenir rapidement des informations sur les procédés employés en fonction des paramètres laser utilisés. Dans un troisième chapitre, nous étudierons l’ablation localisée de diélectrique, plus particulièrement du nitrure de silicium en vue de l’utilisation de techniques de métallisations avancées de la face avant permettant une amélioration des performances des cellules notamment grâce à la baisse du taux d’ombrage. Nous présenterons des résultats cellules encourageants, avec des ablation laser permettant des performances équivalentes à une gravure chimique. Enfin, dans un quatrième et dernier chapitre, nous nous concentrerons sur la réalisation de dopages lasers localisés. La principale application envisagée sera la fabrication de cellules à émetteur sélectif de dimensions industrielles. L’émetteur sélectif

étant une voie élégante pour améliorer le rendement des cellules solaires. Nous montrons ainsi des résultats de cellules de grandes dimensions fabriquées en collaboration avec SEMCO Eng. offrant des rendements en accord avec l'état de l'art (proche de 18 %).

Chapitre 1

Structures avancées de cellules solaires en silicium : intérêts des procédés laser

1.1 Introduction

Nous proposons dans ce chapitre de rappeler le fonctionnement d'une cellule solaire en silicium, ses principales caractéristiques et limitations, ainsi que son procédé de fabrication standard. Nous nous concentrerons sur les structures envisagées pour permettre une amélioration du rendement, puis nous verrons les différentes possibilités existantes pour les réaliser. Enfin, nous nous attarderons particulièrement sur les différents procédés tirant parti de la technologie laser, objets de ces travaux de thèse.

1.2 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. L'absorption de la lumière dans un matériau semi-conducteur génère des paires électrons-trous (excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction) créant une tension ou un courant électrique. Pour que ces charges puissent être collectées par un circuit extérieur, il faut pouvoir les séparer au sein du matériau. Dans le cas d'une cellule solaire en silicium, la structure utilisée pour permettre cette séparation est la jonction PN. Le champ électrique créé à la jonction de la zone N et de la zone P autorise la dissociation de la paire électron-trou, les porteurs diffusent ensuite vers les extrémités de la cellule entraînant l'apparition d'une tension aux bornes de cette dernière. Pour plus d'informations sur la physique des semi-conducteurs, et plus particulièrement des photopiles, de nombreux ouvrages existent [39][99][80][83].

Les schémas de principe de fonctionnement d'une cellule solaire sont représentés figure 1.1. Une cellule solaire standard en silicium est constituée d'un substrat de type P, la base (dont les porteurs de charge majoritaires sont les trous) et d'une zone en face avant fortement dopée n^+ , appelée émetteur (où les porteurs majoritaires sont les électrons). La jonction de ces deux zones va entraîner la création de la zone de charge d'espace

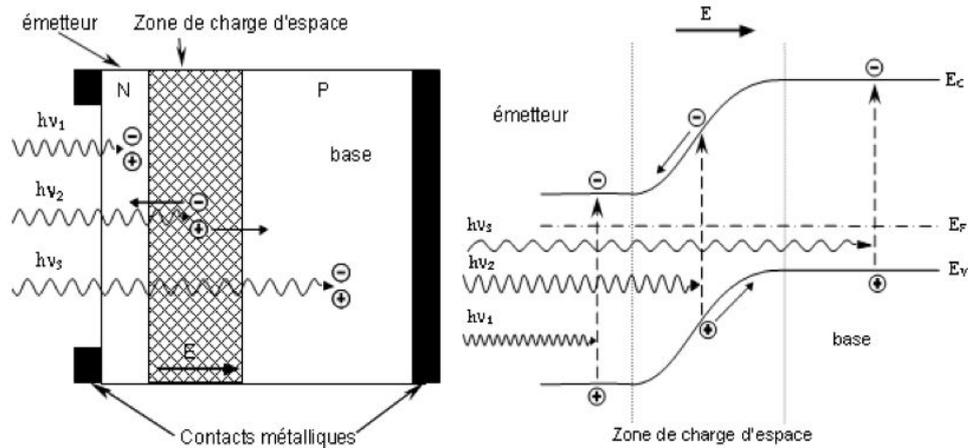


FIGURE 1.1 – Schémas de principe du fonctionnement d'une cellule solaire.

(ZCE). C'est dans cette zone que les porteurs sont séparés. Les charges positives (trous) minoritaires dans l'émetteur, si elles arrivent au bord de la ZCE, sont entraînées par le champ \vec{E} puis se retrouvent dans la base où elles sont majoritaires. Le phénomène inverse se produit pour les électrons, minoritaires dans la base. Enfin, les contacts métalliques permettent la collecte des charges vers le circuit extérieur : ils se présentent sous forme de grille sur la face avant, et généralement pleine plaque sur la face arrière.

Notons que les échelles utilisées sur la figure ne sont pas respectées ; l'épaisseur de l'émetteur est de quelques centaines de nanomètres alors que le substrat, autrement dit la base, mesure de 100 à 300 μm .

1.2.1 Caractéristique courant-tension sous éclairement et sous obscurité de la cellule solaire

Sous éclairement, la caractéristique I-V idéale de la cellule solaire contient deux composantes. La première traduit le comportement de la jonction PN sous obscurité (caractéristique de diode idéale). Le second terme I_{ph} traduit le courant résultant de l'éclairement, qui s'oppose au courant de la diode. En effet, le courant I_{ph} résulte de la diffusion des porteurs minoritaires vers la zone où ils sont majoritaires, il s'oppose ainsi au courant de diode qui lui résulte de la polarisation du dipôle.

$$I(V) = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1.1)$$

où I_0 est le courant de saturation en Ampère, q la charge de l'électron en Coulomb, k la constante de Boltzmann en électronvolt par Kelvin et T la température en Kelvin. I_{ph} est le courant photogénéré (en Ampère).

Cette équation n'est qu'une première approximation, elle ne tient notamment pas

compte des recombinaisons ayant lieu dans la zone de charge d'espace. Ainsi, il est commun d'utiliser un modèle à deux diodes pour traduire l'existence de ce phénomène dans la ZCE.

$$I(V) = I_{01} \left[\exp\left(\frac{qV}{n_1 kT}\right) - 1 \right] + I_{02} \left[\exp\left(\frac{qV}{n_2 kT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (1.2)$$

Le premier terme correspond au courant produit par les zones quasi neutres (émetteur et base) de la diode PN, I_{01} est donc le courant de saturation dû à la diffusion des porteurs dans ces zones. n_1 (sans unité) est le facteur d'idéalité traduisant cette diffusion, il est généralement égal à 1. Le deuxième terme correspond au courant de génération/recombinaison ayant lieu dans la ZCE. I_{02} est le courant de saturation dans la ZCE. Il est souvent appelé courant de fuite, puisque le courant résultant de cette diode est un courant tunnel, ou un courant de recombinaison via un défaut dans la ZCE. Quant à n_2 , c'est le facteur d'idéalité traduisant les générations/recombinaison, il est généralement égal à 2. Enfin, comme dans l'équation 1.1, le troisième terme correspond au courant photogénéré.

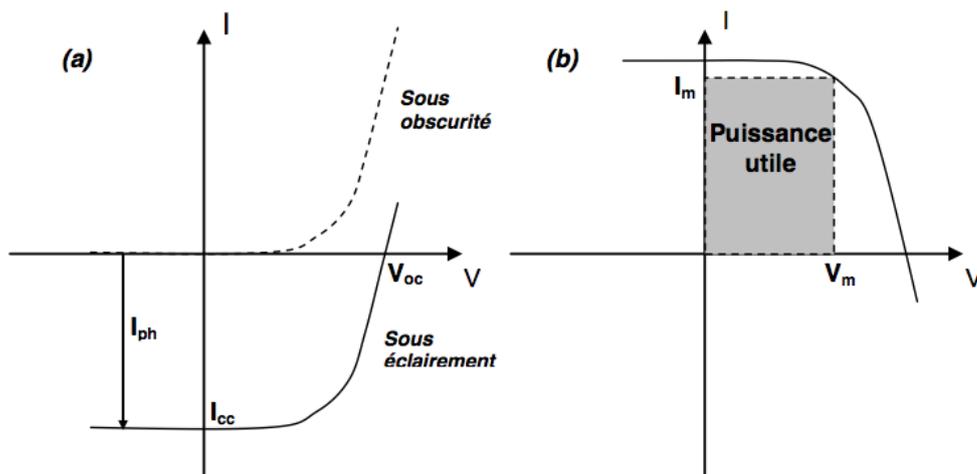


FIGURE 1.2 – (a) Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairage et sous obscurité et (b) représentation conventionnelle de la courbe I-V.

L'équation 1.2 est tracée figure 1.2. De cette caractéristique, on peut tirer trois paramètres, dont les valeurs permettent de caractériser les performances de la cellule solaire :

Le courant de court-circuit I_{cc} caractérise le courant circulant lorsque la cellule est en court circuit. Généralement, le courant de court circuit est égal au courant photogénéré I_{ph} , sauf dans le cas où la résistance série est très élevée ($R_S > 10 \Omega.cm^2$).

La tension de circuit ouvert V_{co} caractérise la différence de potentiel entre les deux bornes de la cellule sous éclairage, lorsque le circuit extérieur est ouvert, soit :

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (1.3)$$

Au vu de cette équation, remarquons ici que le V_{co} dépend grandement du courant de saturation I_0

Le facteur de forme FF caractérise le rapport entre les deux rectangles représentés figure 1.2, soit le ratio entre la puissance exploitable (produit $V_m I_m$ et la puissance maximale que pourrait fournir la cellule (produit $V_{co} I_{cc}$).

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (1.4)$$

De ces trois paramètres découle le rendement de la cellule solaire, défini comme :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} = \frac{I_{cc} \times V_{co} \times FF}{P_{inc}} \quad (1.5)$$

Le rendement est souvent utilisé comme paramètre pour comparer les performances de différentes cellules solaires. Il est défini comme le rapport entre la puissance fournie par la cellule (soit $I_{cc} \times V_{co} \times FF$) et la puissance incidente fournie par le rayonnement solaire. Le rendement dépend donc du spectre solaire et de l'intensité du rayonnement lumineux, ainsi que de la température de la cellule elle-même. Par conséquent, des normes ont été définies afin de permettre la comparaison des cellules solaires entre elles, ainsi les cellules solaires terrestres sont mesurées sous un rayonnement standardisé AM1.5G à une température de 25 °C. AM1.5 signifie que le coefficient Air Mass a une valeur de 1,5. Ce dernier traduit la réduction de la puissance solaire incidente lorsqu'il traverse l'atmosphère et est absorbé par l'air et la poussière. Le G signifie Global et marque la prise en compte des radiations diffuses et directes. Ainsi la puissance incidente calculée pour un rayonnement AM1.5G est de 970 W.m⁻². Par commodité, le spectre a par la suite été normalisé à une valeur de 1kW.m⁻² afin de faciliter les calculs.

1.2.2 Rendement quantique

La courbe courant-tension d'une cellule solaire permet d'obtenir une multitude d'informations sur le fonctionnement de la cellule, mais elle reste néanmoins limitée. Elle ne donne en effet aucune indication précise sur la localisation des pertes et donc sur la raison de la diminution d'un ou des différents paramètres électriques I_{cc} , V_{co} et FF . Le rendement quantique interne (IQE) permet d'obtenir plus d'informations dans ce sens. Ce dernier correspond au rapport entre les porteurs collectés (correspondant au courant de court circuit) et le nombre de photons pénétrant le matériau pour une longueur d'onde donnée.

Ainsi, dans le cas idéal où tous les photons incidents génèrent une paire électron-trou, qui est ensuite collectée, le rendement quantique est égal à 1. Le fait de se placer à une longueur d'onde donnée va permettre d'analyser la cellule à différentes profondeurs, comme le montre la figure 1.3. Ainsi, on remarque que l'émetteur, en face avant de la cellule, contribue au rendement en dessous de 500 nm, alors que la ZCE (scr sur la figure 1.3) a un effet maximal à 500 nm. Quant à la base, elle influe sur le rendement quantique aux fortes longueurs d'onde.

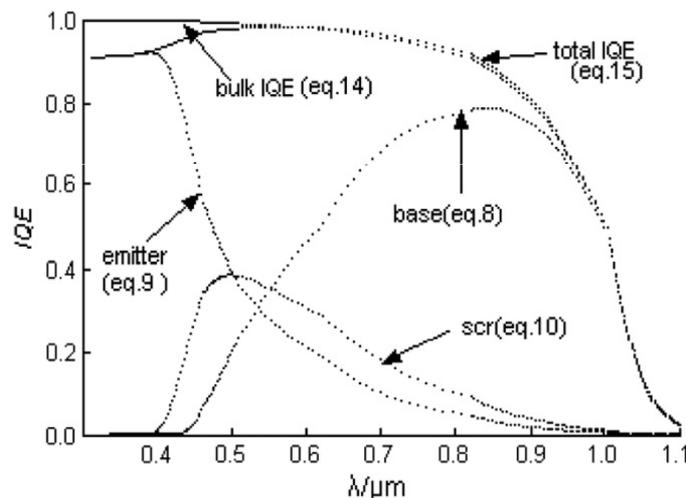


FIGURE 1.3 – Rendement quantique d'une cellule solaire en silicium (total IQE), avec les contributions des différentes zones de la cellule solaire

Autrement dit [8] :

- pour $\lambda < 500 \text{ nm}$, l'absorption est élevée et les paires électrons-trous seront générées dans les premiers nanomètres du silicium. Cette partie de la réponse spectrale caractérisera donc l'influence de la face avant (recombinaisons).
- pour $500 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$, l'absorption est plus faible et la génération de porteurs sera répartie sur une plus grande profondeur du silicium. La partie correspondante de la réponse spectrale est généralement élevée et permet par simulation de la cellule d'extraire la durée de vie du substrat.
- pour $900 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$, l'absorption devient faible et la création de paires électrons-trous se fait à plusieurs centaines de micromètres dans la profondeur de la cellule. Cette partie de la réponse est liée à la face arrière (réflectivité, recombinaisons). Au-delà de l'énergie du gap ($\approx 1100 \text{ nm}$), le taux de génération de paire électron-trou devient négligeable.

Il est donc possible, grâce à l'évaluation du rendement quantique, de localiser plus précisément les sources limitant les performances de la cellule.

1.3 Pertes fondamentales et technologiques limitant le rendement

Le rendement de la cellule solaire est limité par différents facteurs, théoriques et technologiques. Nous allons ici les passer en revue. Dans chaque cas, nous verrons sur quels paramètres électriques ils influent.

1.3.1 Pertes fondamentales

Plusieurs phénomènes physiques limitent le rendement maximal théorique de la cellule solaire en silicium à 29,8% [116][114].

Absorption incomplète des photons Les photons dont l'énergie est inférieure à l'énergie de la bande interdite (soit 1,12 eV) ne peuvent pas être absorbés par le silicium. Ils ne contribuent alors pas à la création de paires électron-trou. Ceci entraîne une perte d'environ 27% sur le rendement. (Zone A de la figure 1.4).

Excès d'énergie des photons Les photons dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite perdent l'énergie en excès par thermalisation, qui ne participe donc pas à la création de paires électron-trou. Cette perte représente environ 28% de perte sur le rendement sous AM1,5. (Zone B de la figure 1.4).

Ces deux premières limitations, influant sur le courant de court-circuit I_{cc} et sur la tension de circuit ouvert V_{co} , réduisent le rendement théorique à 45% [81].

Facteur de tension La tension de court circuit V_{co} ne peut dépasser l'énergie du gap, soit E_g/q . En pratique, la tension d'une cellule ne correspond qu'à une fraction de sa tension de gap notamment à cause des recombinaisons Auger, qui limitent le V_{co} à 0,65V pour une cellule solaire épaisse, et à 0,72V pour une cellule de 20 μm [40] [114].

Facteur de forme L'expression du courant faisant intervenir une fonction de Boltzmann, elle possède un caractère exponentiel, il lui est par conséquent impossible d'être rectangulaire. Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme vaudrait 0.89 [114] (contre 1 pour une caractéristique $I(V)$ rectangulaire).

1.3.2 Pertes technologiques

Les pertes évoquées ci-dessus sont dues à des contraintes physiques et ne peuvent donc être évitées. D'autres phénomènes limitent également le rendement. Ces limitations sont majoritairement technologiques, ce qui signifie qu'il est possible de travailler à leur amélioration. Elles sont de trois formes : optiques, par recombinaisons et résistives.

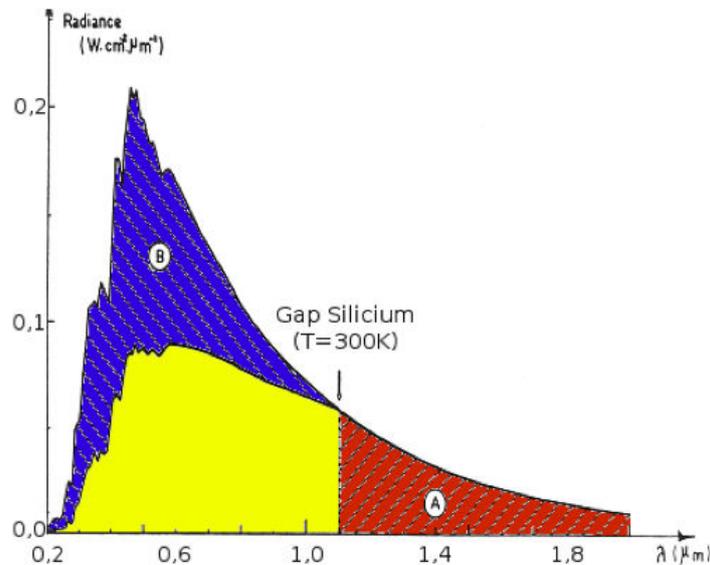


FIGURE 1.4 – Irradiance solaire en fonction de la longueur d’onde (d’après [99]). Le gap du silicium est situé à une longueur d’onde de 1107 nm. La partie A correspond aux pertes optiques des photons ayant une énergie inférieure au gap du silicium. La partie B est la zone des pertes liées à la thermalisation des électrons issus de photons les plus énergétiques.

Pertes optiques Les pertes optiques sont les pertes technologiques dues à la non absorption d’un photon dans le matériau, elles ont un effet majoritaire sur le courant de court-circuit :

- *Le taux d’ombrage* La face avant de la cellule solaire est recouverte par une grille en métal (elle recouvre environ 10 % de la surface avant dans le cas d’une cellule industrielle standard), qui empêche les photons de pénétrer dans le matériau. Les dimensions des métallisations sont alors un compromis entre les pertes optiques dues à la couverture partielle de l’émetteur et les pertes de facteur de forme provoquées par la résistance série, liées à la taille des métallisations.
- *Les réflexions* Le silicium possède un indice de réfraction très élevé ($n=4$ à 575 nm), ce qui entraîne une réflexion en surface importante. Ceci peut être amélioré par une couche antireflet ainsi que par des traitements de surface pour générer des réflexions multiples.
- *Le rendement d’absorption* Si la cellule n’est pas suffisamment épaisse, il se peut que les photons de faible énergie (ou de grande longueur d’onde) ne soient pas absorbés dans l’épaisseur du matériau. Ce phénomène devient important quand la cellule est très fine ($<100 \mu\text{m}$), et peut être minimisé en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (on parle de réflecteur arrière).

Pertes par recombinaison Une fois la paire électron-trou créée, les charges doivent diffuser jusqu'aux contacts de la cellule. Cependant, si elles se recombinent avant d'atteindre les contacts, elles ne participeront plus à la génération de courant. Différents mécanismes existent entraînant la recombinaison de la paire électron-trou, en volume ou en surface[75] [67].

En volume, il existe trois mécanismes :

- *Les recombinaisons radiatives* correspondent à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, donnant lieu à l'émission d'un photon. Le gap du silicium étant indirect, on considère que la recombinaison radiative est négligeable comparée aux autres mécanismes de recombinaison.
- *La recombinaison Auger* est un mécanisme de recombinaison mettant en jeu trois particules : un électron de la bande de conduction, se recombinant avec un trou de la bande de valence, transfère l'énergie excédentaire à une troisième particule, ou dans la bande de conduction, ou dans la bande de valence. Remarquons ici que les recombinaisons Auger seront d'autant plus élevées que le dopage est élevé [67].
- *Les recombinaisons Shockley Read Hall (SRH)*, sont dues à la création de niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite, par des défauts présents dans le substrat (impuretés, dislocations). Ces niveaux facilitent alors les recombinaison [107][49]. Les électrons passent d'abord de la bande de conduction au niveau d'énergie associé au défaut, pour finalement atteindre la bande de valence, ou se recombine sur le niveau piège.

Les recombinaisons en surface sont de types SRH et sont dues à la présence d'un grand nombre de niveaux d'énergie dans la bande interdite, la surface constituant une zone de fortes discontinuités (liaisons pendantes).

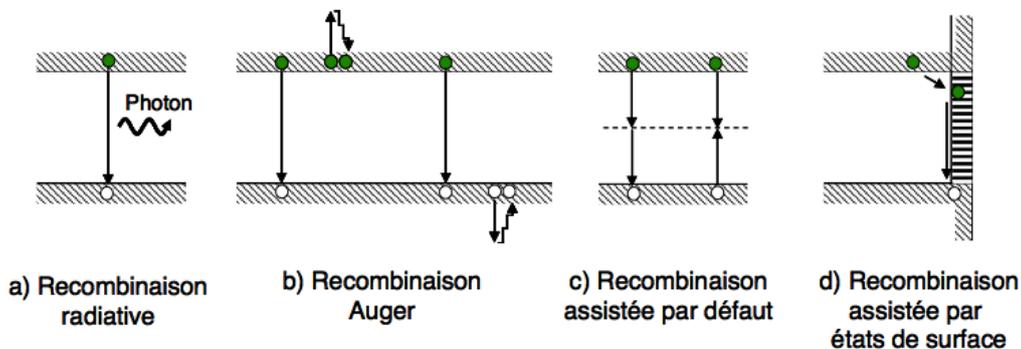


FIGURE 1.5 – Représentation des différents mécanismes de recombinaisons.

Notons que les recombinaisons radiatives et Auger sont des recombinaisons intrin-

sèques au matériau, c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas du procédé de fabrication mais du semi-conducteur lui-même. Les recombinaisons SRH, sont par opposition extrinsèques, elles dépendent de la qualité du procédé mis en jeu.

Les recombinaisons diminuent la tension de circuit ouvert via le courant de saturation I_{01} , ainsi que le courant de court circuit, lorsque les charges se recombinent avant d'avoir atteint la ZCE. Les recombinaisons, lorsqu'elles ont lieu dans la ZCE, auront un effet sur le courant de saturation I_{02} . Ces deux paramètres ont également un effet direct sur le facteur de forme [58].

Pertes résistives Le rendement de la cellule est également affecté par les pertes résistives. Elles sont dues notamment aux résistances parallèles, telles que les courants de fuites par les bords de la cellule photovoltaïque ou lorsque le métal de la face avant court-circuite l'émetteur. Le deuxième type de perte est dû à la résistivité des différents éléments de la cellule solaire : les résistances série. L'équation 1.1 néglige les effets parasites dus aux différentes résistances. En prenant en compte les résistances série et parallèle, l'équation 1.1 devient alors :

$$I(V) = I_{01} \left[\exp\left(\frac{qV - IR_s}{n_1 kT}\right) - 1 \right] + I_{02} \left[\exp\left(\frac{qV - IR_s}{n_2 kT}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (1.6)$$

R_s (Ω) correspond aux résistances série, R_p (Ω) à la résistance parallèle.

La figure 1.6 montrent les effets des résistances parasites sur la caractéristique I-V de la cellule. Au vu de ces figures, on constate que la résistance série n'a pas d'effet sur la tension de circuit ouvert. Cependant, si elle est trop élevée ($20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ sur la figure), elle peut entraîner une réduction du courant de court-circuit. Quant à la résistance parallèle, elle aura d'autant plus d'effet qu'elle est faible. Dans le cas d'une résistance parallèle très faible, elle peut de plus entraîner une diminution de la tension de circuit ouvert. Dans les deux cas, les pertes résistives influenceront évidemment sur le facteur de forme.

1.3.3 Réduction des pertes

Nous venons de constater que différents mécanismes de pertes sont liés à la technologie employée. Nous allons maintenant nous attarder sur les structures et procédés mis en place lors de la réalisation de cellules photovoltaïques standard afin de limiter ces pertes.

Couche antireflet : Afin de minimiser la réflexion de la lumière incidente, une couche antireflet (CAR) est déposée sur la face avant de la cellule. Son principe repose sur les interférences destructives des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces

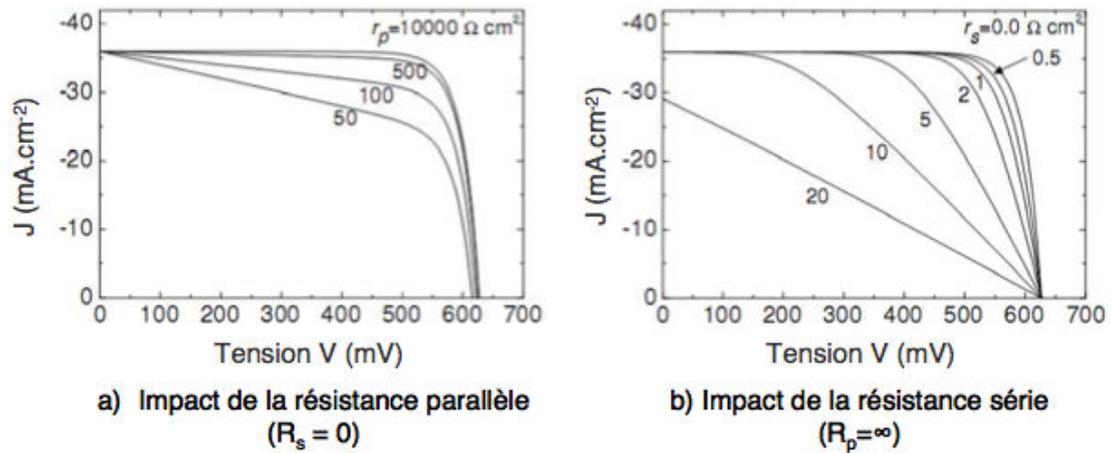


FIGURE 1.6 – Caractéristiques I-V sous éclaircissement mettant en valeur les effets des résistances parasites [80]

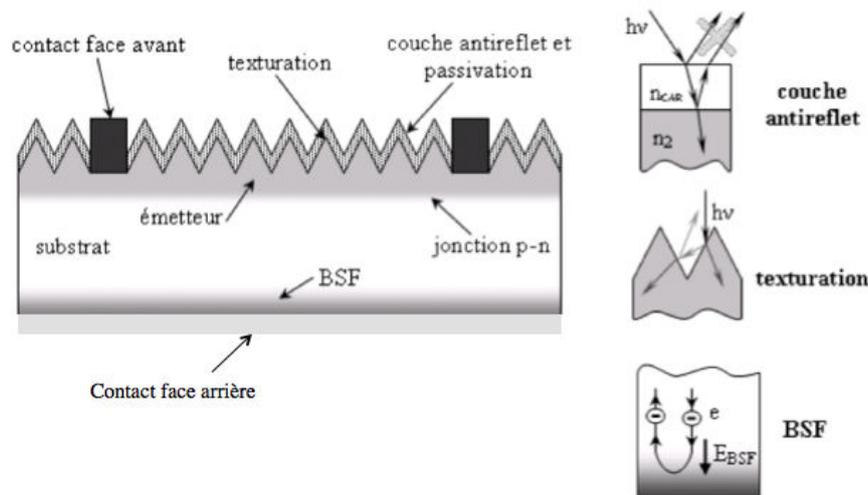


FIGURE 1.7 – Cellule photovoltaïque standard.

(cf. figure 1.7). En incidence normale, on a la relation :

$$d_{car} = \frac{(2N + 1)\lambda}{4n_{car}} \quad (1.7)$$

Où d_{car} est l'épaisseur de la couche antireflet, n_{car} son indice optique, λ la longueur d'onde considérée et N un nombre entier positif. Cette équation correspond à la condition d'interférences destructives pour laquelle il y a annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/CAR et CAR/Semi-conducteur. Dans le procédé standard, la couche antireflet utilisée est du nitrure de silicium SiN_x d'indice moyen 2 aux longueurs d'onde visibles et d'épaisseur voisine de 75 nm. Avec une telle couche antireflet, le coefficient de réflexion

passé d'environ 30 % à moins de 1 % aux alentours de 600 nm.

Texturation de surface : La texturation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à créer une rugosité de surface. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique (cf. figure 1.7). Aujourd'hui, le procédé le plus employé pour réaliser la texturation de la surface est une attaque chimique (KOH) créant une rugosité en forme de pyramides (de dimensions caractéristiques allant de 5 à 10 μm).

Passivation : La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x:\text{H}$), après un nettoyage chimique.

Champ de surface arrière (BSF) : Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction p+/p) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base. Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée.

1.4 Procédé standard de réalisation d'une cellule photovoltaïque silicium

La figure 1.8 résume le procédé standard de réalisation d'une cellule solaire dans l'industrie actuelle. Le matériau de base est une plaquette de silicium (généralement de type p¹, d'une épaisseur d'environ 220 μm et de dimension 156x156 mm² dans l'industrie actuelle) que l'on va tout d'abord texturer de façon à absorber un maximum de rayonnement incident. Vient ensuite l'étape de diffusion thermique, au cours de laquelle on incorpore en surface des dopants de type n afin de former la jonction PN. La jonction étant créée sur toutes les faces de la plaquette, il convient ensuite de graver les bords pour

1. L'utilisation de silicium de type p tient autant à des raisons historiques (facilité d'obtention) que technologiques (meilleure passivation de l'émetteur en face avant par le nitrure de silicium). Aujourd'hui, des développements ont lieu pour permettre l'utilisation de silicium de type n comme matériau de base de la cellule [89], celui-ci permet en effet une plus grande tolérance aux impuretés métalliques et donc une plus grande durée de vie des porteurs photogénérés et de plus hauts rendements.

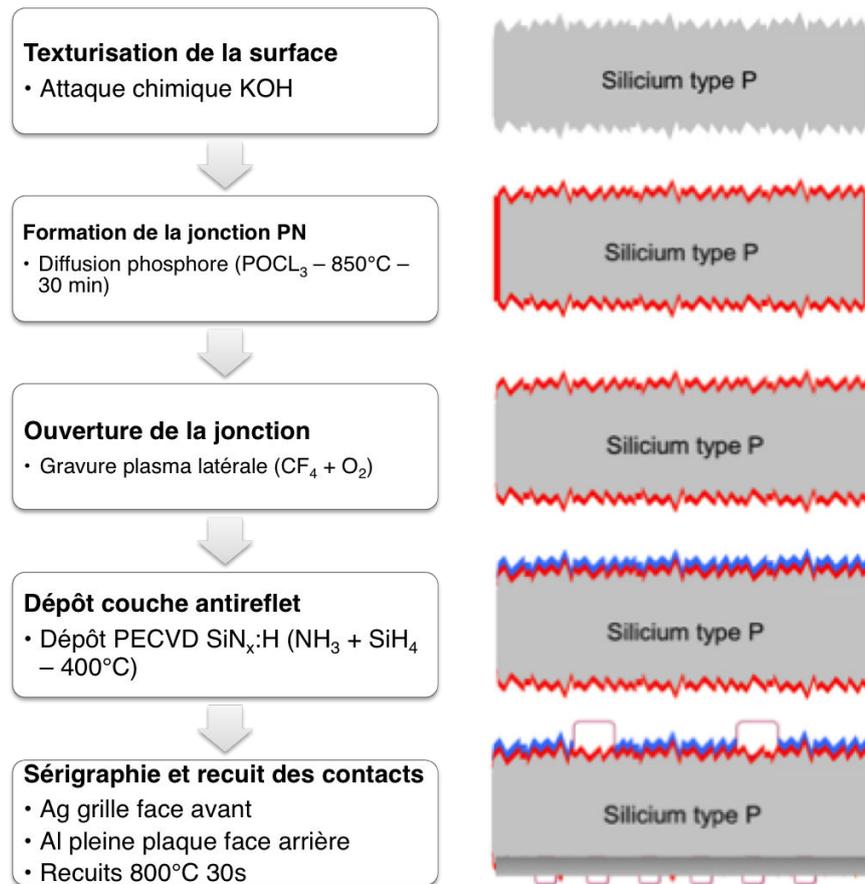


FIGURE 1.8 – Étapes de procédés de fabrication de cellules photovoltaïques industrielles en silicium de première génération. (Utilisé par Irsolar filiale de SEMCO Eng.)

éviter un court circuit entre la face avant et la face arrière. On dépose ensuite une couche antireflet (du nitrure de silicium hydrogéné) sur la face avant, qui sera la face éclairée, afin d'augmenter encore l'absorption de la cellule et passiver la surface. Puis vient la réalisation des contacts (aluminium en face arrière et argent en face avant, réalisée par sérigraphie) qui serviront à récupérer le courant photo-généré. Un recuit final permet à la fois à la fritte contenant de l'argent (pâte de sérigraphie) de traverser la couche antireflet, à l'aluminium de diffuser en face arrière pour compenser la zone n restante et former le BSF ainsi qu'à l'hydrogène de la couche de passivation à diffuser dans le volume pour passiver les défauts.

1.5 Structures avancées de cellule solaire silicium

Le rendement des cellules obtenues en production industrielle selon le procédé décrit précédemment se situe aux alentours de 18% pour un substrat monocristallin, et de 16,5% pour un substrat multicristallin [106]. En laboratoire, les rendements obtenus sont bien supérieurs grâce, le plus souvent, à l'emploi des technologies de la microélectronique. Dans le cadre de cette thèse, nous nous limiterons aux cellules réalisées à base de substrat de silicium de type-p avec métallisation sur les deux faces. Pour ce type de cellule, le record mondial est détenu par l'université australienne UNSW (University of New South Wales) avec un rendement de 25% [41] sur une structure PERL (Passivated Emitter, Rear Locally diffused cell).

Cette structure possède plusieurs particularités en comparaison du procédé standard. Tout d'abord la face avant est texturée en pyramides inversées. Ce type de texturation régulière, obtenu grâce à un masque de résine insolé par photolithographie suivie d'une attaque chimique, autorise une réduction de la réflectivité plus importante qu'une simple attaque KOH. L'émetteur est peu dopé afin de limiter les recombinaisons en surface et la région sous le contact avant est dopée plus fortement afin d'assurer le contact ohmique (on parle de structure émetteur sélectif, sur laquelle nous reviendrons plus longuement dans un prochain paragraphe). Une fine couche d'oxyde thermique est formée sur l'émetteur pour passiver la surface, et une double couche antireflet est déposée pour réduire au mieux la réflectivité. La face arrière est passivée par de l'oxyde thermique. Cet oxyde est ensuite ouvert localement par une attaque chimique pour prendre le contact. La région du contact est préalablement dopée p+ afin d'assurer un bon contact et réaliser le BSF. Notons également que les dopages face avant et face arrière sont faits par implantation ionique, cette technique permettant un parfait contrôle des profils de dopants.

Plusieurs autres structures similaires ont été proposées, la figure 1.9 en présente quelques unes permettant d'atteindre des rendements supérieurs à 24% [122]. On remarque qu'elles présentent de nombreux points communs, notamment le dopage sélectif en face avant, et la passivation de la face arrière. Un des challenges de l'industrie photovol-

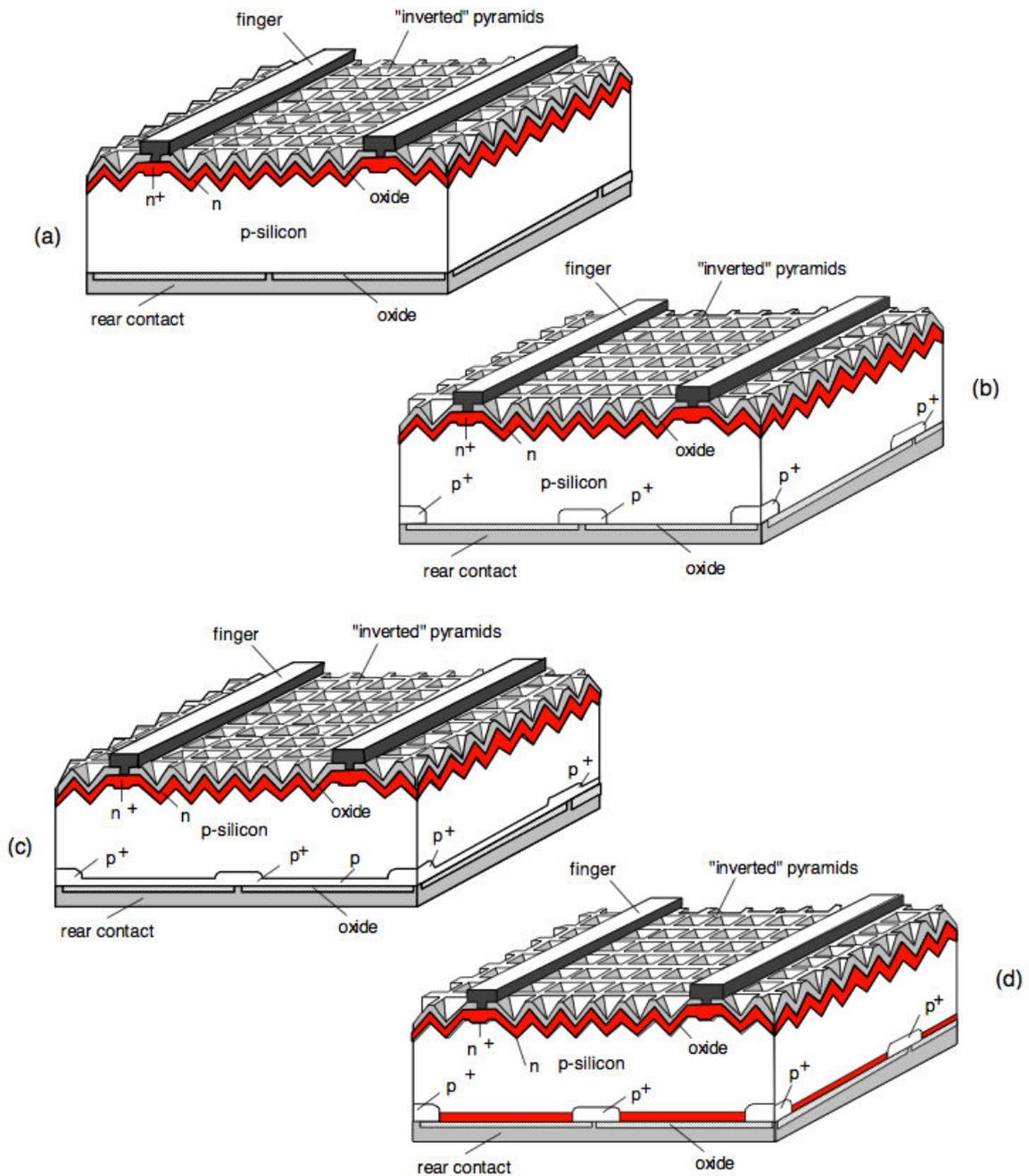


FIGURE 1.9 – Structures de cellules solaires silicium à hauts rendements. (a) Cellule PERC (Passivated Emitter and Rear Cell). (b) Cellule PERL (Passivated Emitter, Rear Locally diffused cell). (c) Cellule PERT (Passivated Emitter, Rear Totally diffused cell). (d) Cellule PERF (Passivated Emitter, Rear Floating junction cell) [42]

taïque actuelle est de rendre possible ces améliorations à grande échelle, sans employer les technologies de la microélectronique qui sont incompatibles avec les impératifs de coûts du monde du solaire. L'objectif est donc de passer de procédés homogènes sur la surface des plaques de silicium à des traitements localisés.

Notons également que d'autres structures sont à l'étude et permettent d'obtenir de très bons résultats en terme de rendement [41]. Citons notamment les cellules à contacts enterrés [123] [120] ou les contacts arrière interdigités [98]. Ces technologies impliquent de plus profondes modifications du procédé standard, et comme indiqué précédemment, nous nous limiterons ici aux structures avec métallisation sur les deux faces plus rapidement industrialisables. Nous allons maintenant détailler plus spécifiquement l'intérêt de l'émetteur sélectif en face avant et d'une couche de passivation en face arrière. Nous verrons également quelles sont les technologies existantes pour les réaliser, puis nous nous concentrerons sur la technologie laser, objet de ce travail de thèse.

1.5.1 Émetteur sélectif en face avant

Principe et intérêts

La réalisation de l'émetteur des cellules actuelles repose sur un compromis. Le dopage de la face avant doit en effet répondre à deux impératifs : limiter les recombinaisons (ce qui implique un dopage faible) et permettre une faible résistance série (ce qui implique un dopage fort). L'industrie a pendant longtemps cherchée à développer de nouvelles pâtes de sérigraphie permettant de contacter efficacement un émetteur à forte résistance carrée [106]. Cette approche a néanmoins ces limites, puisqu'elle induit un recuit avec une plage de température beaucoup plus restreinte afin de ne pas percer la jonction faiblement dopée et/ou demande une étape de procédé supplémentaire pour déposer plusieurs pâtes de sérigraphie (l'une assurant le contact avec l'émetteur, l'autre la conductivité de la grille). Pour s'affranchir de ce dilemme, une voie élégante est de réaliser un dopage inhomogène en surface : fort sous les contacts ($< 40 \Omega/\text{sq}$) et faible ailleurs ($> 100 \Omega/\text{sq}$). Cette structure est appelée émetteur sélectif [48] (figure 1.10).

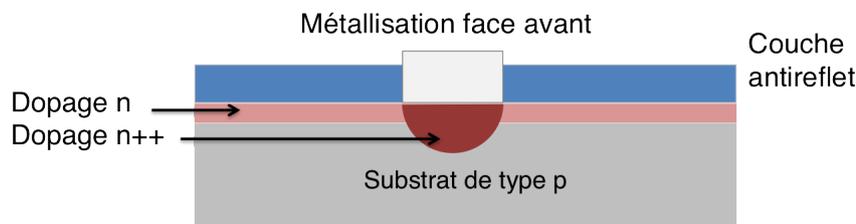


FIGURE 1.10 – Structure émetteur sélectif. Exemple de substrat de type p. La texturisation face avant et la face arrière ne sont pas représentées.

La zone fortement dopée (de l'ordre de $40 \Omega/\text{sq}$) autorise la réalisation d'un émetteur

profond avec une concentration en atomes dopants élevée en surface, permettant ainsi une faible résistance de contact et un recuit avec une large plage de température. La zone faiblement dopée (de l'ordre de $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$) permet quant à elle de diminuer les recombinaisons Auger à la surface et d'améliorer la passivation. Ainsi le fort dopage sous les contacts autorise un meilleur facteur de forme, et le faible dopage sous les zones éclairées un fort V_{co} et un J_{sc} plus important [63]. Le rendement quantique de la cellule sera également modifié, la meilleure passivation de la surface autorise en effet un meilleur rendement pour les faibles longueurs d'onde (absorbées en surface). Des simulations avec le logiciel PC1D5 ont été réalisées afin d'illustrer les améliorations attendues avec un émetteur sélectif (cf. figure 1.11).

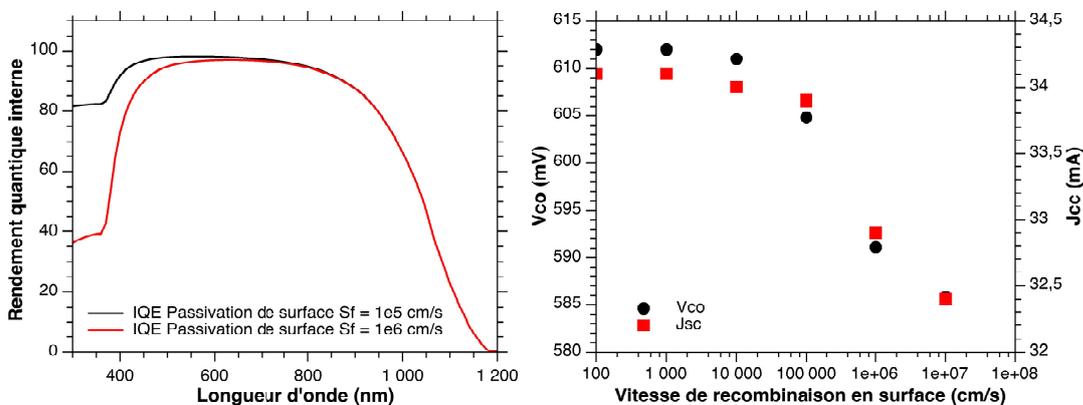


FIGURE 1.11 – Influence de la passivation de surface sur les paramètres cellulaires. Simulation PC1D5, variation de la vitesse de recombinaison en surface, tout autre paramètres égal par ailleurs.

Procédés envisagés pour la réalisation d'émetteurs sélectifs à large échelle

Comme nous l'avons vu précédemment, l'émetteur sélectif fait partie intégrante des structures utilisées en laboratoire pour atteindre de très hauts rendements. Sa première implémentation dans un procédé de type industriel a été réalisé par la société BP Solar, par la voie de contacts enterrés [120]. Cette approche avait le désavantage de nécessiter d'importantes modifications du procédé standard (formation de tranchées, deux diffusions thermiques, etc.) et n'était pas compatible avec les substrats multicristallins. D'autres voies sont aujourd'hui explorées pour implémenter l'émetteur sélectif dans une production industrielle à grande échelle, avec comme contrainte de demander un minimum d'étapes supplémentaires et d'être facilement intégrable dans le procédé standard actuel. Nous allons maintenant passer en revue les principales voies envisagées.

Les encres dopées La société Innovalight Inc. a développé une technologie basée sur des micros-particules de silicium fortement dopées. Ces particules, contenues dans une

encre, sont déposées sur le substrat de silicium par sérigraphie avant l'étape de diffusion thermique [4]. L'émetteur réalisé est un émetteur faiblement dopé et l'encre sert de source de phosphore supplémentaire pour une plus forte diffusion dans les zones appelées à être sous les contacts.

L'oxyde masque L'équipementier Centrotherm a mis en avant un procédé basé sur l'emploi d'un masque lors de la diffusion phosphore [34]. Une fine couche d'oxyde de silicium est tout d'abord déposée sur la surface du silicium, puis est ouverte localement par laser dans les zones qui deviendront les contacts. Une diffusion de phosphore a ensuite lieu, donnant un dopage fort dans les zones ouvertes et faible là où la couche de SiO_2 est présente [11]. Cette dernière sert en effet à diminuer la diffusion des atomes de phosphore dans le substrat de silicium.

L'implantation ionique Les technologies d'implantation ionique commencent à faire leur entrée dans le monde du photovoltaïque, poussées par la société Varian spécialiste de ce type de procédé. La réalisation d'émetteurs sélectifs par implantation ionique repose sur l'utilisation d'un masque physique qui réduit la dose implantée dans les zones entre les contacts [78]. Bien que l'émetteur ne soit pas réalisé par diffusion thermique, une étape haute température est tout de même nécessaire pour guérir les défauts induits dans le réseau cristallin par le bombardement ionique et pour activer les dopants.

L'etch-back L'université de Konstanz a développé un procédé de gravure, appelé etch-back, qui consiste à graver localement les premières dizaines de nanomètres de la surface du silicium après la diffusion de l'émetteur. Le niveau de dopage est ainsi fortement réduit dans les zones destinées à être éclairées [54]. Le masque de gravure est déposé par sérigraphie et l'etch-back est réalisé par porosification du silicium. Ce procédé est aujourd'hui commercialisé par la société Schmid [48].

Le dopage laser Plusieurs procédés de dopage laser ont été développés pour aider à la réalisation d'émetteurs sélectifs. Nous reviendrons plus spécifiquement et plus en détail sur ces technologies qui font partie des objectifs de travail de cette thèse dans une prochaine partie. Leur principe peut être brièvement résumé ainsi : un laser est utilisé pour chauffer localement la surface du silicium et ainsi autoriser la diffusion d'atomes dopants à partir d'une source préalablement déposée sur le substrat [18] [3].

Toutes ces technologies permettent d'accéder à des rendements très similaires (18 à 18,5% sur substrat monocristallin de type p de grande dimension, correspondant à un gain moyen de 0,5 % sur le rendement [48] [41]). Elles se distinguent principalement par leur compatibilité avec le procédé standard ainsi que par le nombre d'équipements et

d'étapes de procédés supplémentaires qu'elles requièrent. Ainsi, l'utilisation d'encres dopées demande une ligne de sérigraphie supplémentaire, l'oxyde masque un grand nombre d'étapes (oxydation, ouverture, nettoyage chimique), l'implantation ionique d'importants investissements et l'etch back un bâti d'attaque chimique. Dans la suite, nous reviendrons plus longuement sur les avantages des procédés laser et nous verrons qu'ils ne demandent, la plupart du temps, qu'une étape de procédé supplémentaire et permettent potentiellement de traiter un grand nombre de cellules par heures.

1.5.2 Passivation et BSF localisé en face arrière

Principe et intérêts

La diminution de l'épaisseur des cellules, recherchée pour économiser de la matière, pousse à développer de nouvelles méthodes de réalisation du champ de surface arrière. C'est aujourd'hui l'aluminium pleine plaque qui forme le BSF, et bien que celui-ci permette de repousser l'essentiel des porteurs photogénérés, il induit une courbure des plaques minces et entraîne également des défauts dans le matériau au niveau de la face arrière qui favorisent les recombinaisons dans cette zone. Or, la réduction de l'épaisseur du substrat tend à augmenter la densité de porteurs photogénérés au niveau de la face arrière et donc accroît l'impact des recombinaisons [26]. Des solutions existent pour contourner ce problème : remplacer l'aluminium par un dopage au bore qui pourrait assurer un champ de surface arrière plus efficace et une vitesse de recombinaison moindre, ou conserver un contact aluminium/silicium localisé et utiliser une couche diélectrique passivante sur le reste de la surface ou encore combiner ces deux dernières solutions en réalisant un dopage bore sélectif et passiver le reste de la surface. On parle pour ces deux dernière solutions de BSF localisé (L-BSF).

Nous n'aborderons pas ici la solution visant à remplacer l'aluminium par un dopage au bore pleine plaque, on peut néanmoins citer le procédé de co-diffusion bore/phosphore développé au laboratoire INL [8] [7] comme une manière élégante d'y parvenir. Dans ce procédé, un dépôt de verre de bore est tout d'abord réalisé en face arrière par PECVD, puis l'étape de diffusion thermique permet à la fois la réalisation de l'émetteur en face avant et du BSF bore en face arrière.

Diélectriques de passivation et BSF localisé en aluminium

Conserver l'aluminium pour la réalisation du champ de surface arrière localisé permet de rester au plus proche du procédé standard de cellule. Plusieurs technologies sont à l'étude pour rendre accessible ce type de structure à grande échelle (figure 1.12 [1]).

La cellule bifaciale La sérigraphie pleine plaque face arrière est remplacée par la sérigraphie d'une grille. De cette manière, la couche de diélectrique de passivation n'a pas

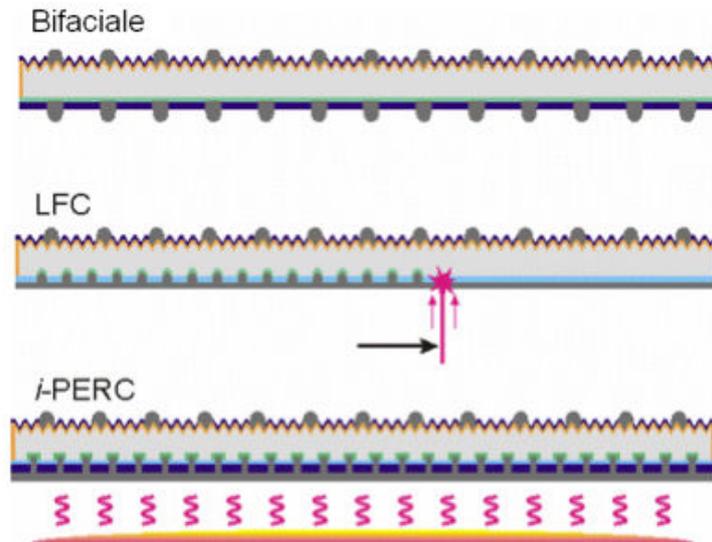


FIGURE 1.12 – Structures permettant une passivation de la face arrière combinant aluminium et dépôt de diélectriques.

besoin d'être ouverte par attaque chimique ou gravure laser, elle est directement traversée par la pâte de sérigraphie de façon similaire à la prise de contact en face avant [64] [27].

La cellule LFC Dans le procédé de contact recuit par laser (Laser Fired Contact), l'aluminium est déposé par évaporation directement sur la couche de passivation. Le laser est ensuite utilisé pour permettre un recuit localisé de la couche d'Al autorisant simultanément la prise de contact et la formation du BSF localisé [91][90]

La cellule i-PERC Cette structure est proche de la structure PERC (Passivated, Emitter and Rear Cell) évoquée précédemment, il s'agit de sa déclinaison à visée industrielle (le i- signifiant industrial). Ici, la couche de passivation en face arrière est ouverte par attaque chimique ou gravure laser, puis l'aluminium est déposé sur l'ensemble de la surface. Un recuit vient ensuite permettre à l'aluminium de former le BSF localisé [15].

Dopage bore localisé et diélectrique en face arrière

Une voie explorée pour remplacer le BSF en aluminium est un dopage bore localisé en face arrière. La voie laser semble aujourd'hui privilégiée pour réaliser ce type de structure. Néanmoins, si le dopage phosphore induit par laser pour les applications photovoltaïques est de mieux en mieux connu, celui d'autres types de dopants, et notamment du bore, reste encore à l'état de recherches préliminaires. Plusieurs procédés sont ainsi à l'étude. L'institut Fraunhofer propose l'utilisation d'une couche de passivation en face arrière contenant des atomes de bore pour permettre une diffusion localisée assistée par laser. La couche utilisée est du silicium amorphe dopé. Le procédé est utilisé de façon symétrique sur

substrat n avec du silicium amorphe dopé phosphore [62]. L'autre voie envisagée consiste à déposer en face arrière une source de bore (bore pur déposé par pulvérisation cathodique [22], ou encore oxyde de bore par spin-on) pour la diffusion laser. Cette couche dopante sera ensuite gravée avant de déposer la couche de passivation qui devra par la suite être ouverte pour la prise de contact. Une alternative est de procéder de façon inverse : dépôt de la couche de passivation dans un premier temps, suivi de son ouverture, puis dépôt de la couche dopante et diffusion laser.

Diélectriques de passivation

L'étude des empilements de diélectriques pouvant remplir un rôle de passivation en face arrière est un vaste sujet de recherche. Nous n'aborderons pas ici les détails de l'étude de ces couches, et nous limiterons à une brève revue des plus usitées.

L'oxyde d'aluminium L' Al_2O_3 , déposé par ALD (Atomic Layer Deposition) ou PECVD, permet d'obtenir de bonnes propriétés de passivation de la face arrière (vitesse de recombinaison en surface de quelques $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). La faible densité de défauts d'interface (D_{it}) permet en effet une excellente une passivation chimique, et la forte concentration de charges négatives fixes (environ 10^{13} charges élémentaires par cm^2) une passivation par effet de champ très efficace [117] [28]. Cette couche de passivation est la plus souvent employée dans les cellules à forts rendements [118].

L'oxyde de silicium L'utilisation d'un oxyde thermique donne de très bon résultats, néanmoins son utilisation à large échelle semble limitée du fait de l'étape haute température qu'elle requiert.

Le nitrure de silicium Utilisé en face avant pour ses propriétés antireflets et de passivation, le SiN_x semble être également un bon candidat pour la passivation de la face arrière. Cependant, il entraîne la formation d'une couche d'inversion sur le silicium de type p. Les trous sont repoussés de la surface et la zone sous le nitrure de silicium peut être assimilée à une couche de type n. Le contact entre la couche d'inversion et le métal entraîne ce qui peut être vu comme un courant de fuite entre ces deux zones : le courant collecté par la jonction arrière n'est pas réinjecté dans la base mais circule latéralement vers les contacts. Une zone de forte recombinaison apparaît affectant particulièrement le courant de court-circuit. [75]. Des études montrent néanmoins un fort intérêt au nitrure de silicium combiné à d'autres couches de diélectriques comme le SiO_2 [26].

Notons que ces couches de diélectriques sont rarement employées seules en face arrière. En effet, des empilement sont le plus souvent réalisés notamment afin d'augmenter la réflexion de la face arrière et ainsi absorber un plus grand nombre de photons incidents.

1.5.3 Métallisations avancées de la face avant

Comme nous l'avons vu précédemment, le procédé standard de réalisation de cellules solaire en silicium implique l'utilisation de procédés de sérigraphie pour la réalisation des contacts face avant et face arrière. Cette technologie présente en effet plusieurs avantages, elle est rapide et permet de hautes cadences. Il s'agit d'un procédé bas-coût du fait de sa simplicité et de la maîtrise des moyens techniques nécessaires à sa mise en œuvre. Elle possède néanmoins un certain nombre de limitations. Elle implique notamment une largeur des contacts importante, limitant la réduction du taux d'ombrage de la face avant. Elle entraîne également un risque de court circuit si la pénétration de la pâte se fait trop profondément et elle nécessite un recuit haute température pouvant provoquer des contraintes mécaniques [12]. Le développement de structures de cellules à haut rendement demande par conséquent la mise au point de nouvelles techniques de métallisation. En laboratoire, il est courant d'utiliser une tri-couche Ti/Pd/Ag pour le contact face avant. Ce dépôt est obtenu par évaporation sous vide précédée d'une étape de photolithographie, et n'est donc pas transférable vers l'industrie. D'autres procédés sont à l'étude, notamment l'emploi de dépôts électrochimiques [84] [12]. Ceux-ci permettent de diminuer le taux d'ombre de la cellule en réduisant la largeur des contacts (on parle le plus souvent d'amélioration du rapport d'aspect, c'est à dire du rapport entre la hauteur et la largeur des contacts déposés), ainsi que de limiter les pertes résistives. Ils demandent néanmoins une ouverture préalable de la couche antireflet en face avant qui peut être réalisée par gravure chimique, ou comme nous le détaillerons, par ablation laser localisée. Notons également que de récentes études montrent que ces métallisations se combinent particulièrement bien avec des émetteurs sélectifs réalisés par dopage laser [51].

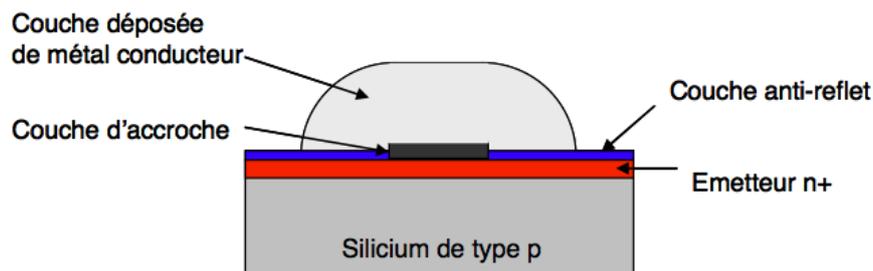


FIGURE 1.13 – Exemple de métallisation avancée de la face avant. Le contact est réalisé par l'empilement d'une fine couche d'accroche et d'une couche conductrice, toutes deux réalisées par méthodes électrochimiques. La couche antireflet a été préalablement ouverte pour permettre le dépôt (d'après [12]).

1.6 Réalisation de structures sélectives par laser

Nous venons de passer en revue différentes voies permettant d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques en silicium ainsi que quelques procédés permettant leur réalisation à une échelle industrielle. Aujourd'hui, un des plus grand challenge du monde du solaire est en effet de fabriquer de telles structures rapidement et à coût modéré afin d'améliorer la compétitivité de l'énergie photovoltaïque [31].

La réalisation des structures que nous avons évoquées (émetteurs sélectifs, BSF localisés, métallisations avancées) peut se résumer à trouver une méthode permettant de dépasser le caractère homogène du procédé standard, et tendre vers des traitements localisés de la surface. Comme nous l'avons vu, pour réaliser des structures localisées il est commun d'utiliser en laboratoire les technologies issues de la micro-électronique, telle que la photolithographie dont le coût élevé est incompatible avec l'industrie du photovoltaïque. Parmi les nombreux procédés à l'étude pour dépasser ce constat, ceux employant la technologie laser reviennent régulièrement. Une forte dynamique de recherche existe ainsi aujourd'hui autour des procédés laser pour le photovoltaïque [19] [45]. Les traitements laser présentent en effet de nombreux avantages, car ils permettent d'usiner ou de modifier la matière, de façon rapide et fiable [18]. Il est ainsi possible d'ablater sélectivement certains matériaux [82] [69] [46], de réaliser des tranchées ou des trous [5] [53], ou de modifier des profils de dopage [18] [71] [72], etc. De plus la technologie laser permet d'atteindre de hautes cadence et requiert le plus souvent un faible nombre d'étapes technologiques supplémentaires [105]. Ajoutons également que le laser est un outil connu du monde photovoltaïque. Il est en effet d'ores et déjà utilisé en industrie pour ouvrir la jonction en bord de plaque dans le procédé standard [50]. Pour les cellules dites de première génération en silicium, les recherches s'articulent autour de deux axes principaux : l'ablation localisée de diélectrique, notamment de la couche antireflet en face avant afin de permettre de nouvelles techniques de métallisation, et la réalisation de dopage localisé. Notons, que trois instituts de recherche ont été pionniers sur ces thématiques : l'Institut Fraunhofer à Freiburg, l'institut IPE de Stuttgart, et l'UNSW à Sydney en Australie.

Comme nous le verrons, le laser UV disponible à l'INL permet d'envisager plusieurs d'applications. Ces travaux de thèse ont porté sur les deux axes évoqués précédemment : le dopage assisté laser, notamment pour la réalisation d'émetteurs sélectifs en face avant, et sur l'ablation localisée du nitrure de silicium. Ces technologies ont en effet l'avantage d'être aisément intégrables au procédé standard de réalisation de cellules, sans requérir de rupture industrielle majeure, ce qui constitue un argument fort dans la perspective d'un transfert de technologie vers Irysolar filiale de SEMCO Eng. cofinanceur de ces travaux. Après avoir discuté des sources lasers envisageables pour ces applications, nous allons brièvement passer en revue les travaux effectués sur ces procédés ainsi que sur leur modélisation.

1.6.1 Quelle source laser ?

L'intérêt des procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques à hauts rendements repose sur une possibilité de transfert industriel des procédés développés. Il est donc important de travailler avec des sources lasers compatibles avec des traitements à grande échelle. Les lasers solides à pompage par diode (DPSS pour Diode Pumped Solid State) sont d'ores et déjà communément utilisés industriellement pour des applications de micro-usinage ou de traitements de surface de matériaux [6] [94], et sont par conséquent des candidats de premier choix pour le photovoltaïque [45][18]. Les lasers DPSS les plus communs reposent sur l'utilisation de diodes infrarouges excitant un cristal de grenat d'yttrium et d'aluminium (Nd :YAG) qui est la source d'un rayonnement laser d'une longueur d'onde de 1064 nm. Des systèmes de conversion de fréquence sont ensuite utilisés pour émettre de la lumière verte (532 nm, doublement de la fréquence fondamentale) ou de la lumière ultra-violet (355 nm, triplement de la fréquence fondamentale). Le rayonnement laser émis peut être continu (laser CW pour Continuous Wave) ou pulsé. La durée du temps de pulse dépend de l'équipement mis en place, et peut varier de la microseconde à la picoseconde. L'utilisation de lumière pulsée autorise de grandes puissances crêtes (concentration de l'énergie sur un temps très court) et permet ainsi des modifications locales de la matière (fonte ou ablation). Les laser DPSS présentent donc de nombreux avantages et offrent une large gamme de paramètres de procédés. D'autres types de lasers sont également envisageables pour une utilisation industrielle, notamment les lasers excimers, mais ils utilisent des gaz toxiques, requièrent des systèmes de mise en forme du faisceau sophistiqués, occupent des espaces importants et restent plus difficiles à utiliser que les lasers solides à pompage par diode. Dans la suite de ce manuscrit nous parlerons donc essentiellement de l'utilisation des lasers solides pour le photovoltaïque, et sauf mention contraire, les résultats venant de la littérature proviendront d'études utilisant des Nd :YAG.

Beaucoup d'expérimentations ont lieu pour déterminer quel type de laser est le plus adapté à chaque procédé, notamment le temps de pulse et la longueur d'onde. Comme nous le verrons, ces paramètres déterminent la nature de l'interaction avec le matériau : plus le temps de pulse est court, plus l'endommagement thermique induit est faible, et plus la longueur d'onde est courte, plus l'absorption de l'énergie incidente se fera sur une épaisseur faible. Ainsi, un rayonnement UV sera absorbé sur la première dizaine de nanomètre du silicium, contre une centaine pour un rayonnement vert (cf. figure 1.14).

L'équipement laser utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse est un Nd :YAG triplé, de la société ROFIN. Il s'agit d'un outil à destinée industrielle, néanmoins adapté à une configuration de laboratoire grâce à un système de chargement manuel des échantillons. Sa longueur d'onde est de 355 nm, son temps de pulse moyen est de 10 ns, il possède une fréquence de répétition variant de 15 à 50 kHz et sa puissance moyenne maximale est de

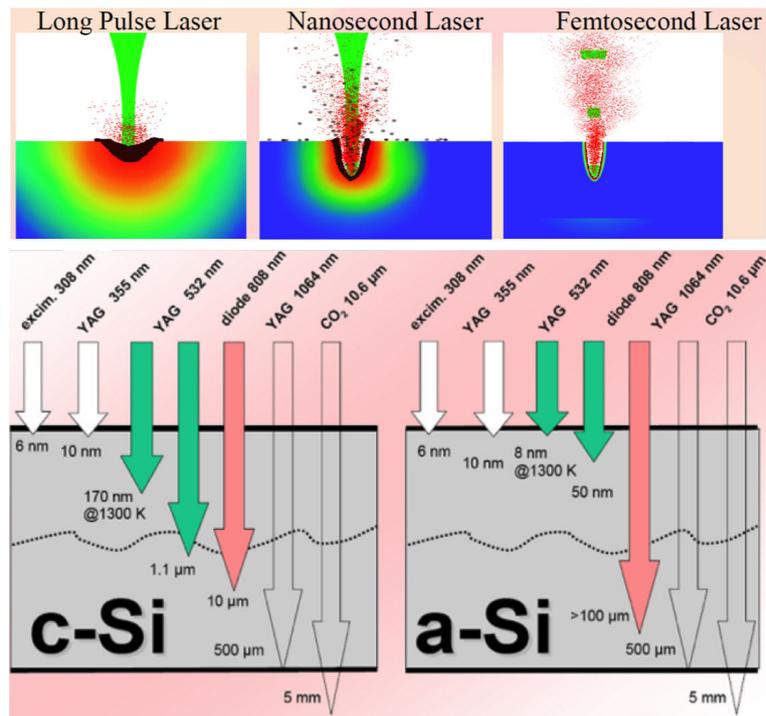


FIGURE 1.14 – Représentation schématique de l'influence des paramètres laser sur la nature de l'interaction avec le matériau. En haut, l'influence du temps de pulse sur les effets thermiques (échelles arbitraire). En bas, l'influence de la longueur d'onde sur la longueur de pénétration dans le matériau (exemple du silicium et du silicium amorphe) D'après [121].

2 W. Une vision plus exhaustive des paramètres de cet équipement est donnée en annexe A.

1.6.2 Dopage laser localisé

La réalisation d'un dopage sélectif au moyen d'un laser tire parti de l'échauffement localisé induit par ce dernier (cf. figure 1.15). Le laser est utilisé pour créer un échauffement local très intense de façon à permettre la diffusion d'atomes dopants à partir d'une source préalablement déposée sur le substrat. L'apport d'énergie par le laser pendant un temps très bref (quelques dizaines de nanosecondes en général) permet d'atteindre la fonte du matériau, pendant laquelle la diffusion des impuretés dopantes est très efficace (leur coefficient de diffusion est multiplié par un facteur 10^7 par rapport à l'état solide dans le silicium [24]). Différentes voies ont été proposées pour réaliser un tel procédé. Elles se distinguent principalement par la source de dopants utilisée [18]. Notons que ces travaux s'appuient sur les recherches effectuées dans les années 1980, notamment par E. Fogarassy et al. qui ont étudié le dopage assisté laser à partir de couche de dopants préalablement déposées sous vide [37].

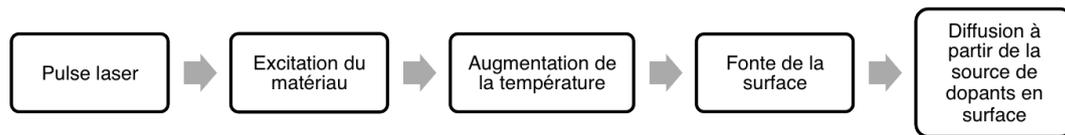


FIGURE 1.15 – Interactions et mécanismes mis en jeu dans le dopage assisté par laser.

Le procédé IPE du nom de l'institut de recherche de Stuttgart qui l'a proposé, utilise le verre de phosphore (PSG) pour la réalisation d'émetteurs sélectifs [29] [71] [30].

Pour expliquer l'intérêt de ce procédé, reprenons l'exemple de la réalisation d'une cellule standard (substrat de type p). L'émetteur est obtenu par diffusion thermique, ce qui implique lors de cette étape le dépôt d'une fine couche de verre de phosphore (PSG). Réutiliser cette source de dopants pour réaliser une deuxième diffusion par laser permet donc de fabriquer des émetteurs sélectifs en une seule étape supplémentaire. Ce procédé a ainsi l'avantage de s'insérer très facilement dans un procédé standard de fabrication. L'étape laser prend place entre la diffusion thermique et la gravure chimique du verre de phosphore (cf. figure 1.16). Néanmoins, une seconde adaptation de la ligne de production est nécessaire car il est en effet obligatoire de prévoir un procédé d'alignement de la sérigraphie face avant avec le motif inscrit au laser.

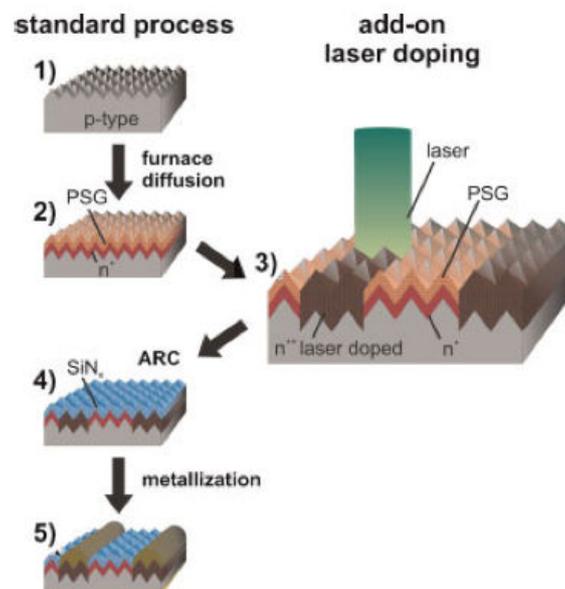


FIGURE 1.16 – Schéma du procédé IPE. Le dopage laser intervient après la diffusion thermique. La source de dopant (PSG) déposée lors de l'étape de diffusion haute température est réutilisée pour permettre une seconde diffusion assistée par laser. Ensuite le PSG est retiré par gravure chimique, et le procédé suit ensuite la voie standard.

Ce procédé de dopage a aujourd'hui dépassé le stade du laboratoire et a été transféré au monde industriel [48]. L'équipementier allemand Centrotherm propose ainsi des lignes

de production clé en main et annonce plusieurs millions de cellules à émetteur sélectif produites en Asie avec cette technique. Si l'industrialisation de ce procédé a été rapide, les recherches autour de ce procédé restent actives afin d'optimiser au mieux le profil de dopage obtenu et maîtriser les mécanismes mis en jeu. Il reste en effet de nombreuses interrogations sur les mécanismes physiques conduisant au dopage laser et son influence sur la cellule finale [70] [101] [52]. D'autres utilisations de ce procédé restent également à mettre au point. On peut par exemple envisager l'utilisation du verre de bore (BSG) pour réaliser de la même façon une structure de type émetteur sélectif sur substrats de type n, ou encore envisager le dépôt en face arrière d'un de ces verres (selon le type du substrat) pour réaliser un BSF localisé.

Le Laser Chemical Processing (LCP) est un procédé utilisant un laser dont le faisceau est guidé au sein d'un liquide, ce dernier pouvant être une source de dopants [103] [72]. L'institut Fraunhofer (ISE) en Allemagne est à l'origine de ce type de procédé. L'avantage de ce procédé est de permettre, dans le cas de la réalisation d'émetteurs sélectifs, l'ablation simultanée de la couche antireflet et la réalisation des zones fortement dopées, ce qui le rend bien adapté pour l'emploi de métallisations électrochimiques [25].

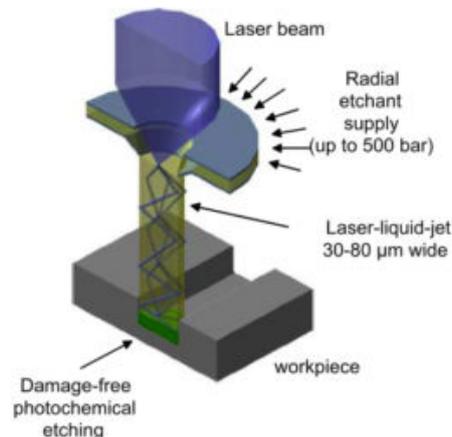


FIGURE 1.17 – Schéma de principe du procédé laser chimique (LCP). Le laser est guidé au sein d'un jet liquide qui sert de source de dopant.

Le procédé UNSW (University of New South Wales), tire quant à lui parti d'une autre source de dopants : un acide (phosphorique ou borique, selon le type de dopage souhaité) est déposé en surface par spin-coating ou spray [3]. Ce type de dépôt présente l'avantage de pouvoir être réalisé en ligne, et donc de pouvoir répondre à de fortes cadences de production. Dans le cas d'un dépôt sur la couche antireflet, on peut imaginer un procédé autoaligné, où le laser viendrait ablater la couche antireflet en surface tout en permettant la diffusion des atomes dopants, avant de réaliser une métallisation par voie

électrochimique [74]. La société Roth & Rau travaille aujourd'hui à l'industrialisation de ce procédé.

D'autres procédés de dopage laser sont également envisagés dans la littérature, chacun se démarquant principalement par la source de dopants utilisée. On citera notamment la possibilité d'utiliser une couche antireflet dopée au phosphore ($\text{SiN}_x:\text{P}$), jouant le rôle de source pour le dopage laser et permettant de diminuer le nombre d'étapes de fabrication [119], ou les couches de passivations dopées, évoquées précédemment, pour la réalisation de BSF localisé.

Quelle que soit la source de dopants utilisée, plusieurs observations sur l'efficacité du dopage laser peuvent être tirées des récentes publications sur ce sujet :

- Dans le cas de réalisation d'émetteurs sélectifs, le gain généralement observé au niveau du rendement des cellules est de l'ordre de 0,5% absolu [71] [61] comparable aux autres types de procédés de réalisation de cellules à émetteur sélectif.
- Les longueurs d'onde vertes (532 nm) et UV (355 nm) permettent d'obtenir des dopages efficaces [88]. Néanmoins, le laser vert est plus utilisé en industrie essentiellement du fait des plus hautes cadences accessibles.
- Les durées de pulses de l'ordre de la microseconde induisent de plus forts dommages à la surface du silicium. Une durée de pulse de l'ordre de la dizaine de nanosecondes semble donner des résultats optimaux. [88]
- L'énergie laser incidente permet de contrôler le profil de dopants obtenu. Plus l'énergie laser incidente sera élevée, plus le profil obtenu sera profond et plus la concentration en surface sera faible (cf. figure 1.18). [102] [30] [92]
- La redistribution de dopants induite par l'échauffement laser entraîne un changement de la forme du profil d'une fonction erreur vers une fonction gaussienne. [102]
- Dans le cas de réalisation d'émetteurs sélectifs, la diminution de la concentration d'atomes dopants en surface permet d'atteindre des valeurs de J_{oe} plus faibles que celles observées pour des valeurs de résistances carrées similaires obtenues avec une diffusion classique (cf. figure 1.19). [93]
- Pour les émetteurs sélectifs, les fortes fluences semblent entraîner une diminution du facteur de forme due à l'apparition de shunts [101].

Parmi les procédés permettant un dopage laser localisé, nous avons choisi dans le cadre de ces travaux de thèse d'étudier plus spécifiquement le procédé IPE proposé par l'Université de Stuttgart. Celui-ci présente en effet un intérêt particulier : il nécessite peu d'étapes technologiques supplémentaires, présente un temps de traitement potentiel d'une plaquette de silicium de l'ordre de la seconde en configuration industrielle [71], est

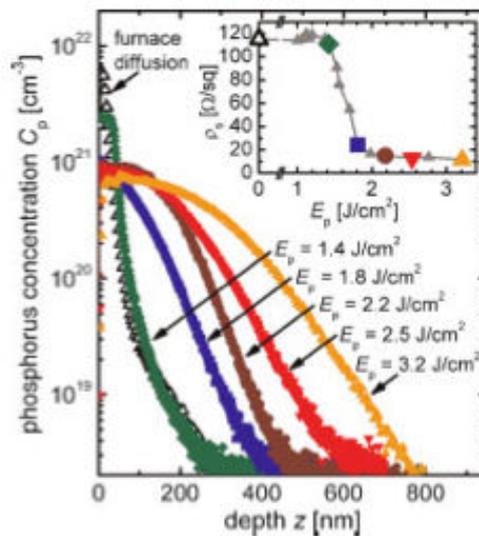


FIGURE 1.18 – Exemple de profils de dopants obtenus par dopage laser. Plus l'énergie laser incidente augmente, plus la concentration de phosphore en surface diminue, plus le profil est profond et plus la résistance carrée obtenue est faible. Courbes obtenues avec un laser vert nanoseconde à partir d'une source de PSG en surface, d'après[102].

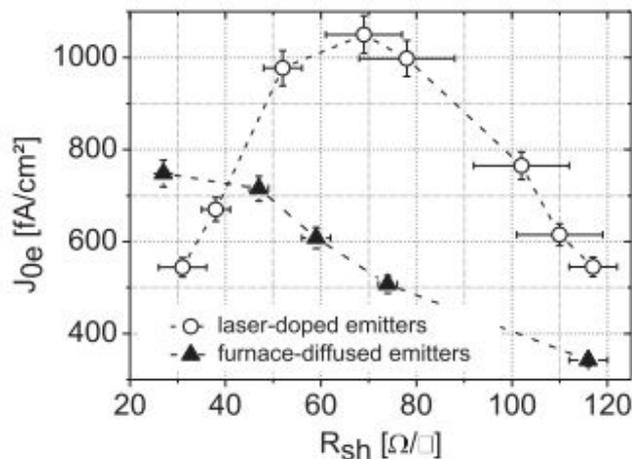


FIGURE 1.19 – Variation du J_{0e} mesurée en fonction de la résistance carrée pour une diffusion laser et une diffusion thermique classique. À partir de $40 \Omega/\square$ le dopage laser donne de meilleurs résultats, d'après [93].

compatible avec nos équipements et offre des possibilités de modifications pour d'autres applications. Dans le chapitre 4, nous étudierons spécifiquement ce procédé adapté à l'équipement en place à l'INL, détaillerons les mécanismes mis en jeu, décrirons un modèle permettant d'estimer le profil de dopage obtenu et proposerons des variations de ce procédé permettant l'utilisation de métallisations électrochimiques. Nous donnerons les procédés de fabrication et les caractérisations des cellules solaires réalisées selon cette technologie.

Nous nous concentrons ainsi dans un premier temps sur l'utilisation du dopage laser localisé pour la réalisation d'émetteurs sélectifs. Nous verrons plus brièvement dans un second temps les possibilités de réalisation de BSF localisé en utilisant un verre dopé comme source de dopants.

1.6.3 Ablation sélective

L'ablation sélective de matériau par traitement laser est étudiée depuis de nombreuses années [76] [6], cependant son application au photovoltaïque est plus récente. Si les premières études se concentraient sur l'ouverture de la jonction par gravure laser [73] [53], très vite des applications se sont développées pour le remplacement de la photolithographie dans la structuration de couches de diélectrique, notamment pour la formation de structure de type PERC ou PERL [95]. De plus, dès 1990, Dube et Gonsiorawski [57] proposent l'utilisation d'une ablation laser directe de la couche antireflet pour la réalisation de cellules solaires à haut rendement. Notons également, que l'étude de l'ablation de diélectriques pour le photovoltaïque se développe aussi beaucoup autour des recherches sur les cellules photovoltaïque dites de deuxième génération (en couches minces) [20] [13] [10] dont les architectures nécessitent souvent de structurer la surface de plusieurs matériaux. Dans le cadre de ces travaux de thèse nous nous concentrons sur le photovoltaïque de première génération, nous aborderons donc uniquement les travaux faits autour de l'ablation du nitrure de silicium en face avant, et sur l'ouverture des couches de passivation en face arrière.

Les mécanismes d'ablation mis en jeu dépendent de la nature des matériaux ainsi que du type de laser utilisé. Une description générale de ces mécanismes en régime nanoseconde est présentée à la figure 1.20 (d'après [6]). Le processus démarre avec l'excitation du matériau par la source laser. Si cette excitation est instantanément transformée en chaleur l'augmentation de la température modifie les propriétés optiques et par conséquent la quantité d'énergie laser absorbée. Cette augmentation de la température peut entraîner l'ablation du matériau par vaporisation (avec ou sans fonte de la surface), on parle alors d'ablation thermique. Il est également possible que l'augmentation de température induise des contraintes provoquant également une ablation du matériau, on parle de d'ablation explosive.

Si l'énergie des photons incidents est adaptée il est possible de briser directement les liaisons atomiques dans le matériau, entraînant par conséquent la désorption des atomes, molécules ou fragments de la surface, on parle d'ablation photochimique. Notons, que des défauts induits par la dissociation des liaisons due à l'excitation laser peuvent également faire naître des contraintes provoquant une ablation mécanique.

L'ablation photophysique décrit quant à elle le procédé au cours duquel des mécanismes thermiques et non thermiques contribuent à l'ablation du matériau. Elle met en jeu dans

le même temps les procédés décrits précédemment. Les procédés d'ablation thermique et photochimique peuvent par conséquent être considérés comme les cas limites de l'ablation photophysique.

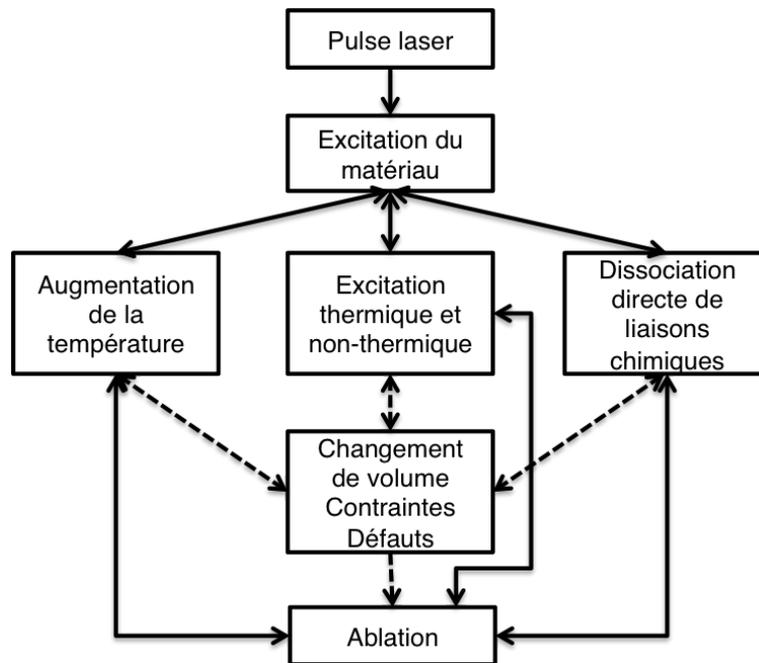


FIGURE 1.20 – Interactions et mécanismes mis en jeu dans l'ablation laser.

Ces mécanismes d'interaction restent valables pour des temps d'interaction relativement long (nanoseconde et au delà). Pour les temps d'interactions plus faibles (pico voir femtoseconde) d'autres procédés peuvent être mis en jeu, notamment l'excitation multiphotonique qui se traduit par l'ablation directe du matériau avec un échauffement réduit.

Les études sur l'ablation de la couche antireflet en nitrure de silicium portent aujourd'hui principalement sur la comparaison de différentes sources laser et sur l'optimisation des paramètres de procédés laser. Ainsi, des recherches ont montré qu'un laser UV (355 nm) pouvait être utilisé pour ablater du nitrure de silicium sans endommagement notable du substrat de silicium sur surface polie [69]. La présence d'une texturisation induit des dommages localisés de la surface dus à l'important coefficient de réfraction du silicium à 355 nm qui entraîne une plus forte interaction laser matière aux sommets et aux arrêtes des pyramides de texturisation (cf. figure 1.21). Néanmoins, ces endommagements de surface ne semblent pas induire de diminution de rendement dans le cas d'une ouverture de la couche antireflet pour la prise de contact en face avant [68]. Notons également que des études ont comparé l'ablation du nitrure de silicium avec des lasers picosecondes et nanosecondes (tous deux avec une longueur d'onde de 355 nm). Les deux types de laser donnent des résultats cellules très similaires, avec néanmoins un V_{co} supérieur de 17 mV pour le laser nanoseconde, attribué à une modification du profil de l'émetteur [68] [57]

[96]. D'autres études ont comparé différentes longueurs d'onde (355 nm, 532 nm et 1064 nm) en régime nanoseconde montrant une meilleure qualité d'ablation en UV du fait de l'absorption à l'extrême surface de la plaquette de silicium minimisant ainsi les dommages en volume provoqués par le traitement laser[21].

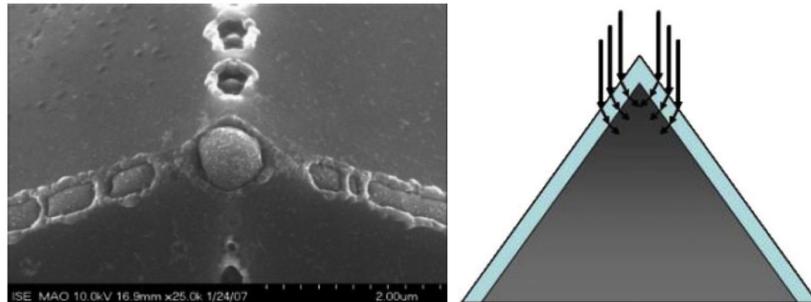


FIGURE 1.21 – À gauche photo MEB d'une ablation laser de nitrure de silicium à très faible fluence. Le phénomène d'ablation est plus important sur les arrêtes et sommet de la pyramide. À droite, schéma de principe montrant la plus grande interaction laser-matière induite au sommet d'une pyramide. D'après [69]

Les recherches s'orientent aujourd'hui sur la structuration de la couche antireflet tout en limitant les dommages dans le matériau. Le challenge étant de ne pas endommager l'émetteur lors de l'ablation du nitrure de silicium. Ainsi, l'indice de la couche antireflet peut être modifié pour favoriser l'absorption dans le nitrure [45] [68]. Une alternative proposée dans la littérature est d'employer une couche tampon fortement absorbante, comme le silicium amorphe, pour limiter l'endommagement de la couche de silicium [47]. Le mécanisme d'ablation de la couche dépend en effet fortement du lieu où l'énergie laser incidente est absorbée [55]. En limitant la quantité d'énergie absorbée dans le silicium, on réduit l'augmentation de température dans le substrat, et par conséquent les dommages induits (cf. figure 1.22).

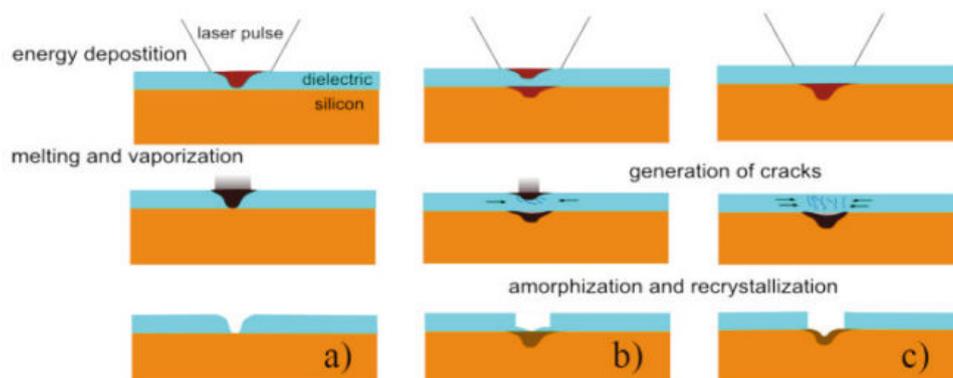


FIGURE 1.22 – Ablation laser de diélectrique. Cas a : absorption de l'énergie laser incidente dans le diélectrique, Cas c : dans le silicium, Cas b : dans les deux. D'après [55].

Les études sur l'ablation de couches de passivation sont moins nombreuses. Les défis posés par l'ablation d'une couche de diélectrique en face arrière sont en effet moins importants. N'ayant pas de jonction à endommager, les plages de paramètres de traitement laser sont moins critiques à développer. On retrouve néanmoins des recherches sur l'ablation d'oxyde de silicium en face arrière au moyen de lasers compatibles avec une utilisation industrielle [38] [94], ainsi que des comparaisons des différents types de lasers [32] ou encore l'emploi d'une couche tampon pour minimiser l'endommagement [82]. L'ablation de couche d'oxyde d'aluminium fait l'objet de peu de recherches spécifiques, hormis sur l'emploi de lasers particuliers comme les excimers [59]. De manière générale, la maîtrise de l'ablation assistée laser du nitrure de silicium, même simplement utilisé pour ses propriétés de passivation [100], reste centrale. En effet, en plus d'être le diélectrique le plus communément usité dans le monde du photovoltaïque, il concentre la plupart des problématiques liées à l'ablation de diélectrique (très faible absorption du rayonnement incident pour du SiN_x stoechiométrique, couche fine, etc.). Ainsi les développements nés autour du nitrure de silicium sont aisément transposables à l'ablation d'autres types de couches en face arrière.

L'étude de l'ablation de diélectrique par voie laser se focalise donc particulièrement sur l'ablation du nitrure de silicium dans le cadre d'une application au photovoltaïque de première génération. Il s'agit en effet du diélectrique concentrant le plus de challenges technologiques, surtout en face avant, où son ablation doit s'effectuer sans aucun dommage de l'émetteur. Nous aborderons dans le prochain chapitre une étude de l'ablation du SiN_x dans la perspective de la réalisation de métallisation électrochimique. Nous identifierons les mécanismes mis en jeu, caractériserons les dommages induits, et réaliserons des cellules solaires. Dans un second temps, nous exploiterons ces résultats pour l'ablation d'autres types de diélectriques servant de couche de passivation en face arrière.

1.6.4 Modélisation des procédés laser pour le photovoltaïque

Le développement des procédés évoqués précédemment s'accompagne de la mise au point de modèles numériques capables d'aider à la compréhension de mécanismes mis en jeu ainsi qu'à l'optimisation des paramètres technologiques. La modélisation numérique de l'interaction laser-matière est apparue dès que les capacités informatiques ont été suffisantes pour décrire le comportement des premiers lasers [6]. On trouve en effet très vite des travaux théoriques sur des laser continus, puis sur des lasers pulsés [2]. Aujourd'hui, l'essentiel des avancées dans ce domaine est réalisé pour les laser dits ultracourts (durée de pulse inférieure à la centaine de femtosecondes) [16] [111]. L'interaction laser/matière en régime nanoseconde, qui nous intéresse dans le cadre de ces travaux, est considérée comme bien connue. Cependant, le passage au cas particulier du photovoltaïque demande, comme toute application spécifique, un travail de recherche, de développement, et d'approfondissement indispensable. En effet, les empilements de diélectriques propres

aux cellules solaires ont donné lieu à de nombreux travaux [17] [85] [97], tout comme l'utilisation d'une couche de dopants en surface pour laquelle les travaux de simulation numérique sont très récents [70]. L'état de surface des cellules texturisées est lui aussi très particulier [69]. Parmi ces études, il est intéressant de relever les résultats suivants :

Études sur la modélisation de l'ablation de diélectriques

- L'utilisation d'un laser nanoseconde autorise la mise en place d'un modèle thermique où les températures du réseau cristallin et des électrons sont identiques [56] [17] (modèle à une température) ;
- L'ablation de diélectriques apparaît comme un mécanisme à seuil, lié à la température atteinte dans les matériaux [17] [13] ;
- Si l'on cherche à modéliser l'ablation du silicium, il est préférable d'utiliser un modèle autorisant une modification du maillage au cours de la simulation afin de minimiser le temps de calcul. Dans le cas d'ablation de diélectriques, cette modification ne semble pas indispensable. [35] ;
- Les variations avec la température du coefficient d'absorption et de réflexion du silicium à l'état liquide peuvent être négligées sans amener d'importants écarts avec l'expérience. [44]

La modélisation du dopage assistée par laser

- L'efficacité du procédé repose sur la fonte de la surface du substrat [36] [61] ;
- Dans le cas du procédé IPE, l'interaction laser entraîne la fonte localisée du silicium ainsi que l'ablation ou l'évaporation (selon l'énergie incidente) de la couche de verre de phosphore présente en surface. Le refroidissement de la surface semble ensuite suffisamment long pour permettre la recristallisation de la zone fondue, et dans le même temps, une partie du PSG évaporé se re-condense et peut servir à nouveau de source de dopants (cf. figure 1.23). Köhler a ainsi pu grâce à son modèle approximer les profils de concentrations en phosphore après traitement laser [70] ;
- L'augmentation du coefficient de diffusion des espèces dopantes dans le silicium fondu est si importante (multiplication par 7 ordres de grandeur), et le temps d'interaction laser si court (dizaines de nanosecondes) que l'on peut négliger tous les phénomènes de diffusion à l'état solide [24] [70] [36] ;
- Pour le procédé IPE, la source de dopants peut être considérée comme une source de dopants infinie en première approximation [70].

Dans le prochain chapitre, nous développerons le modèle mis en place au cours de ces travaux de thèse. Son objectif est d'aider à l'optimisation des paramètres de procédés d'ablation de la couche antireflet et de dopage laser.

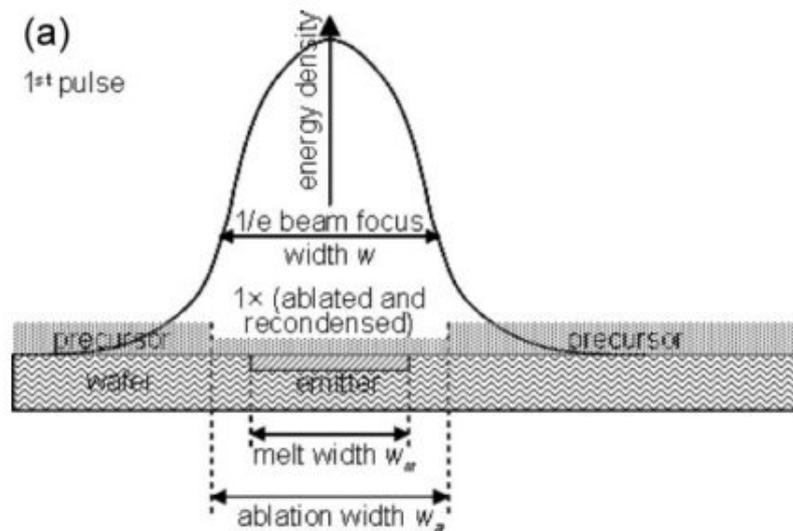


FIGURE 1.23 – Modèle de simulation numérique prenant en compte le re-dépôt de la source de dopant après un pulse laser. D'après [70].

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu le fonctionnement d'une cellule solaire, ses principales caractéristiques électriques ainsi que les principales sources de pertes limitant le rendement de conversion photovoltaïque. Nous avons ensuite vu le procédé standard de fabrication d'une cellule industrielle, avant de nous pencher sur les structures développées en laboratoire permettant une augmentation du rendement. Nous nous sommes enfin attardés sur les possibilités de réaliser ces architectures au moyen de traitements laser en vue de la réalisation de cellules à hauts rendements à échelle industrielle. Nous avons ainsi vu que les procédés laser sont aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches, principalement centrées autour de deux axes pour les cellules de première génération en silicium : l'ablation de diélectrique, et notamment de la couche antireflet en face avant, ainsi que la réalisation de dopages localisés. L'outil laser présent au laboratoire INL nous permet d'étudier ces deux familles de procédés. Le rayonnement UV semble en effet bien adapté à l'ablation de couches de diélectrique, et bien qu'aujourd'hui l'essentiel des études sur le dopage se fasse avec des lasers verts, la réalisation de dopages localisés au moyen d'un laser ultra-violet est possible et permet des résultats tout à fait comparables. Dans les chapitres trois et quatre, nous développerons les études effectuées dans le cadre de ces travaux de thèse autour de ces thématiques. Au cours du prochain chapitre, nous allons nous attarder sur le modèle de simulation mis en place pour aider à la compréhension de ces procédés. Ce modèle nous servira en effet à illustrer et appuyer les résultats expérimentaux.

Chapitre 2

Modélisation de l'interaction laser-matière

2.1 Introduction

Aujourd'hui, la modélisation numérique est un outil indispensable en ingénierie pour optimiser un procédé. Elle permet en effet de faire varier aisément une multitude de paramètres, avec quasiment pour seules contraintes le temps de calcul et les limites du domaine de validité du modèle. C'est également un outil très utile à la recherche. La simulation permettant de confronter rapidement et efficacement des hypothèses sur des mécanismes physiques à des résultats expérimentaux.

Ainsi, c'est pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors des traitements laser étudiés dans cette thèse qu'un modèle de simulation numérique a été développé. Le premier objectif de ce travail de simulation est de construire un modèle simple et rapide à mettre en place, afin de nous aider par la suite à expliquer les différents procédés (ablation de diélectriques, dopage localisé), et d'identifier les paramètres laser clefs permettant d'optimiser les résultats expérimentaux. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les aspects généraux du modèle, les équations utilisées ainsi que ses limites d'application. Nous verrons ensuite comment le faisceau laser et l'échantillon ont été modélisés. Puis, nous nous attarderons sur son implémentation dans le logiciel de calcul par éléments finis COMSOL Multiphysics [®]. Enfin, nous conclurons sur des exemples d'applications du modèle.

2.2 Présentation du modèle

2.2.1 Aspects Généraux

Le modèle développé ici a deux grandes applications : la simulation de l'ablation sélective d'une couche de diélectrique (en particulier du nitrure de silicium) et la simulation d'un dopage localisé à partir d'une source de dopants présente en surface. Dans le cas d'un laser pulsé nanoseconde, le laser peut être considéré comme une source de chaleur

(si la longueur d'onde utilisée est telle qu'il n'y ait pas de procédé photo-chimique) [6], et un modèle dit "à une température" peut être utilisé pour décrire le régime thermique dans le matériau. Par opposition, dans le cas d'un laser ultra court, un modèle "à deux températures" doit être mis en œuvre afin de prendre en compte la différence entre la température des électrons et celle du réseau cristallin [56].

Le modèle construit est donc essentiellement un modèle thermique, où l'on résout l'équation de la chaleur dans laquelle le terme source est lié à l'énergie laser absorbée en volume dans l'échantillon. Dans le même temps, une seconde équation est résolue pour traduire l'évolution du profil des dopants. Afin de minimiser le temps de calcul, la simulation proposée ici considère l'interaction d'un pulse laser unique avec l'échantillon.

2.2.2 Équations fondamentales

L'équation différentielle décrivant les effets thermiques dus au laser incident est l'équation de transfert de la chaleur :

$$\rho(T)C_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k_{th}(T)\nabla T) + Q \quad (2.1)$$

Où $\rho(T)$ est la masse volumique du matériau, $C_p(T)$ la chaleur spécifique, T la température, t le temps, k_{th} la conductivité thermique et Q la source de chaleur en volume due à l'énergie laser absorbée.

Le terme source peut s'écrire de la façon suivante [77] :

$$Q = (1 - R(T))\alpha(T)P_{in}(x, t)I(y) \quad (2.2)$$

Où $\alpha(T)$ est le coefficient d'absorption du matériau, $R(T)$ la réflectivité de la surface, P_{in} la puissance laser incidente and $I(y)$ l'intensité relative donnée par la loi de Beert-Lambert (suivant l'axe y perpendiculaire à la surface de l'échantillon) :

$$I(y) = \exp\{-\alpha(T)|y|\} \quad (2.3)$$

De plus, le coefficient d'absorption $\alpha(T)$ et la réflectivité $R(T)$ peuvent être calculés à partir de l'indice de réfraction complexe $n - ik$:

$$\alpha(T) = \frac{4\pi k(T)}{\lambda} \quad (2.4)$$

$$R(T) = \frac{(n(T) - 1)^2 + k(T)^2}{(n(T) + 1)^2 + k(T)^2} \quad (2.5)$$

Où λ est la longueur d'onde du laser incident.

Comme nous le verrons, l'exploitation des résultats de la résolution de l'équation de la chaleur permet de tirer des conclusions sur les phénomènes d'ablation, mais afin de simuler

l'évolution du profil de dopage de l'émetteur (ainsi que l'incorporation d'atomes dopants), il est nécessaire de résoudre dans le même temps l'équation différentielle décrivant les phénomènes de diffusion, la seconde loi de Fick.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla (D(T)\nabla c) \quad (2.6)$$

Où c est la concentration de dopants, $D(T)$ le coefficient de diffusion dans le substrat, T la température et t le temps.

Il est important de noter que la plupart des paramètres cités sont dépendants de la température. Il est impératif de prendre en compte cette évolution dans le cadre du modèle. En effet, le traitement laser permet d'atteindre la fonte, voire la vaporisation, de certains matériaux. Les propriétés physiques peuvent évoluer de façon drastique au-cours et après changement de phase. Nous reviendrons sur ces évolutions lorsque nous nous attarderons sur les propriétés des matériaux.

2.2.3 Hypothèses du modèle

Comme tout modèle, celui présenté ici n'est qu'une approximation de la réalité et repose sur une série d'hypothèses et d'approximations qu'il convient de vérifier.

- Le rayonnement laser est absorbé en volume selon la loi de Beer-Lambert.
Cette condition est vérifiée pour les énergies incidentes accessibles avec le laser utilisé pour ces travaux.
- La fraction d'énergie absorbée est déterminée par la quantité $(1 - R)$ seule.
Ceci est vrai si $y \gg \frac{1}{\alpha}$, où y l'épaisseur du matériau et α son coefficient d'absorption à la longueur d'onde considérée. Dans l'UV, cette condition est vérifiée pour le silicium.
- Le faisceau laser agit comme une source de chaleur en volume.
La durée de l'impulsion laser ($\approx 10^{-8}$ s) étant très grande devant le temps de relaxation thermique des électrons ($\approx 10^{-13}$ s), on peut considérer qu'électrons et phonons sont en équilibre thermique. Le laser peut donc être considéré comme une source de chaleur. Notons que dans la littérature, il est commun pour une source UV de considérer que cette source de chaleur en volume est assimilable à une source de chaleur en surface du fait des très grands coefficients d'absorption du silicium à ces longueurs d'onde [23]. Dans notre cas, nous avons choisi de ne pas faire cette simplification afin de rendre notre modèle adaptable facilement à d'autres longueurs d'onde laser.

- Le transfert thermique se fait essentiellement par conduction, les phénomènes de rayonnement et de convection sont négligeables.

2.3 Modélisation du faisceau laser

Comme nous venons de le voir, l'énergie incidente apportée par le laser va se traduire sous la forme d'une source de chaleur en volume dans le matériau. Nous allons maintenant étudier comment cette transformation est traduite dans le modèle numérique utilisé.

2.3.1 Géométrie du faisceau incident

On considère que le faisceau laser est parfaitement Gaussien. Du fait de la symétrie de révolution (figure 2.1), on peut se limiter à un calcul en deux dimensions (x dans le plan du substrat, et y suivant la direction de propagation).

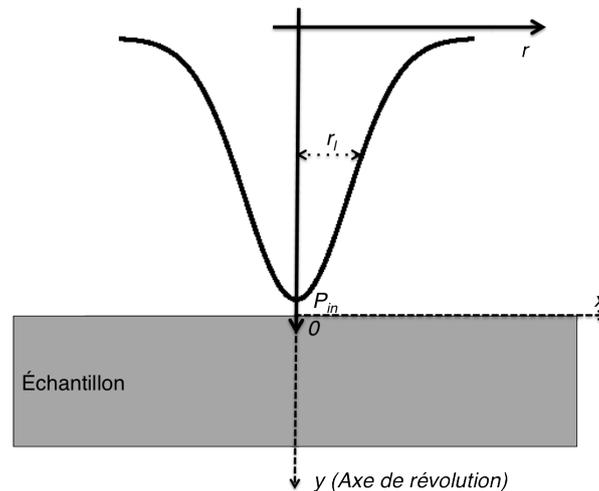


FIGURE 2.1 – Allure générale de la puissance laser incidente.
Le faisceau gaussien présente une symétrie de révolution.

La densité de puissance laser incidente P_{in} (Watt par m^2) est distribuée dans le temps et l'espace selon l'expression suivante :

$$P_{in}(r, t) = P_0 \exp \left\{ - \left(\frac{t - t_0}{\tau/2} \right)^2 \right\} \exp \left\{ - \left(\frac{r}{r_l} \right)^2 \right\} \quad (2.7)$$

Où P_0 est la puissance crête du faisceau laser, t_0 sa position temporelle, τ la durée du pulse, r_l le rayon du faisceau à mi-hauteur. Notons que r_l varie selon la loi de propagation d'un faisceau gaussien.

$$r_l = r_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda |y|}{\pi r_0^2} \right)^2} \quad (2.8)$$

Où r_0 est le rayon à mi-hauteur au plan focal, λ la longueur d'onde et $|y|$ la distance par rapport au plan focal.

2.3.2 Expression de la puissance crête

Expérimentalement, P_0 n'est pas directement accessible, seule la puissance moyenne, P_m , est mesurable par nos équipements de mesure. De plus, il est intéressant de lier $P_{in}(x, t)$ à la fluence moyenne par pulse F_p , paramètre utilisé pour exploiter les résultats expérimentaux.

On peut écrire simplement :

$$F_p = \frac{P_m}{fS} \quad (2.9)$$

Où f est la fréquence de répétition du laser (nombre d'impulsions par seconde) et S la surface du spot laser.

Considérons $P_{in}(t)$ la fonction décrivant un pulse unique dans le temps et sur tout l'espace (figure 2.2).

$$P_{in}(t) = \iint P_{in}(r, t) dS \quad (2.10)$$

$$P_{in}(t) = P_0 \exp \left\{ - \left(\frac{t - t_0}{\tau/2} \right)^2 \right\} \iint \exp \left\{ - \left(\frac{r}{r_l} \right)^2 \right\} dS \quad (2.11)$$

$$P_{in}(t) = P_0 \pi r_l^2 \exp \left\{ - \left(\frac{t - t_0}{\tau/2} \right)^2 \right\} \quad (2.12)$$

Ainsi, avec $P_{0,S} = P_0 S$ où S est égale à πr_0^2 , surface du pulse incident à mi-hauteur,

$$P_{in}(t) = P_{0,S} \exp \left\{ - \left(\frac{t - t_0}{\tau/2} \right)^2 \right\} \quad (2.13)$$

Soit $P_{in}^t(t)$, fonction périodique de période $1/f$, qui décrit la succession de tous les pulses au cours du temps (figure 2.2).

On peut écrire les relations :

$$P_m = \frac{1}{1/f} \int_0^{1/f} P_{in}^t(t) dt \quad (2.14)$$

Et

$$\int_0^{1/f} P_{in}^t(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{in}(t) dt \quad (2.15)$$

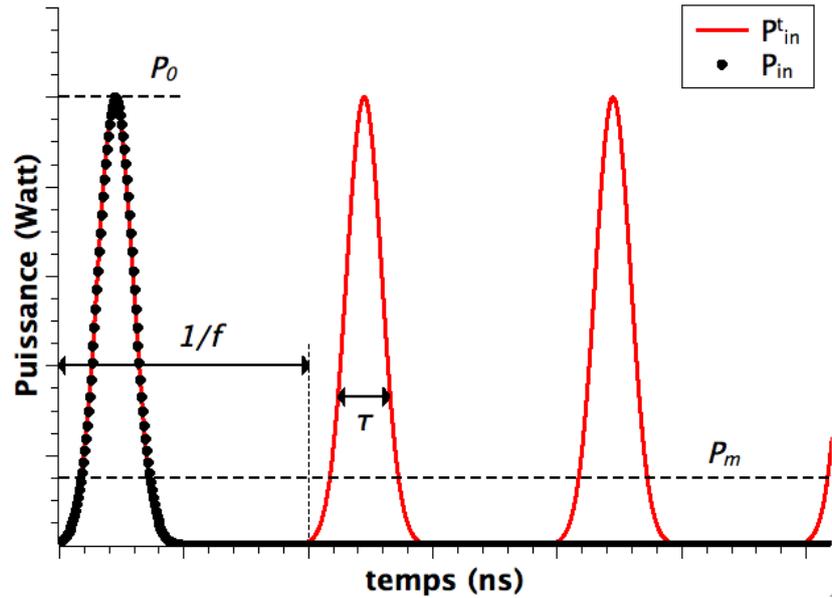


FIGURE 2.2 – Représentation de la puissance incidente du laser en fonction du temps.

Ces deux dernières équations donnent :

$$P_m = \frac{1}{1/f} \int_{-\infty}^{+\infty} P_{in}(t) dt \quad (2.16)$$

Soit avec 2.13,

$$P_m = f P_{0,S} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ - \left(\frac{t - t_0}{\tau/2} \right)^2 \right\} dt \quad (2.17)$$

En intégrant,

$$P_m = f P_{0,S} \frac{\sqrt{\pi} \tau}{2} \quad (2.18)$$

On arrive ainsi avec les relations 2.9 et 2.18, à l'expression de la puissance crête en fonction de la fluence moyenne par pulse :

$$P_{0,S} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{F_p S}{\tau} \quad (2.19)$$

Ou si l'on exprime la densité de puissance en watt par mètre carré :

$$P_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{F_p}{\tau} \quad (2.20)$$

$$P_{in}(x, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{F_p}{\tau} \exp \left\{ - \left(\frac{t - t_0}{\tau/2} \right)^2 \right\} \exp \left\{ - \left(\frac{x}{r_l} \right)^2 \right\} \quad (2.21)$$

2.3.3 Absorption du faisceau

Maintenant que nous pouvons lier l'expression du faisceau incident à nos paramètres expérimentaux, il nous faut définir la source de chaleur volumique résultant de l'absorption de l'énergie laser. Comme nous l'avons vu précédemment, le terme source Q peut s'écrire de la façon suivante :

$$Q = (1 - R(T))\alpha(T)P_{in}(x, t)I(y) \quad (2.22)$$

Soit,

$$Q = (1 - R(T))\alpha(T)\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{F_p}{\tau}\exp\left\{-\left(\frac{t-t_0}{\tau/2}\right)^2\right\}\exp\left\{-\left(\frac{x}{r}\right)^2\right\}\exp\{-\alpha(T)y\} \quad (2.23)$$

Notons que si elle n'apparaît pas directement, la longueur d'onde du laser influence grandement le terme Q , puisqu'elle détermine les paramètres $\alpha(T)$ et $R(T)$.

La figure 2.3 donne un exemple de la distribution du terme source (en $y = x = 0$) dans une structure simple Si/SiN. On peut voir que l'essentiel de la source de chaleur se trouve dans le substrat.

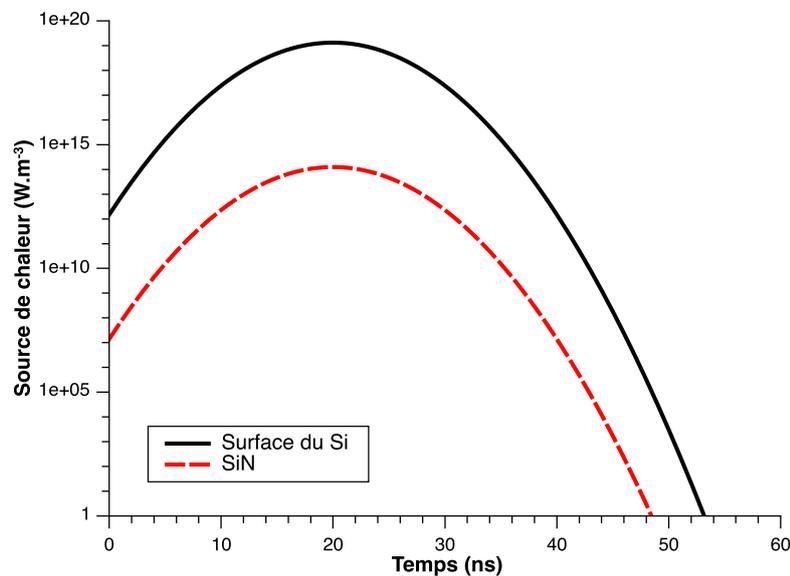


FIGURE 2.3 – Exemple de distribution de la source de chaleur dans le temps. L'énergie incidente est majoritairement absorbée dans le substrat à cause du relativement faible coefficient d'absorption du nitrure de silicium à 355 nm.

2.4 Modélisation de l'échantillon

2.4.1 Géométrie

Du fait de la symétrie (axe de révolution), le problème peut être ramené à deux dimensions. La résolution se fera ainsi dans le plan $(x, 0, y)$. Par commodité dans l'utilisation du logiciel COMSOL, on prendra par la suite les notations rapportées dans la figure 2.4.

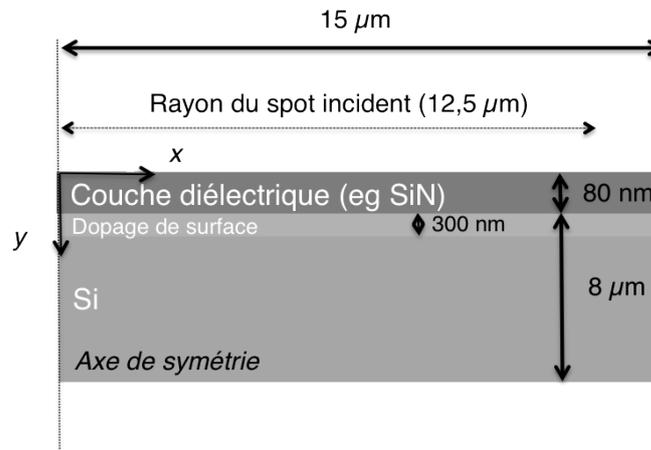


FIGURE 2.4 – Structure et géométrie de l'échantillon.

Le spot laser faisant $25 \mu\text{m}$ de diamètre dans le plan focal, la dimension de l'échantillon modélisé suivant l'axe x doit être supérieure à $12,5 \mu\text{m}$. Plusieurs essais de simulations ont montré qu'une longueur de $15 \mu\text{m}$ était suffisante pour prendre en compte la diffusion latérale de la chaleur sans augmenter le temps de calcul de façon significative. La dimension suivant l'axe y est quant à elle déterminée par la longueur de diffusion thermique δ_{th} .

$$\delta_{th} = 2\sqrt{\chi\tau} \quad (2.24)$$

Avec :

$$\chi = \frac{k_{th}}{\rho C_p} \quad (2.25)$$

Où χ est la diffusivité thermique du matériau, k_{th} la conductivité thermique, ρ la masse volumique, C_p la chaleur spécifique et τ la durée du pulse.

Pour le cas de notre laser nanoseconde ($\tau = 10 \text{ ns}$) fonctionnant dans l'ultraviolet (longueur d'onde 355 nm) et pour du silicium, $\delta_{th} \approx 1,8 \mu\text{m}$. La dimension suivant l'axe y retenue pour le modèle est de quatre fois δ_{th} soit $\approx 8 \mu\text{m}$.

2.4.2 Changements de phase

La prise en compte du changement de phase des matériaux est un point crucial de la modélisation thermique. Néanmoins, l'introduction de ces phénomènes dans un modèle nu-

mérique augmente considérablement les temps de calcul du fait des fortes et brusques variations des paramètres physiques, qui compliquent la convergence du modèle. Il convient donc de choisir avec précaution le domaine de température pour lequel le modèle sera valable.

Pour ce modèle, le changement de phase solide/liquide du silicium est introduit dans le calcul de manière à pouvoir approximer au mieux les températures atteintes lors des traitements laser, et à pouvoir modéliser le dopage induit par l'échauffement laser qui se produit à l'état liquide. Les plages d'énergie utilisées dans les procédés étudiés autorisent néanmoins à ne pas tenir compte du changement de phase liquide/vapeur du silicium. On cherche en effet à minimiser les dommages induits à la surface et par conséquent à ne pas vaporiser le silicium. Afin de minimiser le temps de calcul, les changements de phases des différents diélectriques à la surface ne seront pas pris en compte. On considère en effet en première approximation que, pour une température supérieure à sa température de vaporisation, le diélectrique est directement vaporisé. Les régions qui ont vu de telles températures seront considérées comme ablatées à la fin de la simulation lors du post-traitement. Il s'agit là d'une approximation forte, puisque la chaleur latente de vaporisation n'est pas prise en compte, et que le diélectrique est considéré toujours présent lors du refroidissement. Nous verrons cependant que cette simplification conduit à des résultats très cohérents avec l'expérience, surtout aux faibles énergies incidentes, et permet selon nos essais de diminuer le temps de calcul d'un facteur deux. Le modèle n'est donc valable que pour des températures du substrat inférieures à 3538 K (T° d'ébullition du silicium), et ne constitue qu'une première approximation lorsque les températures dans les diélectriques en surface dépassent leur température de vaporisation.

Le changement de phase est introduit par un modèle enthalpique. Ainsi le passage solide/liquide demande de fournir une chaleur égale à la chaleur latente de fusion E_{lm} et, de manière symétrique, le passage liquide/solide dégage cette chaleur. Il existe plusieurs façons de tenir compte de la chaleur latente de fusion dans un modèle numérique. La plus répandue est sans doute de considérer une augmentation arbitraire de la capacité calorifique ($C_{p,lm}$) autour de la température de fusion [70] [97] [44] qui vérifie l'équation 2.26.

$$E_{lm} = \int C_{p,lm} dT \quad (2.26)$$

Cette méthode a pour inconvénient de rendre parfois difficile la convergence du modèle du fait de la forte augmentation (quatre ordres de grandeur dans notre cas) de C_p autour de la température de fusion. Pour éviter cela, une autre voie a été empruntée : la chaleur latente de fusion est prise en compte en retranchant la quantité de chaleur nécessaire au changement de phase du terme source Q pour des températures supérieures à la température de fusion. Lorsque la température redescend, cette quantité de chaleur est à nouveau

ajoutée à Q pour traduire le passage liquide/solide [23].

Ainsi la source de chaleur en volume devient dans le silicium :

$$Q = Q_s \text{ Pour } T < T_{f,Si} \quad (2.27)$$

Et

$$Q = Q_s - Q_{lm} \text{ Pour } T > T_{f,Si} \quad (2.28)$$

Où Q_s est le terme source dû à l'interaction laser tel que nous l'avons défini précédemment, T la température et $T_{f,Si}$ la température de fusion du silicium. Q_{lm} est la chaleur dissipée pendant le changement de phase dont l'expression est donnée par l'équation 2.29.

$$Q_{lm} = \frac{E_{lm}\rho}{\tau} \quad (2.29)$$

Avec ρ la masse volumique et τ la durée du pulse.

2.4.3 Propriétés des matériaux

Nous listerons ici les propriétés physiques du silicium, du nitrure de silicium et du verre de phosphore nécessaires à la résolution de notre modèle numérique.

Silicium

Le silicium cristallin est un matériau semiconducteur qui possède trois énergies de gap caractéristiques (figure 2.5). Un premier gap indirect à $E_g = 1,12$ eV, et deux autres gaps directs à plus hautes énergies ($E_{g,1} = 3,4$ eV et $E_{g,2} = 4,2$ eV) [14]. Son absorption présente une évolution spectrale caractéristique [43] (cf. figure 2.6). Pour des photons d'énergies comprises entre E_g et $E_{g,1}$, elle est relativement peu efficace. En effet, en raison du caractère indirect du gap, l'absorption d'un photon à ces énergies demande l'intervention d'un phonon diminuant la probabilité d'un tel phénomène. Au delà de $E_{g,1}$ le gap est direct et la transition bande à bande ne fait plus intervenir de phonon, la probabilité d'absorption augmente donc (figure 2.6). Pour la longueur d'onde qui nous intéresse dans le cadre de ces travaux (355 nm), l'interaction laser-matière est très efficace. On considère que l'intégralité de l'énergie incidente sera absorbée sur les dix premiers nanomètres.

Ces propriétés optiques sont valables à 300 K et l'élévation en température induit une variation de ces valeurs [65] [66]. Ces variations sont peu connues à mesure que l'on s'éloigne de la température ambiante et que l'on se rapproche de la température de fusion du Si. Ainsi, dans ce modèle, on choisit de considérer des valeurs constantes de la réflectivité pour chaque phase du silicium, et l'on considère la variation de α suffisamment faible pour être négligée. Le tableau 2.1 résume les valeurs des paramètres thermiques et optiques prises pour notre simulation numérique issues de la littérature [60] [87] [113].

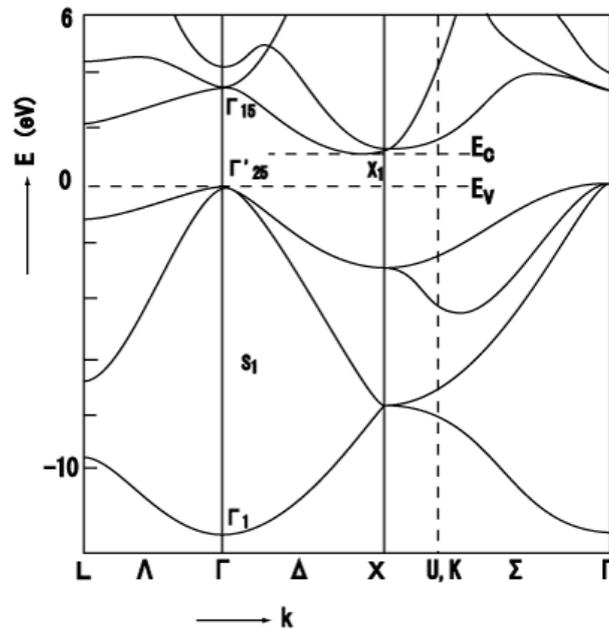


FIGURE 2.5 – Structure de bande du silicium.

Paramètres	Valeurs	Commentaires
α_{Si}	10^8 m^{-1}	Absorption à 355 nm
k_{Si}	3	Coefficient d'extinction à 355 nm
n_{Si}	5,2	Indice optique à 355 nm
$R_{Si,Liquide}$	0,7	Réfectivité à l'état liquide
$T_{f,Si}$	1687 K	Température de fusion
E_{lm}	1650 J.g^{-1}	Chaleur latente de fusion
$C_{p,Si,Solide}$	$703 + 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Capacité calorifique à l'état solide
$C_{p,Si,Liquide}$	$965 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Capacité calorifique à l'état liquide
$\rho_{Si,Solide}$	2330 kg.m^{-3}	Masse volumique à l'état solide
$\rho_{Si,Liquide}$	2500 kg.m^{-3}	Masse volumique à l'état liquide
$k_{th,Si,Solide}$	$26,212 + 647,03 \exp\left(\frac{-T}{196,47}\right) \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Conductivité thermique à l'état solide
$k_{th,Si,Liquide}$	$200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Conductivité thermique à l'état liquide

TABLE 2.1 – Propriétés physiques du silicium.

Nitrure de silicium

L'absorption du rayonnement laser incident par le nitrure de silicium dépend de sa stœchiométrie. En effet, plus le SiN_x est riche en silicium, plus son coefficient d'absorption est élevé dans l'UV. Pour un nitrure de silicium stœchiométrique, cas le plus généralement rencontré en photovoltaïque, ce coefficient est très faible (cinq ordres de grandeurs inférieurs à celui du silicium cristallin) et l'essentiel de l'énergie apportée par le laser sera absorbé par le substrat de Si. Pour un nitrure de silicium riche en Si, ce phénomène s'inverse et l'essentiel de l'énergie incidente est absorbée dans la couche de diélectrique. Notons que l'enrichissement en silicium du SiN dépend essentiellement du rapport de gaz NH_3/SiH_4 utilisé lors du dépôt PECVD de la couche [75]). Comme le montre la figure

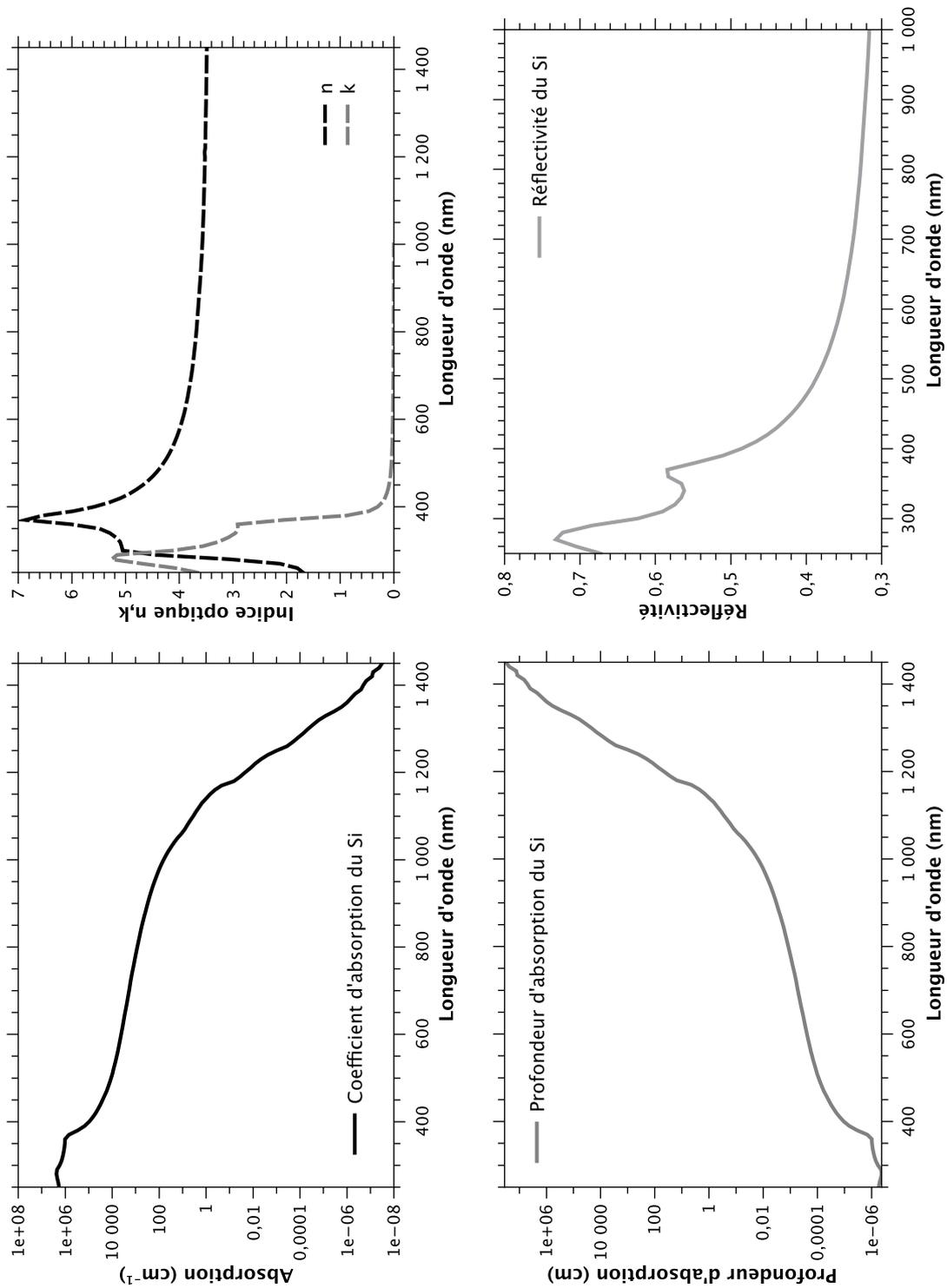


FIGURE 2.6 – Propriétés optiques du silicium cristallin.

2.7, à 355 nm, n varie de 2,0 à 3,2 et k de 0 à 1,58 pour un rapport des gaz variant de 2 à 30. Comme nous le verrons la stœchiométrie a une grande influence sur le mécanisme d'ablation de la couche antireflet.

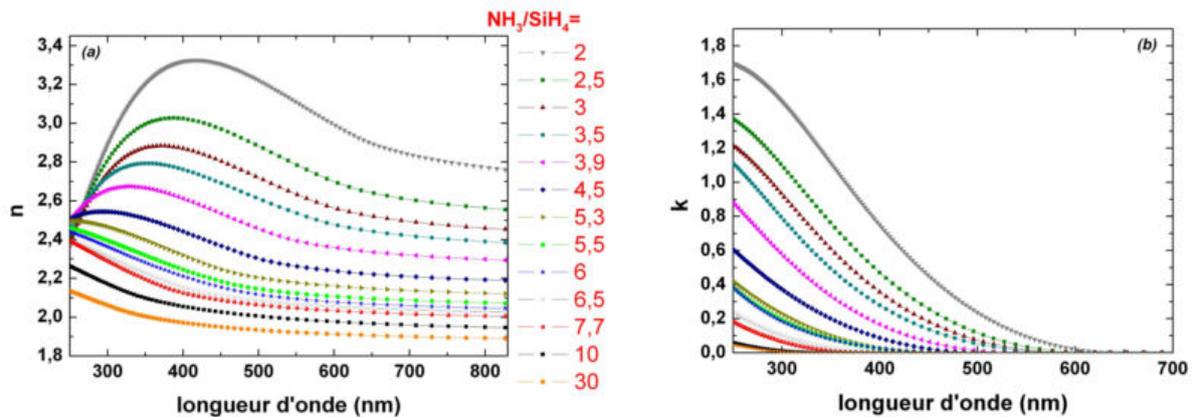


FIGURE 2.7 – Propriétés optiques du nitrure de silicium en fonction du rapport des gaz précurseurs. D'après [75]

Le tableau 2.2 récapitule les propriétés optiques et physiques nécessaires à la résolution de notre modèle numérique. Les valeurs présentées sont pour un nitrure de silicium stœchiométrique [26] [87].

Paramètres	Valeurs	Commentaires
α_{SiN}	$35 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$	Absorption à 355 nm
k_{SiN}	0,001	Coefficient d'extinction à 355 nm
n_{SiN}	2,1	Indice optique à 355 nm
$T_{v,SiN}$	2150 K	Température de vaporisation
$C_{p,SiN}$	$700 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Capacité calorifique
ρ_{SiN}	$3100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Masse volumique
$k_{th,SiN}$	$20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Conductivité thermique

TABLE 2.2 – Propriétés physiques du nitrure de silicium.

Verre de phosphore

Le verre de phosphore (PSG) servant de source de dopants lors de la réalisation d'émetteurs sélectifs par diffusion-laser localisée est considéré en première approximation dans le modèle numérique comme ayant des propriétés optiques et thermiques très proches d'un verre standard. Les variations de ces propriétés induites par la présence de phosphore sont en effet difficiles à mesurer du fait de la faible épaisseur de la couche. De plus, des mesures par ellipsométrie sur les PSG utilisés donnent des indices optiques proches de 1,5, montrant que cette hypothèse est fondée d'un point de vue optique.

Paramètres	Valeurs	Commentaires
α_{PSG}	10 m ⁻¹	Absorption à 355 nm
k_{PSG}	0,001	Coefficient d'extinction à 355 nm
n_{PSG}	1,5	Indice optique à 355 nm
$C_{p,PSG}$	730 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Capacité calorifique
ρ_{PSG}	2200 kg.m ⁻³	Masse volumique
$k_{th,PSG}$	1,4 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Conductivité thermique

TABLE 2.3 – Propriétés physiques du verre de phosphore.

2.4.4 Diffusion d'atome dopants

Le coefficient de diffusion du phosphore dans le silicium cristallin est de l'ordre de 3.10^{-12} cm².s⁻¹ à 1100 K [24]. À l'état liquide, ce coefficient est multiplié par un facteur 10^8 , pour arriver à $3,4.10^{-4}$ cm².s⁻¹ [60]. Dans la dizaine de nanosecondes de l'interaction laser matière, on peut ainsi considérer que la diffusion dans le silicium à l'état solide est nulle et que seule celle ayant lieu à l'état liquide est efficace [86] [70]. De ce fait, il est possible d'alléger les calculs de simulations en prenant la valeur du coefficient de diffusion à 0 dans les zones où la température est inférieure à celle de la fonte du silicium. Les ordres de grandeurs étant très similaires, un même raisonnement peut être fait pour la diffusion du bore.

2.5 Implémentation dans COMSOL®

Une manière simple et rapide de mettre en place un modèle numérique est d'utiliser un logiciel de modélisation adapté. On évite ainsi la fastidieuse étape de développement d'un code de calcul personnel. Parmi les nombreux logiciels existant, nous avons choisi d'utiliser COMSOL Multiphysics® de la société COMSOL AB. Il s'agit d'un logiciel de calcul par éléments finis dont la principale caractéristique est de pouvoir lier aisément plusieurs modèles physiques entre eux. L'essentiel des paramètres des matériaux et des équations nécessaires ont été décrits précédemment, nous nous attarderons donc seulement sur certains points spécifiques.

2.5.1 Changements de phase

Les fortes variations dans les paramètres physiques des matériaux sont introduits grâce à une fonction "pas" intégrée à COMSOL : `flc2hs`. Il s'agit d'une fonction heavyside lissée (deux fois dérivables) (figure 2.8).

Ainsi, l'expression d'un paramètre physique en fonction de la température se fera comme suit :

$$H = flc2hs(T - T_{f,si}, \Delta T) \quad (2.30)$$

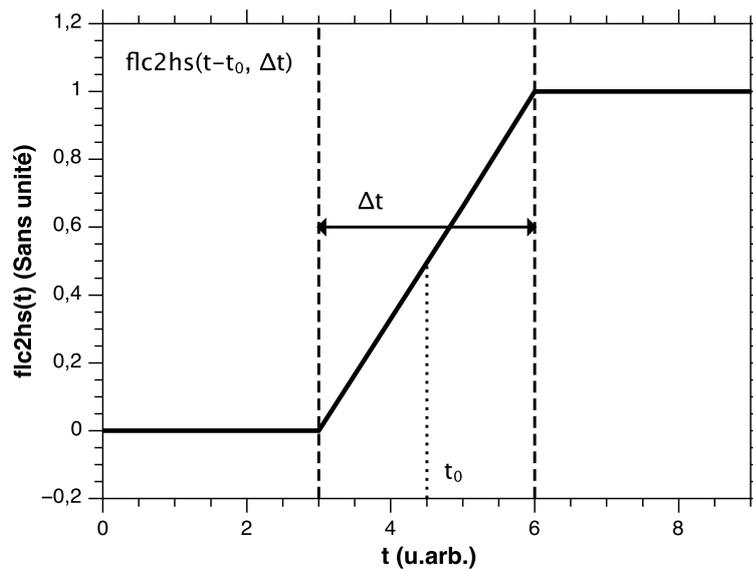


FIGURE 2.8 – Représentation et syntaxe de la fonction flc2hs.

$$M = M_s + (M_l - M_s)H \quad (2.31)$$

Où M_s représente l'expression du paramètre considéré à l'état solide, et M_l son expression à l'état liquide.

2.5.2 Construction du modèle

Deux équations sont à résoudre dans le modèle, l'équation de la chaleur et la seconde loi de Fick. COMSOL intègre deux modules facilitant leur résolution : le module "Heat Transfert (ht)" et le module "Transport of diluted Species (di)".

Module transfert de chaleur

Dans ce premier module, il est nécessaire de définir pour chaque matériau les sources de chaleur en volume qui traduiront l'impact d'un pulse laser. Si l'on prend l'exemple d'une structure Si/PSG/SiN, on a, d'après les équations 2.23 et 2.20 et avec les notations propres à COMSOL :

– Pour le SiN,

$$Q_{SiN} = (1-R) \cdot \text{absSiN} \cdot \exp(\text{absSiN} \cdot y) \cdot P_0 \cdot \exp(-((t-t_0)/(\tau/2))^2) \cdot \exp(-(x/r)^2)$$

Avec R_{SiN} la réflectivité de la structure en surface, absSiN le coefficient d'absorption du nitrure de silicium, P_0 la puissance crête, t_0 la position temporelle du pulse

et tau sa longueur temporelle.

- Pour le PSG,

$$Q_{PSG} = (1-R) \cdot \exp(\text{absSiN} \cdot (-h\text{SiN})) \cdot \text{absPSG} \cdot \exp(\text{absPSG} \cdot (y+h\text{SiN})) \cdot P_0 \cdot \exp(-((t-t_0)/(\tau/2))^2) \cdot \exp(-(x/r)^2)$$

Avec $h\text{SiN}$ l'épaisseur de SiN et $\exp(\text{absSiN} \cdot (-h\text{SiN}))$ qui représente le pourcentage d'énergie absorbée dans le nitrure de silicium en surface.

- Pour le Si,

$$Q_{Si} = ((1-R) \cdot \exp(\text{absSiN} \cdot (-h\text{SiN})) \cdot \exp(\text{absPSG} \cdot (-h\text{PSG})) \cdot \text{absSi} \cdot \exp(\text{absSi} \cdot (y+h\text{PSG}+h\text{SiN})) \cdot P_0 \cdot \exp(-((t-t_0)/(\tau/2))^2) \cdot \exp(-(x/r)^2) - (\text{ElmSi} \cdot \rho_{Si} / \tau) \cdot (\text{mod}1.T > T_{fSi})$$

Avec $h\text{PSG}$ l'épaisseur de PSG, $\exp(\text{absPSG} \cdot (-h\text{PSG}))$ qui représente le pourcentage d'énergie absorbée dans le verre de phosphore. Le terme $(\text{ElmSi} \cdot \rho_{Si} / \tau) \cdot (\text{mod}1.T > T_{fSi})$ traduit quant à lui le changement de phase du matériau d'après l'équation 2.29.

Module diffusion de dopants

La prise en compte du fort coefficient de diffusion à l'état liquide se fait au moyen de la fonction f_{lc2hs} définie précédemment (équation 2.30) :

$$D = D_l H \quad (2.32)$$

Où D est le coefficient de l'espèce dopante considérée, et D_l sa valeur à l'état liquide.

Le profil initial est quand à lui introduit à partir d'une approximation d'un profil expérimental connu.

2.5.3 Conditions aux limites

Pour chacune des frontières de la géométrie une conditions aux limites est appliquée. Pour les frontières internes :

$$\text{Continuité } \vec{n} \cdot (k \nabla T) = 0$$

Pour les frontières externes :

$$\text{Isolation thermique } \vec{n} \cdot (k_1 \nabla T_1 - k_2 \nabla T_2) = 0$$

2.5.4 Maillage

Le maillage de la structure est un élément déterminant de la simulation numérique. Il impacte le temps de calcul, la possibilité de convergence vers une solution ainsi que la fiabilité des résultats obtenus. Dans notre simulation, le point déterminant la taille et la forme du maillage est le coefficient d'absorption du silicium. C'est en effet lui qui détermine principalement la distribution de la source de chaleur en volume induite par le rayonnement laser. Du fait du fort coefficient à 355 nm, l'énergie laser incidente est absorbée sur les dix premiers nanomètres de la surface du substrat. Par conséquent, il est nécessaire que la taille de la maille en surface du Si soit au maximum de 2 nm dans la direction y (figure 2.9), une taille de maille supérieure n'autorisant pas une bonne prise en compte de la source de chaleur en surface. De manière à minimiser le nombre de mailles, et donc le temps de calcul, il est préférable d'utiliser un maillage rectangulaire allongé dans la direction x. Notons que pour faciliter la construction de ce maillage, on peut diviser le substrat en deux sous-domaines, chacun ayant des règles de mailles différentes (tableau 2.4). Avec les dimensions de l'échantillon indiquées précédemment, on arrive à 89411 degrés de libertés (nombre de nœuds \times nombre de variables indépendantes), correspondant à un temps de calcul d'environ 30 min pour la résolution de l'équation de la chaleur seule et d'une trentaine d'heures pour l'équation de la chaleur et la seconde loi de Fick.

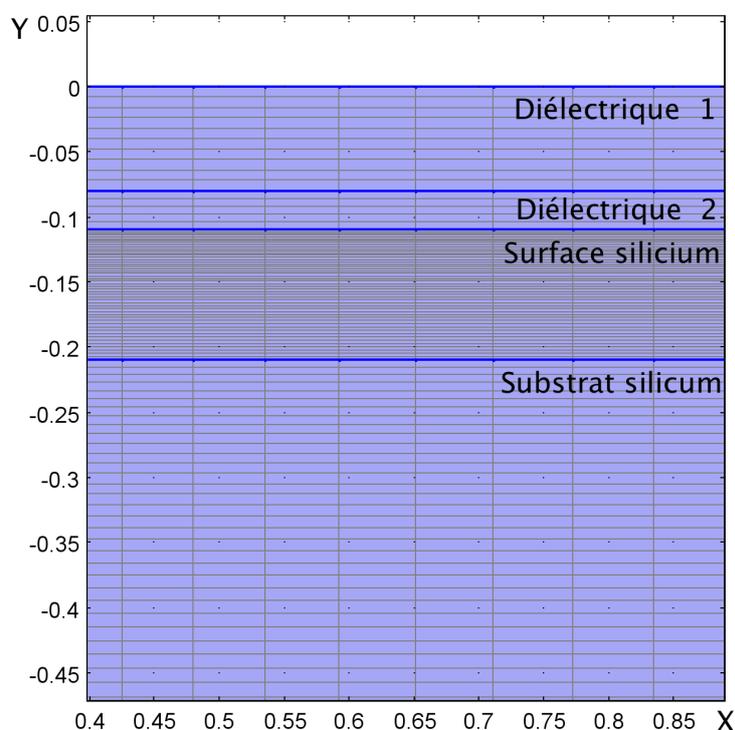


FIGURE 2.9 – Exemple de maillage de la structure.

Zoom sur la surface de l'échantillon. On distingue plusieurs sous domaines dans le maillage : diélectriques en surface, surface du silicium et substrat. Axes gradués en μm .

Zone maillée	Dimensions typiques d'une maille
Diélectrique en surface	$X = 0,1 \mu\text{m}$; $Y = 10 \text{ nm}$
Surface du silicium	$X = 0,1 \mu\text{m}$; $Y = 1 \text{ nm}$
Substrat silicium	$X = 0,1 \mu\text{m}$; $Y = 65 \text{ nm}$

TABLE 2.4 – Dimensions caractéristiques du maillage.

2.5.5 Résolution temporelle

Les équations résolues dans le modèle dépendent de la variable temps t . La résolution est faite entre le temps $t = 0 \text{ ns}$ et le temps $t = 60 \text{ ns}$, avec le maximum du pulse incident à $t = 30 \text{ ns}$ (temps t_0). L'algorithme de résolution (PARDISO) utilise un pas de temps général de 1 ns , réduit à $0,1 \text{ ns}$ entre $t = 10 \text{ ns}$ et $t = 40 \text{ ns}$ pour approximer au mieux les maximum de température et d'énergie incidente. Pour minimiser le temps de calcul, cet intervalle peut être augmenté pour les plus faibles fluences et peut au contraire être affiné (pas de $0,05 \text{ ns}$ par exemple) si le modèle ne converge pas.

2.6 Utilisation du modèle numérique

Le modèle que nous venons de décrire permet donc d'obtenir rapidement l'évolution du comportement thermique de la structure après un pulse laser. De ces données, un grand nombre d'informations peut être retiré, nous allons ici passer en revue quelques résultats remarquables.

La simulation numérique permet de faire évoluer facilement les propriétés du spot laser incident. Ainsi, la figure 2.10 montre l'évolution de la température au cours du temps dans l'axe de symétrie de la structure (cas d'un silicium nu) pour deux longueurs d'onde laser incidente (355 nm et 532 nm). Les fluences et durée de pulse sont identiques pour les deux faisceaux simulés. On peut voir que le comportement thermique induit par ces deux longueurs d'onde est très proche. Dans le premier chapitre, nous avons vu que la plupart des résultats de dopage assisté par laser présents dans la littérature sont obtenus à partir d'un laser vert. Ce résultat de simulation nous montre que l'on peut attendre des résultats très similaires avec un laser UV. C'est en effet le comportement thermique de la structure qui déterminera l'efficacité du dopage, la dimension de la zone fondue déterminant l'évolution du profil de dopants.

La figure 2.11 montre l'évolution de la température maximale à la surface du silicium pour différentes fluences incidentes sur du silicium nu. On peut voir qu'une énergie de $0,52 \text{ J.cm}^{-2}$ est nécessaire pour fondre la surface. On remarque l'influence du changement de phase du matériau sur l'évolution des courbes de températures, après la fonte du silicium la montée en température est plus lente en raison d'une plus forte capacité calorifique à l'état liquide.

De la même manière, la figure 2.12) donne le même type d'informations, mais cette

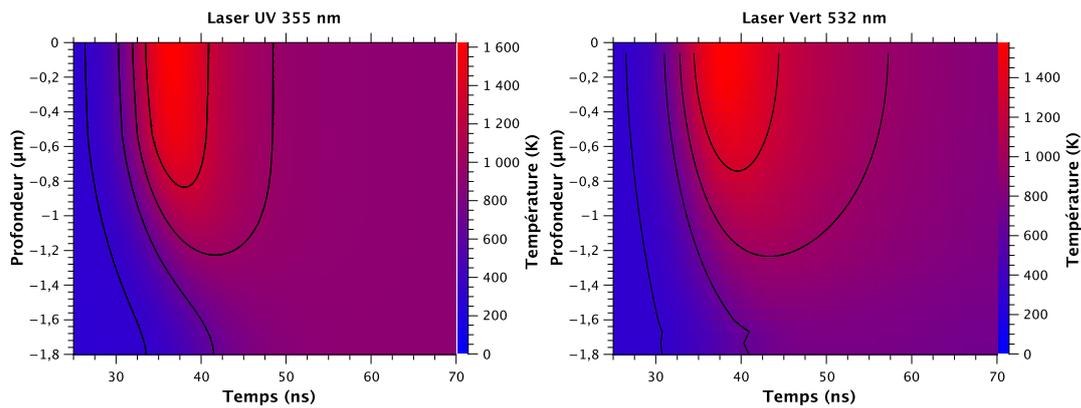


FIGURE 2.10 – Résultats de simulation. L'évolution de la température dans l'axe de symétrie de la structure est représentée au cours du temps pour du silicium nu et une même fluence ($0,5 \text{ J.cm}^2$) et pour deux longueurs d'onde. Maximum du pulse incident à $t_0=30 \text{ ns}$.

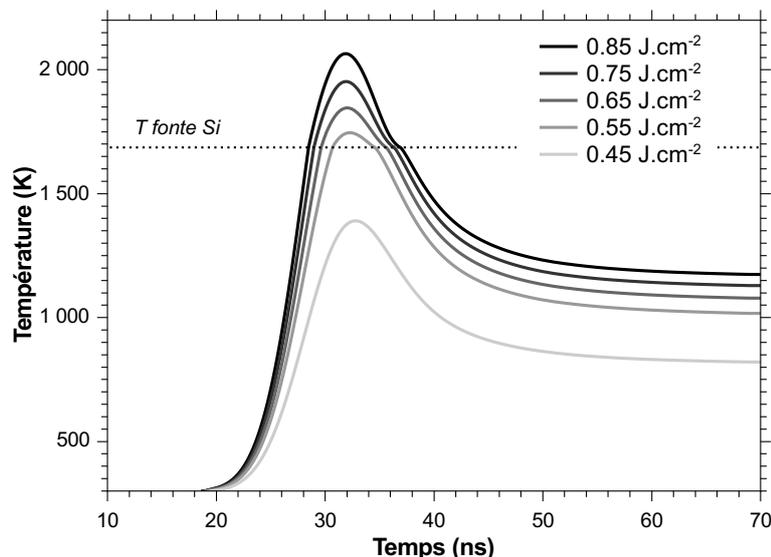


FIGURE 2.11 – Évolution de la température maximale à la surface du silicium nu pour différentes fluences laser incidentes. Lumière laser UV nanoseconde ($\lambda = 355 \text{ nm}$, $\tau = 10 \text{ ns}$). Maximum du pulse incident à $t_0=30 \text{ ns}$.

fois pour du silicium recouvert d'un verre dopant (PSG, épaisseur 35 nm). On observe que la fonte du silicium est obtenue pendant une dizaine de nanoseconde pour une fluence aux alentours de $0,3 \text{ J.cm}^{-2}$. De plus, une estimation de la profondeur de la zone fondue dans le silicium est donnée à la figure 2.13. On peut voir que plus la fluence est élevée plus la fonte du silicium est profonde. La fonte débute aux alentours de $0,25 \text{ J.cm}^{-2}$ en présence du verre dopant en surface, soit une énergie deux fois inférieure au silicium nu. Cette différence peut s'expliquer par les propriétés thermiques du verre dopant (notamment sa plus faible conductivité thermique par rapport au Si). La dimension des zones fondues

est de l'ordre de grandeur des profondeurs de jonctions employées dans le photovoltaïque, laissant espérer un procédé de dopage tout à fait adapté à l'application visée. Au cours du chapitre 4, nous étudierons en détail le dopage sélectif assisté par laser et utiliserons le modèle numérique pour approximer les profils de dopants mesurés par SIMS, et résoudrons pour cela la seconde équation de Fick en plus de l'équation de la chaleur.

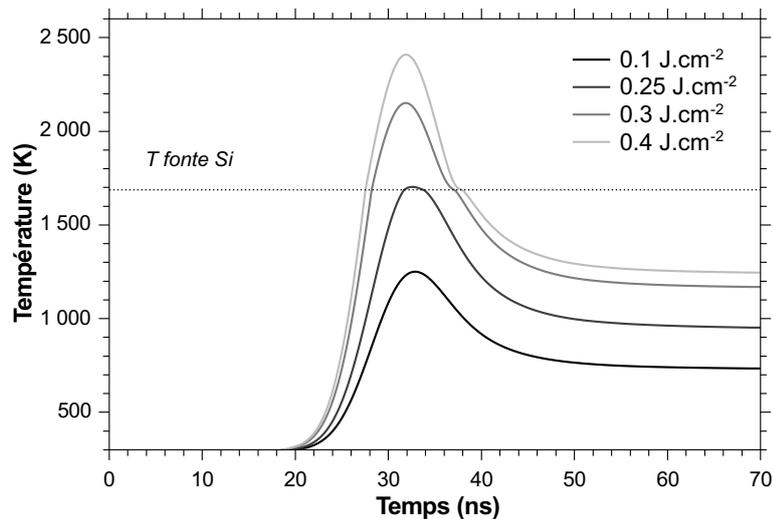


FIGURE 2.12 – Évolution de la température maximale à la surface du silicium recouvert d'un verre dopant pour différentes fluences laser incidentes. Lumière laser UV nanoseconde ($\lambda = 355$ nm, $\tau = 10$ ns). Maximum du pulse incident à $t_0=30$ ns.

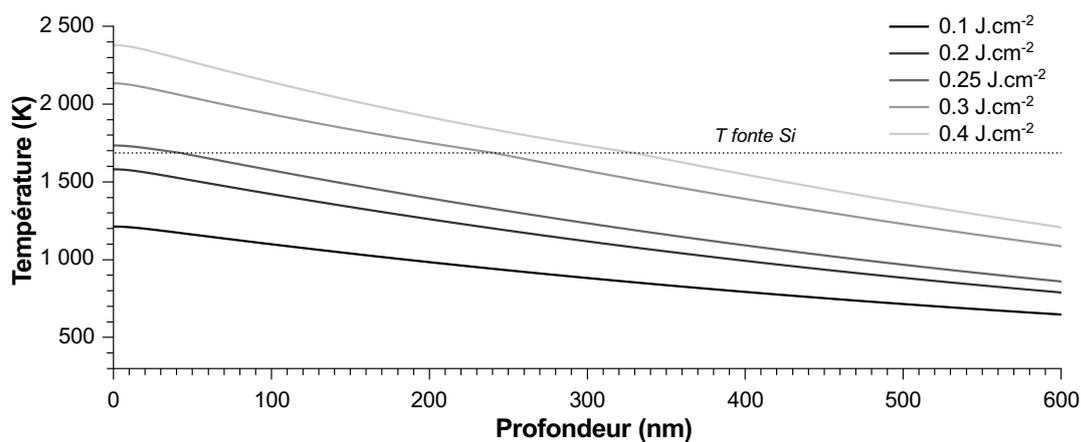


FIGURE 2.13 – Évolution de la température en fonction de la profondeur de silicium pour différentes fluences laser incidentes. Cas d'un substrat de silicium recouvert d'un verre dopant traité par notre laser UV ($\lambda = 355$ nm, $\tau = 10$ ns).

2.7 Conclusion

Le premier objectif de ce travail était de construire un modèle de simulation simple et rapide à mettre en place grâce à l'utilisation d'un logiciel de calcul par éléments finis. Ainsi, une série d'hypothèses et d'approximations ont été faites permettant de simplifier le problème et de diminuer le temps de calcul. Grâce au modèle que nous venons de présenter, nous sommes en mesure d'obtenir des indications sur l'efficacité des procédés laser étudiés : fluences seuils d'ablation, de dopage, estimation de l'évolution des profils de dopants, etc. Les premières simulations obtenues montrent par ailleurs qu'un dopage assisté par laser peut être obtenu grâce à une source UV. De plus, nous verrons au cours des prochains chapitres que les résultats de simulation obtenus sont très cohérents avec les mesures expérimentales. Ce travail de simulation va nous aider dans la suite de ce manuscrit à construire un schéma explicatif des différents procédés, ainsi qu'à optimiser nos résultats expérimentaux. Nous allons maintenant voir l'étude de l'ablation du nitrure de silicium, puis celle de la diffusion assistée par laser.

Chapitre 3

Ablation laser sélective de diélectriques

3.1 Introduction

L'ablation de diélectriques par traitement laser en face avant ou en face arrière de la cellule présente un grand intérêt pour l'industrie photovoltaïque. En effet comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, elle apparaît être un outil extrêmement prometteur pour réaliser des structures avancées de cellules solaires à grande échelle. Dans ce chapitre, nous présenterons les études effectuées sur cette thématique dans le cadre de ces travaux de thèse. Nous nous concentrerons principalement sur l'étude de l'ablation du nitrure de silicium en face avant en vue de la réalisation de métallisations électrochimiques. Nous étudierons ainsi le mécanisme et la modélisation de l'ablation laser du SiN_x sur surface polie et texturisée, puis nous discuterons de l'influence de la stœchiométrie de la couche sur le procédé. Nous nous attarderons ensuite sur son influence sur la jonction et le substrat et chercherons à déterminer la nature de l'endommagement induit. Dans un dernier temps, nous réaliserons des cellules solaires de petites dimensions où la couche antireflet sera ablatée par traitement laser et comparerons les résultats à une gravure chimique. Enfin, nous présenterons une étude préliminaire de l'ablation de couches de passivation en face arrière.

3.2 Étude de l'ablation du nitrure de silicium

La compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de l'ablation laser est cruciale. En effet, il est nécessaire d'optimiser au mieux les paramètres de procédé laser utilisés afin de minimiser la perturbation de la jonction. Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, l'ablation laser en régime nanoseconde est considérée comme bien connue, cependant peu d'études se sont attachées à expliquer le cas particulier d'une fine couche de nitrure de silicium sur un substrat de silicium en régime ultra-violet nanoseconde. Nous allons maintenant, à partir d'observations microscopiques et du modèle numérique décrit précédemment, décrire ce cas particulier et proposer des outils pour déterminer rapidement la dimension de la surface ablatée à une énergie donnée.

3.2.1 Cas d'une surface de silicium polie

Observations

Afin de mieux comprendre le procédé d'ablation du nitrure de silicium, des premiers essais ont été effectués sur substrat monocristallin poli de façon à s'affranchir des effets induits par une texturisation de surface. Des couches de SiN_x standard, d'une épaisseur de 75 nm et avec un coefficient de réfraction de 2,01 à 635nm, ont ainsi été déposées par PECVD au laboratoire INL. Ces couches ont ensuite subi un traitement laser avec un motif d'ablation constitué de lignes de différentes fluences (de 0,1 à 1,4 J.cm^{-2}) réalisées avec d'importantes vitesses de balayage (supérieures à 800 mm/s) afin d'obtenir des spots séparés.

L'observation par microscopie optique de ces motifs permet de distinguer deux tendances (cf. figure 3.1). À faible fluence, en dessous de 0,4 J.cm^{-2} , le nitrure de silicium n'est pas ablaté mais une zone d'aspect optique différent est observable (surface claire sur la photo a de la figure 3.1) pour des énergies supérieures à 0,2 J.cm^{-2} . Cette surface est le résultat d'un effet thermique local induit par le laser qui, comme nous le verrons, a perturbé l'interface Si/SiN_x . À plus forte énergie, le SiN_x commence à être ablaté et la surface du silicium est visible. Notons qu'en dessous de 0,6 J.cm^{-2} , une zone affectée thermiquement est clairement visible tout autour de la zone ablatée.

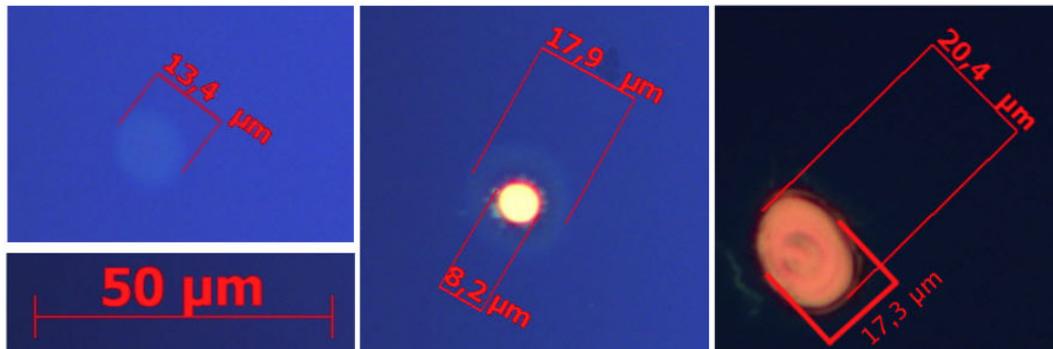


FIGURE 3.1 – Images par microscopie optique de spots lasers d'énergie différente : 0,25 J.cm^{-2} (a), 0,45 J.cm^{-2} (b) et 1,4 J.cm^{-2} (c). La zone affectée thermiquement est visible sur les photos a et b. La même échelle est utilisée sur les trois photos.

Interprétation et détermination des fluences seuils

Ces observations suggèrent que le procédé d'ablation a lieu en deux étapes. Dans un premier temps, le faisceau laser incident chauffe la surface du silicium et cette chaleur est ensuite transférée par conduction à la couche de nitrure de silicium. L'absorption du SiN_x utilisé de façon standard comme couche antireflet (proche du SiN_x stœchiométrique) est en effet relativement faible à 355 nm : moins de 2 % de l'énergie incidente est absorbée par le diélectrique, le reste l'étant dans les premiers dix nanomètres de silicium. Pour

des faibles énergies incidentes, approximativement entre $0,2$ et $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$, la température atteinte est suffisante pour fondre la surface du silicium mais pas pour ablater la couche de SiN_x . Cette fonte provoque un endommagement de l'interface Si/SiN_x en raison de l'expansion thermique du silicium en phase liquide, entraînant l'apparition de la zone affectée thermiquement. Pour des énergies plus importantes, au delà de $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$, la température atteinte dans le nitrure de silicium est suffisante pour permettre l'ablation locale de la couche.

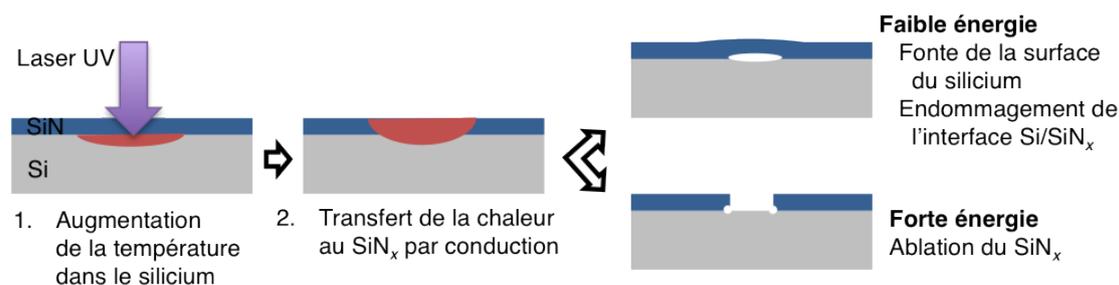


FIGURE 3.2 – Mécanisme d'ablation du nitrure de silicium en régime UV nanoseconde.

Afin d'évaluer les énergies laser mises en jeu dans ce mécanisme, on peut supposer que le faisceau laser est parfaitement Gaussien. Sa distribution spatiale est ainsi donnée par :

$$F(r) = F_0 \exp\left(-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right) \quad (3.1)$$

Où r est la distance au maximum du pulse, r_0 le rayon à $1/e$ dans le plan focal et F_0 la fluence maximale. Si l'on considère que les deux comportements observés (endommagement thermique et ablation) sont des phénomènes seuils, il est possible de réécrire cette dernière expression de façon à lier le diamètre D mesuré à la fluence seuil F_{seuil} :

$$D = 2r_0 \sqrt{\ln \frac{F_0}{F_{seuil}}} \quad (3.2)$$

Il est ainsi possible d'ajuster les mesures expérimentales des diamètres des deux zones identifiées précédemment pour déterminer les fluences seuils d'endommagement thermique ($0,18 \text{ J.cm}^{-2}$) et d'ablation du nitrure de silicium ($0,4 \text{ J.cm}^{-2}$) (cf. figure 3.3 et 3.4).

Notons que la connaissance de ces deux seuils autorise, avec l'équation 3.2, l'estimation directe et à $\pm 10 \%$ près des diamètres des zones où la surface du silicium a été fondue et où le nitrure de silicium a été ablaté pour une fluence donnée (cf. figure 3.4). Cette estimation permet de donner rapidement une idée de la plage de paramètres laser permettant une ablation complète d'une surface. En effet, connaissant la surface ablatée pour un spot à une énergie donnée, il reste à simplement à déterminer le recouvrement entre ces spots pour assurer une ablation homogène.

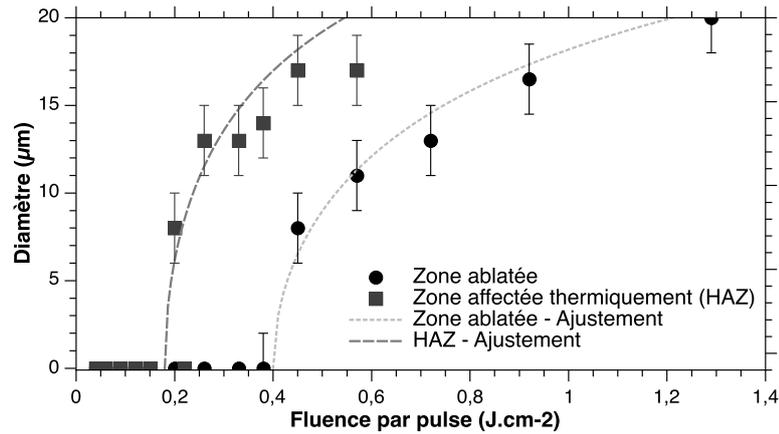


FIGURE 3.3 – Diamètre mesuré des zones de nitrure de silicium ablatée et des zones affectées thermiquement en fonction de la fluence incidente. Les courbes sont ajustées avec l'équation 3.2.

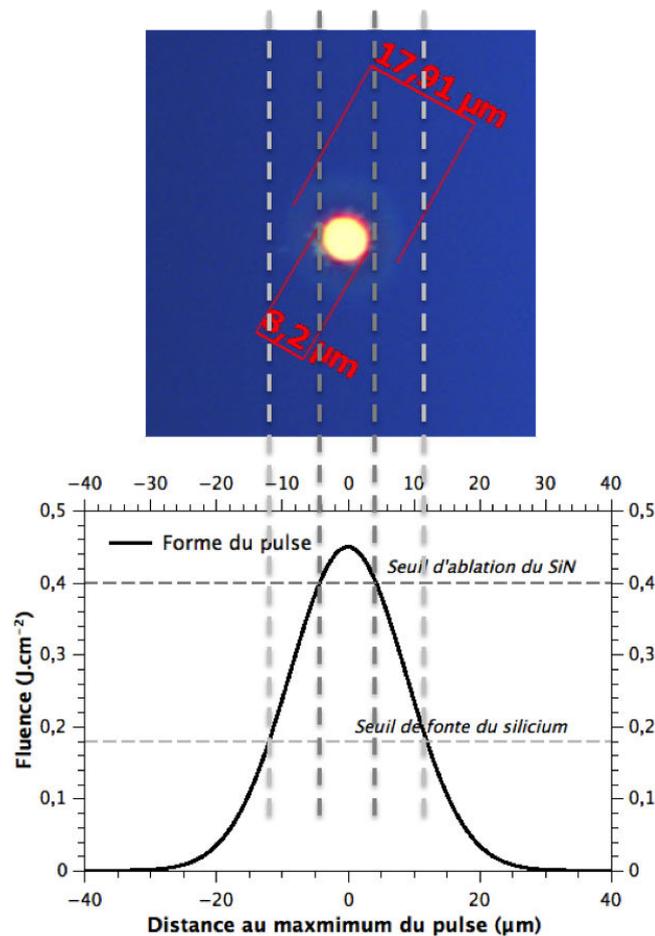


FIGURE 3.4 – Forme du pulse laser à $0,45 \text{ J.cm}^{-2}$ comparée à la mesure expérimentale. La connaissance des seuils permet de déterminer les dimensions de chaque zone.

Modélisation COMSOL

Le mécanisme d'ablation du nitrure de silicium proposé précédemment suppose que le traitement laser entraîne la fonte de la surface du silicium pour une énergie incidente supérieure à $0,18 \text{ J.cm}^{-2}$, et la sublimation de la couche antireflet pour une énergie supérieure à $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Le modèle de simulation par éléments finis décrit au chapitre précédent permet de visualiser le comportement thermique de la structure Si/SiN_x après un pulse laser, il va par conséquent pouvoir nous servir ici à appuyer ces hypothèses. Comme nous l'avons vu précédemment, en raison du faible coefficient d'absorption du nitrure de silicium stœchiométrique à 355 nm, la surface du silicium absorbe l'essentiel de l'énergie incidente et sert ensuite de source de chaleur pour le diélectrique. Dans le modèle numérique, ce transfert de chaleur vers le SiN_x s'effectue par conduction en quelques nanosecondes (cf. figure 3.5). On remarque également qu'au delà de ce décalage temporel, la température à la surface du silicium est sensiblement égale à celle atteinte dans la couche antireflet. Notons de plus que du fait de la très faible épaisseur du diélectrique (75 nm), la température homogénéise très rapidement dans l'axe y (épaisseur de la couche). Ainsi, l'étude de la température à la surface du silicium au cours du temps permet de déterminer le devenir de la couche de nitrure de silicium.

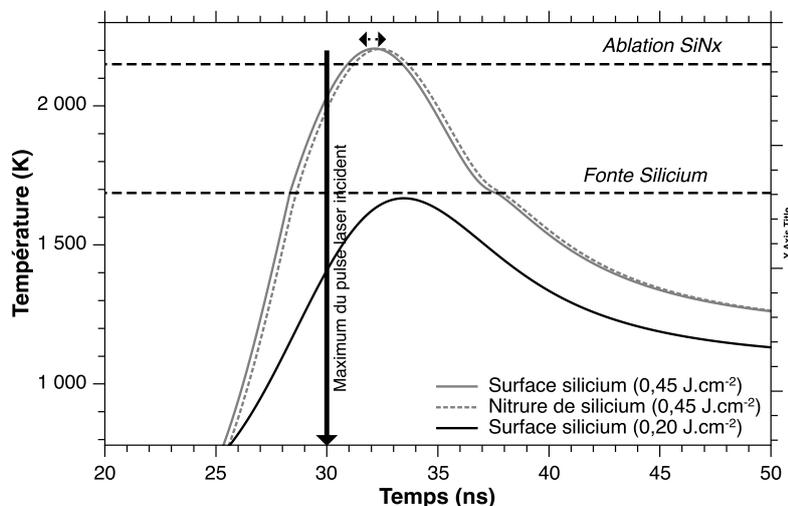


FIGURE 3.5 – Évolution de la température en fonction du temps dans le nitrure de silicium stœchiométrique et à la surface du substrat de silicium pour un pulse incident d'une énergie de $0,45 \text{ J.cm}^2$. Un décalage des courbes de températures du nitrure de silicium et de la surface du silicium lié au transfert de chaleur du substrat vers le diélectrique est observable.

La fonte du silicium débute à 1687 K, et la sublimation du nitrure de silicium à 2150 K, cette température correspond en effet au point où la pression partielle du N₂ dans le SiN_x atteint une atmosphère, entraînant la décomposition du diélectrique [21]. Ainsi, la température maximale atteinte à la surface du silicium pour une fluence incidente donnée

détermine l'ablation de la couche antireflet. Le modèle de simulation numérique nous indique que la fonte du silicium débute pour une fluence incidente de $0,21 \text{ J.cm}^{-2}$, et l'ablation du nitrure de silicium pour une fluence de $0,42 \text{ J.cm}^{-2}$ (cf. figure 3.5 et 3.6). Ces seuils sont en très bon accord avec ceux mesurés expérimentalement (respectivement $0,18 \text{ J.cm}^{-2}$ et $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$). Pour déterminer la dimension de la zone ablatée et de la zone où le silicium a été fondu (donc de la zone affectée thermiquement), on cherche ensuite les domaines où la température a dépassé respectivement 2150 K et 1687 K à l'interface Si/SiN_x . La figure 3.6 montre les résultats de modélisation en fonction de la fluence comparés aux mesures expérimentales présentées auparavant. On remarque que proches des deux seuils, expérience et simulation sont en très bon accord, cependant à plus forte énergie (au delà de $0,6 \text{ J.cm}^{-2}$ pour l'ablation de la couche de diélectrique) un écart est observable. Cet écart peut être expliqué par les limites du modèle utilisé. En effet, l'ablation de la couche de SiN_x au cours du temps n'est pas prise en compte dans la simulation : c'est lors du traitement final des données que l'on cherche les domaines où la température a dépassé la température de sublimation. Cette approximation reste bonne tant que la quantité de nitrure de silicium ablatée reste faible. Si une grande surface est sublimée le silicium mis à nu change le comportement thermique de la structure. De plus, à forte énergie l'effet d'écran dû au plasma créé proche de la surface de l'échantillon pendant l'ablation peut également expliquer la différence entre les diamètres calculés et mesurés. Ces simulations permettent néanmoins d'appuyer le mécanisme proposé au paragraphe précédent dans lequel l'ablation de la couche se fait en deux temps : fonte de la surface du substrat de silicium au dessus de $\approx 0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ puis sublimation de la couche de SiN_x au delà de $\approx 0,4 \text{ J.cm}^{-2}$.

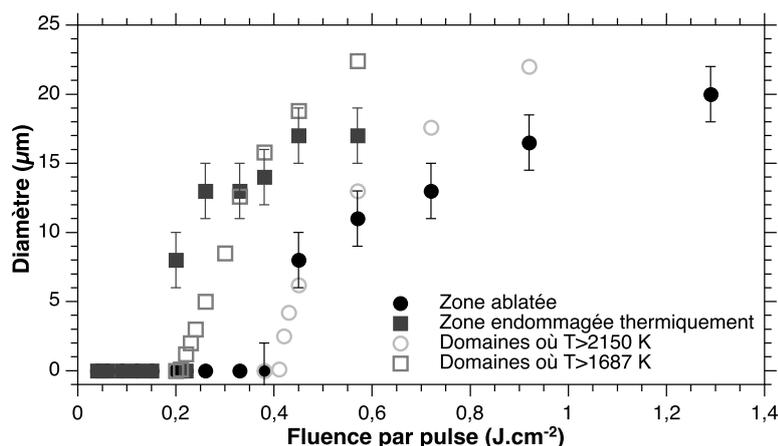


FIGURE 3.6 – Diamètres mesurés des zones de nitrure de silicium ablatées et des zones affectées thermiquement en fonction de la fluence incidente comparés à la simulation. Les seuils sont bien approximés par le calcul numérique, mais l'évolution à forte fluence présente un écart important avec l'expérience en raison des limites du modèle.

3.2.2 Cas d'une surface texturisée

Les observations précédentes ont permis d'identifier le mécanisme d'ablation du nitrure de silicium avec un laser UV nanoseconde sur une surface polie d'un substrat monocristallin. Néanmoins, il faut garder en vue l'application finale qui vise à utiliser l'ablation du SiN_x par laser pour permettre l'emploi de nouvelles métallisations électrochimiques, il est par conséquent indispensable de maîtriser ce procédé d'ablation sur surfaces texturisées. Des mesures similaires à celles effectuées précédemment ont par conséquent été réalisées sur substrats monocristallins texturisés par voie acide et basique. Plusieurs différences apparaissent, il est notamment très difficile par microscopie optique de distinguer une zone affectée thermiquement et l'ablation débute pour des énergies plus faibles ($\approx 0,15 \text{ J.cm}^{-2}$ pour une texturation acide) que pour une surface polie. Cette diminution du seuil d'ablation peut s'expliquer par la diminution de la réflectivité induite par la texturation de la surface, impliquant qu'une plus grande quantité d'énergie laser est absorbée par le matériau. Au delà de cette modification du seuil, l'évolution de la taille du spot ablaté est très similaire à celle observée sur surface polie, laissant supposer un mécanisme d'ablation identique.

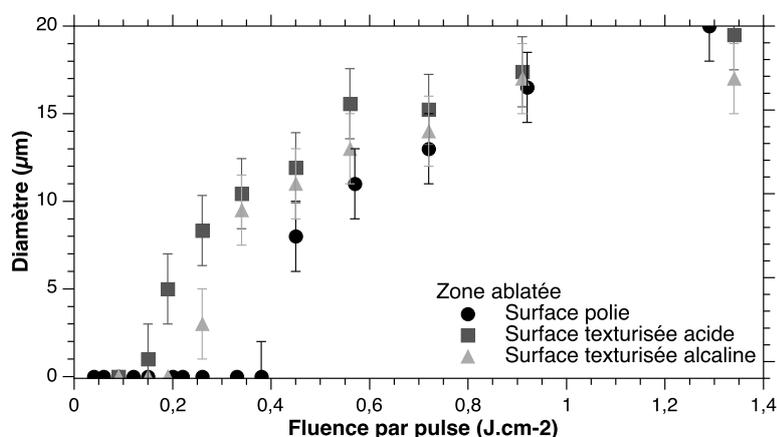


FIGURE 3.7 – Diamètres mesurés des zones de nitrure de silicium ablatées en fonction de la fluence incidente pour différents états de surface.

Il est également intéressant de constater que, comme rapporté dans la littérature [69], une texturisation de surface basique induit une plus forte interaction sur les sommets et arêtes des pyramides (cf. figure 3.8). Il est important de tenir compte de cette plus forte interaction localisée lors du choix des paramètres laser, car comme nous le verrons, une trop forte énergie entraîne une importante perturbation de la jonction préjudiciable au rendement de la cellule. Notons que pour une texturisation acide, aucun phénomène de ce type n'a pu être observé.

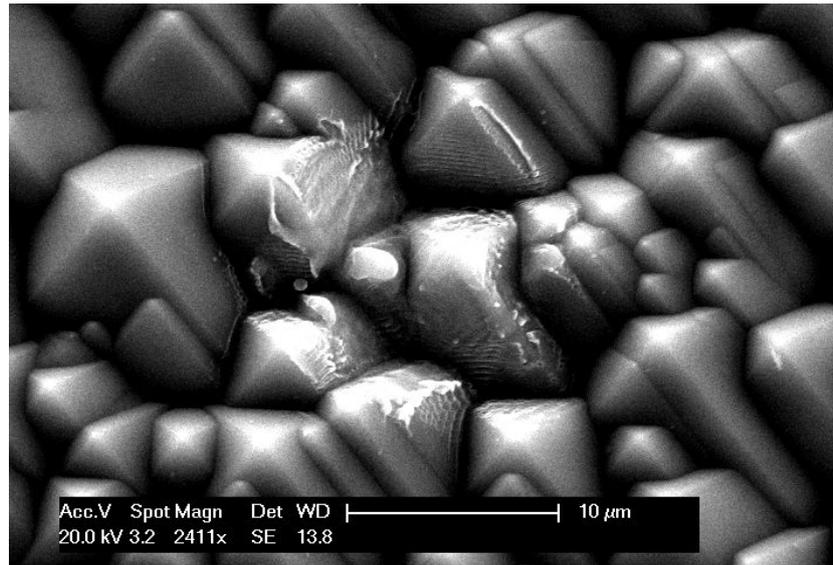


FIGURE 3.8 – Photo par microscopie électronique à balayage d’un spot laser unique sur une surface de silicium texturisée KOH avec du nitrure de silicium standard en surface. Une plus forte interaction est visible sur le sommet et les arêtes des pyramides.

3.2.3 Substrat multicristallin

Les substrats multicristallins texturisés par voie basique présentent un état de surface très particulier. Du fait des différentes orientations cristallines plusieurs géométries de pyramides de texturisation sont présentes, entraînant chacune différentes propriétés de réflexion de la surface. Par conséquent l’interaction laser matière sera différente d’un grain à un autre comme l’illustre la figure 3.9. Ainsi pour une même énergie il est possible d’ablater la couche antireflet sur un grain mais pas sur un autre. Afin d’éviter une ablation partielle de la couche il est nécessaire d’augmenter l’énergie utilisée de façon à assurer une ablation complète sur l’ensemble de la surface. Néanmoins en procédant ainsi on court le risque d’endommager la jonction de façon importante pour certaines orientations cristallines. Et comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, le rendement de la cellule peut être fortement affecté par des perturbations localisées de l’émetteur.

Dans le même temps, la texturisation acide d’un substrat multicristallin permet d’obtenir un état de surface homogène d’un grain à un autre. On évite ainsi les problèmes dus à une réflexion différente en fonction de l’orientation cristalline. Ce type de texturisation est de plus en plus utilisée en industrie pour des plaquettes multicristallines en raison des meilleures propriétés de réflectivité qu’elle apporte. La société SEMCO Eng., partenaire de ces travaux de thèses, l’emploie par ailleurs aujourd’hui de façon standard. C’est pourquoi dans la suite de ce manuscrit, nous travaillerons exclusivement avec des texturations acides dans le cas de substrats multicristallins.

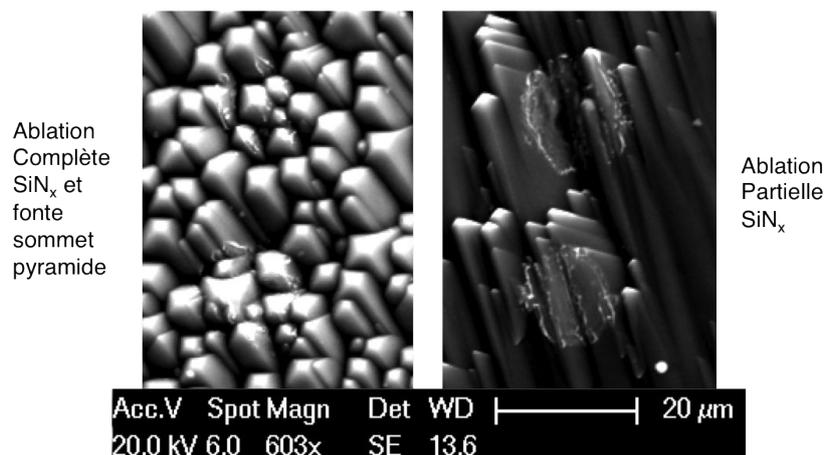


FIGURE 3.9 – Photo par microscopie électronique à balayage de deux grains d’une même surface de silicium multicristallin texturisée par voie basique avec du nitrure de silicium en surface après passage laser (spots séparés et d’énergie $0,3 \text{ J.cm}^{-2}$).

3.2.4 Influence de la stœchiométrie du nitrure de silicium

Toutes les observations précédentes ont été faites avec du nitrure de silicium employé de façon standard en tant que couche antireflet dans l’industrie (épaisseur de 75 nm et coefficient de réfraction de 2,01 à 635nm). Il n’est cependant pas rare d’employer des couches enrichies en silicium, notamment pour leur excellente propriété de passivation. Cet enrichissement s’accompagne d’une modification des propriétés optiques de la couche (cf . figure 2.7), et notamment de son absorption dans l’ultraviolet. Ainsi, si un nitrure de silicium dit standard (i.e. stœchiométrique) absorbe une très faible partie du rayonnement laser incident (moins de 2 %), un SiN_x riche en silicium absorbe une grande partie de ce rayonnement (plus de 80 %), modifiant par conséquent le mécanisme d’ablation présenté précédemment. Des simulations ont été effectuées pour visualiser l’impact de cette augmentation de l’absorption dont les principaux résultats sont rapportés à la figure 3.10. Sur cette figure est représentée l’évolution de la température suivant l’axe de symétrie de la structure (voir chapitre précédent) au cours du temps. Il est ainsi possible de visualiser où l’augmentation de la température a lieu préférentiellement.

Pour un nitrure de silicium standard, on retrouve que l’augmentation de la température débute dans le silicium et est ensuite transférée par vers le diélectrique en surface. Pour un nitrure de silicium riche, on observe que la température augmente d’abord dans le SiN_x. De plus, les énergies mises en jeu sont plus faibles : si pour une couche standard une fluence de $0,15 \text{ J.cm}^{-2}$ n’entraîne pas de changement de phase dans la structure, cette même fluence correspond au seuil d’ablation pour une couche riche en silicium, et ce sans fonte du substrat. L’ablation du nitrure de silicium standard débute quant à elle au delà de $0,42 \text{ J.cm}^{-2}$, avec fonte du silicium. Pour cette même fluence, on observe une ablation du nitrure de silicium enrichi et une fonte importante du substrat. Le mécanisme est par

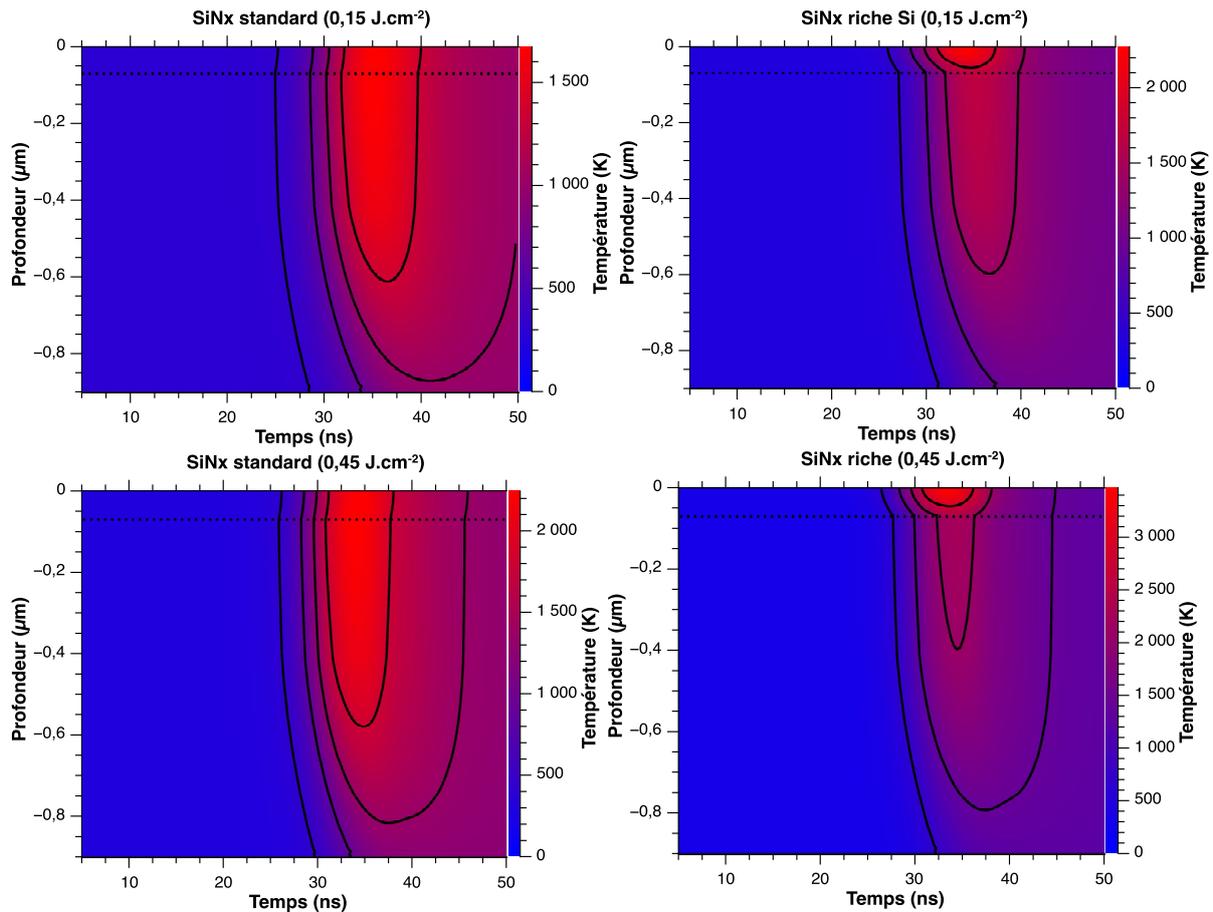


FIGURE 3.10 – Résultats de simulation. L'évolution de la température dans l'axe de symétrie est représentée au cours du temps pour un nitrure de silicium standard (i. e. stœchiométrique) et un nitrure enrichi en silicium (coefficient d'extinction $k=1$ à 355 nm) et pour deux fluences ($0,15 \text{ J.cm}^{-2}$ et $0,45 \text{ J.cm}^{-2}$).

conséquent modifié : on a désormais une ablation directe de la couche antireflet.

La figure 3.11 montre les mesures expérimentales effectuées sur un nitrure enrichi (indice optique $n=2,6$ à 634 nm et coefficient d'extinction $k=1$ à 355 nm) comparées à un nitrure standard sur surface polie. On constate que le seuil d'ablation mesuré sur SiN_x riche en Si est beaucoup plus faible ($\approx 0,1 \text{ J.cm}^{-2}$) que pour un nitrure de silicium stœchiométrique ($\approx 0,4 \text{ J.cm}^{-2}$) et est proche de celui prévu par la simulation numérique ($\approx 0,15 \text{ J.cm}^{-2}$). Ainsi une même surface ablatée est obtenue pour une énergie incidente plus faible. De plus, la surface du silicium mise à nue apparaît sans perturbation, laissant à penser que le substrat n'a pas été fondu.

3.2.5 Conclusion sur l'étude de l'ablation du nitrure de silicium

Toutes ces observations, couplées à la simulation numérique, ont permis d'identifier le mécanisme d'ablation de la couche antireflet avec l'équipement laser utilisé au labo-

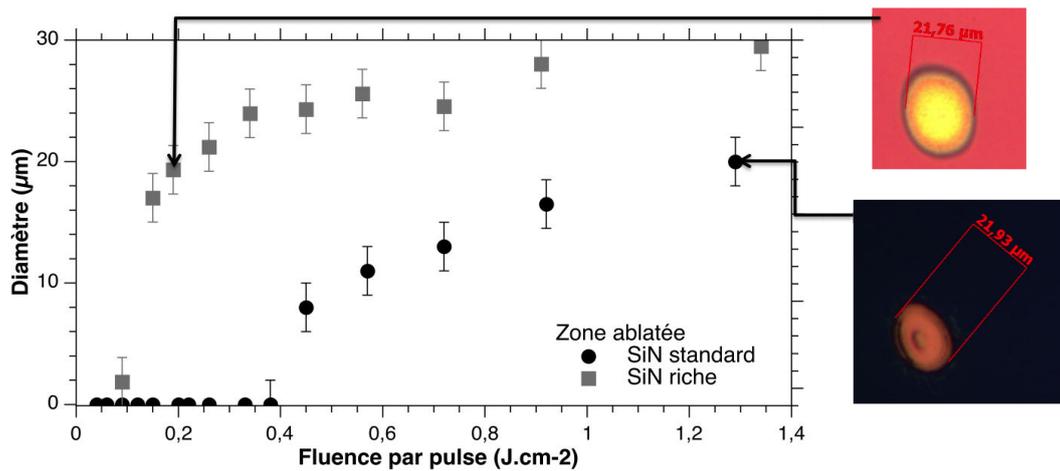


FIGURE 3.11 – Diamètres mesurés des zones ablatées de nitrure de silicium standard et riche en fonction de la fluence incidente.

ratoire INL. Pour un nitrure de silicium utilisé de façon standard (stœchiométrique) le processus d'ablation n'est pas direct, l'essentiel de l'énergie laser incidente est absorbée à la surface du substrat de silicium, puis la chaleur résultante de cette interaction est transférée vers le diélectrique en surface. Selon le niveau d'énergie utilisé deux situations sont observables : endommagement de l'interface Si/SiN_x causé par la fonte du silicium à faible énergie (entre 0,2 et 0,4 J.cm⁻² pour une surface polie), et ablation du nitrure de silicium à plus haute énergie (au delà de 0,4 J.cm⁻² pour une surface polie). La présence d'une texturation de surface ne semble pas modifier ce mécanisme, mais implique de plus faible valeur seuil d'ablation (0,15 J.cm⁻² pour une texturation acide) en raison d'une plus faible réflectivité de la surface. L'utilisation de substrats multicristallins texturés par voie alcaline présente des difficultés particulières, liées aux différentes orientations des pyramides de texturation avec l'orientation cristalline. Difficultés qui peuvent être évitées en utilisant une texturation par voie acide sur ce type de substrat. Enfin, la stœchiométrie du nitrure de silicium influence grandement le mécanisme d'ablation. De fort enrichissement en silicium implique notamment une ablation directe de la couche de diélectrique, sans fonte du substrat. Ce résultat est particulièrement intéressant car il prévient l'intégrité du silicium.

3.3 Influence de l'ablation de la couche antireflet sur le substrat de silicium

Nous allons maintenant nous attacher à étudier l'influence de l'ablation du nitrure de silicium sur le substrat. Nous séparerons cette étude en deux axes, nous nous attarderons d'abord sur les possibles perturbations de la surface des plaquettes (création de défauts, amorphisation, etc.) puis sur l'impact du traitement laser sur l'émetteur. Pour cela, nous

utiliserons plusieurs techniques de caractérisations, spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), mesures de durée de vie, de photoluminescence, réflectivité de la surface et mesures de résistance carrée.

3.3.1 Caractérisations de défauts induits par le laser dans le substrat

Comme nous l'avons vu précédemment, l'ablation laser de la couche antireflet s'accompagne de la fonte de la surface du substrat. Nous allons maintenant chercher à détecter la présence éventuelle de défauts induits par le traitement laser, ainsi qu'à étudier la structure cristalline du silicium après passage laser. Des substrats FZ polis double face ont été utilisés pour réaliser ces caractérisations. Les couches de nitrure de silicium ont été déposées par PECVD sur les deux faces au laboratoire INL avec des caractéristiques standard d'une couche antireflet (épaisseur de 75 nm et un indice de réfraction de 2,01 à 635 nm).

Cartographie de durée de vie

Des cartographies de la durée de vie des porteurs minoritaires ont été réalisées avant et après ablation laser par mesures micro-ondes de décroissance de photoconductivité (SEMILAB WC-2000 $\mu\text{W-PCD}$, cf. annexe B) (figure 3.12). Les mesures avant traitement laser montrent une bonne homogénéité de la durée de vie à l'exception des bords du wafer. Des petites zones de $6 \times 8 \text{ mm}^2$ ont été ensuite ablatées à différentes fluences (de 0,2 à $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$). Puis le nitrure de silicium restant sur la plaquette a été retiré par gravure chimique avant un nouveau dépôt double face de SiN_x de façon à repassiver les échantillons. Les carrés en traits pointillés et pleins sur la figure 3.12.B correspondent aux plus basses fluences ($0,2$ et $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$ respectivement). La durée de vie des porteurs minoritaires chutent ainsi d'environ $550 \mu\text{s}$ sur les zones non ablatées à $100 \mu\text{s}$ après passage laser à $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$. La sensibilité de la mesure ne semble pas suffisante pour distinguer de différences notables pour des fluences supérieures à $0,8 \text{ J.cm}^{-2}$. La figure 3.13 rapporte l'évolution de la durée de vie moyenne des porteurs minoritaires avec la fluence. Comme la pénétration de la lumière UV dans le silicium est relativement faible (aux alentours de 10 nm), on peut considérer que la diminution de la durée de vie peut être attribuée à des dommages proches de la surface induits par le laser.

Mesures par photoluminescence à température ambiante

Les dommages induits par le laser ont également pu être observés par des mesures de photoluminescence (cf. annexe B). À température ambiante le spectre d'émission du silicium est une large bande centrée aux alentours de 1134 nm liée à la recombinaison bande à bande des paires électrons trous à travers le gap assistée par phonons [115]. Les spectres

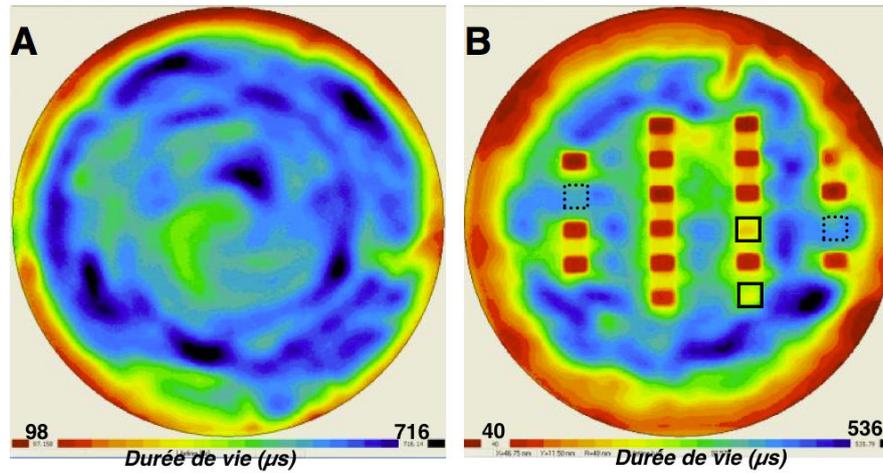


FIGURE 3.12 – Cartographie de durée de vie d'une plaquette de silicium FZ passivée par du SiN_x standard avant (A) et après (B) ablation à des laser fluences entre $0,2$ et $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$. Carrés en traits pointillés ont été ablatés avec une énergie de $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ et ceux en traits pleins à $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$

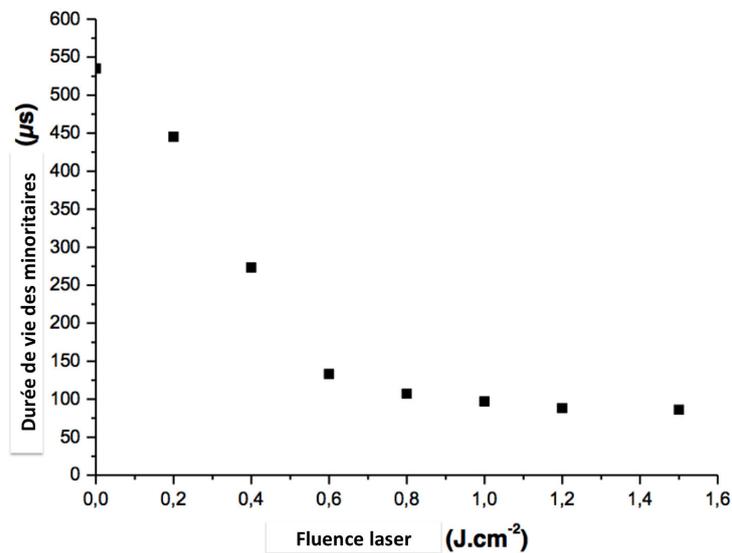


FIGURE 3.13 – Évolution de la durée de vie moyenne en fonction de la fluence laser incidente.

de photoluminescence ont été réalisés sur les échantillons passivés décrits précédemment entre 950 et 1300 nm et avec une résolution spectrale de 2 nm. La source d'excitation est une diode laser (808 nm) ayant une profondeur de pénétration dans le silicium d'environ 13 μm . Les spectres réalisés pour différentes fluences d'ablation sont rapportés à la figure 3.14. Le maximum d'intensité mesuré sur un échantillon non ablaté est environ trois fois plus important que celui mesuré pour un traitement laser à $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ et ne figure donc pas sur le graph. Bien que la comparaison des intensités des spectres de photoluminescence doive être considérée avec prudence du fait de la non homogénéité de la plaquette de silicium, cette technique apparait très sensible aux dommages induits par le laser à la surface du silicium. La forte diminution du maximum du signal de photoluminescence avec la fluence laser qui augmente est attribuée à la présence de dommages dans le matériau.

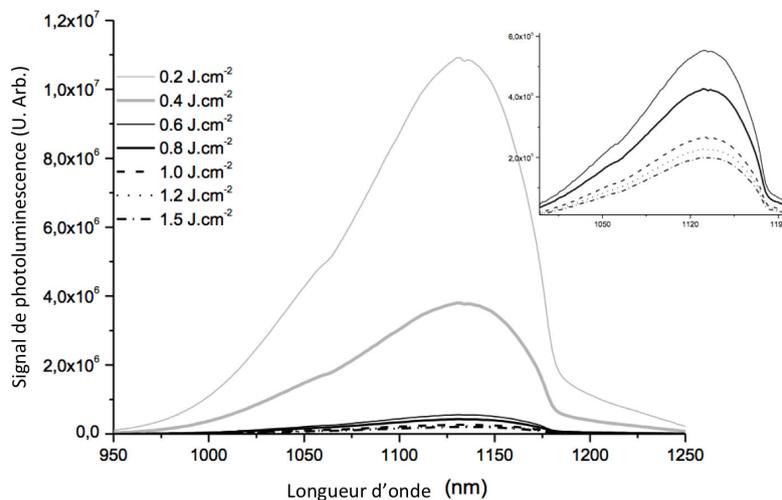


FIGURE 3.14 – Évolution du spectre de photoluminescence après ablation laser pour plusieurs fluences laser (taux de recouvrement 25 %). Le graphique inséré est un agrandissement pour les plus fortes fluences du traitement laser.

Afin de lier plus précisément ces mesures de photoluminescence aux dommages induits par le laser, des simulations numériques ont été effectuées au laboratoire par Keith Fraser. Le signal de photoluminescence simulé a été généré en utilisant un modèle par différence finie permettant le calcul en fonction de la profondeur de la concentration en porteurs excédentaires après illumination laser. L'augmentation de la concentration de défauts près de la surface résultant de l'ablation laser est représentée par une augmentation de la vitesse de recombinaison en surface. En effet, le pas de calcul de 10 μm étant bien plus important que la profondeur de pénétration du laser UV, il est donc possible de représenter les dommages issus de l'ablation comme surfacique et non dans le substrat. Lorsque l'on fait varier la vitesse de recombinaison en surface dans les mêmes proportions que l'évolution de la fluence utilisée pour l'ablation (pour une valeur initiale à la plus faible énergie choisie de façon à corrélérer avec l'expérience), l'évolution du signal de photoluminescence

simulé varie dans les mêmes proportions que les valeurs expérimentales (cf. figure 3.15). Ainsi, l'évolution du signal de photoluminescence et les mesures de durée de vie exposées précédemment semblent traduire un même phénomène : l'ablation laser de la couche antireflet entraîne une augmentation de la vitesse de recombinaison en surface lié à la présence de défauts proches de la surface.

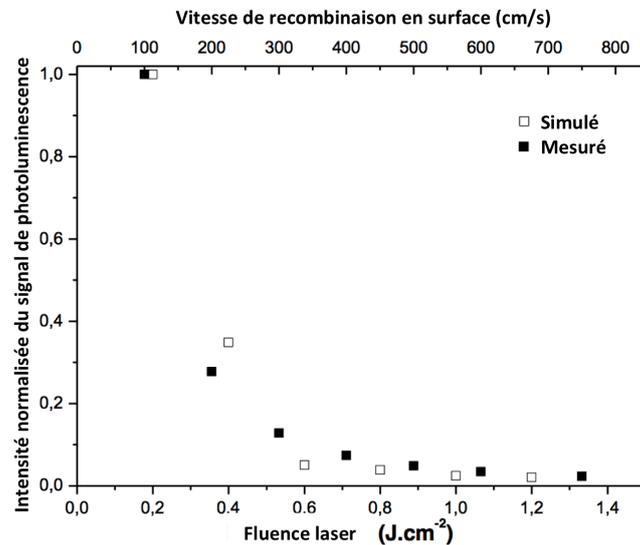


FIGURE 3.15 – Variation normalisée du signal de photoluminescence avec la fluence laser incidente (carré plein) et du signal de photoluminescence simulé avec la vitesse de recombinaison en surface (carré vide).

3.3.2 Étude de l'amorphisation de la surface

Les caractérisations précédentes ont mis en évidence la présence de défauts à la surface du silicium à la suite de l'ablation du SiN_x. Une amorphisation de la surface pourrait expliquer ces résultats. En effet, si à la suite du traitement laser le refroidissement de la zone fondue est trop rapide, le silicium peut ne pas se ré-épitaxier sur le substrat et serait alors en phase amorphe. La présence d'une telle phase dégraderait la vitesse de recombinaison en surface et expliquerait donc les mesures précédentes. Des mesures de réflectivité de la surface et de spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ont été menées à la suite de traitements laser afin de déceler la présence d'une phase amorphe.

Réflectivité de la surface du silicium

La présence d'une phase amorphe à la surface du silicium induit des changements dans la partie UV du spectre de réflectivité. La phase cristalline est caractérisé par la présence de deux pics à 270 et 365 nm (correspondant aux gaps directs du matériau), contrairement à la phase amorphe qui montre un spectre monotone dans l'UV [110]. Des mesures de réflectivité ont été réalisées sur du silicium nu, avant et après ablation laser

suivi d'un nettoyage chimique de la surface (HF 2 %). Comme le montre la figure 3.16, aucun changement évident dans la forme des spectres n'est observable entre le silicium poli de référence et les échantillons traités au laser. Les pics sont attribués aux transitions optiques directes dans le silicium cristallin et sont par conséquent une signature de la qualité de la structure de la surface des échantillons. Notons que ces deux pics caractéristiques sont visibles même pour les plus forte énergies d'ablation. Remarquons également que nous mesurons un pic à 290 nm au lieu des 270 nm attendus, ce décalage peut s'expliquer par la réponse de notre sphère intégrante qui possèdent un minimum aux alentours de 270 nm.

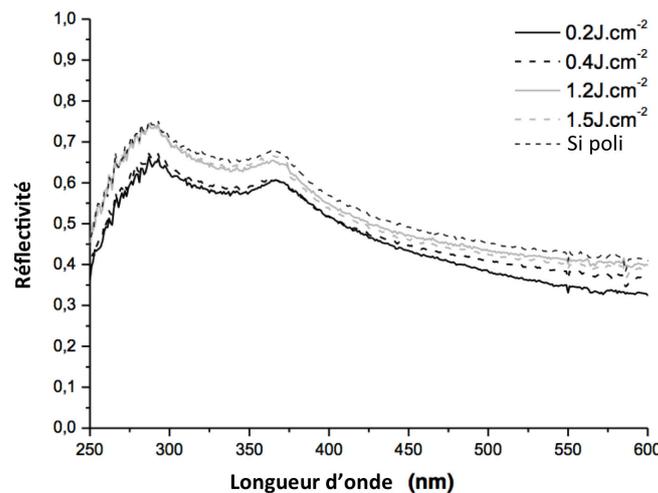


FIGURE 3.16 – Spectres de réflectivité du silicium nu après ablation laser du nitrure de silicium à différentes fluences laser. Une plaquette de silicium polie sert de référence.

Mesures RBS

Des mesures de spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS, cf. annexe B) ont été également été menées par Bruno Canut à l'université Claude Bernard pour appuyer les résultats de réflectivité et déceler la présence d'une phase amorphe en surface. La figure 3.17 présente les résultats de ces mesures. Des échantillons de silicium monocristallin ont été utilisés et deux jeux de paramètres laser ont été employés (fluence de $0,26 \text{ J.cm}^{-2}$ et $0,62 \text{ J.cm}^{-2}$) pour l'ablation du SiN_x . Un dernier échantillon de silicium nu n'ayant vu aucun traitement laser a servi de référence.

Les échantillons placés dans une géométrie aléatoire par rapport au faisceau d'ions incidents donnent des résultats comparables à ceux d'un substrat amorphe. Quand on réalise un alignement avec le plan cristallin 100 du substrat, on vérifie que le signal reçu est beaucoup plus faible, du fait des effets de canalisation. On remarque également que ce signal est d'autant plus intense que la fluence utilisée pour traiter la surface est élevée, ce qui traduit une perturbation de cette surface. On ne peut néanmoins pas parler

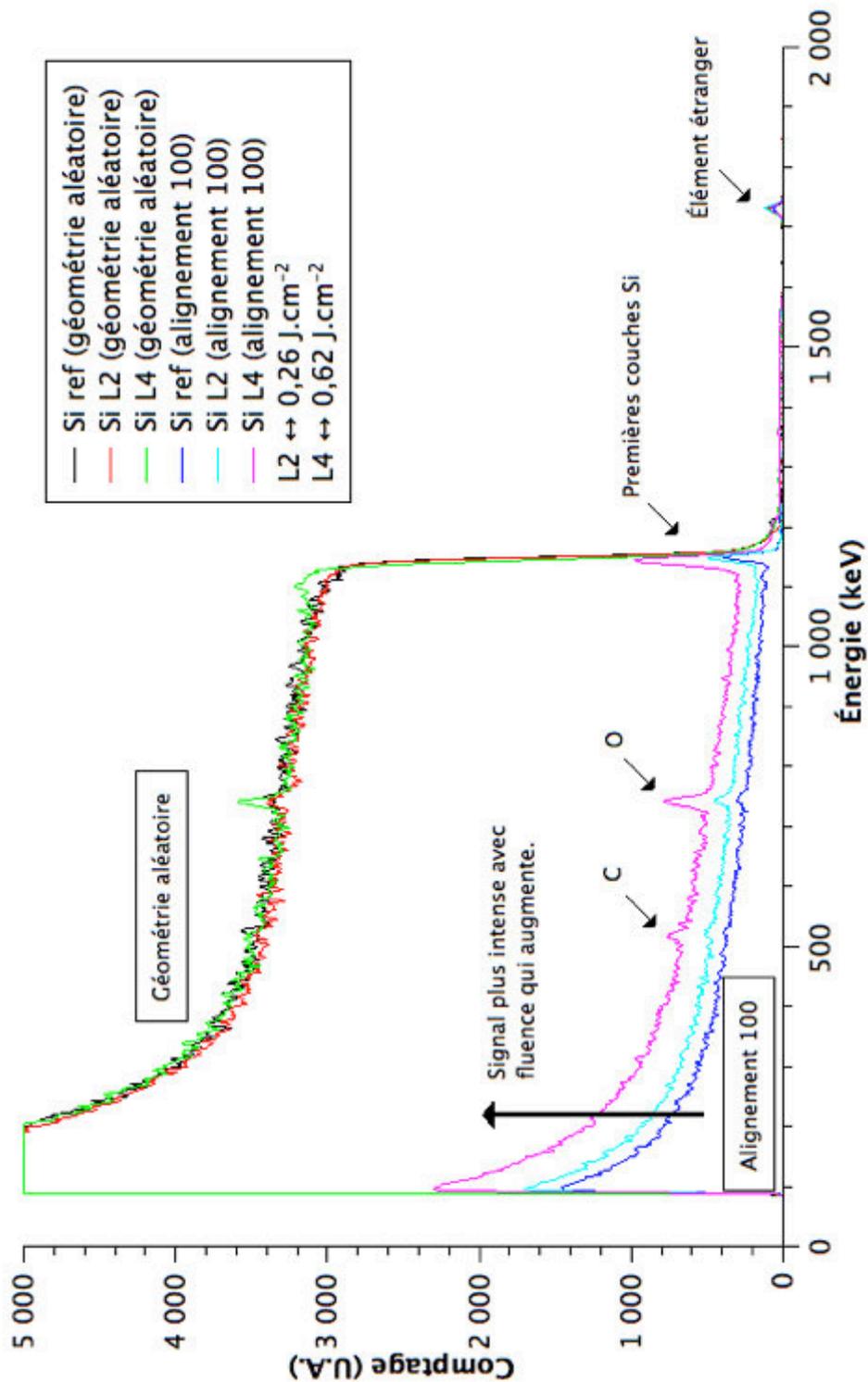


FIGURE 3.17 – Mesures RBS sur substrat monocristallin 100. Deux fluences laser ont été utilisées.

d'amorphisation du matériau, le signal reçu est beaucoup plus faible (trois à quatre fois moindre) que pour une géométrie aléatoire. Il est probable que l'augmentation du signal soit due à la non planéité de la surface après le passage laser à cause de l'onde de choc induite par le pulse. Le silicium fondu semble donc s'épitaxier sur le substrat lors de son refroidissement. La présence de carbone et d'oxygène est quant à elle attribuée au traitement laser, et la présence d'éléments étrangers aux impuretés du bain chimique qui a servi à graver la surface.

3.3.3 Conclusion sur l'étude de l'influence de l'ablation sur le substrat

Les caractérisations et résultats de modélisation présentés précédemment montrent que la diminution de la durée de vie moyenne des porteurs minoritaires et de l'intensité du signal de photoluminescence avec la fluence laser peuvent être attribuées à une augmentation de la vitesse de recombinaison en surface liée à une augmentation de la concentration de défauts proches de la surface. Les mesures de réflectivité et de RBS suggèrent que ces défauts ne peuvent être attribués à une amorphisation de la surface du silicium. D'autres études seront nécessaires pour identifier la nature exacte de ces défauts (notamment des mesures de photoluminescence à basse température). Néanmoins, il est raisonnable de supposer que ces défauts sont des dislocations apparues à l'interface entre la zone fondue et le substrat lors du refroidissement. Il faut également relativiser la présence de ces défauts pour notre application, puisque les zones ablatées représentent un faible pourcentage de la surface totale de la cellule et sont destinées à être métallisées.

3.3.4 Évolution de la jonction suite au traitement laser

Un défi important lors de l'ablation de la couche antireflet est de préserver au mieux l'émetteur. Il est en effet impératif de conserver une bonne qualité de jonction pour ne pas dégrader le V_{co} de la cellule et de ne pas l'ablater localement afin de ne pas créer de shunt localisé. Nous allons par conséquent étudier l'évolution du profil après ablation laser du SiN_x , grâce à des mesures de résistance carrée et de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Pour cela des plaquettes de silicium de type p monocristallines avec des surfaces polies et texturisées et multicristallines avec surfaces texturisées ont subi une diffusion thermique pour former un émetteur phosphore en surface (diffusion basse pression POCl_3 dans un four Lydop®). Nous avons réalisé des émetteurs de résistance carrée initiale de 60 Ω/sq , 80 Ω/sq et 100 Ω/sq . Après gravure du verre de phosphore résultant de la diffusion thermique, un dépôt de nitrure standard a été réalisé (75 nm, indice 2,01 à 635 nm).

Mesures de résistance carrée

La figure 3.18 montre l'évolution typique de la résistance carrée avec la fluence laser observée sur les échantillons monocristallins texturisés de silicium avec émetteur 60 Ω/sq et 100 Ω/sq . Pour le cas des échantillons 100 Ω/sq , l'évolution de la résistance carrée peut être divisée en trois zones. À faible fluence (en dessous de $0,35 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$), la résistance carrée diminue de 100 Ω/sq à 70 Ω/sq , ceci est attribué aux effets thermiques induits par le laser qui activent les dopants interstitiels présents dans l'émetteur. À plus forte fluence (entre $0,35 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $0,65 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$), la résistance carrée augmente faiblement indiquant une détérioration de l'émetteur après que les dopants disponibles aient été activés. Enfin, à forte fluence (au delà de $0,65 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) l'émetteur commence à être localement ablaté et la forte résistance carrée mesurée devient représentative des propriétés du substrat. L'étendue de ces trois zones dépend des propriétés de l'échantillon, particulièrement de la résistance carrée initiale de l'émetteur. Ainsi, dans le cas des échantillons monocristallins texturisés de silicium avec émetteur 60 Ω/sq , la résistance carrée n'augmente pas significativement pour les énergies entre $0,35 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $0,65 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, et l'émetteur commence à être endommagé au delà de $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Notons que les résultats sur substrats multicristallins montrent des tendances très similaires.

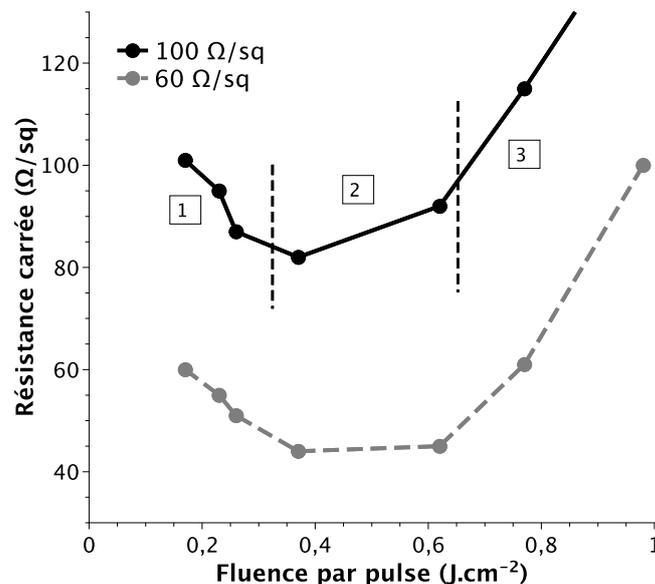


FIGURE 3.18 – Évolution de la résistance carrée avec la fluence laser incidente après ablation laser du nitrure de silicium sur substrats monocristallins avec émetteur initial de 60 Ω/sq et 100 Ω/sq .

Les variations maximales de résistance carrée mesurées sont rapportées dans le tableau 3.19. Bien que significatives, ces diminutions de la résistance de l'émetteur ne sont pas suffisantes pour espérer former une structure de type émetteur sélectif par simple activation de dopants et ablation simultanée de la couche antireflet sans ajout d'une source de dopants supplémentaire. En effet, un émetteur sélectif demande typiquement un dopage

Substrat	Mono-Si poli		Mono-Si texturisé		Mc-Si texturisé	
Émetteur initial (Ω/sq)	60	80	60	100	60	100
ΔR (Ω/sq)	20	27	19	29	20	0

FIGURE 3.19 – Variations maximales de résistance carrée mesurées sur chaque type d'échantillons.

100 Ω/sq entre les doigts et 40 à 50 Ω/sq sous les contacts. On peut néanmoins espérer une prise de contact facilitée lors de la réalisation de métallisations électrochimiques.

Mesures de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

Pour une meilleure compréhension de l'évolution du profil de diffusion suite au traitement laser, des mesures SIMS (cf. annexe B) ont été réalisées sur substrat monocristallin avec diffusion initiale de 60 Ω/sq . Deux fluences laser ont été utilisées, correspondant aux premières (0,25 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) et seconde (0,65 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) zones décrites précédemment. Pour une fluence laser de 0,25 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, le profil de phosphore n'évolue pas avec une concentration de surface aux alentours de $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Ceci conforte l'hypothèse selon laquelle la chute de résistance carrée à faible énergie est due à l'activation des dopants interstitiels présents dans l'émetteur. Pour une fluence de 0,65 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, une importante évolution du profil de dopants est observable avec une augmentation de la profondeur de jonction ($\approx 500 \text{ nm}$ contre $\approx 270 \text{ nm}$ au départ) et une diminution de la concentration en surface à environ $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. L'évolution du profil s'explique par l'homogénéisation de la concentration de phosphore dans la zone fondue où le coefficient de diffusion des atomes dopants est fortement augmenté. Nous reviendrons plus en détail sur la forme des profils SIMS après passage laser dans le prochain chapitre où nous traiterons spécifiquement du dopage laser.

Conclusion sur l'étude l'évolution de la jonction suite au traitement laser

Les mesures précédentes montrent que dans la plage de fluence choisie la jonction est toujours présente après traitement laser. Comme attendu, es fortes fluences induisent une importante évolution du profil de l'émetteur, avec une diminution de la concentration en surface et une augmentation de la profondeur de jonction, tandis que les plus faibles fluences ne provoquent pas de changement du profil. La résistance carrée de l'émetteur diminue dans les plages de fluences utiles pour l'ablation de la couche antireflet, néanmoins pas de façon suffisante pour former une structure à émetteur sélectif. À forte fluence, la résistance carrée mesurée augmente, ce qui traduit un endommagement de la jonction. La réalisation de cellules photovoltaïques va maintenant nous permettre de caractériser plus précisément le comportement électrique de la jonction après traitement laser.

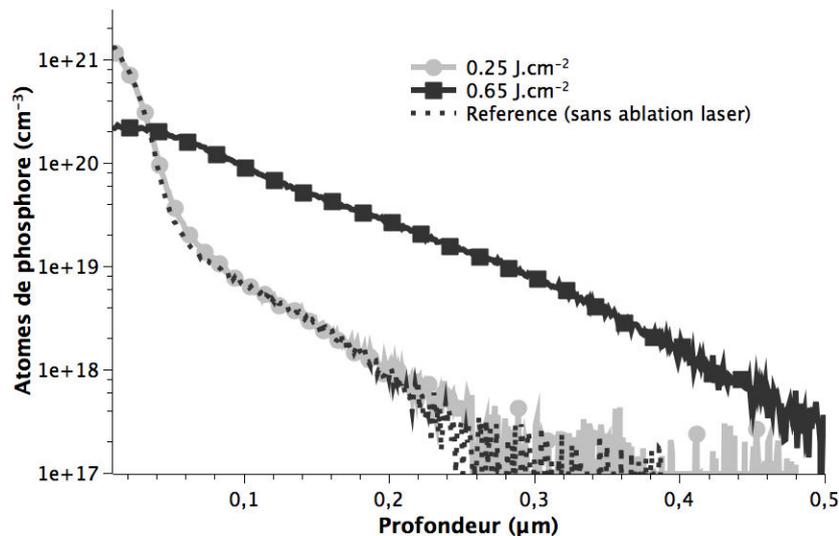


FIGURE 3.20 – Profils SIMS sur substrats monocristallins avec émetteur initial de 60 Ω/sq avant et après ablation du nitrure de silicium.

3.4 Réalisation de cellules photovoltaïques à l'échelle laboratoire

Les expériences précédentes ont permis de caractériser le mécanisme d'ablation du nitrure de silicium et d'estimer les seuils d'ablation. Nous allons maintenant exploiter ces résultats pour réaliser des cellules solaires de petites dimensions, dans un premier temps avec une métallisation en face avant obtenue par évaporation de Ti/Pd/Ag, puis dans un second temps avec une métallisation réalisée par voie électrochimique.

3.4.1 Procédés de réalisation de cellules

L'objectif de cette étude est de s'assurer que l'ablation laser ne dégrade pas les qualités de la cellule et permet d'atteindre des rendements similaires à ceux obtenus avec une gravure chimique localisée de la couche antireflet. Nous allons ainsi comparer les caractéristiques électriques de cellules réalisées par deux procédés différents (cf. figure 3.21). Dans le premier, dit *Standard* ou *Voie Chimique*, le SiN_x est gravé localement avec une solution de HF, et dans le second, dit *Voie Laser*, l'ouverture est faite par traitement laser. La métallisation est dans les deux cas réalisée par évaporation de Ti/Pd/Ag afin de se soustraire aux incertitudes qu'implique encore l'emploi de la métallisation électrochimique. Ce dépôt requiert une étape de photolithographie pour la définition des zones à métalliser suivi d'un Lift-Off. C'est également à la suite de cette étape de photolithographie qu'est réalisée la gravure chimique de la couche dans le procédé standard.

Les plaquettes de silicium ont été fournies par les partenaires de ces travaux de thèse, SEMCO Eng. pour les plaques monocristallines et PHOTOWATT pour les plaques mul-

ticristallines. Les étapes de texturisation par voie acide, de diffusion, de dépôt du nitrure de silicium et de la sérigraphie pleine plaque en face arrière ont été réalisées par les industriels. Le traitement de la face avant et la découpe des cellules ont été faites au laboratoire INL. Notons que ces procédés impliquent certaines contraintes qui limiteront les rendements obtenus. La métallisation de la face arrière notamment, réalisée avant le traitement de la face avant en raison de problèmes d'équipements au laboratoire, conduit à ce que le nitrure de silicium soit plus difficile à graver en raison du recuit qu'il a subi. De plus, il est nécessaire de protéger la face arrière par de la résine lors des étapes de photolithographie ce qui entraîne une chute du V_{co} en raison d'une dégradation de la couche d'aluminium. Enfin, l'alignement nécessaire entre les zones ablatées par laser et le dépôt de résine permettant la métallisation a été difficile à réaliser.

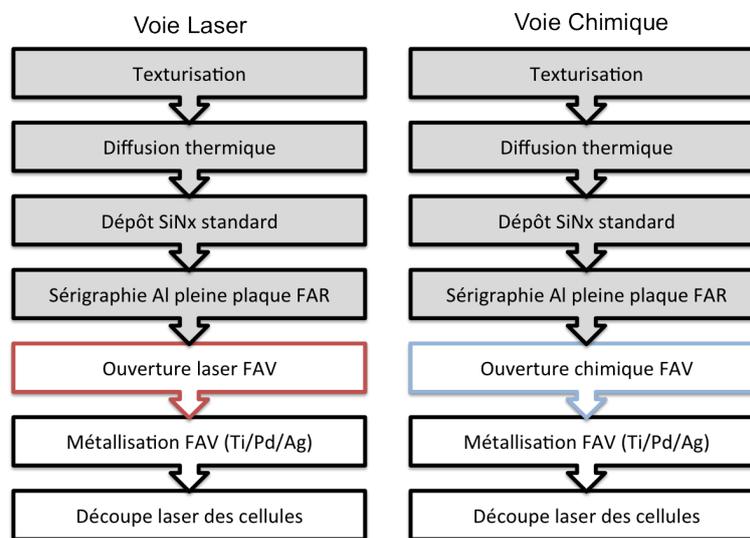


FIGURE 3.21 – Procédés de réalisation de cellules photovoltaïques au laboratoire INL visant à comparer l'ouverture laser à la gravure chimique du SiN_x . En gris les étapes réalisées par nos partenaires industriels.

3.4.2 Choix des paramètres laser

Nous avons précédemment déterminé les seuils d'ablation du nitrure de silicium sur surface polie et texturisée, mais la connaissance seule de ces seuils ne permet pas de déterminer des paramètres permettant une ablation homogène sur une grande surface, un paramètre important reste notamment à déterminer : le recouvrement pulse à pulse R (cf. annexe A). De plus, opérer l'ablation d'une surface proche de l'énergie seuil rend difficile le retrait complet du nitrure de silicium dans la zone considérée, en raison notamment de la variabilité pulse à pulse du laser à ces niveaux d'énergie.

Ainsi, les observations montrent que l'on peut obtenir une ablation homogène de la surface de façon reproductible pour une fluence incidente de $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$ et un recouvrement

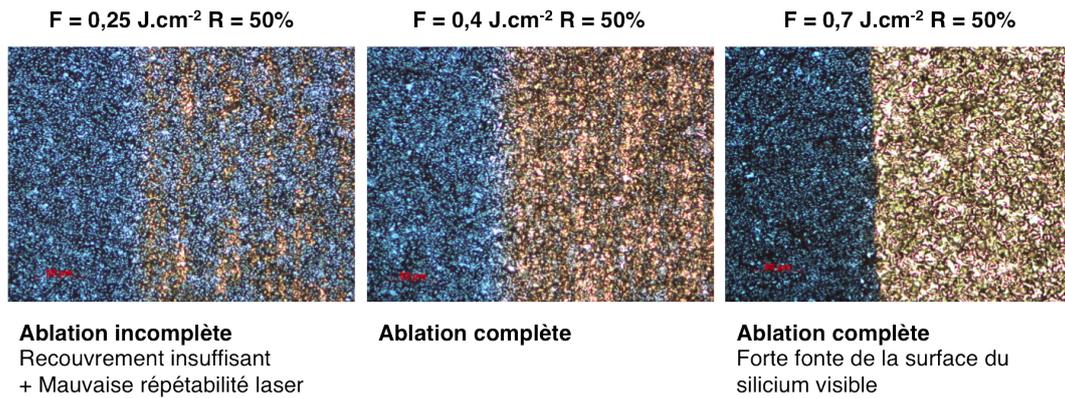


FIGURE 3.22 – Photos par microscopie optique de surfaces de silicium monocristallin texturisées acide après traitement laser.

pulse à pulse de 50 % dans le cas d'une texturisation acide de la surface (cf. figure 3.22). En dessous de cette fluence, la surface n'est pas entièrement ablatée en raison de la variation pulse à pulse de l'énergie fournie par le laser. Notons qu'au delà de $0,6 \text{ J.cm}^{-2}$ la surface présente un aspect fortement fondu laissant à penser à une détérioration de la surface. Le recouvrement de 50 % permet une ablation complète pour une fluence modérée, tout en permettant un temps de procédé raisonnable (≈ 10 min pour la réalisation de 28 cellules de 4 cm^2). Les forts recouvrements, en plus d'augmenter le temps de traitement, amènent à ce que les zones ablatées voient un grand nombre de spots laser (16 impacts pour $R = 75 \%$ contre 4 impacts pour $R = 50 \%$), ce qui peut entraîner une forte modification de la jonction en raison des fontes successive du silicium.

Pour la réalisation des cellules au laboratoire, nous avons ainsi travaillé avec un recouvrement de 50 % et une fluence incidente variant de $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$ à $0,7 \text{ J.cm}^{-2}$, de manière à assurer une ablation complète du SiN_x et à caractériser les effets de la variation de la fluence incidente sur les caractéristiques électriques de la cellule.

3.4.3 Résultats cellules

Nous allons maintenant discuter des résultats des cellules obtenus avec les procédés décrits précédemment. Nous verrons tout d'abord les résultats électriques sous éclaircissement, puis les réponses spectrales pour terminer sur les observations effectuées par thermographie infrarouge. Nous nous attarderons en premier lieu sur les résultats obtenus sur substrats multicristallins, avec des émetteurs ayant des résistances carrées de $65 \Omega/\text{sq}$ et de $100 \Omega/\text{sq}$, puis sur substrats monocristallins avec émetteur de $100 \Omega/\text{sq}$.

Le choix de commencer par une étude sur plaquettes multicristallines, plutôt que monocristallines, est lié aux contraintes sur la fourniture d'échantillons par nos partenaires. Les procédés sur plaquettes monocristallines ont été réalisés dans un second temps afin de confirmer les résultats obtenus sur mc-Si.

Caractéristiques électriques sous éclairage

Les mesures de caractéristiques I-V sous éclairage ont été réalisées au laboratoire sur un équipement de la société SINTON Instruments (mesures sous lampe flash, cf. annexe C). Chaque jeu de paramètres (type de substrat, émetteur et fluence par pulse utilisée) a été testé sur un minimum de six cellules. Par commodité, les valeurs correspondant au procédé standard (voie chimique) sont rapportées sur les figures avec une fluence par pulse de 0 J.cm^{-2} . Notons que le rendement moyen général des cellules est inférieur à ce que l'on pourrait espérer atteindre sur ce type de substrat industriel. Nous attribuons ces valeurs modérées au V_{co} sans doute dégradé en raison d'un mauvais BSF. En effet, comme mentionné précédemment, lors de la fabrication de ces cellules il a été nécessaire de protéger la face arrière recouverte d'aluminium pour pouvoir réaliser le traitement de la face avant. Cette protection est réalisée grâce à un dépôt de résine opéré avant celui de la face avant lors de l'étape de photolithographie, et retiré lors du lift-off. Cependant en raison du caractère poreux de la couche d'aluminium et des nombreux recuits vus par la couche de résine, il a été très difficile de la retirer entièrement. Les cellules finales présentent donc une face arrière dégradée, qui explique en partie les résultats observés.

Résultats sur substrats multicristallins avec diffusion $65 \Omega/\text{sq}$

Le premier lot étudié a été réalisé sur substrats multicristallins texturisés par voie acide avec une diffusion de l'émetteur de $65 \Omega/\text{sq}$ (résistance carrée utilisée en tant que standard de production à PHOTOWATT lors de la réalisation de ces échantillons). Les résultats moyennés, minimaux et maximaux des mesures I-V sous éclairage sont rapportés sur la figure 3.23 et dans le tableau 3.24. Les cellules traitées par laser présentent des rendements sensiblement égaux ($\pm 0,2 \%$), voir supérieurs ($+0,6 \%$ pour $0,5 \text{ J.cm}^{-2}$), à celles réalisées par voie chimique. Cette forte augmentation du rendement est à relativiser en raison de difficultés technologiques rencontrées sur les cellules standard réalisées par voie chimique. Elle peut s'expliquer en partie par l'augmentation du facteur de forme liée à la diminution de la résistance série, sans doute attribuable à la baisse à la résistance carrée de l'émetteur sous la zone ablatée rapportée précédemment. Mais, en raison du recuit de l'aluminium lors de la sérigraphie en face arrière qui a rendu le nitrure de silicium en face avant plus dense, les longs temps de gravure ont eu pour effet d'endommager un peu plus la face arrière. Nous reviendrons plus longuement sur cet endommagement par la suite. Les autres paramètres électriques varient peu avec la fluence utilisée. Une chute des paramètres cellules minimaux mesurés pour une fluence par pulse incidente de $0,6 \text{ J.cm}^{-2}$ est également observable. Cette tendance ne se retrouvant pas à une énergie supérieure, il est raisonnable de supposer qu'il s'agit du résultat de problèmes technologiques rencontrés lors de la fabrication de ces cellules.

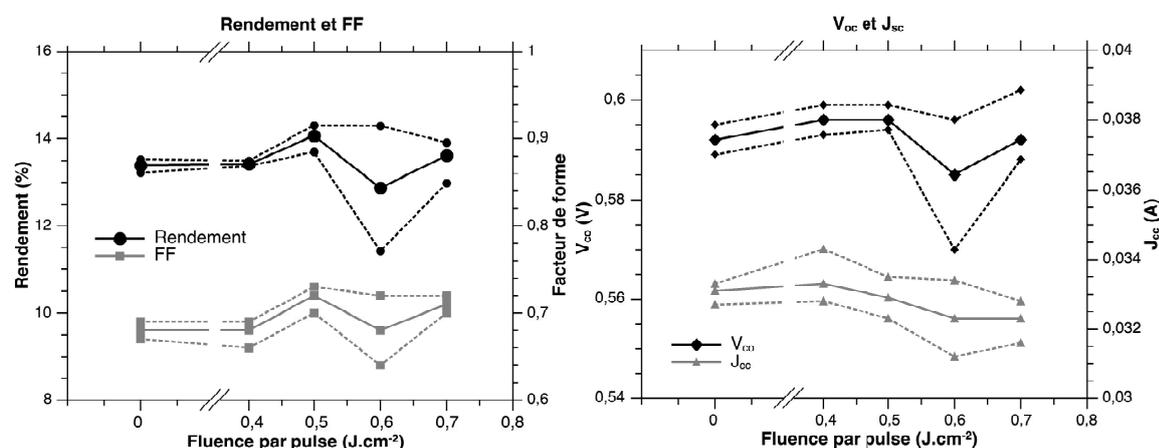


FIGURE 3.23 – Caractéristiques électriques des cellules réalisées sur substrats multicristallins avec un émetteur $65 \Omega/\text{sq}$. Les traits pleins représentent la valeur moyenne de la grandeur et les traits pointillés ses extrêmes.

mc-Si $65 \Omega/\text{sq}$	STD			$0,4 \text{ J.cm}^{-2}$			$0,5 \text{ J.cm}^{-2}$		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	13,39	13,22	13,53	13,42	13,38	13,50	14,07	13,70	14,31
FF	0,68	0,67	0,69	0,68	0,66	0,69	0,72	0,70	0,73
V_{co} (mV)	592	589	595	596	593	599	596	594	599
J_{cc} (mA.cm^{-2})	33,1	32,7	33,3	33,3	32,8	34,3	32,9	32,3	33,5
R_{shunt} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	193	156	236	187	149	212	321	235	389
R_{serie} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	0,91	0,79	1,10	0,93	0,81	1,12	0,78	0,70	0,88
mc-Si $65 \Omega/\text{sq}$	$0,6 \text{ J.cm}^{-2}$			$0,7 \text{ J.cm}^{-2}$					
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max			
η (%)	12,87	11,42	14,30	13,62	12,98	13,91			
FF	0,68	0,64	0,72	0,71	0,70	0,72			
V_{co} (mV)	585	570	596	592	588	602			
J_{cc} (mA.cm^{-2})	32,3	31,2	33,4	32,3	31,6	32,8			
R_{shunt} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	194	165	236	240	182	308			
R_{serie} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	1,22	0,35	2,14	0,45	0,13	0,78			

FIGURE 3.24 – Résultats électriques obtenus sur substrats multicristallins avec diffusion de l'émetteur de $65 \Omega/\text{sq}$.

Résultats sur substrats multicristallins avec diffusion 100 Ω /sq

Le deuxième lot étudié a été réalisé sur substrats multicristallins texturisés par voie acide avec une diffusion initiale de l'émetteur de 100 Ω /sq. Les résultats de mesures I-V sous éclairage sont rapportés à la figure 3.25 et dans le tableau 3.26. En comparaison avec le procédé standard, on observe une augmentation du rendement pour une fluence de 0,4 J.cm⁻² (+ 0,8 %) puis une forte diminution avec la fluence qui augmente. L'amélioration du rendement par rapport au standard s'explique là encore principalement par la dégradation de la face arrière des cellules fabriquées par voie chimique. La baisse de rendement lorsque la fluence utilisée augmente est quant à elle liée à la chute du V_{co} et du facteur de forme. La forte résistance carrée de l'émetteur implique un profil de jonction peu profond (typiquement 200 nm), qui le rend particulièrement sensible aux perturbations de la surface induites par le laser. Ainsi, les fontes successives de la surface entraînent des variations de la forme du profil voire des ablations localisées de l'émetteur qui se traduisent par une diminution de la résistance de shunt (et donc du FF) et de la tension de circuit ouvert.

Résultats sur substrats monocristallins avec diffusion 100 Ω /sq

Afin de confirmer les résultats obtenus sur substrats multicristallins, une série de cellules a été réalisée sur substrats monocristallins texturisés par voie acide et avec une diffusion initiale de l'émetteur de 100 Ω /sq. En raison du faible nombre de plaques disponibles, un seul jeu de paramètres laser a été retenu sur la base des résultats précédents. Ainsi, une fluence par pulse de 0,4 J.cm⁻² a été utilisée pour ouvrir la couche de nitrure de silicium au laser. Les résultats obtenus (cf. tableau 3.27) suivent la même tendance que pour les séries précédentes, avec une légère amélioration du rendement (surtout visible dans les valeurs maximales mesurées) par rapport à la voie chimique et des paramètres électriques sensiblement égaux en dehors du V_{co} dont la valeur est plus stable que pour la voie chimique.

Rendement quantique externe

Les rendements quantiques externes (EQE) des cellules multicristallines 65 Ω /sq et 100 Ω /sq sont représentés aux figures 3.28 et 3.29. Sur chacun des graphiques est également représenté l'EQE d'une cellule solaire de référence disponible au laboratoire. On constate que dans l'infrarouge, le rendement fourni par les cellules réalisées selon les procédés décrits précédemment est inférieur à celui de la référence, appuyant l'hypothèse d'un BSF de mauvaise qualité en raison d'une face arrière dégradée lors des différentes étapes technologiques. On remarque également qu'aux faibles longueurs d'onde, l'EQE des cellules 65 Ω /sq est logiquement inférieur à celui des cellules 100 Ω /sq, en raison des plus fortes

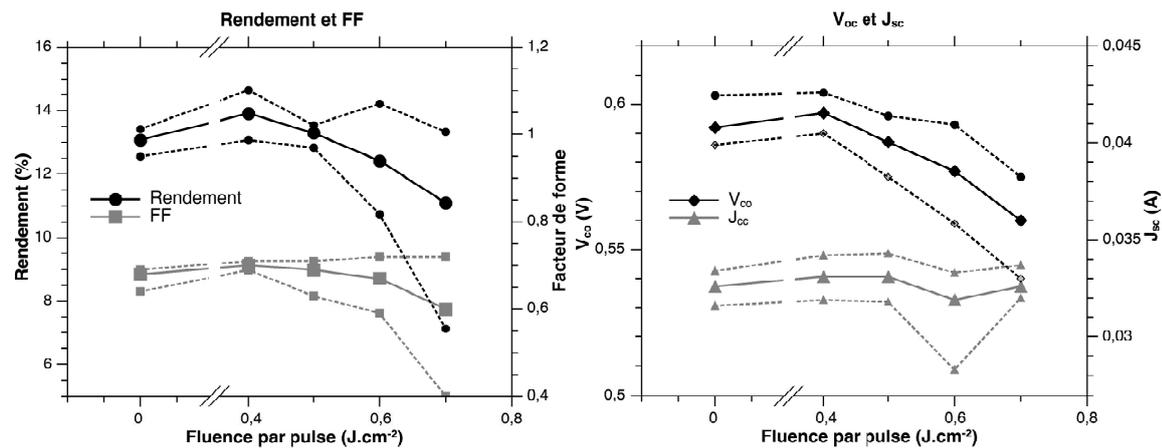


FIGURE 3.25 – Caractéristiques électriques des cellules réalisées sur substrats multicristallins avec un émetteur 100 Ω /sq. Les traits pleins représentent la valeur moyenne de la grandeur et les traits pointillés ses extrêmes.

mc-Si 100 Ω /sq	STD			0,4 J.cm ⁻²			0,5 J.cm ⁻²		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	13,07	12,56	13,42	13,91	13,07	14,64	13,29	12,83	13,54
FF	0,68	0,64	0,69	0,70	0,69	0,71	0,69	0,63	0,71
V_{co} (mV)	592	586	603	597	590	604	587	575	596
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	32,6	31,6	33,4	33,1	31,9	34,2	33,1	31,8	34,3
R_{shunt} (Ω .cm ⁻²)	171	100	320	248	164	332	154	105	190
R_{serie} (Ω .cm ⁻²)	1,07	0,72	1,90	0,64	0,03	1,10	0,85	0,05	1,44

mc-Si 100 Ω /sq	0,6 J.cm ⁻²			0,7 J.cm ⁻²		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	12,42	10,74	14,22	11,09	7,13	13,33
FF	0,67	0,59	0,72	0,60	0,40	0,72
V_{co} (mV)	577	559	593	560	540	575
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	31,9	28,3	33,3	32,6	32,0	33,7
R_{shunt} (Ω .cm ⁻²)	145	56	221	114	45	181
R_{serie} (Ω .cm ⁻²)	0,36	0,20	0,59	0,59	0,4	0,95

FIGURE 3.26 – Résultats électriques obtenus sur substrats multicristallins avec diffusion de l'émetteur de 100 Ω /sq.

c-Si 100 Ω /sq	STD			LASER		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	15,27	14,34	15,77	15,37	14,70	15,97
FF	0,73	0,71	0,75	0,73	0,71	0,75
V_{co} (mV)	602	590	609	603	597	607
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	34,5	33,8	35,7	34,8	33,8	35,1
R_{shunt} (Ω .cm ⁻²)	545	249	706	520	349	657
R_{serie} (Ω .cm ⁻²)	0,86	0,60	1,08	0,87	0,62	1,20

FIGURE 3.27 – Résultats électriques obtenus sur substrats monocristallins avec diffusion de l'émetteur 100 Ω /sq.

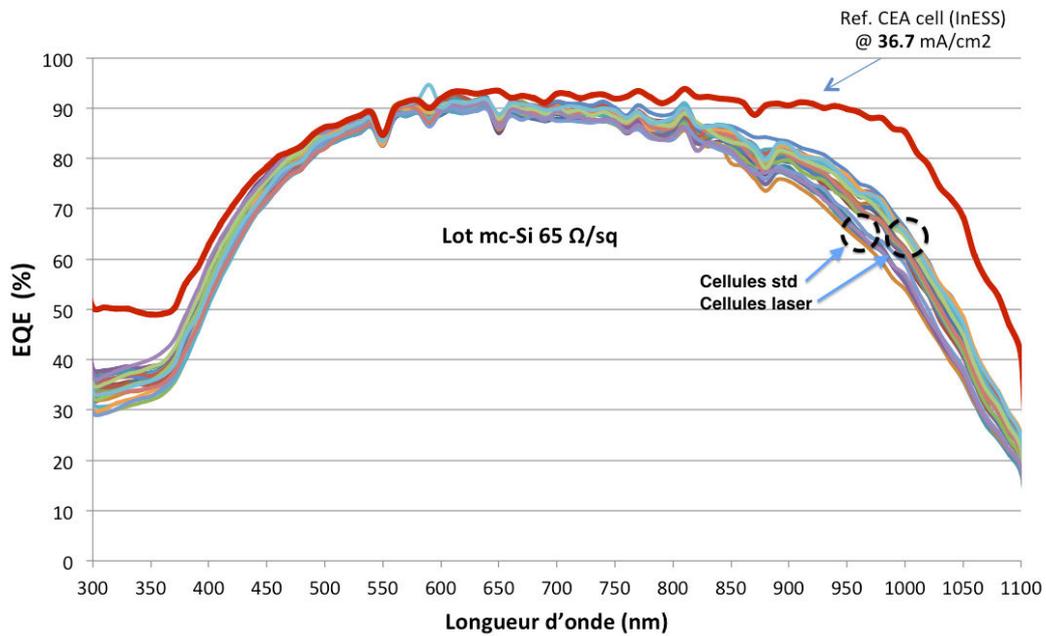


FIGURE 3.28 – Rendement quantique externe des cellules multicristallines 65 Ω/sq comparé à une cellule de référence.

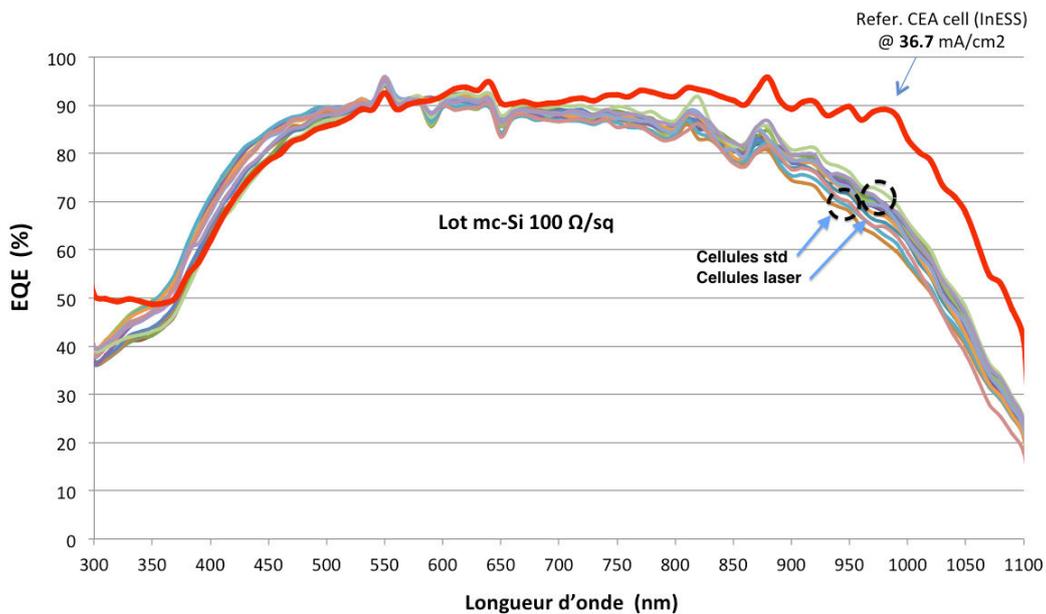


FIGURE 3.29 – Rendement quantique externe des cellules multicristallines 100 Ω/sq comparé à une cellule de référence.

recombinaisons Auger présentent dans l'émetteur plus fortement dopé. Au delà de ces observations, les EQE de chaque groupe de cellules (traités au laser ou par voie chimique) forme des faisceaux de courbes similaires entre elles. Aux fortes longueurs d'onde, un plus fort espacement des courbes est visible : les cellules traitées par voie chimique donnent de plus faibles valeurs de rendement que celles par traitées par voie laser. Ces résultats confirment les hypothèses d'une plus forte dégradation de l'état de la face arrière des cellules traitées par voie chimique.

Thermographie infrarouge

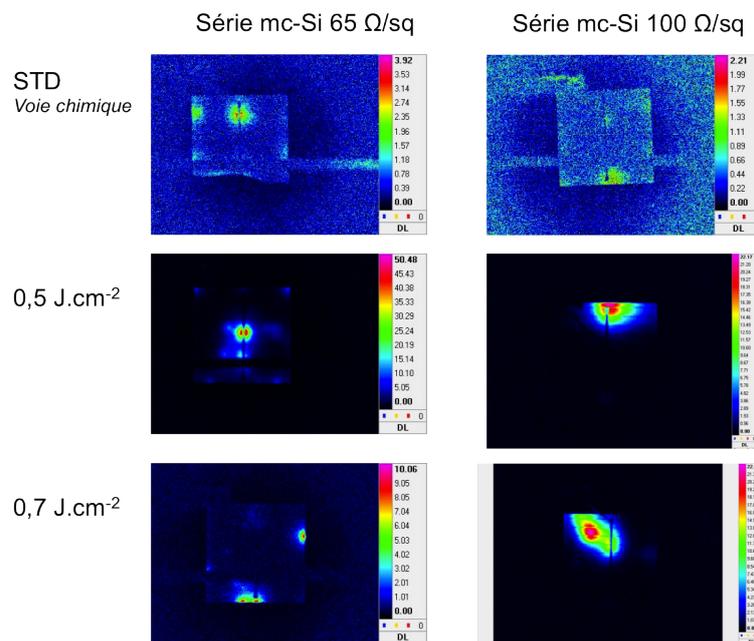


FIGURE 3.30 – Images de thermographie infrarouge de cellules réalisées par voie laser et par voie chimique. Polarisation $-6V$.

Des observations par thermographie infrarouge lock-in (LIT) ont été réalisées sur les différentes cellules fabriquées pour cette étude de façon à visualiser la formation de shunts par le laser. Les acquisitions ont été effectuées sous forte polarisation inverse ($-6V$), car aucun point d'échauffement n'était observable à faible polarisation. La figure 3.30 montrent les images caractéristiques obtenues. Les échantillons réalisés par voie chimique montrent des échauffements très faibles. Pour ceux réalisés par voie laser, des points d'échauffement apparaissent à fluences modérées, le plus généralement autour du busbar. À plus forte fluence, d'importants échauffements sont observables, principalement pour les cellules avec un émetteur initial de $100 \Omega/sq$. Ces points chauds sont liés à la présence d'un fort courant dû à un shunt ohmique. De façon général, les images acquises sont corrélées avec les valeurs de rendements des cellules et du facteur de forme. Ainsi plus la fluence utilisée est forte, et plus l'émetteur est fin, plus le traitement laser induit la création de

shunts.

Conclusion sur les résultats cellules

Les mesures effectuées précédemment montrent qu'il est possible d'utiliser un traitement laser pour ouvrir la couche antireflet sans dégrader les performances de la cellule solaire. Les rendements obtenus sur les lots traités par laser sont en effet comparables à ceux obtenus sur les lots traités par voie chimique. Pour certaines fluences incidentes, le rendement obtenu est même supérieur (+ 0,2 à 0,8 %). Si cette augmentation peut s'expliquer en partie par l'amélioration de la résistance de contact consécutive à la diminution de la résistance carrée dans les zones ouvertes au laser, il est nécessaire de rappeler que les cellules fabriquées par voie standard ont vu leurs faces arrières particulièrement dégradées lors de la gravure chimique de la face avant (cf. figure 3.31) ce qui s'est traduit par une dégradation du V_{oc} et du facteur de forme, et qui est également visible dans les EQE de chaque groupe de cellules. Sans ces problèmes technologiques, il est raisonnable de penser que les rendements obtenus auraient été très similaires. Nous avons également vu que traitement laser peut induire la création de shunts, particulièrement si la jonction est fine. Néanmoins des plages d'énergie laser autorisent des ablations sans dégradation marquée du facteur de forme.

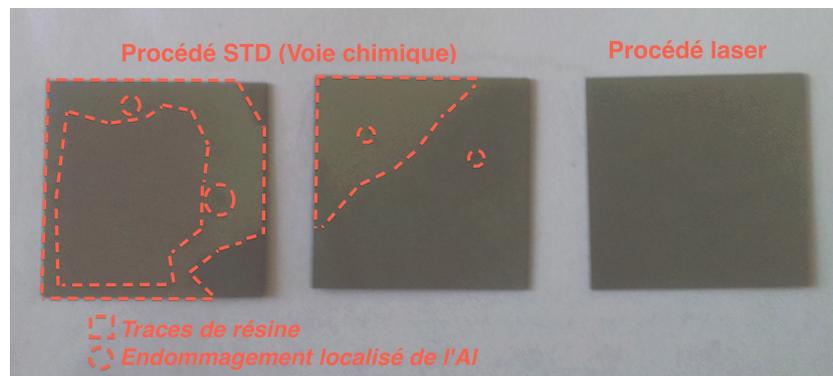


FIGURE 3.31 – Photos par microscopie optique de surfaces de silicium monocristallin texturisées acide après traitement laser.

3.4.4 Premiers essais de métallisation par voie électrochimique

L'étude présentée précédemment a servi de base pour des essais de métallisation électrochimique de la face avant réalisés par Alexandru Focsa. N'étant pas l'objet de ces travaux de thèse nous ne rentrerons pas dans le détail des méthodes de dépôt électrochimiques et nous nous contenterons de discuter des résultats finaux obtenus. Les essais ont été réalisés sur substrats multicristallins PHOTOWATT, texturisés acide et avec un dopage initial de l'émetteur de $65 \Omega/\text{sq}$. Le procédé de réalisation des cellules est très

mc-Si 65 Ω/sq	STD (Ti/Pd/Ag)			LASER (Electrochimie Ni/Ag)		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	13,39	13,22	13,53	12,98	12,93	13,77
FF	0,68	0,67	0,69	0,73	0,70	0,77
V_{co} (mV)	592	589	595	593	586	603
J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	33,1	32,7	33,3	30,1	28,5	32,1

FIGURE 3.32 – Résultats électriques obtenus sur substrats multicristallins avec diffusion de l'émetteur 65 Ω/sq . Métallisation par voie électrochimique comparée à la voie standard.

similaires à celui des cellules laser présentées auparavant, à l'exception de la métallisation Ni/Ag réalisée par voie électrochimique. La fluence laser choisie pour ouvrir la couche antireflet est de 0,5 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.32 et sont comparés aux résultats obtenus par voie standard. Les rendements obtenus sont très prometteurs et sont principalement limités par le courant de court circuit, sans doute à cause de métallisations trop peu épaisses. L'état de surface et de la jonction après passage laser n'a pas été un frein à l'établissement des contacts électrochimiques. Des études préliminaires de résistance de contact comparant une gravure chimique du SiN_x et une gravure laser suivie d'un dépôt Ni/Ag électrochimique ont par ailleurs donné des résultats très similaires (inférieure à 0,07 Ω). Ces premiers essais sont très encourageants pour de futures études de métallisations avancées.

3.5 Étude préliminaire de l'ablation de couches de passivation $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ en face arrière

Nous nous sommes jusqu'à présent concentrés sur l'étude de l'ablation localisée du nitrure de silicium en vue de la réalisation de métallisations avancées. Mais comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre de ces travaux, la technique d'ablation laser peut être mise à profit pour réaliser d'autres structures de cellules, notamment de type PERC. L'ouverture laser de couches de passivation en face arrière constitue en effet une voie très prometteuse pour industrialiser ces technologies de cellules. Dans cette perspective, des premiers essais d'ouverture de double couche $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ont été effectués. Cette structure de passivation a en effet donné des résultats encourageants par le passé au laboratoire INL. Cet empilement a été réalisé au moyen d'une oxydation thermique suivie d'un dépôt PECVD du nitrure de silicium (5 nm de SiO_2 thermique et 35 nm de SiN_x standard). Les substrats utilisés sont des plaquettes de silicium multicristallines texturisées par voie basique.

3.5.1 Observations par microscopie

Les observations par microscopie optique montrent une évolution de la dimension de la zone ablatée (pour un pulse unique) similaires à celle rapportée pour la couche antireflet, avec une fluence seuil d'ablation également très proche à $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ (cf. figure 3.33).

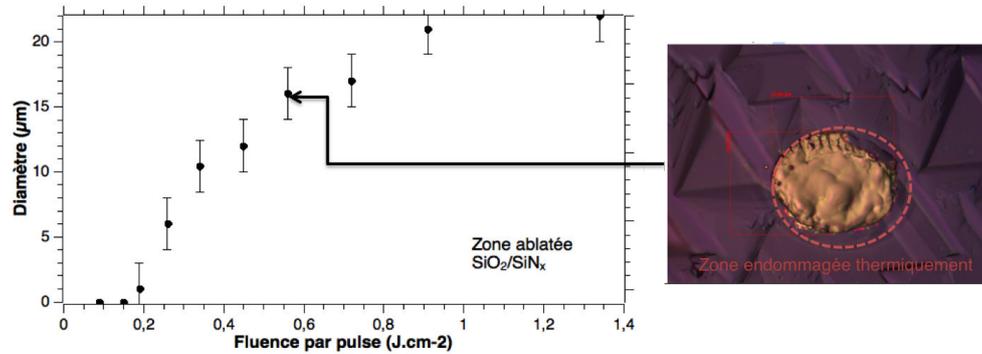


FIGURE 3.33 – Diamètres mesurés des zones de $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ablatées en fonction de la fluence incidente.

On remarque également la présence d'une zone affectée thermiquement, bien que difficilement observable en raison de la texturisation de surface. Ceci laisse à penser que le mécanisme d'ablation de la couche de passivation est le même que celui de la couche antireflet. Le coefficient d'absorption de l'oxyde de silicium est très faible dans l'UV, plus encore que celui du nitrure de silicium. Par conséquent, comme pour l'ablation de la couche antireflet en face avant, l'énergie laser est absorbée par le substrat de silicium et est ensuite transférée par conduction aux diélectriques en surface qui sont vaporisés si la température atteinte est suffisante. La modélisation COMSOL de cette structure confirme par ailleurs cette hypothèse, comme le montre la figure 3.34.

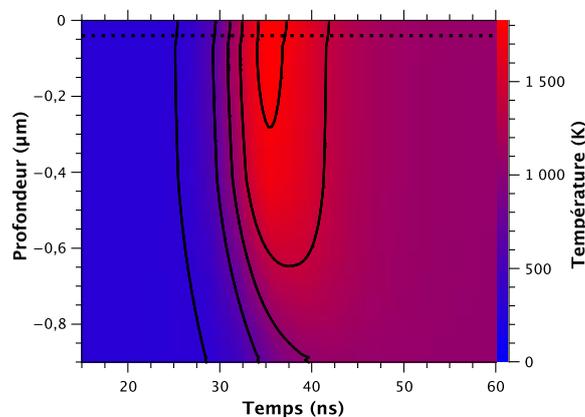


FIGURE 3.34 – Évolution de la température dans l'axe de symétrie dans le temps pour une fluence incidente de $0,15 \text{ J.cm}^{-2}$, $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ en surface. On constate une évolution similaire à celle obtenue pour du SiN_x seul en surface.

En conséquence, les développements effectués pour le nitrure de silicium semblent pouvoir être exploités directement pour ce type de couche de passivation. D'autant plus que le choix des paramètres laser est moins critique en face arrière qu'en face avant, il n'y a en effet pas de jonction à endommager. Dans un futur proche, des premiers essais de réalisation de cellules passivées en face arrière pourront ainsi être réalisés avec SEMCO Eng.

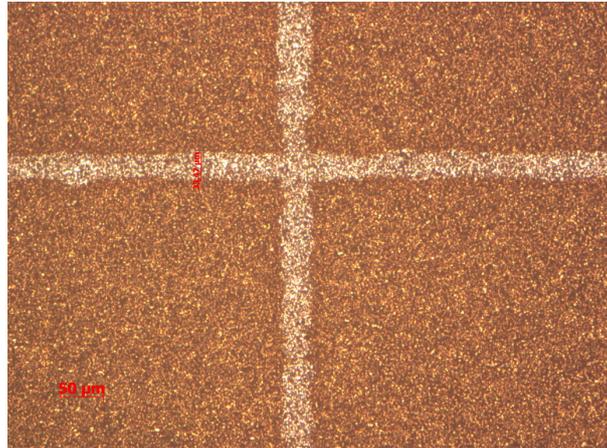


FIGURE 3.35 – Ouverture face arrière sous forme de grille d'une couche de passivation $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ en vue de la réalisation de cellules industrielles par SEMCO Eng.

3.5.2 Conclusion sur l'étude préliminaire de l'ablation de couches $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$

Cette première étude nous a permis d'établir que le mécanisme d'ablation d'un empilement $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ utilisé comme revêtement de passivation était proche de celui du SiN_x seul. Notre équipement laser nous permet d'ablater ce type de couches, et les observations par microscopie optique ne nous ont pas permis d'identifier d'importants dommages de la surface. De plus, l'absence de jonction en face arrière dans la structure envisagée autorise une plus grande latitude dans la plage de paramètres laser utilisables. Les mesures effectuées serviront de base pour une future fabrication de cellules passivées en face arrière avec notre partenaire SEMCO Eng et sa filiale Irysolar.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'ablation laser de couches de diélectriques au moyen d'un laser UV nanoseconde. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur l'exemple de l'ouverture localisée de la couche antireflet en face avant en vue de métallisations avancées. Nous avons ainsi pu identifier le mécanisme d'ablation d'une telle couche pour ce régime laser, et vu que pour un nitrure de silicium stœchiométrique l'ablation n'est pas

directe mais est une conséquence de la chauffe de la surface du substrat par le rayonnement laser. Contrairement au cas du nitrure de silicium enrichi en silicium, pour lequel le mécanisme d'ablation change et où l'ablation de la couche peut être réalisée directement sans fonte du substrat en raison de son plus fort coefficient d'absorption dans l'UV. Ainsi, c'est la capacité de la couche de diélectrique à absorber le rayonnement laser qui détermine le mécanisme d'ablation.

Nous avons ensuite étudié la présence de défauts liée au traitement laser. Nous avons montré que la diminution de la durée de vie moyenne des porteurs minoritaires et de l'intensité du signal de photoluminescence avec la fluence laser peuvent être attribuées à une augmentation de la vitesse de recombinaison des porteurs en surface liée à une augmentation de la concentration de défauts proches de la surface. Des mesures de réflectivité de la surface couplée à des mesures RBS nous ont ensuite permis d'éliminer l'amorphisation de la surface comme cause de ces défauts. Nous avons également vu que le traitement laser pouvait modifier le profil de l'émetteur, et entraînait une diminution de sa résistance carrée par activation des dopants en sites interstitiels. Ce mécanisme est néanmoins insuffisant pour réaliser une structure à émetteur sélectif.

La réalisation de différents lots de cellules solaires nous a permis de caractériser plus finement l'impact de la fluence laser utilisée pour l'ablation sur les performances des cellules. Nous avons ainsi vu qu'il existait une plage de fluence permettant d'obtenir des résultats comparables à une gravure chimique, tandis que les plus fortes énergies provoquaient une diminution du V_{co} et du facteur de forme consécutif à une perturbation de la jonction et à la formation de shunts localisés, par ailleurs observés en thermographie infrarouge. Des premiers essais de cellules métallisées par voie électrochimique ont montré la possibilité du procédé, bien que des développements sur les techniques de métallisations restent à mener.

Enfin, une première approche de l'étude de l'ablation de couches de passivation pour la réalisation de structure de type PERC a été menée. Les développements réalisés pour le nitrure de silicium peuvent être directement exploités pour une double couche $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$, en raison d'un mécanisme d'ablation similaire.

Dans l'avenir, des investigations seront à mener pour identifier la nature des défauts induits par le traitement laser, notamment grâce à des mesures de photoluminescence à basse température. Des cellules de grandes dimensions, métallisées par voie électrochimique, restent également à fabriquer pour valider la pertinence de ce procédé. L'étude de l'ablation laser d'autres types de diélectriques serait également intéressante à mener, particulièrement de l' Al_2O_3 qui un matériau très prometteur pour la passivation de la face arrière des cellules solaires.

Chapitre 4

Dopage laser sélectif

4.1 Introduction

La structuration du dopage de l'émetteur permet d'améliorer le rendement de la cellule photovoltaïque. Un dopage faible sous les zones éclairées entraîne une diminution des recombinaisons Auger, tandis qu'un dopage fort sous les métallisations permet d'assurer une bonne prise de contact. Cette structure, appelée à émetteur sélectif et que nous avons décrite dans le premier chapitre, est souvent rencontrée dans les architectures de cellules à hauts rendements. Cependant, elle reste difficile à réaliser à échelle industrielle en raison du coût des technologies qu'elle implique, comme la photolithographie. Les procédés laser, grâce aux fortes cadences qu'ils autorisent, permettent d'envisager ce passage à large échelle. Dans ce chapitre nous étudierons la possibilité de réaliser un dopage sélectif avec un laser UV en vue de fabriquer des cellules à émetteur sélectif. Nous nous concentrerons dans un premier temps sur le dopage phosphore sur substrat de type p. Nous travaillerons pour cela sur deux structures de dopage à base de verre de phosphore, une dès aujourd'hui industrialisée, et une seconde proposée dans le cadre de ces travaux permettant une métallisation auto-alignée. Des résultats cellules tirant parti de ces procédés seront par ailleurs analysés. Enfin, dans un dernier temps nous nous attarderons sur le dopage bore à partir d'un verre dopé pour différentes applications (BSF localisé en face arrière sur substrat de type-p et émetteur sélectif sur substrat de type-n).

4.2 Procédés étudiés

Parmi les technologies envisageables pour réaliser un dopage laser localisé (cf. chapitre 1), nous avons choisi de nous concentrer sur le procédé développé par l'IPE de Stuttgart, ainsi que sur une variante imaginée au laboratoire INL permettant un auto-alignement des métallisations. Tous deux reposent sur l'utilisation du verre de phosphore résultant de la diffusion initiale de l'émetteur, autorisant une insertion rapide dans un procédé standard de réalisation de cellules.

4.2.1 Un procédé industrialisé : le procédé IPE

Le procédé développé par l'Institut pour le Photovoltaïque de Stuttgart (que nous appellerons par la suite procédé IPE), possède l'avantage de la simplicité. L'étape laser prend place après la formation de l'émetteur, et le verre de phosphore (PSG) résultant de la diffusion est utilisé comme source de dopants pour l'étape laser (cf. figure 4.1 et 4.2). Ce procédé présente un intérêt particulier pour SEMCO Eng., partenaire industriel de ces travaux, car d'ores et déjà utilisé par certains acteurs du marché notamment allemands et chinois. Son étude présente aussi un intérêt plus fondamental, la modélisation de l'interaction laser-matière, la détermination des paramètres clés d'optimisation du procédé ainsi que son couplage avec des technologies de métallisation innovantes (telle l'électrochimie) restent en effet du domaine de la R&D. De plus, les travaux effectués sur ce procédé serviront de point d'appui pour la suite des recherches sur le dopage laser au laboratoire INL.

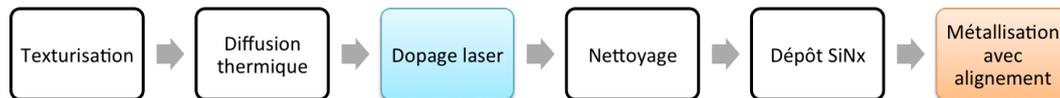


FIGURE 4.1 – Étapes technologiques pour la réalisation de cellules selon le procédé IPE.

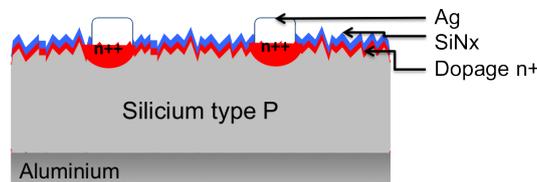


FIGURE 4.2 – Structure finale de la cellule IPE.

4.2.2 Vers un procédé auto-aligné de réalisation de cellules à émetteur sélectif : le procédé INL

Le procédé IPE possède un inconvénient majeur : lors de la métallisation en face avant il est nécessaire d'aligner le masque de sérigraphie sur les zones préalablement surdopées. Cette étape d'alignement est source d'erreurs, demande des équipements adaptés et augmente le temps de procédé. Nous proposons ici une variante du procédé IPE qui permet de s'affranchir de cette étape d'alignement. Dans ce procédé (que nous nommerons par la suite procédé INL), le verre dopant (PSG) est conservé jusqu'à la cellule finale et l'étape laser combine ablation sélective de la couche antireflet et diffusion laser de phosphore (cf. figure 4.3 et 4.4). En réalisant ensuite les contacts par voie électrochimique on évite toute étape d'alignement, puisque le dépôt de métal est alors sélectif sur la surface du

silicium, de plus le nombre d'étapes du procédé technologique est réduit par rapport à la technologie standard.



FIGURE 4.3 – Étapes technologiques pour la réalisation de cellules selon le procédé INL.

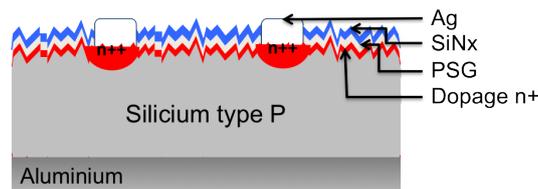


FIGURE 4.4 – Structure finale de la cellule INL.

Influence de la couche de PSG sur les propriétés de passivation

Une des principales interrogations avec le procédé INL est la possibilité d'obtenir une bonne passivation de surface en conservant le verre dopant qui amène une forte concentration d'impuretés en surface. Ainsi, avant de commencer l'étude du dopage laser et de réaliser des cellules solaires, des échantillons ont été réalisés au laboratoire pour mesurer l'influence du verre de phosphore sur la durée de vie des porteurs.

Des plaquettes FZ, d'épaisseur $400\ \mu\text{m}$ et de résistivité $800\ \Omega\cdot\text{cm}$, ont subi une diffusion thermique suivie d'un dépôt par PECVD de nitrure de silicium standard sur les deux faces. Sur un lot, le PSG a été gravé par HF avant le dépôt du SiN_x . La durée de vie a ensuite été mesurée par photoconductance (régime transients). Les échantillons avec et sans PSG sous le nitrure de silicium ont montré une durée de vie similaire de l'ordre de $200\ \mu\text{s}$ pour un émetteur de $60\ \Omega/\text{sq}$. Une procédure similaire a été également appliquée sur des substrats de plus faibles qualités (silicium multicristallin d'épaisseur $250\ \mu\text{m}$ et de résistivité $1\ \Omega\cdot\text{cm}$). Des échantillons avec PSG seul, PSG/ SiN_x et SiN_x seul (sur les deux faces) ont été fabriqués. Tous ont montré une durée de vie similaire (aux alentours de $10\ \mu\text{s}$). Ces premières observations encourageantes sur substrat de silicium de haute et basse qualité ont validé l'intérêt de démarrer une étude plus approfondie du procédé INL en parallèle de celle réalisée sur le procédé IPE.

4.3 Étude du dopage phosphore à partir d'une source de PSG

Avant de débiter la réalisation de cellules solaires à émetteur sélectif, une étude du dopage laser a été réalisée pour les deux structures évoquées précédemment. Des mesures de résistance carrée et de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) ont été effectuées pour caractériser l'efficacité du dopage. L'évolution de la résistance carrée permet en effet de visualiser l'augmentation du niveau de dopage de l'émetteur, cette dernière étant inversement proportionnelle à la concentration en dopants actifs, et le SIMS donne une vue de l'évolution de la forme du profil de l'émetteur après passage laser. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, ces caractérisations ont également été confrontées aux résultats de simulation obtenus à partir du modèle présenté au chapitre 2.

4.3.1 Mesures de résistance carrée

Les figures 4.6, 4.7 et 4.8 montrent les évolutions de la résistance carrée avec la fluence laser mesurées sur des échantillons monocristallins de silicium texturisés par voie acide ayant des dopages initiaux de l'émetteur de 80, 120 et 140 Ω/sq respectivement et pour les deux structures de source de dopants étudiées (Si/PSG pour le procédé IPE et Si/PSG/SiN pour le procédé INL). Pour ces mesures, une matrice de carrés a été traitée au laser (de dimension 12x12 mm² pour éviter les effets de bords lors de la mesure de résistance carrée, cf. figure 4.5). Chaque point rapporté est le résultat de la moyenne d'un minimum de trois mesures, l'incertitude généralement constatée est de $\pm 4 \Omega/\text{sq}$.

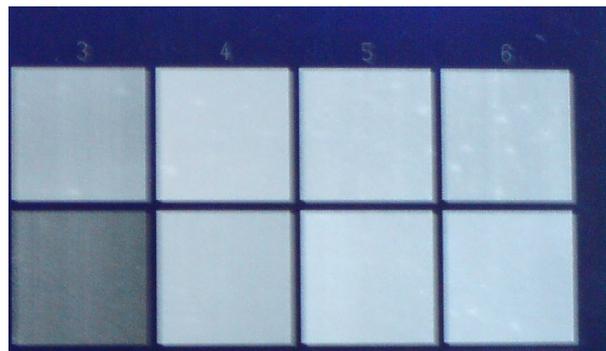


FIGURE 4.5 – Exemple de schéma de traitement laser utilisé pour les mesures de résistance carrée. Procédé INL.

De façon générale, on constate que le traitement laser permet de réduire la résistance carrée de l'émetteur (et donc d'augmenter le dopage en surface) à moins de 40 Ω/sq pour les échantillons 80 et 120 Ω/sq , et à moins de 50 Ω/sq pour les échantillons 140 Ω/sq . On peut voir que cette réduction de la résistance carrée démarre à plus faible fluence pour la

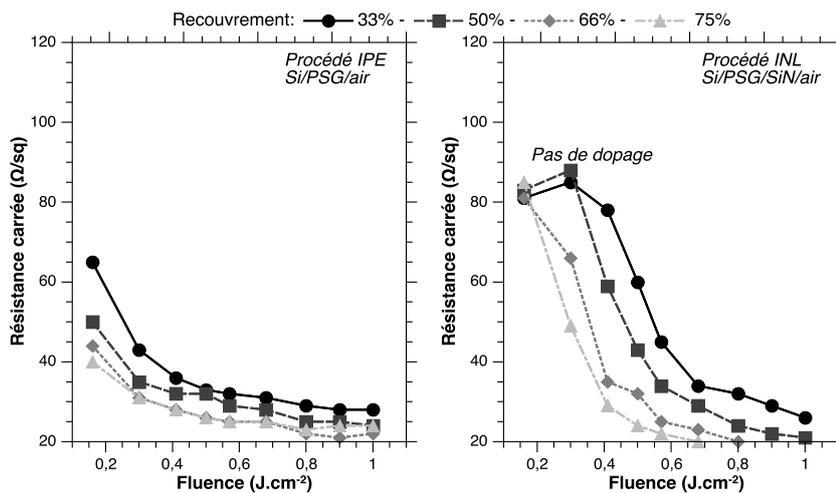


FIGURE 4.6 – Émetteur initial de 80 Ω/sq, substrat mono-Si texturé acide.

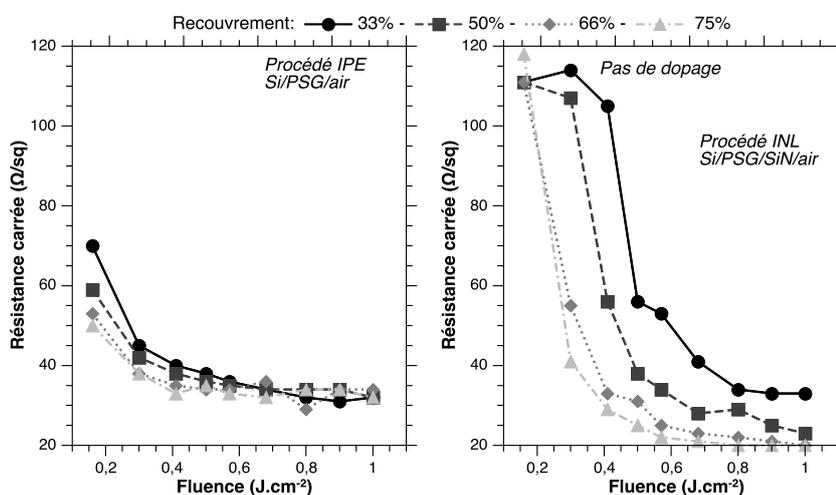


FIGURE 4.7 – Émetteur initial de 120 Ω/sq, substrat mono-Si texturé acide.

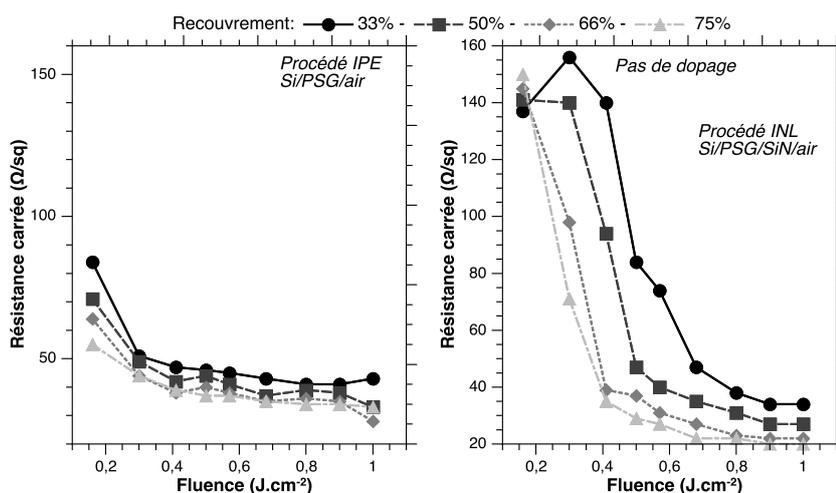


FIGURE 4.8 – Émetteur initial de 140 Ω/sq, substrat mono-Si texturé acide.

Évolution de la résistance carrée en fonction de la fluence par pulse incidente et du recouvrement des impacts laser pour deux structures de dopage (PSG et PSG/SiN)

structure PSG seul ($\approx 0,25 \text{ J.cm}^{-2}$) que pour la structure PSG/SiN ($\approx 0,4 \text{ J.cm}^{-2}$). De plus, aux fluences les plus faibles ($0,2$ à $0,3 \text{ J.cm}^{-2}$) la structure du procédé INL ne permet pas d'augmenter le dopage de l'émetteur. Hormis cette différence, l'évolution du niveau de dopage avec la fluence laser suit une même tendance pour les deux procédés, avec une rapide diminution de la résistance carrée mesurée suivie d'un plateau où elle n'évolue plus. Notons qu'au delà de 1 J.cm^{-2} , les valeurs de résistance carrée augmentent considérablement (plusieurs centaines d' Ω/sq) indiquant un endommagement de l'émetteur. Ces valeurs devenant représentatives du substrat. De plus, des observations en microscopie optique à ces fortes énergies montrent d'importantes perturbations de la surface (projections de silicium) indiquant une ablation partielle de la surface. Enfin, on peut observer que plus le recouvrement pulse à pulse du laser est important, plus le dopage laser est efficace.

L'évolution du niveau de dopage de l'émetteur avec la fluence incidente peut ainsi s'expliquer comme suit :

- À faible énergie (moins de $0,3 \text{ J.cm}^{-2}$ pour le procédé INL, non mesurée pour le procédé IPE), la fluence utilisée n'est pas suffisante pour fondre le substrat de silicium, la résistance carrée n'évolue pas car aucune diffusion des atomes dopants n'est possible à l'état solide dans le court temps de l'interaction laser matière ;
- À partir d'un certain seuil (aux alentours de $0,2 \text{ J.cm}^{-2}$ pour le procédé IPE et $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$ pour le procédé INL) la résistance carrée diminue, marquant le début de la fonte du substrat qui autorise la diffusion de phosphore du PSG vers la surface du silicium. Notons qu'une part de cette réduction est sans doute également attribuable à une activation de dopants déjà présents dans la jonction, comme nous l'avons rencontré dans le précédent chapitre ;
- Au delà du seuil, la résistance carrée tend rapidement vers un plateau. La plupart des atomes dopants disponibles dans le PSG ont migré dans l'émetteur et le niveau de dopage n'est plus modifié ;
- Pour des énergies supérieures à 1 J.cm^{-2} , une ablation de la surface du silicium est observable, endommageant la jonction.

Le verre de phosphore résultant de la diffusion initiale de l'émetteur apparaît donc être une source de dopants efficace pour la réalisation de dopages localisés en vue de la réalisation d'émetteurs sélectifs. En effet, ceux-ci requiert généralement un dopage $100\text{-}120 \text{ }\Omega/\text{sq}$ sous les zones éclairées et $40\text{-}50 \text{ }\Omega/\text{sq}$ sous les contacts [48]. Notons que des mesures identiques ont été effectuées sur d'autres types de substrats (monocristallins polis et texturisés par voie basique, et multicristallins texturisés par voie acide) : toutes donnent des résultats très similaires, à l'exception d'un léger décalage vers les hautes fluences pour une surface polie qui s'explique par une moindre absorption du rayonnement laser incident.

4.3.2 Modélisation numérique : Efficacité du dopage laser

Pour appuyer les hypothèses émises pour expliquer l'évolution de la résistance carrée avec la fluence incidente, le modèle présenté au chapitre 2 a été utilisé pour visualiser le comportement des deux structures après passage laser. La résolution de la seconde loi de Fick demandant de longs temps de calcul (jusqu'à plusieurs dizaines d'heures), nous avons choisi de résoudre dans un premier temps l'équation de la chaleur seule. Elle permet en effet de tirer des enseignements sur l'efficacité du procédé laser considéré en interprétant l'évolution des isothermes dans l'échantillon. On sait notamment que le dopage laser n'a lieu que si l'énergie absorbée est suffisante pour entraîner la fonte du silicium. Les coefficients de diffusion des espèces dopantes à l'état solide sont trop faibles pour que, dans la dizaine de nanosecondes de l'interaction laser matière, l'élévation de température entraîne un changement des profils de dopage.

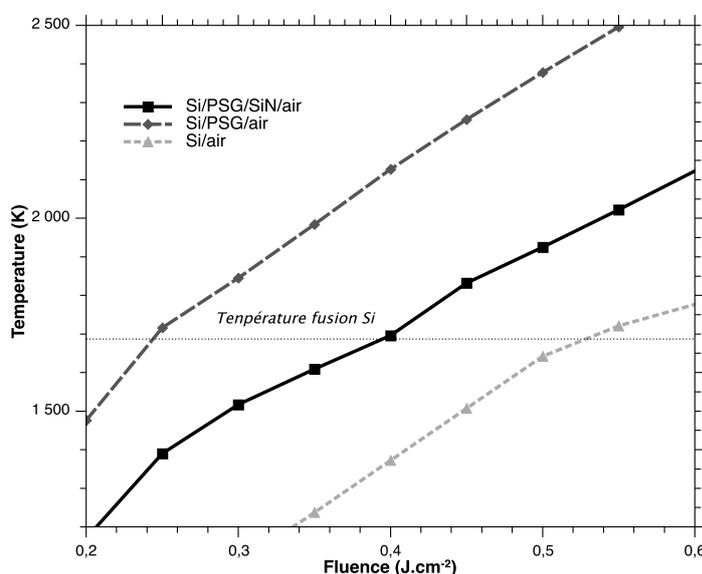


FIGURE 4.9 – Résultats de simulation numérique : Température maximale à la surface du silicium pour différentes fluences et différentes structures.

La figure 4.9 montre l'évolution simulée de la température maximale atteinte à la surface du silicium pour différentes fluences laser incidentes et pour différents recouvrements (Si nu, Si/PSG et Si/PSG/SiN). Les simulations confirment que la structure Si/PSG nécessite moins d'énergie laser que la structure Si/PSG/SiN pour fondre le silicium ($\approx 0,25$ J.cm⁻², contre $\approx 0,4$ J.cm⁻²). Ceci s'explique essentiellement par la conductivité thermique du nitrure de silicium, qui autorise une évacuation de la chaleur plus rapide que le PSG seul. Ces seuils sont en excellent accord avec les courbes de résistance carrée, puisque la diminution de la valeur mesurée débute aux alentours des mêmes énergies. La résolution de l'équation de la chaleur seule permet ainsi d'obtenir rapidement une approximation de la fluence minimale nécessaire au dopage laser en fonction du type de source de dopants

présente en surface. On peut donc estimer rapidement l'ordre de grandeur des paramètres laser à utiliser pour une source de dopant donnée.

4.3.3 Mesures de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

Afin de caractériser plus finement la diffusion de dopants assistée par laser, des mesures SIMS (cf. annexe b) ont été réalisées sur différents types d'échantillons avant et après passage laser. La figure 4.10 montre les profils obtenus sur des substrats 4 pouces monocristallins ayant subi une diffusion $65 \Omega/\text{sq}$. Sur un lot, le PSG a été conservé seul en surface, sur le second le PSG a été recouvert d'une couche de nitrure de silicium standard (75 nm, indice 2,01 à 635 nm). Plusieurs fluences laser ont ensuite été utilisées pour réaliser différents dopages sur la surface. Les couches de PSG et SiN_x ont ensuite été attaquées chimiquement (HF) avant ces mesures. Les profils obtenus sont caractéristiques d'un dopage laser, avec une diminution de la concentration en surface et une profondeur de jonction qui augmente avec la fluence qui augmente. On peut voir qu'à fluence égale, les profils obtenus sur la structure IPE sont plus profonds et avec une concentration en surface plus faible. Ainsi à $0,5 \text{ J.cm}^{-2}$, la concentration en surface obtenue pour du PSG seul est de $2,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ contre $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour du PSG recouvert de SiN_x , et la profondeur de jonction d'environ 820 nm contre 780 nm. On observe également qu'à plus faible fluence ($0,3 \text{ J.cm}^{-2}$) le profil n'est pas modifié pour la structure INL (PSG/ SiN), conformément aux simulations précédentes qui n'indiquaient pas de fonte de la surface et aux mesures de résistance carrée qui restent inchangées pour cette énergie incidente.

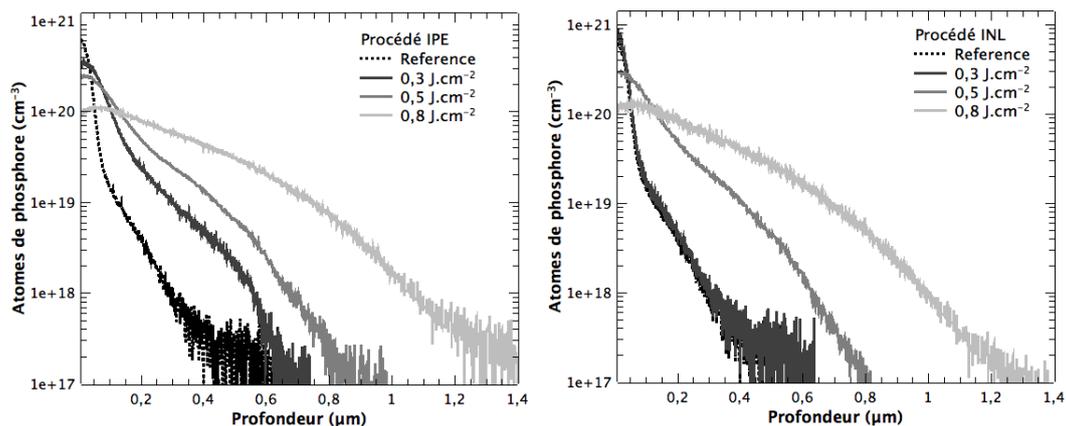


FIGURE 4.10 – Profils SIMS de phosphore avant et après passage laser. Substrat mono-Si poli dopage $65 \Omega/\text{sq}$. À gauche procédé IPE, à droite procédé INL.

Des mesures SIMS ont également été réalisées sur des échantillons réalisés par nos partenaires industriels en prévision de la fabrication de cellules de grandes dimensions suivant le procédé IPE (cf. figure 4.11). Le dopage initial est plus faible que pour les

résultats commentés précédemment ($100 \Omega/\text{sq}$). On observe une évolution des profils de dopants avec la fluence très similaire à celle vue auparavant, avec des profondeurs de jonctions atteintes plus faibles, en raison d'un profil de départ plus fin. On confirme ainsi que le traitement laser autorise bien l'ajout d'atomes dopants dans la jonction et permet d'obtenir une large gamme de profils en fonction de l'énergie incidente utilisée.

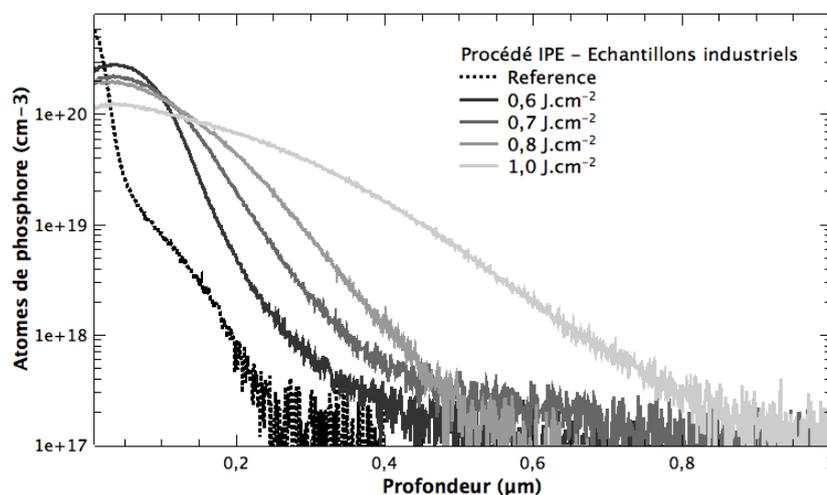


FIGURE 4.11 – Profils SIMS de phosphore avant et après passage laser. Substrat mono-Si poli dopage $100 \Omega/\text{sq}$.

4.3.4 Modélisation numérique : Approximation des profils de dopage après passage laser

Pour comprendre l'évolution des profils de phosphore après dopage assisté par laser, nous avons utilisé notre modèle numérique pour approximer les profils de dopage après passage laser. Sa résolution complète permet d'obtenir l'état de la jonction après un pulse unique. La figure 4.12 montre l'évolution simulée du profil de dopants pour deux fluences incidentes comparée aux mesures SIMS faites sur substrats de silicium monocristallins polis pour les mêmes énergies laser incidentes. Nous avons choisi l'exemple du procédé IPE, mais tous les commentaires formulés restent valables pour le procédé INL.

À haute énergie ($0,8 \text{ J.cm}^{-2}$), la simulation numérique approxime de très bonne manière la courbe SIMS expérimentale, contrairement aux plus faibles fluences ($0,3 \text{ J.cm}^{-2}$) où modèle et expérience présentent une différence significative. Nous attribuons cet écart à la faible qualité de la répétabilité pulse à pulse de notre système laser à ces niveaux d'énergie. En effet, la mesure SIMS moyenne la concentration de phosphore sur une surface importante ($\approx 170 \mu\text{m}$ de diamètre) en comparaison du diamètre moyen des pulses laser ($\approx 25 \mu\text{m}$). Une variation maximale de 30% de la fluence laser par rapport à la consigne a été mesurée à ces niveaux d'énergie. Une telle variation peut entraîner un changement significatif dans le profil mesuré qui peut expliquer l'écart entre notre modèle

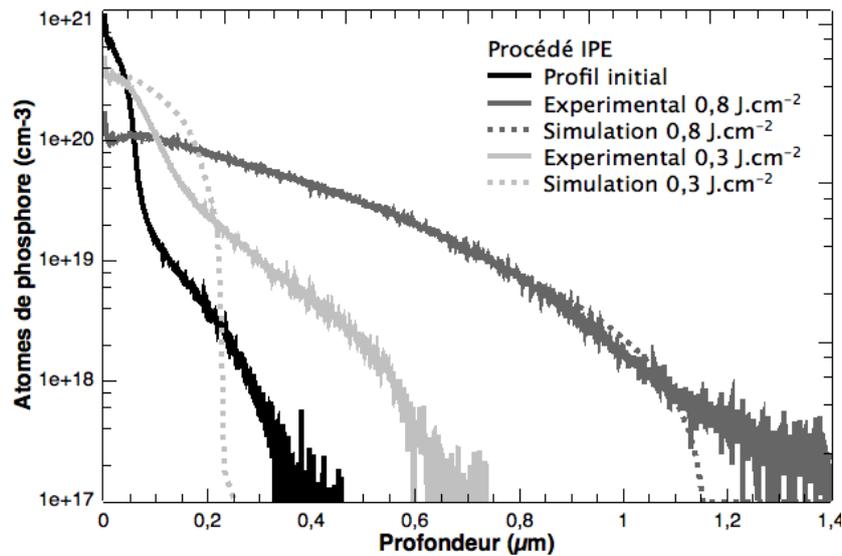


FIGURE 4.12 – Comparaison des profils SIMS expérimentaux et des profils simulés. À forte fluence, simulation et expérience se confondent, alors qu'à plus faible énergie un écart important les sépare.

et la mesure expérimentale. En effet, une faible variation de l'énergie incidente entraîne une forte variation du profil obtenu sous le pulse laser qui impactera la mesure SIMS de façon importante comme le montre la figure 4.13. De plus, on peut également noter que nos résultats de simulation sont très similaires à ceux que l'on retrouve dans la littérature [102].

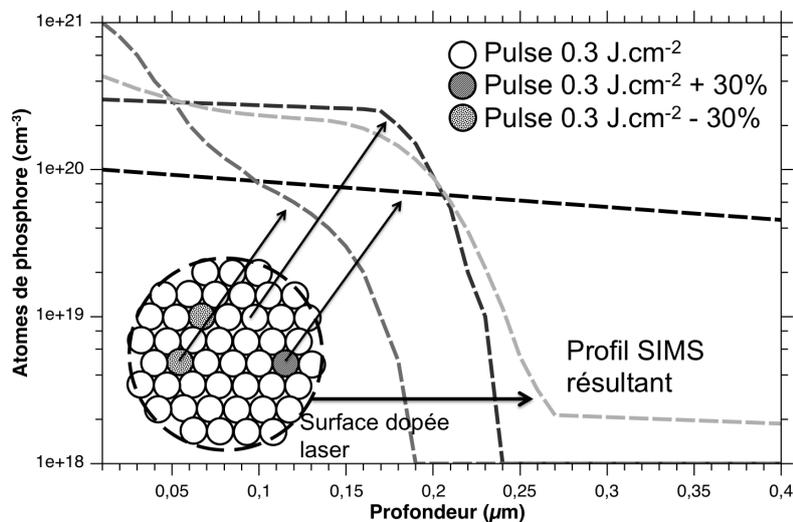


FIGURE 4.13 – Écart au modèle dû à la taille du spot SIMS. La surface entourée de tirets représente la zone analysée par le SIMS. Le profil obtenu est une moyenne de différents profils consécutifs d'impacts laser d'énergies différentes en raison de la variabilité du laser.

Remarque sur les limites du modèle

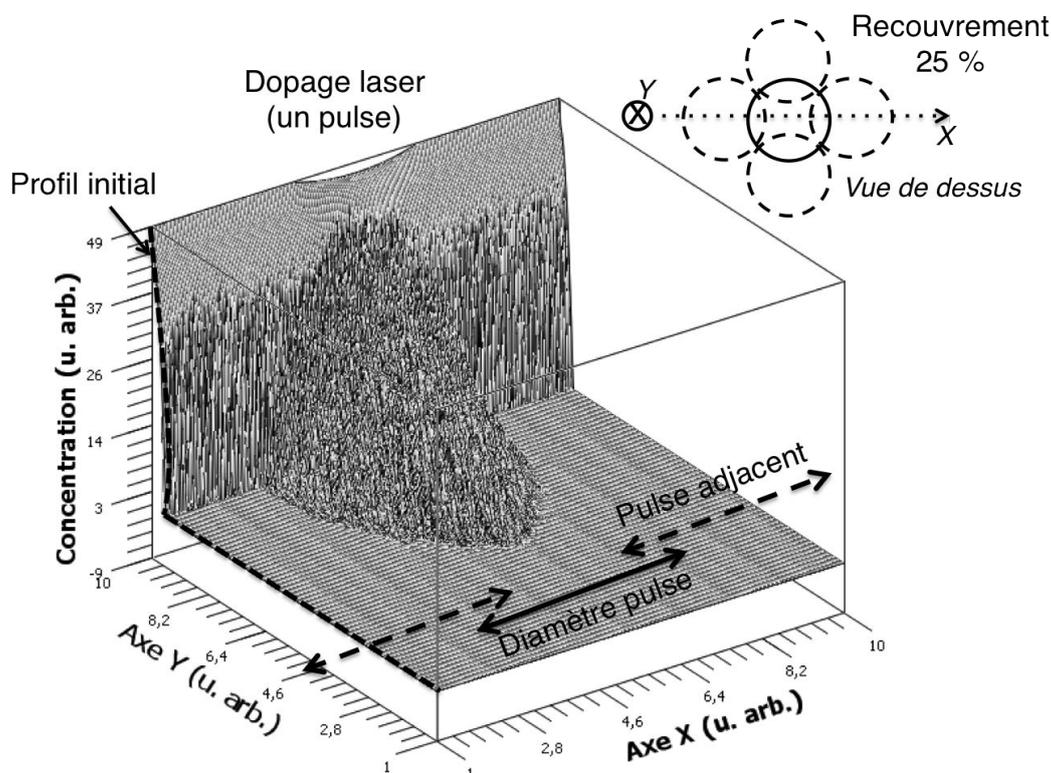


FIGURE 4.14 – Vue 3D du profil de dopage après un pulse laser unique. Au centre, on peut voir l'évolution du profil de dopage induit par le pulse. Les pulses adjacents auront des conséquences similaires si le recouvrement est faible.

Il est important de noter que notre modèle prend en compte l'interaction d'un seul pulse laser avec l'échantillon. En pratique, il est évident qu'une multitude de pulses rapprochés sont nécessaires au procédé de dopage. Le recouvrement pulse à pulse est ainsi un paramètre clef donnant une idée de la validité du modèle. Les courbes expérimentales présentées précédemment ont été réalisées avec un recouvrement de 25 % dans les deux directions de l'espace. Pour un recouvrement de cet ordre, on peut considérer que le profil moyen sous un pulse est sensiblement égal au profil moyen sur la surface (figure 4.14). Afin d'estimer jusqu'à quelle valeur de recouvrement cette approximation reste valable, nous avons utilisé le modèle plusieurs fois en prenant comme valeur initiale du profil celle résultant de l'itération précédente et en décalant la position du spot selon le recouvrement voulu. Notons que cette méthode est très gourmande en temps de calcul (en moyenne dix jours). Nous avons ainsi constaté que cette approximation restait acceptable jusqu'à des recouvrements de l'ordre de 60 %. Au delà, le profil résultant du premier pulse est fortement modifié par le second pulse et le modèle présenté ici n'est donc plus valable. Pour simuler de tel recouvrement, il sera impératif de modifier profondément le modèle en prenant notamment en compte l'évolution de la source de dopants due aux

pulses rapprochés [70].

En résumé, notre modèle numérique permet d'estimer a priori la forme du profil de phosphore de façon fiable pour des énergies incidentes au delà de $0,7 \text{ J.cm}^{-2}$ et pour un recouvrement pulse à pulse modéré (jusqu'à 60 %). Pour des énergies plus faibles, il est nécessaire de prendre en compte la variabilité du système laser¹. Les forts recouvrements ne peuvent en l'état actuel être simulés qu'au prix d'un lourd temps de calcul mais comme nous le verrons, en pratique il est rare de dépasser un recouvrement de 50 % pour des raisons de temps de procédé.

4.3.5 Conclusion sur l'étude du dopage phosphore à partir d'une source de PSG

Les résultats que nous venons de voir montrent qu'il est possible d'augmenter localement le dopage de l'émetteur au moyen d'un laser UV nanoseconde en utilisant le verre de phosphore résultant de la diffusion initiale de l'émetteur. Nous avons pu réduire la résistance carrée de l'émetteur suffisamment pour permettre la réalisation de structures de type émetteurs sélectifs (typiquement de 100 à 40 Ω/sq). Les profils de dopage obtenus par SIMS couplés aux résultats de modélisation montrent qu'une ingénierie du profil de l'émetteur est possible grâce au traitement laser.

La majorité des résultats présents dans la littérature se basent sur l'utilisation de laser vert, mais comme nous l'avons constaté il est possible de réaliser de tels procédés avec un laser ultra-violet. C'est en effet la dimension de la zone fondue, et non celle où l'énergie laser est absorbée, qui détermine l'efficacité du dopage laser. La durée du pulse (10ns) est également adapté au dopage laser car elle permet la fusion du Si pendant un temps suffisant à la diffusion de dopants puis à la recristallisation du substrat. De plus, le laser UV possède l'avantage d'être bien adapté à l'ablation de diélectrique, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ce qui en fait un outil particulièrement polyvalent. Nous allons maintenant exploiter ces résultats pour discuter de la réalisation de cellules à émetteur sélectif, dans un premier temps de petites dimensions, puis de grandes tailles.

4.4 Réalisation de cellules à émetteur sélectif de petites dimensions

La fabrication de cellules de petites dimensions ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) au laboratoire permet de caractériser rapidement l'influence des paramètres laser sur les performances des cellules. Des échantillons ont été réalisés selon les procédés décrits à la figure 4.15. La différence principale avec les procédés finaux visés se situe au niveau de la métallisation en face avant, ici obtenue par évaporation d'une tri-couche de Ti/Pd/Ag, alors que le procédé

1. Il faut noter que notre laser a récemment été équipé d'un atténuateur de puissance qui permet d'obtenir une bonne répétabilité pulse à pulse à faible énergie.

IPE requiert une sérigraphie d'argent et que le procédé INL n'est réellement pertinent qu'avec des métallisations réalisées par voie électrochimique. Néanmoins, nous pourrions ainsi discuter de l'impact du traitement laser et de la viabilité de ces deux procédés avant d'envisager la fabrication de cellules avec des métallisations face avant plus adaptées. Nous allons maintenant traiter tour à tour les résultats obtenus selon le procédé IPE puis selon le procédé INL.

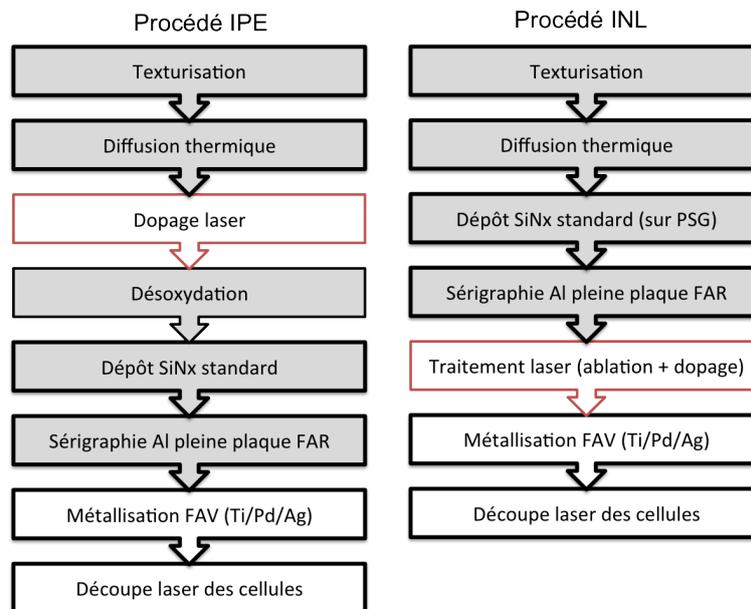


FIGURE 4.15 – Procédés de réalisation de cellules photovoltaïques à émetteur sélectif au laboratoire INL. En gris les étapes réalisées par nos partenaires industriels.

4.4.1 Cellules à émetteur sélectif selon le procédé IPE

Deux lots de substrats multicristallins texturisés par voie acide, fournis par PHOTO-WATT, ont servi de base à la réalisation d'une première série de cellules (épaisseur 230 μm , résistivité 1 $\Omega\cdot\text{cm}$, dimension 156x156 mm^2). Le premier lot a permis la fabrication de cellules de référence à émetteur homogène afin de servir de point de comparaison à celles obtenues dans le second lot à émetteur sélectif. Ainsi, le premier lot a subi une diffusion 65 Ω/sq de l'émetteur et n'a vu aucune étape laser. Le second lot à quant à lui subi une diffusion 100 Ω/sq de l'émetteur, suivie d'une seconde diffusion localisée assistée par laser (avec le PSG conservé en surface) à différentes fluences. La suite du procédé a été la même pour les deux lots, avec un nettoyage de la surface (HF 2%), un dépôt de nitrure de silicium PECVD sur la face avant et une sérigraphie d'aluminium pleine plaque en face arrière suivie d'un recuit. Le traitement de la face avant a nécessité des étapes de photolithographie pour ouvrir localement la couche antireflet par voie chimique et définir les zones à métalliser. Cette étape a nécessité un alignement avec les zones surdiffusées

dans le cas du deuxième lot.

Une seconde série de cellules a par la suite été réalisée sur substrats monocristallins texturisés par voie acide fournis par SEMCO Eng. Elle a été également séparée en deux lots qui ont suivi des procédés identiques aux cellules multicristallines, avec cette fois ci un dopage de $80 \Omega/\text{sq}$ pour les cellules à émetteur homogène. Pour des raisons de limitations du nombre de plaquettes disponibles, un seul jeu de paramètres laser a été testé sur ces échantillons.

Choix des paramètres laser

Les paramètres laser ont été choisis sur la base des résultats de mesures de résistance carrée présentées auparavant. Afin d'obtenir un dopage homogène sur la surface, un recouvrement de 50 % pulse à pulse a été employé, permettant un temps de traitement moyen de 11 min pour la réalisation de sept cellules de petites dimensions. Un motif de mesure de résistance carrée a par ailleurs été réalisé sur chaque plaque traitée afin de s'assurer du niveau de dopage obtenu. De plus, plusieurs énergies ont été testées avant de visualiser l'effet de la fluence sur les performances des cellules. En effet, bien que la fenêtre de procédé semble importante, il reste à vérifier que les plus fortes fluences n'entraînent pas la création de shunts. Ainsi les valeurs moyennes de résistance carrée obtenues sont de $40 \Omega/\text{sq}$ pour $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$, $39 \Omega/\text{sq}$ pour $0,5 \text{ J.cm}^{-2}$, $39 \Omega/\text{sq}$ pour $0,6 \text{ J.cm}^{-2}$ et $37 \Omega/\text{sq}$ pour $0,7 \text{ J.cm}^{-2}$ ($\pm 4 \Omega/\text{sq}$).

Sur plaques monocristallines seule la fluence de $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$ a été utilisée pour une résistance carrée obtenue de $38 \Omega/\text{sq}$ ($\pm 4 \Omega/\text{sq}$). Cette fluence ayant en effet donné les meilleurs résultats en terme de rendement sur plaques multicristallines. La figure 4.16 montre par ailleurs un exemple d'état de la surface après traitement laser sur plaques monocristallines.

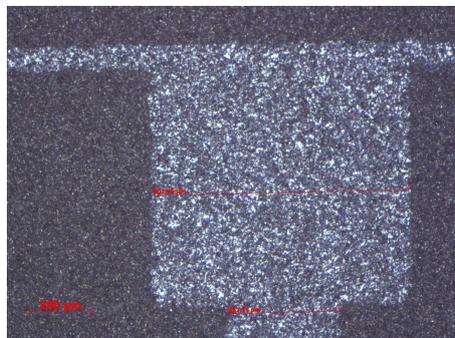


FIGURE 4.16 – Photo par microscopie optique du busbar de la cellule après traitement laser. Procédé IPE sur substrats monocristallins.

Résultats I-V sous éclairement

Les mesures de caractéristiques I-V sous éclairement ont été réalisées au laboratoire sur un équipement de la société SINTON Instruments (mesures sous lampe flash). Chaque jeu de paramètres (type d'émetteur et fluence par pulse utilisée) a été testé sur un minimum de six cellules. Par commodité, les valeurs correspondant au procédé standard (émetteur homogène) sont rapportées sur les figures avec une fluence par pulse de 0 J.cm^{-2} . Les résultats sont reportés sur la figure 4.18 et dans le tableau 4.19. On peut voir que la fluence la plus faible ($0,4 \text{ J.cm}^{-2}$) donne un rendement supérieur aux cellules de référence (jusqu'à +0,6 %) en raison d'un meilleur V_{co} (jusqu'à + 10 mV), d'un plus fort courant (jusqu'à + 2 mA) et d'un facteur de forme plus élevé (jusqu'à +0,3 %). Cette amélioration s'explique par les gains apportés par la structure à émetteur sélectif² : diminution des recombinaisons en face avant grâce au dopage de l'émetteur plus faible et meilleure prise de contact. Lorsqu'on augmente la fluence utilisée pour réaliser le surdopage de l'émetteur, on constate une rapide diminution des performances des cellules, avec un effondrement du V_{co} (jusqu'à 290 mV) et du facteur de forme (diminution à 0,26 %). Les cellules apparaissent alors shuntées (on peut voir une forte réduction des valeurs de résistances shunts mesurées), et les valeurs de courant mesurées deviennent incohérentes. La perturbation de l'émetteur par le traitement laser est la cause de cette dégradation : en augmentant l'énergie laser on diminue la qualité de la jonction (ce qui contribue à diminuer la tension de circuit ouvert) et on peut ablater localement l'émetteur (ce qui crée des shunts localisés).

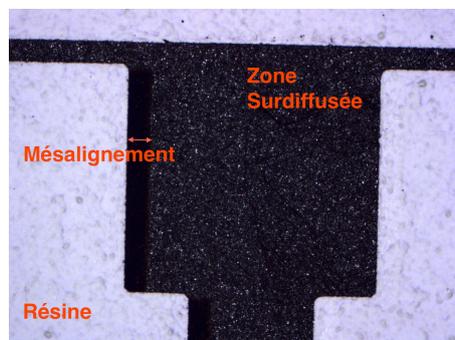


FIGURE 4.17 – Exemple de mauvais alignements rencontrés lors des étapes de photolithographie.

Le tableau 4.20 donne les résultats obtenus sur substrats monocristallins. On constate là encore une amélioration du rendement (+0,1 % en moyenne et jusqu'à +0,3 %). Cette augmentation plus modérée s'explique en partie par des problèmes d'alignement entre la zone surdiffusée et l'ouverture chimique de la couche antireflet (cf. figure 4.17). Par ailleurs, les faibles valeurs de V_{co} mesurées sur certaines cellules ayant subi le traitement

2. Les deux lots de cellules ayant subi les mêmes traitements chimiques, l'amélioration de rendement ne peut pas s'expliquer par une plus forte dégradation de la face arrière sur les cellules de référence comme nous l'avons rencontrée dans le chapitre précédent.

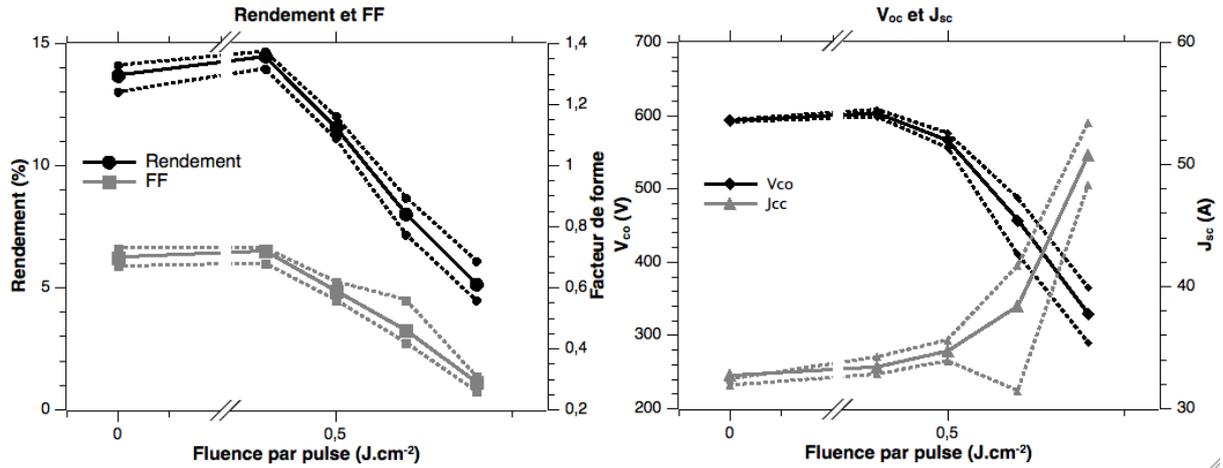


FIGURE 4.18 – Procédé IPE. Caractéristiques électriques des cellules réalisées sur substrats multicristallins. Les traits pleins représentent la valeur moyenne de la grandeur et les traits pointillés ses extremas.

Série 1 IPE - mc-Si	STD - 65 Ω /sq			0,4 J.cm ⁻²			0,5 J.cm ⁻²		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	13,7	13,00	14,1	14,3	13,97	14,67	11,57	11,12	12,02
FF	0,70	0,67	0,73	0,72	0,68	0,73	0,59	0,56	0,62
V_{co} (mV)	593	591	594	603	598	608	566	556	576
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	32,7	31,9	32,4	33,4	32,8	34,2	34,7	33,9	35,6
R_{shunt} (Ω .cm ⁻²)	445	345	460	338	186	462	56	44	67
R_{serie} (Ω .cm ⁻²)	0,54	0,22	0,8	0,75	0,61	1,02	0,68	0,32	1,04
Série 1 IPE - mc-Si	0,6 J.cm ⁻²			0,7 J.cm ⁻²					
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max			
η (%)	8,02	7,19	8,7	5,15	4,47	6,10			
FF	0,46	0,43	0,56	0,29	0,26	0,31			
V_{co} (mV)	457	411	487	329	290	365			
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	38,4	31,4	41,7	50,8	48,3	53,4			
R_{shunt} (Ω .cm ⁻²)	13	10	15	-	-	-			
R_{serie} (Ω .cm ⁻²)	2,2	2,2	2,2	-	-	-			

FIGURE 4.19 – Résultats électriques obtenus par mesures I-V sous éclairnement sur substrats multicristallins avec le procédé IPE. La colonne STD correspond aux cellules à émetteur homogène, les autres aux cellules à émetteur sélectif.

Série 2 IPE - Mono-Si	STD - 80 Ω /sq			LASER		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	15,3	14,8	15,4	15,4	14,4	15,7
FF	0,75	0,72	0,76	0,74	0,71	0,75
V_{co} (mV)	611	607	614	602	599	610
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	33,3	32,9	34,0	34,5	33,7	34,9
R_{shunt} (Ω .cm ⁻²)	740	674	780	545	249	706
R_{serie} (Ω .cm ⁻²)	0,76	0,50	2,10	0,86	0,59	1,10

FIGURE 4.20 – Résultats électriques obtenus par mesures I-V sous éclairnement sur substrats monocristallins avec le procédé IPE. La colonne STD correspond aux cellules à émetteur homogène et celle LASER aux cellules à émetteur sélectif.

laser peuvent sans doute s'expliquer par un mauvais choix de paramètres laser (fluence trop élevée endommageant la jonction). Néanmoins, l'amélioration recherchée par la structure émetteur sélectif est visible dans les résultats obtenus.

Mesures du rendement quantique interne

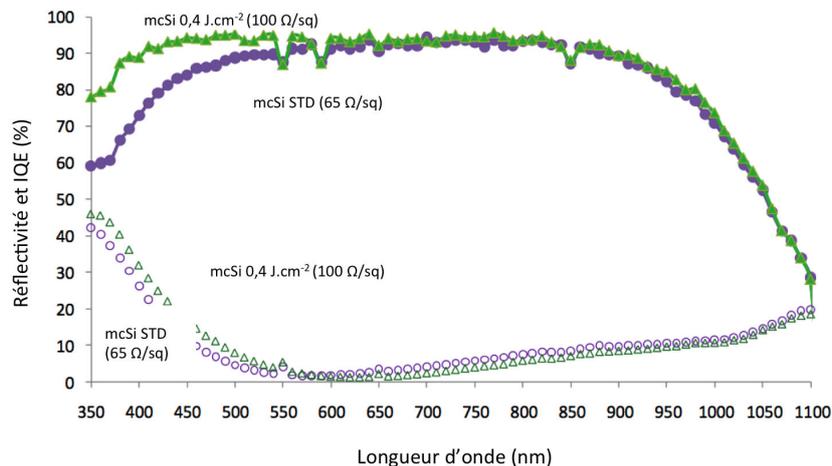


FIGURE 4.21 – Mesures de rendement quantique interne obtenus sur les cellules multicristallines traitées selon le procédé IPE (symboles pleins). Les courbes de réflectivité sont également représentées (symboles ouverts).

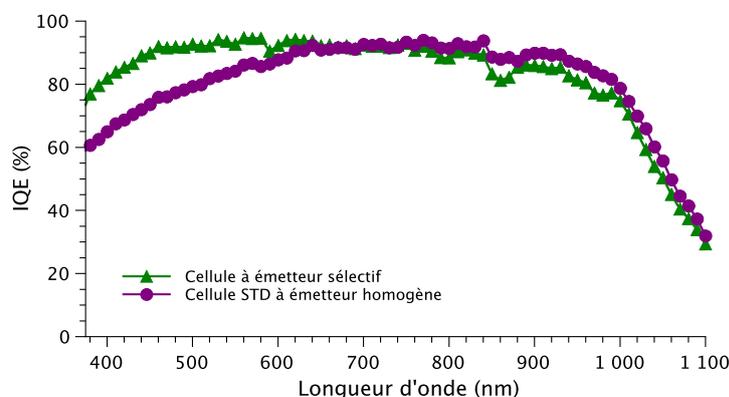


FIGURE 4.22 – Mesures de rendement quantique interne obtenus sur les cellules monocristallines traitées selon le procédé IPE.

La figure 4.21 montre les courbes typiques de rendement quantique interne obtenues sur substrats multicristallins selon le procédé IPE. Comme attendu, on voit une augmentation du rendement quantique pour les faibles longueurs d'onde en raison de la réduction des recombinaisons Auger dans l'émetteur. C'est cette amélioration qui autorise un meilleur V_{co} et un plus fort courant pour les cellules à émetteur sélectif. Notons que le calcul de l'intégrale des courbes IQE nous a permis de retrouver les mêmes valeurs de courants que celles mesurées par I-V sous éclaircissement. De la même façon, les mesures effectuées sur

substrats monocristallins montrent une amélioration de l'IQE dans l'ultraviolet (cf. figure 4.22).

Mesures de thermographie infrarouge

Pour visualiser la formation des shunts induits par le laser, des mesures de thermographie infrarouge lock-in (LIT) ont été réalisées sur les différentes cellules. Les images ont été capturées en mettant la cellule en polarisation inverse (jusqu'à $-6V$). Un exemple typique des résultats obtenus est présenté à la figure 4.23. On peut voir que les fortes fluences entraînent l'apparition de shunts principalement sous le busbar de la cellule. Il s'agit en effet du lieu où le traitement laser est le plus marqué en raison de la dimension de la zone à traiter. Ces résultats nous inciteront à ne pas surdoper le busbar lors de la réalisation de cellules de grandes dimensions pour minimiser le risque de formation de shunts.

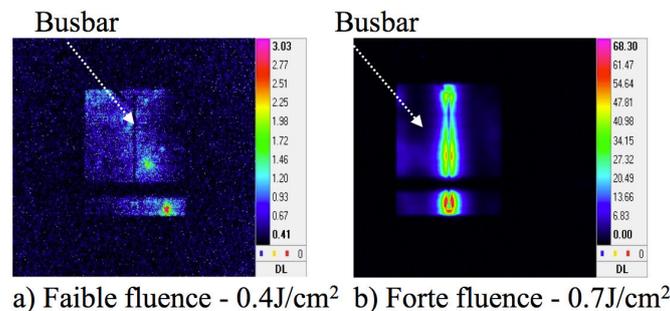


FIGURE 4.23 – Images caractéristiques des mesures par thermographie infrarouge effectuées sur les cellules à émetteur sélectif réalisées sous le procédé IPE.

Conclusion sur la réalisation de cellules IPE de petites dimensions

Les résultats obtenus en laboratoire par le procédé IPE sont encourageants. Ils montrent la possibilité d'obtenir des résultats cellules améliorés par rapport aux standards actuels (jusqu'à $+0,6\%$). Nous avons également pu voir l'influence des paramètres laser sur les performances des cellules obtenues. Les fluences élevées, bien que donnant des résultats de résistance carrée similaires, induisent une dégradation du V_{co} et du facteur de forme liée à une diminution de la qualité de la jonction et notamment à la présence de shunts localisés dont la présence a été constatée sous le busbar aux plus fortes énergies laser.

4.4.2 Cellules à émetteur sélectif selon le procédé INL

Deux lots de substrats multicristallins texturisés par voie acide, fournis par PHOTO-WATT, ont servi de base à la réalisation d'une première série de cellules. Le premier lot a permis la fabrication de cellules de référence à émetteur homogène afin de servir de point

de comparaison avec celles obtenues dans le second lot à émetteur sélectif. Néanmoins, en raison de contraintes sur la fourniture d'échantillons, les deux lots ont subi une diffusion $100 \Omega/\text{sq}$ de l'émetteur. Pour les deux lots, immédiatement après la diffusion, le verre de phosphore a été recouvert par un dépôt de nitrure de silicium par PECVD. Le second lot a ensuite vu un traitement laser destiné à ablater localement les diélectriques en surface et à réaliser simultanément une seconde diffusion localisée. Cette opération a été effectuée à différentes fluences. La suite du procédé a ensuite été la même pour les deux lots, avec une sérigraphie d'aluminium pleine plaque en face arrière suivie d'un recuit. Le traitement de la face avant a nécessité des étapes de photolithographie pour ouvrir localement la couche antireflet par voie chimique pour le premier lot, et définir les zones à métalliser pour les deux lots. Cette étape a nécessité un alignement avec les zones traitées au laser dans le cas du deuxième lot. Le lot de référence (à émetteur homogène) possède également du PSG en face avant afin d'identifier les effets du traitement laser en s'affranchissant des effets induits par la présence du PSG dans la cellule finale.

Une seconde série de cellules a par la suite été réalisée sur substrats monocristallins texturisés par voie acide fournis par SEMCO Eng. Elle a été également séparée en deux lots qui ont suivi des procédés identiques aux cellules multicristallines, avec cette fois-ci un dopage de $80 \Omega/\text{sq}$ pour les cellules à émetteurs homogènes. Pour des raisons de limitation du nombre de plaquettes disponibles, un seul jeu de paramètres laser a été testé sur ces échantillons.

Choix des paramètres laser

Les paramètres laser ont été choisis sur la base des résultats de mesures de résistance carrée présentés auparavant. Afin d'obtenir un dopage et une ablation homogènes sur la surface, un recouvrement de 50 % pulse à pulse a été employé, permettant un temps de traitement moyen de 11 min pour la réalisation de sept cellules de petites dimensions. Un motif de mesure de résistance carrée a par ailleurs été réalisé sur chaque plaque traitée afin de s'assurer du niveau de dopage obtenu. De plus, plusieurs énergies ont été testées avant de visualiser l'effet de la fluence sur les performances des cellules. Ainsi, les valeurs moyennes de résistance carrée obtenues sont de $30 \Omega/\text{sq}$ pour $0,6 \text{ J.cm}^{-2}$, $28 \Omega/\text{sq}$ pour $0,7 \text{ J.cm}^{-2}$, $22 \Omega/\text{sq}$ pour $0,8 \text{ J.cm}^{-2}$ et $22 \Omega/\text{sq}$ pour $1,0 \text{ J.cm}^{-2}$ ($\pm 4 \Omega/\text{sq}$).

Sur plaques monocristallines seule la fluence de $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$ a été utilisée pour une résistance carrée obtenue de $39 \Omega/\text{sq}$ ($\pm 4 \Omega/\text{sq}$). Comme nous le verrons, le choix de cette énergie est lié aux résultats obtenus sur substrats multicristallins. La figure 4.24 montre un exemple de l'état de surface après traitement laser sur plaques monocristallines.

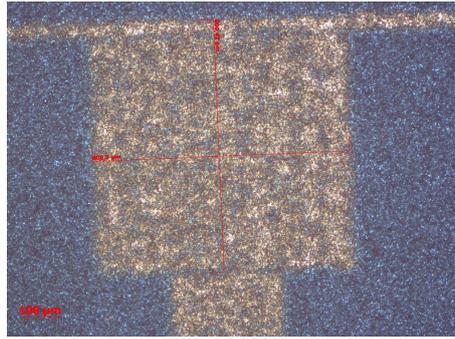


FIGURE 4.24 – Photo par microscopie optique du busbar de la cellule après traitement laser. Procédé INL sur substrats monocristallins.

Mesures I-V sous éclaircissement

Comme pour les séries de cellules précédentes, les mesures I-V sous éclaircissement ont été effectuées sous lampe flash. Les résultats sont rapportés à la figure 4.25 et dans le tableau 4.26. On constate qu’aucun jeu de paramètres laser ne permet de dépasser les rendements obtenus sur les cellules à émetteur homogène. Les valeurs de V_{co} et du facteur de forme sont rapidement dégradées avec la fluence qui augmentent, sans toutefois atteindre des valeurs aussi basses que celles obtenues à hautes énergies avec le procédé IPE. Le V_{co} mesuré pour les cellules standard est relativement faible pour un émetteur $100 \Omega/\text{sq}$, laissant supposer une dégradation de la passivation de surface par le PSG. Nous attribuons cette absence d’augmentation du rendement aux paramètres laser choisis, les fluences utilisées semblent trop élevées et entraînent une dégradation de la qualité de l’émetteur. Une énergie plus faible aurait sans doute donnée de meilleurs résultats. C’est pourquoi la seconde série sur substrats monocristallins a été traitée avec une fluence de $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$.

Les résultats obtenus sur substrats monocristallins sont rapportés dans le tableau 4.27. On observe cette fois ci une amélioration du rendement par rapport aux cellules à émetteur homogène (+ 0,5 %), liée à une augmentation du V_{co} (+ 9 mV) et du courant de court circuit (+ 1 mA). Il est également intéressant de constater que le facteur de forme n’a pas été affecté par le traitement laser.

Les faibles valeurs de rendements obtenus en comparaison du procédé IPE peuvent s’expliquer en partie par la non-optimisation de la couche antireflet. En effet, comme le montre la figure, la double couche PSG/ SiN_x ne donne pas un spectre de réflectivité de qualité comparable à celui obtenu avec du SiN_x seul (10 % de réflectivité à 600 nm pour PSG/ SiN_x contre moins de 2 % pour su SiN_x seul). Un simple calcul montre qu’une plus faible épaisseur du nitrure de silicium déposé sur le PSG (40 nm contre 75 nm habituellement) permettrait d’obtenir une réflectivité comparable.

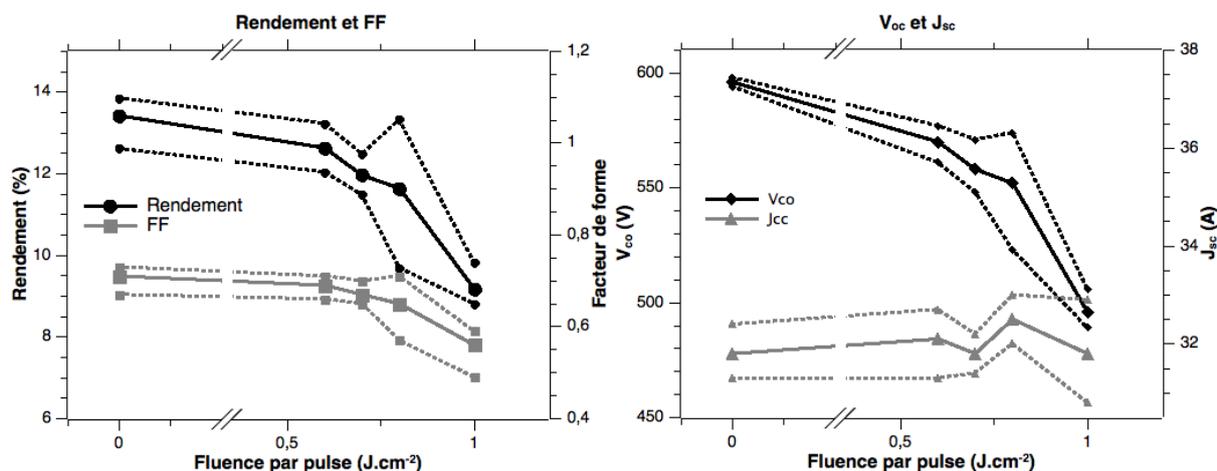


FIGURE 4.25 – Procédé INL. Caractéristiques électriques des cellules réalisées sur substrats multicristallins avec un émetteur $100 \Omega/\text{sq}$. Les traits pleins représentent la valeur moyenne de la grandeur et les traits pointillés ses extremas.

Lot 1 INL - mc-Si	STD - $100 \Omega/\text{sq}$			$0,6 \text{ J.cm}^{-2}$			$0,7 \text{ J.cm}^{-2}$		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	13,42	12,61	13,85	12,63	12,04	13,23	11,96	11,48	12,48
FF	0,71	0,67	0,73	0,69	0,66	0,71	0,67	0,65	0,70
V_{co} (mV)	596	594	598	570	561	577	558	548	571
J_{cc} (mA.cm^{-2})	31,8	31,3	32,4	32,1	31,3	32,7	31,8	31,4	32,2
R_{shunt} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	312	239	393	156	103	206	113	69	167
R_{serie} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	0,88	0,65	1,05	0,56	0,29	0,91	0,53	0,28	0,98

Lot 1 INL - mc-Si	$0,8 \text{ J.cm}^{-2}$			$1,0 \text{ J.cm}^{-2}$		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	11,64	9,69	13,32	9,18	8,81	9,82
FF	0,65	0,57	0,71	0,56	0,49	0,59
V_{co} (mV)	552	523	574	496	489	506
J_{cc} (mA.cm^{-2})	32,5	32,0	33,0	31,8	30,8	32,9
R_{shunt} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	96	37	169	25	20	29
R_{serie} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	0,47	0,11	0,83	0,78	0,16	1,83

FIGURE 4.26 – Résultats électriques obtenus par mesures I-V sous éclairnement sur substrats multicristallins avec le procédé INL. La colonne STD correspond aux cellules à émetteur homogène, les autres aux cellules à émetteur sélectif.

Lot 2 INL - Mono-Si	STD - $80 \Omega/\text{sq}$			LASER		
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max
η (%)	14,1	13,8	14,6	14,6	14,5	14,9
FF	0,76	0,75	0,78	0,75	0,74	0,77
V_{co} (mV)	594	586	599	603	599	605
J_{cc} (mA.cm^{-2})	31,0	30,1	31,4	32,1	31,8	32,5
R_{shunt} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	512	316	714	666	624	728
R_{serie} ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	0,3	0,12	0,66	0,62	0,23	0,95

FIGURE 4.27 – Résultats électriques obtenus par mesures I-V sous éclairnement sur substrats monocristallins avec le procédé INL. La colonne STD correspond aux cellules à émetteur homogène et celle LASER aux cellules à émetteur sélectif.

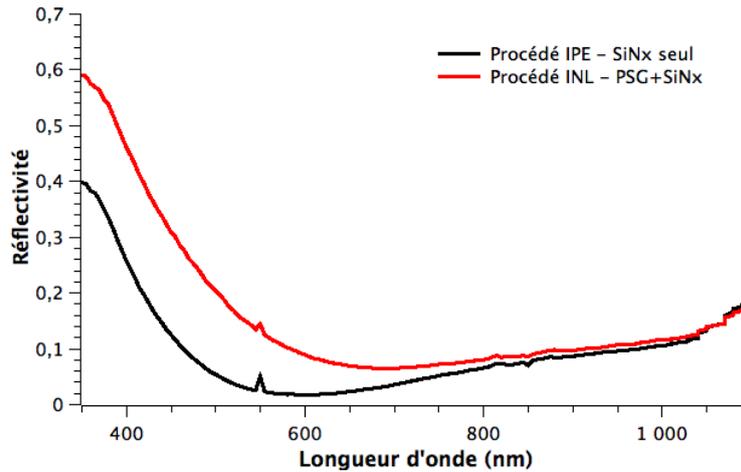


FIGURE 4.28 – Réflectivité de la surface des cellules selon les deux procédés étudiés. Substrat monocristallin, surface texturisé acide.

Mesures du rendement quantique interne

Les cellules multicristallines à émetteur homogène et sélectif montrent des rendements quantiques internes très similaires en raison d'un dopage de l'émetteur sous les zones éclairées identiques ($100 \Omega/\text{sq}$). Dans ce cas précis, on ne peut en effet pas attendre d'amélioration de l'IQE dans l'ultraviolet étant donné que les niveaux de dopage entre les contacts sont identiques. La figure 4.29 montre quant à elle les mesures effectuées sur les échantillons réalisés sur substrats monocristallins. On peut ici voir une amélioration pour les courtes longueurs d'onde du rendement quantique. On note également que les valeurs obtenues en surface sont inférieures à celles obtenues avec le procédé IPE (maximum de 62% à 290 nm pour le procédé INL contre 75 % pour le procédé IPE). Ces valeurs plus basses peuvent s'expliquer par la présence du PSG en surface qui dégrade la passivation de surface et absorbe une partie du rayonnement incident.

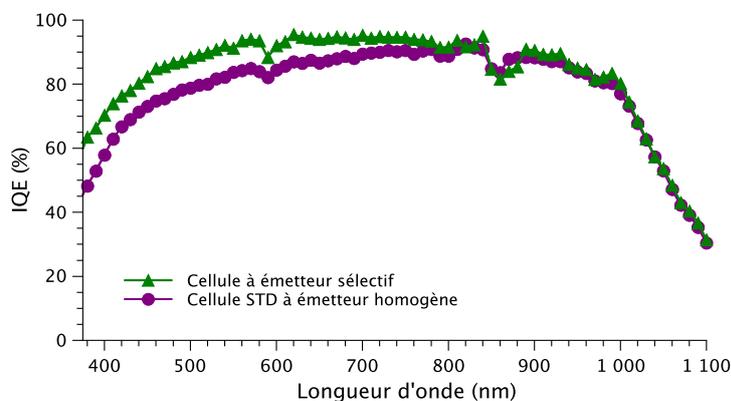


FIGURE 4.29 – Mesures de rendement quantique interne obtenus sur les cellules monocristallines traitées selon le procédé INL.

Mesures de thermographie infrarouge

Pour visualiser la formation des shunts induits par le laser, des mesures de thermographie infrarouge lock-in (LIT) ont été réalisées sur les différentes cellules. Les images ont été capturées en mettant la cellule en polarisation inverse (jusqu'à $-6V$). Un exemple typique des résultats obtenus est présenté à la figure 4.30. Comme observé pour le procédé IPE, on peut voir que les fortes fluences entraînent l'apparition de shunts principalement sous le busbar de la cellule.

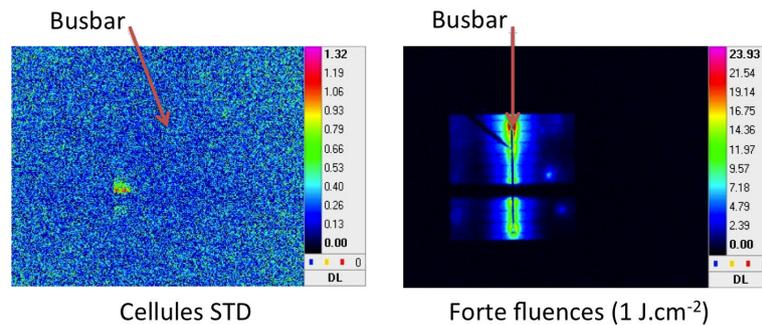


FIGURE 4.30 – Images caractéristiques des mesures par thermographie infrarouge effectuées sur les cellules à émetteur sélectif réalisées sous le procédé INL.

Conclusion sur la réalisation de cellules INL de petites dimensions

Les résultats obtenus sur le procédé INL montrent qu'il peut apporter une potentielle amélioration du rendement (+0,5 % constaté sur silicium monocristallin). Néanmoins, il apparaît que le PSG dégrade les performances de la cellule, contrairement à ce que nos essais préliminaires avaient laissé supposer. Les rendements quantiques internes obtenus montrent une moindre amélioration dans les courtes longueurs d'onde plus faible que pour le procédé IPE. Ainsi, il n'est pas certain que dans le cas de cellules à hauts rendements fabriqués à partir de matériau de haute qualité, il puisse y avoir une amélioration des performances de la cellule grâce à cette structure sélective. Le PSG en surface peut en effet être un facteur limitant son augmentation. Afin de lever les doutes sur ce procédé, il est nécessaire de continuer son étude en utilisant une épaisseur de nitrure de silicium adapté et avec des métallisations électrochimiques grâce auxquelles il garde un intérêt certain en raison du nombre réduit d'étapes de procédé.

4.4.3 Conclusion sur la réalisation de cellules à émetteur sélectif de petites dimensions

Ces essais de réalisations de cellules ont montré toute la potentialité d'un procédé laser pour réaliser le dopage sélectif nécessaire à la fabrication d'un émetteur sélectif. Des gains de rendement ont pu être observés (cf. tableau 4.31) et les améliorations du rendement

quantique attendues ont été mesurées. Nous avons vu que le choix des paramètres laser influence de façon critique les performances des cellules. Pour une même résistance carrée obtenue par traitement laser, une variation de plusieurs points de rendement a pu être constatée. Les fortes énergies dégradent en effet la qualité de la jonction à cause des fortes perturbations du profil qu'elles induisent, diminuant ainsi le V_{co} de la cellule. De plus, des shunts localisés peuvent également apparaître à forte fluence, dégradant le facteur de forme. Notons que des mesures de thermographie infrarouge nous ont montré que ces shunts apparaissent de façon préférentielle sur le busbar. Ces premiers essais vont servir de base à la fabrication de cellules à haut rendement avec notre partenaire SEMCO Eng.

Procédé	Substrat	Type	Eta	Variation	Remarques
IPE	mc-Si	STD 65 Ω	13,7	+ 0,6 %	Amélioration Jcc et Vco
		Laser	14,3		
	mono-Si	STD 80 Ω	15,3	+ 0,1 %	Problèmes alignements Faible Vco cellules lasers
		Laser	15,4		
INL	mc-Si	STD 100 Ω	13,4	- 0,8%	Faible Vco Dégradation émetteur
		Laser	12,6		
	mono-Si	STD 80 Ω	14,1	+ 0,5 %	Amélioration Jcc et Vco
		Laser	14,6		

FIGURE 4.31 – Tableau récapitulatif des résultats sur cellules de petites dimensions. Seule la fluence ayant donnée les meilleurs résultats moyens est rapportée pour les cellules multicristallines.

4.5 Réalisation de cellules à émetteur sélectif de grandes dimensions

Si le procédé IPE est aujourd'hui employé par certains acteurs industriels dans le monde, aucun fabricant français ne maîtrise cette technologie. Dans ce contexte, des essais sur cellules de grandes dimensions ($156 \times 156 \text{ mm}^2$) ont été réalisées avec le concours de la société SEMCO Eng. Le but est de valider nos procédés laser à large échelle, et d'opérer un transfert de technologie vers un acteur industriel. Notons qu'aucune cellule de grandes dimensions n'a pu être fabriquée selon le procédé INL en raison de problèmes technologiques liés aux métallisations en face avant (sérigraphie non adaptée³, et métallisation électrochimique non encore optimisée sur grandes dimensions).

4.5.1 Cellules selon le procédé IPE

Plusieurs séries de cellules ont été fabriquées selon le procédé décrit à la figure 4.32. La plupart des opérations ont été réalisées par SEMCO Eng. à Montpellier, seul le traitement

3. Sur le procédé INL, la surface du silicium est mise à nu par le traitement laser, obligeant à employer un procédé de sérigraphie adapté pour ne pas shunter la jonction

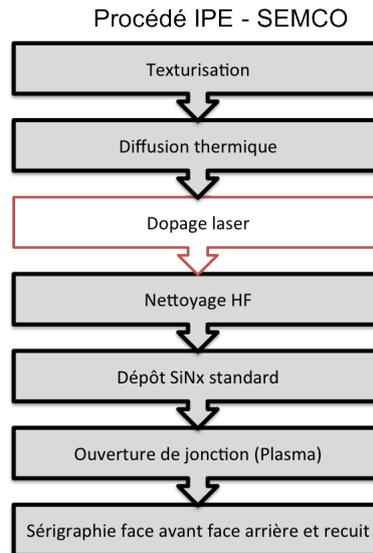


FIGURE 4.32 – Procédé de réalisation de cellules photovoltaïques à émetteur sélectif avec SEMCO Eng. En grisé les étapes réalisées par l'industriel, le traitement laser ayant lieu à l'INL.

laser a été effectué à l'INL. Les substrats utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin (épaisseur $220 \mu\text{m}$, résistivité $1 \Omega.\text{cm}$, dimensions $156 \times 156 \text{ mm}^2$), texturisées par voie basique. Deux diffusions ont été réalisées : émetteur $75 \Omega/\text{sq}$ proche du standard de production de SEMCO Eng. pour un premier lot, et émetteur $100 \Omega/\text{sq}$ pour deux autres lots destinés à subir le traitement laser. Un dépôt PECVD de nitrure de silicium (épaisseur 75 nm , indice $2,01$ à 635 nm) a ensuite été effectué après gravure chimique du PSG pour le premier lot, et après dopage laser suivi de la gravure chimique du PSG pour les deux autres lots. Les métallisations ont été réalisées par sérigraphie en face avant (argent) et en face arrière (aluminium). Sur les deux lots ayant vu le traitement laser, un alignement du masque de sérigraphie et de la zone surdiffusée a pu être effectué grâce à une caméra. Un minimum de trente plaques a été traité pour chaque série de cellules.

4.5.2 Choix des paramètres laser

Les meilleures performances sur les premières séries de cellules de petites dimensions ont été atteintes pour une énergie de $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$. Les substrats utilisés et les diffusions thermiques étant les mêmes pour les cellules de grande taille, c'est cette fluence qui a été utilisée pour la fabrication des émetteurs sélectifs sur les lots traités par SEMCO Eng. Le même recouvrement pulse à pulse a été utilisé (50 %) afin de réaliser un dopage homogène sous les contacts (voir figure 4.33). Le temps de traitement par cellule était ainsi de 37 min avec notre équipement laser et la résistance carrée sous les contacts était de l'ordre de $40 \Omega/\text{sq}$.

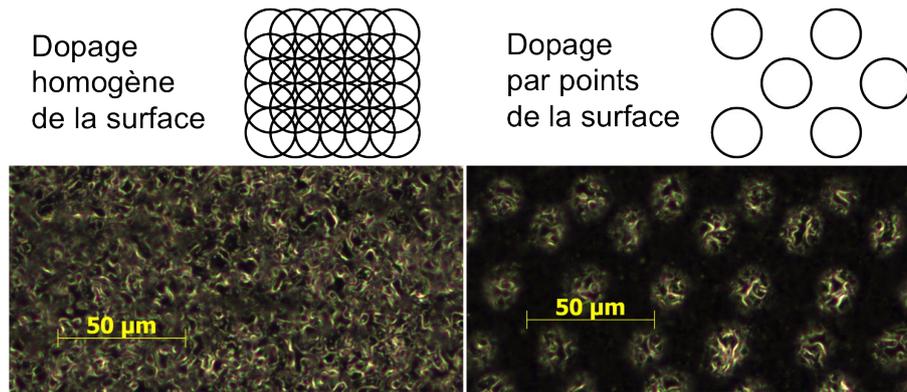


FIGURE 4.33 – Représentation schématique et photos par microscopie optique des deux schémas de dopage testés sur les cellules de grandes dimensions.

4.5.3 Optimisation des paramètres laser : réduction du temps de procédé

Un temps de procédé de 37 min par plaquette est totalement incompatible avec une application industrielle. Cet important temps de traitement est lié aux capacités de notre équipement laser, qui ne peut fournir de puissance suffisante au delà de 25 kHz⁴. Certains équipements proposés par les fabricants de laser sont aujourd’hui capables de fournir une puissance suffisante à hautes fréquences. Néanmoins, afin d’identifier les possibilités d’une diminution du temps de traitement des plaquettes, des essais ont été menés en ne réalisant pas un dopage homogène sous le contact, mais par points (cf. figure 4.33). La réalisation du dopage laser a ainsi pu être réduite à 6 min par plaquette. Ce dopage par point entraîne une augmentation de la résistance de contact, puisqu’une partie de la surface sous les contacts garde une forte résistance carrée. L’enjeu est donc de trouver un compromis entre temps de traitement des cellules et dégradation de la prise de contact. Pour ces premiers essais, ce choix a été fait arbitrairement afin de réduire de moitié la surface dopée.

4.5.4 Résultats obtenus par mesures I-V sous éclaircissement

La figure 4.34 montre les résultats obtenus après mesures I-V sous éclaircissement des lots de cellules de grandes tailles. Ces mesures ont été effectuées en fin de chaîne de production à SEMCO Eng., et ont été confirmées par la suite au laboratoire INL. Notons que valeurs rapportées sont absolues et non surfaciques. Les différentes séries de cellules sont représentées : Laser STD correspond au traitement laser homogène, Laser 2 au traitement laser par points et X75 aux cellules de référence à émetteurs homogènes. On constate une amélioration du rendement des cellules à émetteur sélectif par rapport au standard de production (+0,3 % pour le dopage laser homogène et +0,2 % pour le dopage laser par

4. Cette fréquence détermine le nombre de pulses par seconde fourni par le laser (cf. annexe A). Plus elle est élevée, plus le temps de traitement est faible.

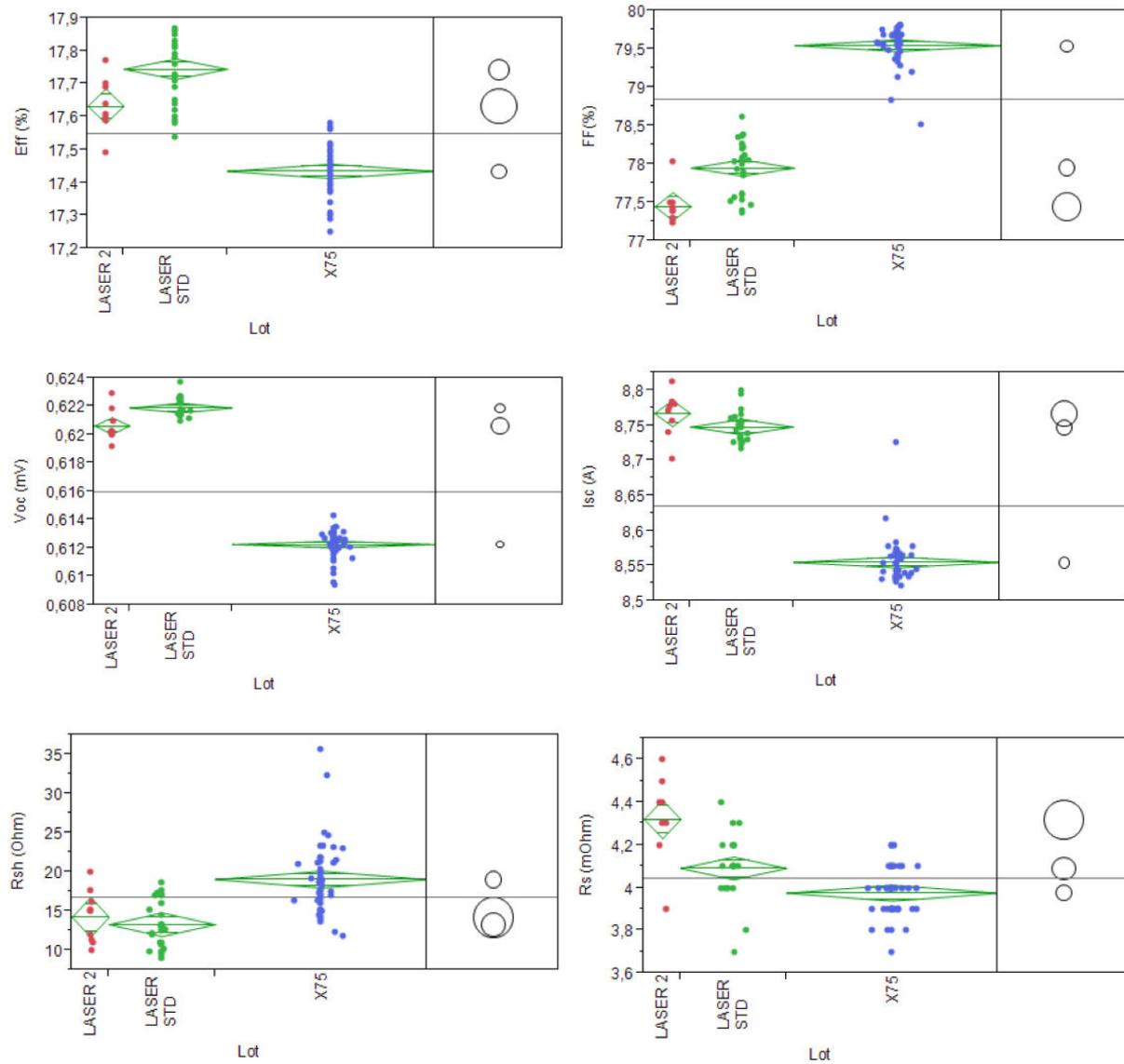


FIGURE 4.34 – Résultats de mesures I-V sur cellules industrielles. Le lot Laser STD correspond au traitement laser homogène, Laser 2 au traitement laser par points et X75 aux cellules de référence à émetteur homogène.

points). Cette augmentation est liée à une amélioration du V_{co} (environ + 10 mV en moyenne pour le dopage laser homogène et par points) et du courant de court-circuit (+0,02 A soit +1 mA.cm⁻² pour les deux procédés laser). On peut néanmoins voir une diminution du facteur de forme (-1% pour le dopage laser homogène, et -1,6 % pour le dopage laser par points) liée à une réduction de la résistance de shunt pour les deux procédés (-3 Ω) et à une augmentation de la résistance série pour la série dopée par points (+0,04 mΩ).

La réalisation de la structure émetteur sélectifs a apporté les gains attendus (meilleur V_{co} et J_{cc}). La perte de facteur de forme peut quant à elle s'expliquer en partie par le procédé de sérigraphie non optimisé pour ce type d'émetteur. Un travail d'amélioration de l'étape de recuit est notamment à mener. La série réalisée grâce à un dopage par points sous les contacts donnent des résultats satisfaisants, avec un rendement légèrement inférieur lié à une augmentation de la résistance série mais pour un temps de procédé divisé par 6. Notons également que le schéma de grille de la face avant n'était pas optimisé pour un émetteur à forte résistance carrée, mais pour un émetteur standard. Une modification de ce schéma (doigts plus rapprochés en raison de la plus forte résistance carrée de l'émetteur) permettrait une amélioration des rendements obtenus grâce à une meilleure collecte des porteurs photogénérés.

4.5.5 Mesures du rendement quantique externe des cellules

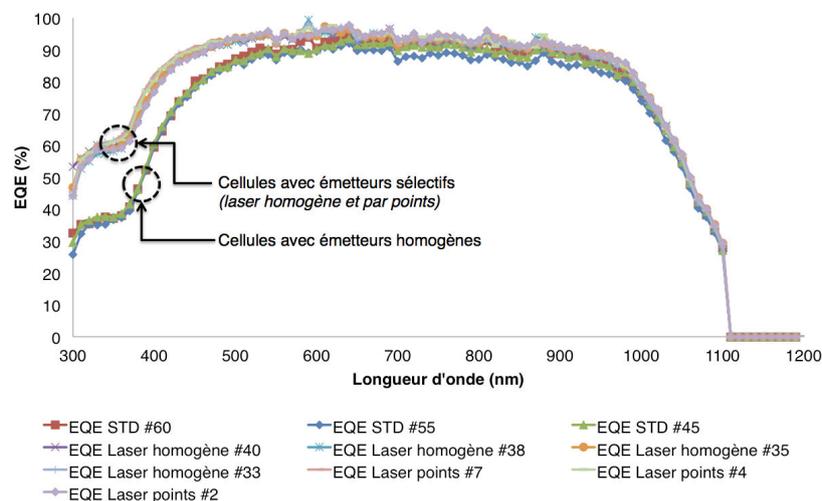


FIGURE 4.35 – Mesures de rendement quantique externe sur les cellules de grandes dimensions, traitées au laser ou non. On peut voir une nette amélioration de la réponse des cellules dans l'UV grâce à la structure émetteur sélectif.

La figure 4.35 donne les rendements quantiques externes mesurés sur chaque groupe de cellules (émetteur homogène, émetteur sélectif avec laser homogène et émetteur sélectif avec laser par points). Les mesures ont été effectuées sur un minimum de trois cellules

de chaque groupe, proche des valeurs moyennes des lots auxquelles elles appartiennent. On constate que la structure émetteur sélectif permet une amélioration de la réponse spectrale dans l'UV, grâce à une meilleure passivation et un plus faible taux de recombinaisons Auger en raison de la plus forte résistance carrée de l'émetteur. Notons que les deux traitements laser amènent à des mesures semblables, l'EQE étant en effet peu sensible à une faible variation de la résistance série. On remarque également qu'aux plus fortes longueurs d'onde, les différents groupes de cellules donnent des résultats identiques, confirmant que le traitement laser ne perturbe pas le bulk et la face arrière des cellules. Ces observations sont conformes aux attentes et aux observations préalablement réalisées sur cellules de petites dimensions.

4.5.6 Conclusion sur la réalisation de cellules de grandes dimensions

La réalisation de cellules à émetteur sélectif de grandes dimensions avec notre partenaire SEMCO Eng. a donné des résultats très encourageants. Avec une amélioration de rendement de +0,3 % pour une valeur de rendement moyenne de 17,75 % (maximum de 17,88 %) apportée par une augmentation du V_{co} et du J_{cc} des cellules. Ces premiers lots ouvrent la voie à la fabrication en standard de cellules à émetteur sélectif par SEMCO Eng. Plusieurs développements restent néanmoins à mener, avec notamment une optimisation du procédé de sérigraphie et du schéma de grille de la face avant, et toujours un travail d'amélioration du traitement laser. La réalisation d'un dopage laser par points apparaît quant à elle être une solution intéressante pour la fabrication de cellules à fortes cadences.

4.6 Étude du dopage bore à partir d'une source de BSG

Nous avons jusqu'à présent traité de l'utilisation du verre de phosphore issu de la fabrication initiale de l'émetteur comme source de dopants, et nous avons pu voir que le dopage laser phosphore est efficace et autorise la réalisation d'architectures avancées de cellules. Dans le premier chapitre, nous avons vu diverses technologies laser permettant d'obtenir des structures similaires, mais toutes se concentrent principalement sur l'étude du dopage phosphore. La diffusion assistée par laser d'atomes de bore n'a quant à elle pas connu les mêmes efforts de recherche. Pourtant, contrôler le dopage sélectif de bore est un paramètre clef pour produire des cellules sur type-n à émetteur sélectif, ou pour réaliser un BSF localisé en face arrière des cellules de type-p. C'est pourquoi nous avons mené dans le cadre de ces travaux de thèse une étude préliminaire du dopage laser sélectif à partir d'un verre de bore (BSG) en surface du substrat.

4.6.1 Réalisation du verre de bore

Nous avons cherché à comparer deux voies de formation de la couche de verre de bore, chacune étant destinée à un procédé particulier. Dans la première, le BSG est réalisé pendant une diffusion thermique de bore (source BCl_3 , dans un four basse pression Lydop® par SEMCO Eng.), de façon similaire au PSG que nous avons utilisé dans le reste de cette étude. Dans la seconde, le BSG est déposé par PECVD au laboratoire à partir des précurseurs triméthylborate et silane. La première méthode ouvre la voie à la réalisation de cellules à émetteur sélectif sur substrats de type-n de la même façon que sur type-p. Le BSG déposé par PECVD peut quant à lui être utilisé pour l'implémentation d'un BSF localisé en face arrière des cellules de type-p (cf. figure 4.36).

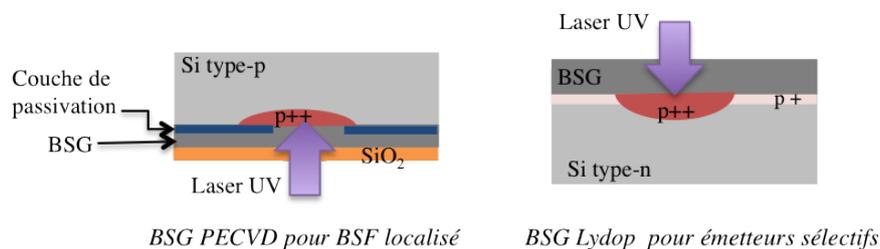


FIGURE 4.36 – Diffusion assistée par laser à partir de BSG obtenue par diffusion thermique (Lydop) et dépôt PECVD

Exposé à l'air ambiant le verre de bore se dégrade (il absorbe l'humidité et se transforme en acide borique). Ainsi, pour prévenir toute détérioration du BSG et faciliter ces tests initiaux, des couches protectrices déposées par PECVD de 75 nm nitrure de silicium (pour le procédé Lydop) et de 100 nm d'oxyde de silicium (pour le procédé PECVD) ont été utilisées. Dans le cas du BSG obtenu après diffusion thermique, des échantillons sans couches de protection ont également été réalisés afin de s'approcher du procédé visé.

4.6.2 Dopage laser à partir de BSG obtenu pendant une diffusion thermique de bore

Dans le cas des échantillons obtenus par diffusion thermique (Lydop), la croissance de la couche de BSG a été suivie d'une étape haute température (au delà de $925\text{ }^{\circ}\text{C}$) permettant la formation d'un émetteur de bore en surface ($75\text{ }\Omega/\text{sq}$). Deux familles de substrats ont été utilisées : du silicium de type-n monocristallin à surface polie et à surface texturisée. L'évolution de la résistance carrée avec la fluence laser est rapportée à la figure 4.37. Pour tous les échantillons, on mesure une valeur minimale de la résistance carrée aux alentours de $30\text{ }\Omega/\text{sq}$. La texturation de surface n'impacte pas les niveaux de dopage obtenus. La présence de la couche de niture de silicium modifie quant à elle l'évolution de la résistance carrée. Pour des énergies inférieures à $0,3\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, la diminution de la résistance

carrée est en effet plus rapide pour une couche de BSG sans revêtement de protection. On relève donc les mêmes tendances que celles constatées avec le PSG en début de ce chapitre. Les profils SIMS obtenus sur ces échantillons (cf. figure 4.38) confirment un dopage laser plus efficace pour le BSG sans nitrure de silicium. Les profils mesurés sur les échantillons sans couche de protection montrent en effet une forme Gaussienne tandis que ceux mesurés sur les échantillons avec nitrure de silicium donnent un résultat proche du profil de référence, de façon similaire à ce que nous avons obtenu en dopage phosphore. Notons que le fort niveau de dopage en surface (supérieur à $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) suggère la présence d'une phase SiB.

4.6.3 Dopage laser à partir de BSG déposé par PECVD

Les dépôts PECVD de BSG recouverts de SiO_2 ont été effectués sur des substrats de silicium monocristallin de type-n à surface polie. Les mesures de résistance carrée ont donné une évolution avec la fluence laser similaire à celle obtenue avec les autres sources de dopants, avec une variation maximale de $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$ et une limite basse de $60 \text{ } \Omega/\text{sq}$ à $0,7 \text{ J.cm}^{-2}$ (cf. figure 4.39). Ces résultats sont encourageants et rendent possible la fabrication de BSF localisé sur cellules de type-p à partir d'un BSG PECVD. Les mesures SIMS (cf. figure 4.40) montrent que les concentrations de bore obtenues sont un ordre de grandeur inférieures à celles mesurées avec le BSG Lydop et confirment donc les mesures de résistance carrée. On voit que plus forte est la fluence utilisée, plus profonde est la diffusion des atomes dopants en raison d'une plus longue et profonde fonte de la surface du silicium. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus récemment dans la littérature avec des procédés proches (utilisation d'une source déposé par PECVD [112] ou avec d'autres procédés utilisant des sources de bore déposées par pulvérisation cathodique [22]).

4.6.4 Conclusion sur l'étude préliminaire du dopage Bore

Le verre de bore obtenu par diffusion thermique basse pression ou par dépôt PECVD apparaît être une source de dopants efficace pour une diffusion localisée assistée par laser. Pour les deux types de couches, les résistances carrées obtenues sont compatibles avec les procédés visés (BSF localisé et émetteur sélectif sur type-n). Les résultats après diffusion thermique Lydop ouvrent la voie à un procédé de fabrication de cellules à émetteur sélectif sur type-n très similaire au procédé IPE ou au procédé INL sur type-p. Le BSG déposé par PECVD permet des niveaux de dopage compatibles avec la réalisation d'un BSF localisé. Les mesures SIMS ont montré des évolutions du profil avec la fluence semblables à celles observées pour le dopage phosphore. Dans le futur, ce travail exploratoire servira de base à la fabrication de cellules selon les deux types de procédés évoqués.

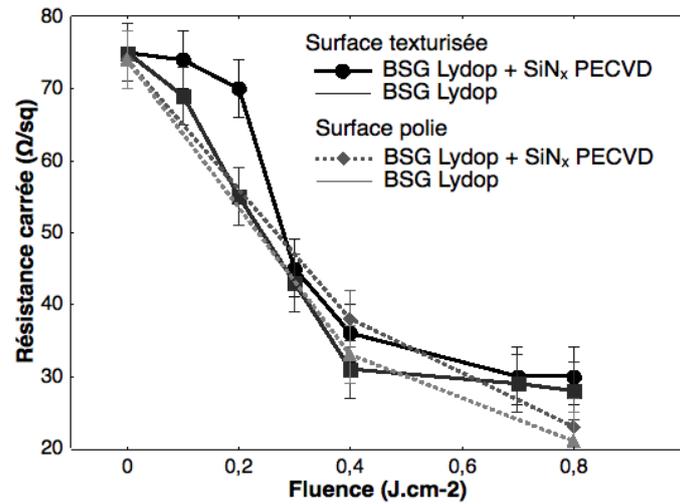


FIGURE 4.37 – Évolution de la résistance carrée avec la fluence laser sur substrat mono-Si, texturisé ou poli, avec BSG en surface obtenu pendant une diffusion thermique avec et sans couche de protection de SiN_x déposé par PECVD.

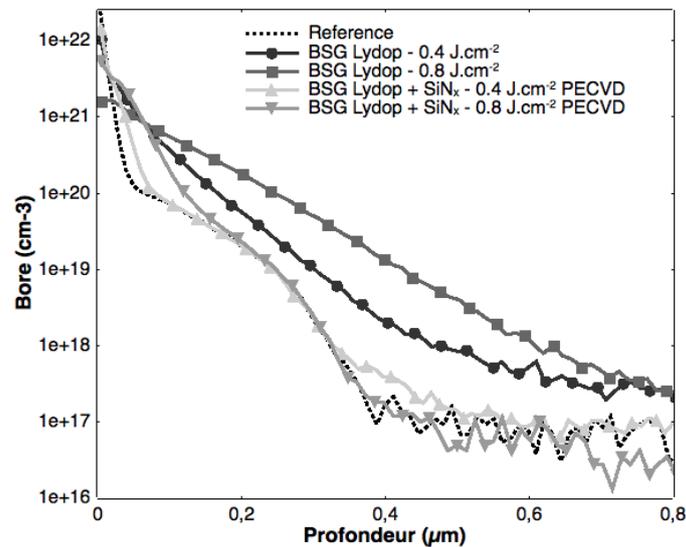


FIGURE 4.38 – Profils SIMS obtenus avec le BSG Lydop avec et sans couche de protection de SiN_x déposé par PECVD.

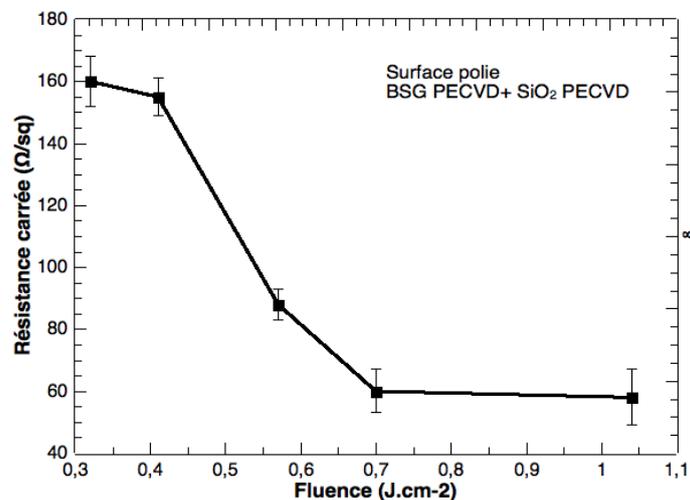


FIGURE 4.39 – Évolution de la résistance carrée avec la fluence laser sur substrat mono-Si poli avec BSG en surface obtenu par dépôt PECVD.

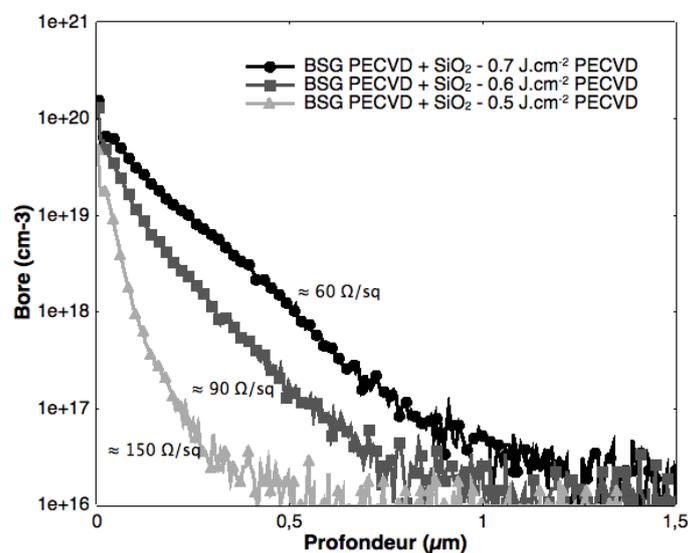


FIGURE 4.40 – Profils SIMS obtenus avec le BSG PECVD.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le dopage laser sélectif à partir d'une source laser UV nanoseconde. Nous nous sommes principalement concentrés sur l'utilisation du verre de phosphore comme source de dopants pour la réalisation de cellules à émetteur sélectif. Deux procédés de fabrication de cellules ont été utilisés : le procédé IPE, déjà utilisé à échelle industrielle par certains acteurs du monde du photovoltaïque, et le procédé INL, proposé ici afin d'éviter toutes étapes d'alignement lors de la réalisation des métallisations en face avant. Ces deux voies autorisent une diminution de la résistance carrée de l'émetteur par traitement laser suffisante pour une structure émetteur sélectif. Les profils SIMS obtenus donnent une évolution typique d'un dopage laser et ont pu être approximé grâce à notre outil de modélisation. Nous avons montré que les profils de dopage étaient extrêmement sensibles à la fluence laser incidentes.

Les deux procédés étudiés ont permis une amélioration des performances des cellules par rapport à un procédé standard. Néanmoins, les rendements moyens obtenus avec le procédé INL sont inférieurs à ceux obtenus avec le procédé IPE, en raison de la non-optimisation de la couche antireflet et de la présence du verre de phosphore sous le nitrure de silicium. Des cellules de grandes dimensions ont pu être fabriquées grâce au concours de notre partenaire SEMCO Eng., l'utilisation du procédé IPE a permis une amélioration du rendement des cellules et des niveaux de rendement en accord avec l'état de l'art. Nous avons également réalisé une étude préliminaire du dopage laser bore à partir d'un verre de bore, en vue d'autres applications (émetteurs sélectifs sur type-n et BSF localisé). Les dopages obtenus sont là encore compatibles avec les procédés visés.

De futures travaux sont nécessaires pour valider ou in-valider la pertinence du procédé INL. Il serait également intéressant d'étudier la possibilité d'une seconde étape laser dans le procédé IPE permettant l'ouverture localisée du nitrure de silicium en vue d'une métallisation électrochimique de la face avant. Enfin, les travaux sur le bore doivent servir de base à la fabrication de cellules selon les différents procédés envisagés en face avant ou en face arrière.

Conclusion et perspectives

L'amélioration à moindre coût des performances des cellules solaires est impératif pour permettre l'essor du photovoltaïque dans le mix électrique mondial. Au cours de ce manuscrit, nous avons vu tout le potentiel des technologies laser pour mener à bien cet objectif. Lors de ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur deux applications principales de ces procédés pour les cellules solaires en silicium : l'ablation sélective de diélectriques et le dopage laser localisé. Nous avons également développé un modèle de simulation par éléments finis pour aider à la compréhension des mécanismes mis en jeu et à l'optimisation des paramètres laser employés. Les résultats obtenus sur chacun de ces axes de recherche sont encourageants pour de futures applications.

La simulation numérique a montré son intérêt et nous a permis d'identifier le mécanisme d'ablation de la couche antireflet et à comprendre les évolutions de l'efficacité du dopage laser en fonction des couches de diélectriques présentes en surface. Elle offre une multitude d'informations sur les procédés étudiés (dimension de la zone ablatée, profondeur de zone fondue, forme du profil de dopage, etc.) et s'adapte aisément à d'autres configurations laser ou d'empilements de matériaux. L'emploi d'un logiciel commercial de calcul par éléments finis assure une mise en place rapide et un transfert aisé vers un partenaire industriel.

Dans le futur, ce modèle pourra être amélioré pour prendre en compte plus finement les changements de phase induits par le passage laser. La prise en compte de la texturisation de la surface dans le modèle permettrait également d'apporter des résultats intéressants, notamment en autorisant la visualisation de l'évolution du profil de dopage sous les pyramides de texturisation.

L'ablation laser sélective de diélectrique a démontré un grand intérêt pour la structuration de la couche de nitrure de silicium en vue de la réalisation de métallisations électrochimiques. Les caractérisations effectuées ont permis d'identifier la formation de défauts induits par le traitement laser. Nous avons pu écarter l'amorphisation de la surface comme cause de ces défauts. Les lots de cellules réalisés ont donné des performances similaires qu'ils soient traités par laser ou par voie chimique. De plus, des premières séries de cellules ont pu être métallisées par voie électrochimique avec des rendements

comparables à ceux obtenus de façon standard au laboratoire. Enfin, une première étude de l'ablation de couches de passivation en face arrière a également pu être menée.

L'étude de l'ablation de diélectriques doit être poursuivie, particulièrement pour les couches de passivation en face arrière (notamment de l' Al_2O_3 de plus en plus rencontré en raison des excellentes propriétés qu'il apporte). De futures caractérisations seront également à mener pour identifier la nature des défauts induits par le traitement laser, notamment grâce à des mesures de photoluminescence à basse température. Enfin, le passage aux cellules de grandes dimensions restent à conduire.

L'étude du dopage laser localisé a permis la fabrication de cellules à émetteur sélectif avec des rendements satisfaisants. Deux procédés laser ont été étudiés, le procédé IPE d'ores et déjà utilisé en industrie, et le procédé INL proposé dans le cadre de ces travaux afin de permettre un auto-alignement des métallisations en face avant avec les zones surdopées (dans ce second procédé le verre de phosphore est conservé sous la couche antireflet). Tous deux ont montré une amélioration par rapport à des structures standard de cellules. Le premier procédé a également pu être employé sur des cellules de grandes dimensions en collaboration avec SEMCO Eng., et a permis une augmentation de +0,3 % du rendement par rapport aux cellules à émetteur homogène et des performances globales en accord avec l'état de l'art (proche de 18 %). De plus, nous avons vu que la réalisation d'un dopage par points sous les contacts permet de réduire le temps de procédé tout en conservant de bonne performance cellule. Tous ces résultats ont été obtenus avec un laser UV, alors que la majorité des résultats de la littérature mentionne l'emploi d'un laser vert en raison d'une profondeur d'absorption plus grande. Nous avons montré que de mêmes profils de dopage pouvaient être obtenus avec les deux longueurs d'onde. Ces résultats confirment la grande flexibilité du laser UV, par ailleurs particulièrement bien adapté à l'ablation sélective de matériaux.

Les investigations autour du procédé INL pour la réalisation de cellules à émetteur sélectif permettant un auto-alignement des métallisations méritent d'être poursuivies. Les résultats en demi-teinte obtenus ici (amélioration du rendement, mais performances globales moyennes) s'expliquent à la fois par la non-optimisation de la couche antireflet et par la présence du PSG en surface de la cellule. La réalisation de cellules à grande échelle lèverait les incertitudes liées à la technologie employée au laboratoire et permettrait de valider ou non la pertinence de ce procédé. Il serait également intéressant d'étudier la possibilité d'une seconde étape laser dans le procédé IPE permettant l'ouverture localisée du nitrure de silicium en vue d'une métallisation électrochimique de la face avant. Enfin, les travaux sur la diffusion du bore assistée par laser doivent servir de base à la fabrication de cellules sur type-n avec émetteur sélectif et sur type-p avec BSF localisé.

Ces travaux serviront de base à de futures recherches et applications au laboratoire INL

et à SEMCO Eng. L'objectif est de permettre la réalisation d'une cellule "laser" combinant les différents procédés étudiés, avec émetteur sélectif en face avant, BSF localisé en face arrière et ouverture du nitrure de silicium pour une métallisation électrochimique.

Bibliographie

- [1] G. Agostinelli, P. Choulat, and H.F.W. Dekkers. Silicon solar cells on ultra-thin substrates for large scale production. In *21st European. Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 601–604, Dresde, 2006.
- [2] M Von Allmen and Andreas Blatter. *Laser-beam interactions with materials*. Springer, 1995.
- [3] M Ametowabla, A Esturo-Breton, J R Kohler, and J H Werner. Laser processing of crystalline silicon solar cells. In *Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE*, pages 1277–1280, 2005.
- [4] H. Antoniadis, F. Jiang, W. Shan, and Y. Liu. All screen printed mass produced silicon ink selective emitter solar cells. In *Proc. 35th IEEE PVSC*, Honolulu, 2010.
- [5] N Bärsch, K Körber, A Ostendorf, and K H Tönshoff. Ablation and cutting of planar silicon devices using femtosecond laser pulses. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 77(2) :237–242, 2003.
- [6] Dieter Bauerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer ; 3rd rev. and enlarged ed. edition, 2000.
- [7] B. Bazer-Bachi, C. Oliver, B. Semmache, Y. Pellegrin, M. Gauthier, N. Le Quang, and M. Lemiti. Co-Diffusion from Boron Doped Oxide and POCl₃. In *26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, Hambourg, 2011.
- [8] 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*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France, 2010.
- [9] B. Boittiaux. La structure Métal-Semiconducteur - Le contact ohmique., 2004.
- [10] J Bonse, R Patel, and S Maneuf. Recent Advances in Laser Scribing Process Technologies for Thin Film Solar Cell Manufacturing. Valence, 2008.
- [11] Felix Book, Bernd Raabe, and Giso Hahn. Two diffusion step selective emitter : comparaison of mask opening by laser or etching paste. In *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Valence, 2008.
- [12] C. Boulord. *Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement*. Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2011.

- [13] J Bovatsek, A Tamhankar, R S Patel, N M Bulgakova, and J Bonse. Thin film removal mechanisms in ns-laser processing of photovoltaic materials. *Thin Solid Films*, 518(10) :2897–2904, 2010.
- [14] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen. Electronic structure of silicon. *Physical Review B*, 10(12) :5095, 1974.
- [15] P. Choulat, G. Agostinelli, and Y. Ma. Above 17% industrial type PERC solar cell on thin multi-crystalline silicon substrate. In *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 1011–1014, Milan, 2007.
- [16] B H Christensen and P Balling. Modeling ultrashort-pulse laser ablation of dielectric materials. *Physical Review B*, 79(15) :155424, 2009.
- [17] M Colina, C Molpeceres, M Morales, F Allens-Perkins, G Guadaño, and J L Ocaña. Modelling of laser ablation processes for applications in thin film photovoltaic technology. Valence, 2008.
- [18] Finlay Colville. Laser-assisted selective emitters and the role of laser doping. *Photovoltaics international*, (5), 2009.
- [19] Finlay Colville. Laser processing enables high-efficiency silicon-cell concepts. *Photovoltaics World*, 2009.
- [20] A D Compaan, I Matulionis, and S Nakade. Laser scribing of polycrystalline thin films. *Optics and Lasers in Engineering*, 34(1) :15–45, 2000.
- [21] S A G D Correia, J Lossen, M Wald, K Neckermann, and M Bähr. Selective laser ablation of dielectric layers. In *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milan, 2007.
- [22] M Dahlinger, S J Eisele, J R Köhler, and J H Werner. Laser Doped Boron Emitters With Sputtered Precursor. *26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 1152–1154, 2011.
- [23] Mohamed Darif. *Étude de la recristallisation du silicium par procédé laser nanoseconde pour la formation et le contrôle de jonctions ultraminesces*. Thèse de doctorat, Université d’Orléans, 2011.
- [24] Fisher D.J., editor. *Diffusion in Silicon : 10 Years of Research*. Trans Tech Pubn, 1998.
- [25] Kristine Drew. *Silicon Solar Cells : Combining Laser Chemical Processing and Aerosol Jet Printing for Industrially Relevant High Efficiency Front Side Structures*. PhD thesis, Ecole Polytechnique de Louvain, Université catholique de Louvain, 2009.
- [26] 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 photovol-*

- taïques en silicium*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France, 2009.
- [27] C Duran, S J Eisele, T Buck, R Kopecek, J R Kohler, and J H Werner. Bifacial Solar Cells with Selective {B-Bsf} by Laser Doping. In *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Valence, 2008.
- [28] Shubham Duttgupta, Fen Lin, K.D. Shetty, A.G. Aberle, and Bram Hoex. Excellent boron emitter passivation for high-efficiency Si wafer solar cells using AlO_x/SiN_x dielectric stacks deposited in an industrial inline plasma reactor. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 2012.
- [29] S Eisele, M Ametowabla, G Bilger, J R Kohler, and J H Werner. Phosphorus Sputtered Laser Doped Emitters. In *European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, Valencia, Spain, 2008.
- [30] S J Eisele, T C Roder, J R Kohler, and J H Werner. 18.9% efficient full area laser doped silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 95(13) :133501–133503, 2009.
- [31] L. El Chaar, L.A. Lamont, and N. El Zein. Review of photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5) :2175–2165, 2011.
- [32] Peter Engelhart, Sonja Hermann, Tobias Neubert, Heiko Plagwitz, Rainer Grischke, Rüdiger Meyer, Ulrich Klug, Aart Schoonderbeek, Uwe Stute, and Rolf Brendel. Laser ablation of SiO₂ for locally contacted Si solar cells with ultra-short pulses. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 15(6) :521–527, September 2007.
- [33] EPIA. Global Market Outlook for Photovoltaic until 2016. Technical report, EPIA, 2012.
- [34] A. Esturo-Breton, F. Binaie Masouleh, M. Breselge, T. Frieß, M. Geiger, E. Holbig, J. Isenberg, S. Keller, T. Kühn, J. Maier, A. Münzer, R. Schlosser, A. Schmid, C. Voyer, P. Winter, K. Bayer, J. Krümberg, S. Henze, I. Melnyk, M. Schmidt, S. Klingbeil, F. Walter, R. Kopecek, K. Peter, and P. Fath. Crystalline Si Solar Cells with Selective Emitter for Industrial Mass Production. In *24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 1068–1071, Hambourg, 2009.
- [35] A Fell, D Kray, and G Willeke. Transient {3D/2D} simulation of laser-induced ablation of silicon. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 92(4) :987–991, 2008.
- [36] A Fell and G Willeke. Fast simulation code for heating, phase changes and dopant diffusion in silicon laser processing using the alternating direction explicit {(ADE)} method. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 98(2) :435–440, 2010.
- [37] E Fogarassy, R Stuck, J J Grob, and P Siffert. Silicon solar cells realized by laser induced diffusion of vacuum-deposited dopants. *Journal of Applied Physics*, 52(2) :1076–1082, 1981.

- [38] SW Glunz, R Preu, S Schaefer, E Schneiderlochner, W Pflöging, R Lu demann, and G Willeke. New simplified methods for patterning the rear contact of RP-PERC high-efficiency solar cells. In *Proceedings of the 28th Photovoltaic Specialist Conference*, Anchorage, 2000.
- [39] Martin A. Green. *Solar cells : Operating principles, technology, and system applications*. Prentice-Hall, Inc, 1982.
- [40] Martin A. Green. Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic auger processes. *IEEE Transactions on electron devices*, 31 :671–678, 1984.
- [41] Martin A Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Library*, (version 39) :12–20, 2012.
- [42] Martin A. Green and J. Hansen. *Catalogue of Photovoltaic Drawings*. Photovoltaics Special Research Centre, University of New South Wales, Sydney, 1998.
- [43] Martin A. Green and Mark J. Keevers. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 3(3) :189–192, 1995.
- [44] Costas P Grigoropoulos, Richard H Buckholz, and Gerald A Domoto. A heat transfer algorithm for the laser-induced melting and recrystallization of thin silicon layers. *Journal of Applied Physics*, 60(7) :2304–2309, 1986.
- [45] A Grohe, T Wüthrich, A Knorz, J Někarda, N Mingirulli, C Harmel, R Preu, and S Glunz. Laser Processes For The Industrial Production Of High Efficiency Silicon Solar Cells. In *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, volume 49, pages 2–5.
- [46] F Haase, T Neubert, R Horbelt, B Terheiden, K Bothe, and R Brendel. Local aluminum – silicon contacts by layer selective laser ablation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pages 1–3, 2011.
- [47] Felix Haase, Enrique Garralaga Rojas, Karsten Bothe, and Rolf Brendel. Layer selective laser ablation for local contacts to thin emitters. *Energy Procedia*, 8(April) :577–580, January 2011.
- [48] G Hahn. Status of Selective Emitter Technology. In *25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition - 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pages 1091–1096, Valencia, Spain, 2010.
- [49] R.N. Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Physical Review*, 87 :387, 1952.
- [50] Brett Hallam, Stuart Wenham, Haeseok Lee, Eunjoon Lee, Hyunwoo Lee, Jisun Kim, and Jeoungeun Shin. Effect of edge junction isolation on the performance of laser doped selective emitter solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pages 1–7, September 2011.

- [51] Z. Hameiri, L. Mai, and S. R. Wenham. Advantages of photoplatinizing for laser doped solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, pages n/a–n/a, January 2011.
- [52] Z Hameiri, T Puzzer, L Mai, A B Sproul, and S R Wenham. Laser induced defects in laser doped solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, pages n/a—n/a, 2010.
- [53] O Haupt, H Nagel, V Schütz, R Kling, S Bagus, W Hefner, W Schimdt, S Massa, U Stute, and T Schlenker. Excellent Edge Isolation of Crystalline Silicon Solar Cells Obtained by High-Power Picosecond Laser. Hambourg, 2009.
- [54] H. Haverkamp, A. Dastgheib-Shirazi, B. Raabe, F. Book, and G. Hahn. Minimizing the electrical losses on the front side : development of a selective emitter process from a single diffusion. In *Proc. 33th IEEE PVSC*, San Diego, CA, 2008.
- [55] Gerrit Heinrich, Mario Bähr, Klaus Stolberg, Tobias Wütherich, Marcel Leonhardt, and Alexander Lawrenz. Investigation of ablation mechanisms for selective laser ablation of silicon nitride layers. *Energy Procedia*, 8 :592–597, January 2011.
- [56] J Hermann, M Benfarah, S Bruneau, E Axente, G Coustillier, T Itina, J-F Guillemoles, and P Alloncle. Comparative investigation of solar cell thin film processing using nanosecond and femtosecond lasers. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(3) :453–460, 2006.
- [57] Sonja Hermann, Tara Dezhdar, Nils-Peter Harder, Rolf Brendel, Michael Seibt, and Sandra Stroj. Impact of surface topography and laser pulse duration for laser ablation of solar cell front side passivating SiN_x layers. *Journal of Applied Physics*, 108(11) :114514, 2010.
- [58] M.M. Hilali. *Understanding And Development Of Manufacturable Screenprinted Contacts On High Sheet-Resistance Emitters For Low-Cost Silicon Solar Cells*. Phd thesis, Georgia Institute of Technology, 2005.
- [59] Ching-Yen Ho, Yu-Hsiang Tsai, Cheng-Sao Chen, and Mao-Yu Wen. Ablation of aluminum oxide ceramics using femtosecond laser with multiple pulses. In *Joint International Conference on the 7th Asian Meeting on Ferroelectricity (AMF)/7th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC)*, 2010.
- [60] Robert Hull. *Properties of crystalline silicon*. IET, datareview edition, 1999.
- [61] U Jäger, M Okanovic, M Hörtheis, A Grohe, and R Preu. Selective Emitter by Laser Doping From Phosphosilicate Glass. In *24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 1740–1743, Hambourg, 2009.
- [62] U Jäger, D Suwito, J Benicka, S Janza, and R Preu. A Laser Based Process for the Formation of a Local Back Surface Field for n-type Silicon Solar Cells. *Thin Solid Films*, 2011.

- [63] Ulrich Jäger, Sebastian Mack, Achim Kimmerle, Andreas Wolf, and Ralf Preu. Influence of doping profile of highly doped regions for selective emitter solar cells. (1) :2–6, 2010.
- [64] L. Janßen, M. Rinio, D. Borchert, H. Windgassen, D. L. Bätzner, and H. Kurz. Passivating thin bifacial silicon solar cells for industrial production. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 15(6) :469–475, September 2007.
- [65] G E Jellison and F A Modine. Optical functions of silicon between 1.7 and 4.7 {eV} at elevated temperatures. *Physical Review B*, 27(12) :7466, 1983.
- [66] G E Jellison and F A Modine. Optical functions of silicon at elevated temperatures. *Journal of Applied Physics*, 76(6) :3758, 1994.
- [67] M.J. Kerr. *Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells*. Phd thesis, Australian National University, 2002.
- [68] Annerose Knorz, M Aleman, A Grohe, Ralf Preu, and S W Glunz. Laser Ablation of Antireflection Coatings for Plated Contacts Yielding Solar Cell Efficiencies Above 20 %. In *24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg, 2009.
- [69] Annerose Knorz, Marius Peters, Andreas Grohe, Christian Harmel, and Ralf Preu. Selective laser ablation of SiNx layers on textured surfaces for low temperature front side metallization. *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, 17(2) :127–136, 2009.
- [70] J R Köhler and S Eisele. Influence of precursor layer ablation on laser doping of silicon. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18(5) :334–339, 2010.
- [71] J R Köhler, P Grabitz, S J Eisele, T C Roder, and J H Werner. Laser Doped Selective Emitters Yield 0.5% Efficiency Gain. In *24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg, 2009.
- [72] D Kray, M Aleman, A Fell, S Hopman, K Mayer, M Mesec, and R Müller. Laser-doped Silicon Solar Cells by Laser Chemical Processing (LCP) exceeding 20% Efficiency. San Diego, CA, 2008.
- [73] Daniel Kray, Sybille Hopman, Akos Spiegel, Bernold Richerzhagen, and Gerhard P. Willeke. Study on the edge isolation of industrial silicon solar cells with waterjet-guided laser. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(17) :1638–1644, October 2007.
- [74] Eunjoo Lee, Hyunwoo Lee, Junyoung Choi, Dongjun Oh, Jimyung Shim, Kyungyeun Cho, Jisun Kim, Soohong Lee, Brett Hallam, Stuart R. Wenham, and Haeseok Lee. Improved LDSE processing for the avoidance of overplating yielding 19.2% efficiency on commercial grade crystalline Si solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, September 2011.

- [75] Jean-François Lelievre. *Elaboration de $\{SiNx :H\}$ par $\{PECVD\}$: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France, 2007.
- [76] Lin Li, Minghui Hong, Michael Schmidt, Minlin Zhong, Ajay Malshe, Bert Huis in't-Veld, and Volodymyr Kovalenko. Laser nano-manufacturing – State of the art and challenges. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, July 2011.
- [77] Tao Li, Chunlan Zhou, Zhengang Liu, and Wenjing Wang. Computational and experimental study of nanosecond laser ablation of crystalline silicon. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, pages 3–5, 2011.
- [78] R. Low, A. Gupta, N. Bateman, D. Ramappa, P. Sullivan, W. Skinner, J. Mullin, S. Peters, and H. Weiss Wallrath. High through patterned ion implantation. In *Proc. 35th IEEE PVSC*, Honolulu, 2010.
- [79] Alexandra Luciani and Benoit Faraco. États des lieux et analyses : L'énergie solaire photovoltaïque. Technical report, Fondation Nicolas Hulot, 2011.
- [80] A Luque and S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, 2003.
- [81] D.H. MacDonald. *Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells*. Phd thesis, Australian National University, 2001.
- [82] Krister Mangersnes, Sean Erik Foss, and Annett Thoagersen. Damage free laser ablation of SiO₂ for local contact opening on silicon solar cells using an a-Si :H buffer layer. *Journal of Applied Physics*, 107(4) :43518, 2010.
- [83] T. Markvart and L. Castañer. *Solar Cells : Materials Manufacture and Operation*. Elsevier, 2005.
- [84] Ansgar Mette. *New Concepts for Front Side Metallization of Industrial Silicon Solar Cells*. PhD thesis, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, 2007.
- [85] C Molpeceres, S Lauzurica, J J García-Ballesteros, and M Morales. Uv Laser Selective Ablation of Photovoltaic Materials for Monolithic Interconnection of Devices Based on $\{a-Si :h\}$. Valence, 2008.
- [86] C S Nichols, C G Van de Walle, and S T Pantelides. Mechanisms of dopant impurity diffusion in silicon. *Physical Review B*, 40(8) :5484, 1989.
- [87] William O Mara, Robert Herring, and Lee Hunt, editors. *Handbook of semiconductor silicon technology*. William Andrew, 1990.
- [88] M Okanovic, U Jäger, Marc Ahrens, U Stute, A Grohe, and R Preu. Influence of Different Laser Parameters in Laser Doping from Phosphosilicate Glass. In *24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg, 2009.

- [89] C Oliver, B Semmache, Y Cuminal, A Foucaran, M Gauthier, and Y Pellegrin. Implementation of Boron Emitters Using BCL3 Diffusion Process For Industrial Silicon Solar Cells Fabrication. In *25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition - 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, number September, pages 1930–1933, 2010.
- [90] P. Ortega, A. Orpella, I. Martín, M. Colina, G. López, C. Voz, M. I. Sánchez, C. Molpeceres, and R. Alcubilla. Laser-fired contact optimization in c-Si solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, pages n/a–n/a, April 2011.
- [91] P Ortega, A Orpella, and I Martı. Laser-fired contact optimization in c-Si solar cells. *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, (April 2011) :173–180, 2012.
- [92] B. Paviet-Salomon, S. Gall, S. Manuel, R. Monna, and A. Slaoui. Laser Doped Selective Emitter Silicon Solar Cells. In *25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition - 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, number September, pages 2179–2182, Valencia, Spain, 2010.
- [93] B. Paviet-Salomon, S. Gall, R. Monna, S. Manuel, and A. Slaoui. Experimental and analytical study of saturation current density of laser-doped phosphorus emitters for silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8) :2536–2539, August 2011.
- [94] W Pflęging, A Ludwig, K Seemann, R Preu, H Mäckel, and S.W Glunz. Laser micromachining for applications in thin film technology. *Applied Surface Science*, 154-155 :633–639, February 2000.
- [95] R. Preu, S. W. Glunz, S. Schafer, R. Ludemann, W. Wettling, and W. Pflęging. Opening of passivated rear side of PERC solar cells. In *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 1181–1184, Glasgow, 2000.
- [96] V Rana, Z Zhang, C Lazik, R Mishra, T Weidman, and C Eberspacher. Investigations into selective removal of silicon nitride using laser for crystalline silicon solar cells. In *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Valence, 2008.
- [97] Viren V Rana and Zhenhua Zhang. Selective removal of dielectric layers using picosecond {UV} pulses. In W Andrew Clarkson, Norman Hodgson, and Ramesh K Shori, editors, *Solid State Lasers {XVIII :} Technology and Devices*, volume 7193, page 719321. SPIE, 2009.
- [98] C Reichel, M Reusch, F Granek, M Hermle, and S W Glunz. Decoupling Charge Carrier Collection And Metallization Geometry of Back-Contacted Back-Junction Silicon Solar Cells By Using Insulating Thin Films. In *35th PVSC*, Honolulu, 2010.
- [99] A. Ricaud. *Photopiles solaires*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996.

- [100] Markus Rinio, Dietmar Borchert, Stefan Mueller, Stephan Riepe, Rainer Toelle, Lars Janssen, and Heinrich Kurz. Industrial rear SiN-passivated multicrystalline silicon solar cells. In *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vols 1 and 2*, pages 1275–1278, 2006.
- [101] T Röder, A Esturo-Breton, S Eisele, C Wagner, J R Kohler, and J H Werner. Fill Factor Loss of Laser Doped Textured Silicon Solar Cells. Valence, 2008.
- [102] T. C. Röder, S. J. Eisele, P. Grabitz, C. Wagner, G. Kulushich, J. R. Köhler, and J. H. Werner. Add-on laser tailored selective emitter solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 18(7) :n/a–n/a, July 2010.
- [103] A. Rodofili, S. Hopman, A. Fell, K. Mayer, M. Mesec, F. Granek, and S. Glunz. Characterization of doping via laser chemical processing (LCP). In *24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*, number September, pages 21–25, 2009.
- [104] D K Schroder. *Semiconductor Material And Device Characterization*. Wiley-inte edition, 1998.
- [105] Malte Schulz-Ruhtenberg. Influence of the Pulse Width for Visible Pulsed Laser Doping for Crystalline Solar Cells Using Phosphosilicate Glass. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 6(1) :64–68, March 2011.
- [106] SEMI PV. International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV) Results 2011. Technical report, PV Group, 2012.
- [107] W. Shockley and W. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review*, 87(5) :835–842, September 1952.
- [108] R A Sinton, A Cuevas, and M Stuckings. Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization. In *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1996.
- [109] Ronald A. Sinton and Andres Cuevas. Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Applied Physics Letters*, 69(17) :2510, October 1996.
- [110] Axel Straub, Per I. Widenborg, Alistair Sproul, Yidan Huang, Nils-Peter Harder, and Armin G. Aberle. Fast and non-destructive assessment of epitaxial quality of polycrystalline silicon films on glass by optical measurements. *Journal of Crystal Growth*, 265(1-2) :168–173, April 2004.
- [111] B C Stuart, M D Feit, S Herman, A M Rubenchik, B W Shore, and M D Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Physical Review B*, 53(4) :1749, 1996.
- [112] D Suwito, U Jäger, J Benick, S Janz, M Hermle, and SW Glunz. Industrially Feasible Rear Passivation and Contacting Scheme for High-Efficiency n-Type Solar Cells

- Yielding a Voc of 700 mV. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 57(8) :2032–2036, 2010.
- [113] SM Sze, editor. *Semiconductor Devices : Physics and Technology*, 2ed.
- [114] J. Szlufcik, S. Sivonththaman, J.F. Nijs, R.P. Mertens, and R. Van Overstraeten. Low- cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. In *Proceedings of the IEEE*, volume 85, pages 711–730, 1997.
- [115] Michio Tajima. Characterization of semiconductors by photoluminescence mapping at room temperature. *Journal of Crystal Growth*, 103(1-4) :1–7, June 1990.
- [116] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, and B.G. Brooks. Limiting efficiency of silicon solar cells. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 31 :711–716, 1984.
- [117] Bart Vermang, Hans Goverde, Loic Tous, Anne Lorenz, Patrick Choulat, Jorg Horzel, Joachim John, Jef Poortmans, and Robert Mertens. Approach for Al₂O₃ rear surface passivation of industrial p-type Si PERC above 19%. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(3) :269–273, May 2012.
- [118] Zhenjiao Wang, Peiyu Han, Hongyan Lu, Hongqiang Qian, Liping Chen, Qinglei Meng, Ning Tang, Feng Gao, Yongfei Jiang, Jiaqi Wu, Wenjuan Wu, Haidong Zhu, Jingjia Ji, Zhengrong Shi, Adeline Sugianto, Ly Mai, Brett Hallam, and Stuart Wenham. Advanced PERC and PERL production cells with 20.3% record efficiency for standard commercial p-type silicon wafers. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(3) :260–268, May 2012.
- [119] Wenham, Ross Stuart, M Green, and Martin. Self aligning method for forming a selective emitter and metallization in a solar cell, 2002.
- [120] Stuart Wenham. Buried-contact silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 1(1) :3–10, January 1993.
- [121] M Withford. *Laser direct-writing of micro-optics*. Department edition.
- [122] Jianhua Zhao, Aihua Wang, and Martin A Green. 24 . 5 % Efficiency Silicon PERT Cells on MCZ Substrates and 24 . 7 % Efficiency PERL Cells on FZ Substrates. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 7 :471–474, 1999.
- [123] John C Zolper, Srinivasamohan Narayanan, Stuart R Wenham, and Martin A Green. 16.7% efficient, laser textured, buried contact polycrystalline silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 55(22) :2363–2365, 1989.

Annexe A : Équipement laser à l'INL

Caractéristiques de l'équipement laser



Figure A.1 Équipement laser au laboratoire INL.

Longueur d'onde	Puissance moyenne	Puissance crête
355 nm	2W à 15 kHz	10 kW à 15 kHz
Fréquence de répétition	Durée de pulse	Qualité du faisceau
15 - 50 kHz	10 ns	TEM ₀₀

Figure A.2 Propriétés du faisceau laser.

L'équipement laser présent dans l'équipe photovoltaïque du laboratoire INL se constitue d'un laser ultra-violet (Nd :YAG triplé) couplé à un système de marquage (miroirs actionnés par des têtes galvanométriques) de marque ROFIN. Le faisceau laser possède les caractéristiques rapportées dans le tableau A.2. Deux paramètres déterminent la puissance disponible en sortie du laser, la fréquence (nombre d'impulsion par seconde), et l'intensité appliquée. Plus la fréquence est élevée, plus la puissance est faible en sortie,

et plus l'intensité est importante, plus la puissance est grande. La figure A.3 donne les valeurs de puissance moyenne mesurées en fonction de ces deux paramètres.

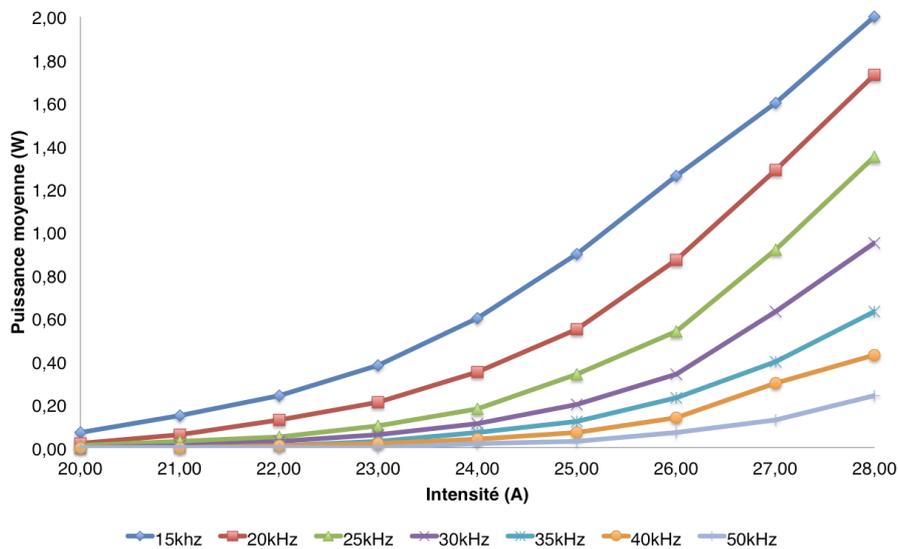


Figure A.3 Puissance moyenne mesurée en fonction de la fréquence de répétition et de l'intensité.

La puissance moyenne est la valeur directement mesurable, il est possible d'obtenir la fluence moyenne par pulse grâce à l'équation suivante :

$$F_{moy} = \frac{P_{moy}}{f} \frac{1}{\pi r_{spot}^2}$$

Où F_{moy} est la fluence moyenne par pulse, P_{moy} la puissance moyenne par pulse, f la fréquence de répétition et r_{spot} le rayon du spot laser incident ($\approx 12,5 \mu\text{m}$).

La gamme de fluence utilisée dans les applications étudiées dans ce manuscrit se situe entre 0 et 1 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour atteindre ces niveaux d'énergie il est nécessaire de se placer à des fréquences supérieures à 30 kHz et/ou à des intensités inférieures à 25 A. Or, pour ces paramètres, on observe une mauvaise qualité de la répétabilité pulse à pulse. Il est en effet nécessaire de se placer à des fréquences inférieures à 20 kHz et à des intensités supérieures à 25 A pour que la variabilité entre les pulses soit minimale. Pour concilier faible énergie et répétabilité, un atténuateur (constitué d'un polariseur ajustable) a été placé en sortie du faisceau laser. La figure A.4 donne le pourcentage de l'énergie du faisceau incident disponible après l'atténuateur en fonction de la position de ce dernier. Dans l'ensemble des expériences menées dans ces travaux de thèses, l'atténuateur a été placé à 5° , laissant passer 6,5 % de l'énergie laser.

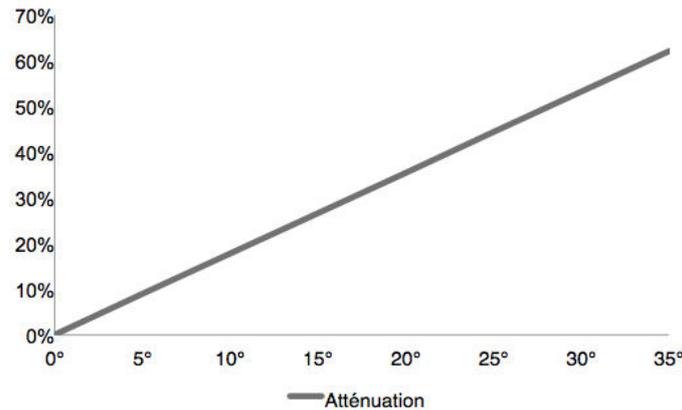


Figure A.4 Pourcentage de l'énergie du faisceau incident disponible après l'atténuateur en fonction de la position de l'atténuateur.

Paramètres géométriques

La fluence par pulse n'est pas le seul paramètre laser à déterminer. Il est nécessaire de fixer le recouvrement entre chaque pulse pour chaque procédé étudié (cf. figure A.5).

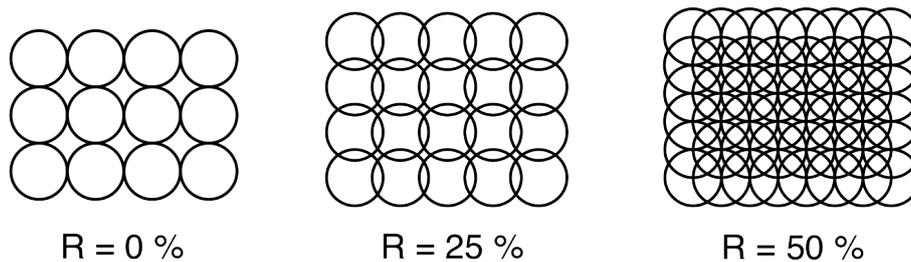


Figure A.5 Représentation schématique de plusieurs recouvrements pulse à pulse.

Deux paramètres déterminent ce recouvrement, l'écart entre les lignes (l_w) pour la direction x et la vitesse de balayage (v) pour la direction y , comme le montre la figure A.6. Le recouvrement dans une direction est donné par les équations suivantes :

$$R_x = 1 - \frac{l_w}{d_{spot}}$$

$$R_y = 1 - \frac{v}{f d_{spot}}$$

Où R_x est le recouvrement dans l'axe x et R_y dans l'axe y (selon les notations de la figure A.6), l_w l'écart entre les lignes, v la vitesse de balayage, f la fréquence de répétition et d_{spot} le diamètre du spot laser ($\approx 25 \mu\text{m}$).

Dans ce manuscrit, le recouvrement a toujours été pris égal dans les deux directions, et sauf mention contraire fixé à 50 %.

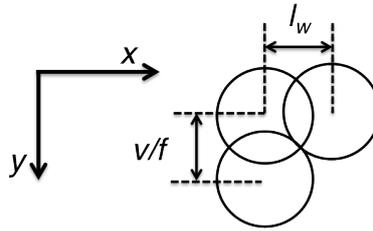


Figure A.6 Paramètres déterminant le recouvrement pulse à pulse du procédé laser.

Annexe B : Outils de caractérisations

Mesure de la résistance carrée - Méthode 4 pointes

Mesure de la résistivité par la méthode 4 pointes

La méthode 4 pointes est une mesure non destructive. Elle permet de mesurer la résistivité. Quatre points, généralement alignés, à égale distance les unes des autres, mesurent le courant et la tension comme le montre la figure B.1.

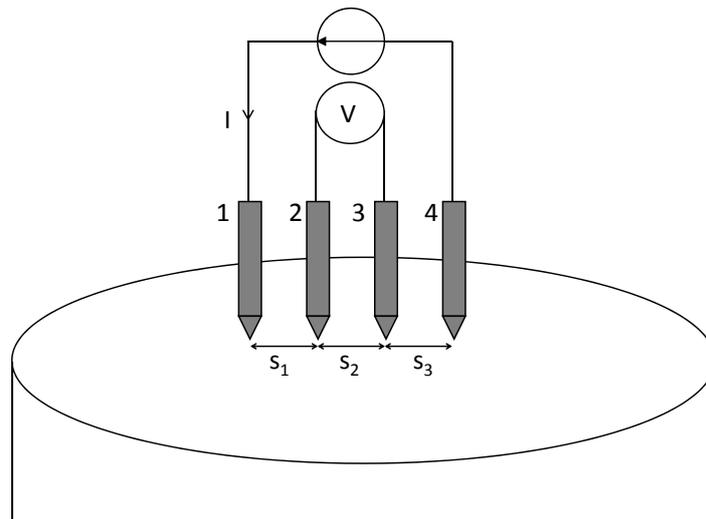


Figure B.1 Dispositif 4 pointes, dans le cas d'un échantillon semi-infini.

Le potentiel V à une distance r d'une électrode délivrant un courant I dans un matériel de résistivité ρ est [104] :

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r}$$

Dans le cas d'un échantillon semi infini, avec un courant entrant dans la point 1 et sortant de la pointe 4, la tension V à la pointe 2 est :

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi r} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_4} \right)$$

où r_1 et r_2 sont les distances des pointes 1 et 4 à la pointe 2.

Donc, si s_1 , s_2 et s_3 sont les distances entre les pointes, comme présenté sur la figure B.1, l'équation précédente devient :

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi r} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right)$$

Ainsi, la tension totale V , mesurée entre les pointes 2 et 3 pourra s'écrire :

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right)$$

Dans la majorité des cas, l'espacement entre les pointes est le même. On a alors :

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r s}$$

Le mesure du courant entre les pointes 1 et 4 et de la tension entre les pointes 2 et 3 permet donc de déterminer la résistivité. Généralement, les échantillons mesurés ne sont pas semi infinis comme il a été supposé plus haut. Il faut donc introduire un facteur correctif F . La résistivité ρ s'écrira donc :

$$\rho = \frac{2\pi r s V}{I} F$$

où F est le facteur correctif, qui comprend trois composantes F_1 , F_2 et F_3 tel que :

$$F = F_1 F_2 F_3$$

F_1 représente la correction par rapport à l'épaisseur de l'échantillon.

F_2 corrige les imprécisions sur les dimensions latérales.

F_3 est le facteur de correction de la position des pointes par rapport au bord de l'échantillon.

A l'aide de ces trois facteurs, la résistivité peut être mesurée pour n'importe quel type d'échantillon. Lorsque $e \leq \frac{s}{2}$,

$$F_1 = \frac{e/s}{2 \ln 2}$$

Ce qui est le cas avec notre dispositif et les épaisseurs de nos échantillons.

En ce qui concerne le facteur F_2 , pour un carré ou un rectangle dont la largeur est 50 fois plus grande que l'espacement entre les pointes :

$$F_2 = \frac{\pi}{\ln 2}$$

Dans le cas où la taille de l'échantillon est plus petite, le facteur F_2 peut être déterminé selon la taille de l'échantillon [?].

Enfin, le facteur F_3 prend en compte l'emplacement des pointes par rapport aux bords de l'échantillon. Il est possible d'évaluer ce facteur à partir d'abaques de référence [104]. Dans notre cas, nous supposons que nous sommes suffisamment éloignés du bord pour le prendre égal à 1.

D'après les équations précédentes, la résistivité ρ s'écrit donc :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} e = 4,532 \frac{V}{I} e$$

La détermination de la résistivité implique donc la connaissance du courant et de la tension, mais également de l'épaisseur de l'échantillon.

Lorsque le dopage est réparti également sur toute l'épaisseur de l'échantillon, l'équation précédente permet de remonter à la résistivité de l'échantillon, puis au dopage, en utilisant l'abaque présenté figure B.2. La seule contrainte dans ce cas est la connaissance du type de dopage.

Cependant, si l'épaisseur est inconnue, il est nécessaire d'introduire un paramètre supplémentaire, appelé résistance carrée

Détermination de la résistance carrée

Dans le cas où la zone fortement dopée est formée seulement à la surface, il est plus difficile d'évaluer l'épaisseur et par conséquent de remonter à la résistivité et au dopage. La résistance carrée sera donc le paramètre permettant d'évaluer le dopage. Elle se définit comme :

$$R_{sq} = \frac{\rho}{e}$$

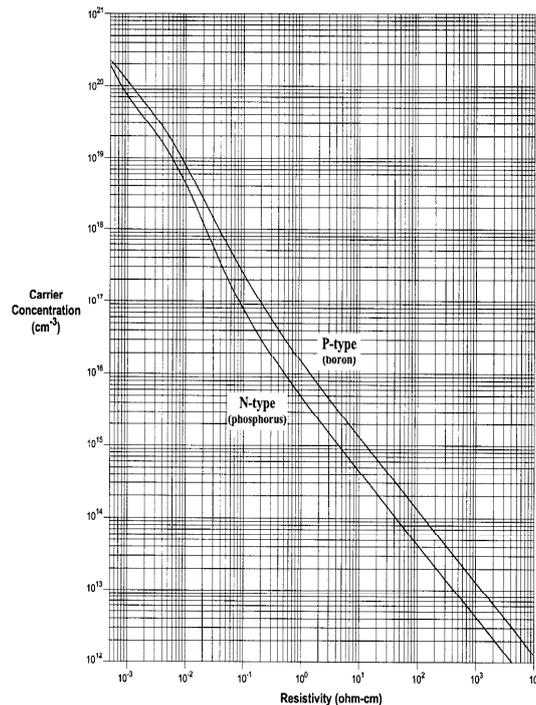


Figure B.2 Résistivité en fonction du dopage et du type de dopants. D'après [104].

Où R_{sq} est la résistance superficielle en Ω , ρ la résistivité en $\Omega.cm$ et e l'épaisseur de la zone dopée en cm . On utilise souvent l'unité Ω/sq (ohms carrés) pour la résistance superficielle ce qui peut s'expliquer par la définition originelle de la résistance superficielle. La résistance carrée est définie par la résistance mesurée entre 2 contacts parfaits larges de 1 cm et distants de 1 cm [9].

A partir de la mesure 4 pointes, il est donc également possible de déterminer la résistance carrée :

$$R_{sq} = 4,532 \frac{V}{I}$$

La résistance carrée ne dépend donc pas de l'épaisseur. Ce paramètre est très utile pour la détermination d'un dopage superficiel.

Il est cependant important de connaître le type du substrat sur lequel la zone fortement dopée est diffusée. Ainsi, dans le cas où le dopage est de type opposé au type du substrat, les lignes de courant créées sont limitées par le changement de type, la détermination est aisée. Par contre, si le dopage de la zone diffusée est de même type que le substrat, nous considérons que la résistance carrée mesurée par les 4 pointes est celle de tout l'échantillon R_{total} :

$$\frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{R_{substrat}} + \frac{1}{R_{sq}}$$

La connaissance de l'épaisseur et de la résistivité du substrat permet de remonter à la résistance du substrat $R_{substrat}$. La mesure nous donne R_{total} . Nous évaluons alors R_{sq} comme :

$$R_{sq} = \frac{R_{total}R_{substrat}}{R_{substrat} - R_{total}}$$

Mesure du profil de dopant - SIMS

Le principal inconvénient de la mesure 4 pointes est qu'elle ne permet pas de déterminer l'épaisseur exacte de la couche diffusée, ainsi que la concentration en surface. Ainsi, deux mêmes résistances carrées peuvent donner naissance à des profils de dopage complètement différents. La détermination du profil de dopant peut être obtenue par la Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectroscopy). La base de la technique repose sur la pulvérisation de la surface d'un échantillon par bombardement d'ions primaires, qui sont accélérés et focalisés sur la surface de l'échantillon. Ce bombardement entraîne l'éjection d'atomes et de molécules neutres, mais également d'ions positifs et négatifs, hors de la surface. Provenant d'une très faible profondeur de la surface bombardée, ces ions libérés peuvent être analysés en masse, par une séparation électrostatique et magnétique. Selon la source d'ions primaires, ainsi que le détecteur utilisé en sortie, il sera possible d'accéder à la composition chimique et sur la concentration relative des éléments sélectionnés. Le profil de dopant est obtenu du fait que l'analyse est effectuée dans le temps. Ainsi, à mesure que le faisceau d'ions pulvérise la surface, un cratère se forme et un profil d'ions secondaires est obtenu en fonction du temps d'analyse, c'est à dire en fonction de la profondeur sondée. On pourra se référer aux écrits de Bentzen [?] pour plus d'informations sur le fonctionnement du SIMS. Il est cependant nécessaire de prendre cette mesure avec précaution. En effet, la technique permet de déterminer la concentration en dopant **chimique**. Elle comprend donc les dopants actifs électriquement mais également ceux qui ne participent pas à la conduction.

Mesure RBS

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) est une technique d'analyse utilisée en science des matériaux pour des mesures de compositions et de structure. Un spectromètre RBS se compose de trois éléments essentiels : une source d'ions, un accélérateur de particules et un détecteur.

La mesure de composition repose sur la détection de pics d'interaction en fonction de l'énergie incidente. La perte d'énergie des ions retrodiffusés est en effet dépendantes de la perte d'énergie due à l'interaction entre noyaux nucléaires et dépend donc de la section efficace de rétrodiffusion du noyau de la cible et par conséquent de sa masse et de son nombre atomique. Les pics mesurés sont donc caractéristiques des éléments présents dans le matériau.

La mesure de structure s'appuie sur les phénomènes de blocage et de canalisation. On parle de blocage lorsque le faisceau d'ion percute un atome cible et de canalisation quand le faisceau incident est aligné axe les directions cristallines de l'échantillon. On peut ainsi en faisant varier l'angle d'incidence déterminer la nature cristalline du matériau [?].

Mesure de photoluminescence

Dans le cas d'un semi-conducteur, le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du matériau, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut cependant être allongé à des minutes voire des heures) , l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis. La longueur d'onde des photons émis donne des indications sur l'énergie du gap du matériau et/ou sur la présence de défauts qui peuvent intervenir dans la recombinaison de l'électron. L'intensité du signal donne également une indication sur l'efficacité des processus de recombinaisons.

Mesure de la durée de vie

Durée de vie effective

La durée de vie est affectée par un ensemble de mécanismes de recombinaison, qui peuvent avoir lieu simultanément. Afin de prendre en compte tous ces mécanismes, on fait appel au concept de taux de recombinaison effectif et de durée de vie effective. Le taux de recombinaison effectif U_{eff} correspond donc à la somme des différents taux de recombinaison ayant lieu dans le matériau :

$$U_{eff} = U_{rad} + U_{Auger} + U_{SRH} + U_{surface} + U_{em}$$

La durée de vie effective peut alors être déduite :

$$\tau_{eff} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{surface}} + \frac{1}{\tau_{em}}$$

Les trois premiers termes de ces équations correspondent aux recombinaisons en volume, que nous écrirons τ_b . Dans le cas du silicium, les recombinaisons radiatives sont négligeables.

La mesure de durée de vie donnant la durée de vie effective, il va donc être complexe de séparer les différents mécanismes de durée de vie. Il faudra donc judicieusement utiliser les relations ci dessus pour se placer dans des cas particuliers permettant d'évaluer la durée de vie due à l'un des mécanismes.

Mesure de durée de vie par décroissance de photoconductivité

La durée de vie effective est évaluée à partir d'une mesure de décroissance de photoconductivité en fonction du temps, provoquée par un flash. En effet, l'équation de continuité relie ces deux dernières :

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - U + \frac{1}{q} \frac{dJ}{dx}$$

Dans le cas où la photogénération est uniforme et où il n'y a pas de recombinaisons en surface, on peut supposer que le champ dans l'échantillon est nul et que la concentration en charge est homogène. Le terme décrivant le courant s'annule alors. La durée de vie effective s'écrit alors :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}}$$

La détermination de la durée de vie effective passe donc par la connaissance des variations du taux de génération ainsi que du niveau d'injection en fonction du temps. Le taux de génération s'écrit :

$$G(t) = \frac{I(t) f_{abs} N_{ph}}{w}$$

avec $I(t)$, l'intensité lumineuse au temps t (en suns). Cette quantité est mesurée à partir d'une cellule de référence, dont on connaît la correspondance tension/intensité lumineuse ($1sun = 5,73 \cdot 10^{-3} suns$). f_{abs} est la fraction de photons absorbés par l'échantillon. On prend généralement $f_{abs} = 0,7$ pour un échantillon de silicium poli-optique, et

$f_{abs} = 0,9$ pour un échantillon recouvert d'une couche anti-reflet. N_{ph} est le nombre de photons incidents, par cm^2 par seconde dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du silicium. A 1 sun, $N_{ph} = \frac{0,038}{q} = 2,37.10^{17} cm^{-3}$. L'utilisation d'une cellule de référence permet donc la détermination du taux de génération à chaque instant.

La mesure de décroissance de photoconductivité permet de remonter au niveau d'injection par la relation :

$$\Delta n = \frac{\Delta \sigma (t)}{qw (\mu_n + \mu_p)}$$

Où w est l'épaisseur de l'échantillon, μ_n et μ_p les mobilités, dont les valeurs peuvent être déterminées en fonction du dopage et du niveau d'injection. Ces valeurs peuvent être trouvées en se référant au travail de Sinton et Cuevas [109]. $\Delta \sigma (t)$, la variation de photoconductivité est déterminée à partir d'un pont radio fréquence, qui, à mesure que la conductivité de l'échantillon varie, modifie sa tension de sortie. La relation 4.7 permet de remonter à la conductivité à tout moment :

$$\Delta \sigma = a (V - c)^2 + b (V - c)$$

Avec a , b et c des valeurs de calibration : $a = 0,00125$, $b = 0,03229$ et $c = 0,08856$. La différence de photoconductivité correspond alors à la différence entre la photoconductivité au temps t et la conductivité sous obscurité.

Il est important d'effectuer un étalonnage du pont avant chaque série de mesure avec un échantillon faiblement dopé. Un bon moyen de valider l'étalonnage est de vérifier la valeur de la résistivité (ohm.cm), correspondant à l'inverse de la conductivité sous obscurité, obtenue pendant l'étalonnage.

Le mode transitoire (Transient)

L'injection de porteurs est effectuée par un flash très court (de 15 ms environ). Le mesure débite lorsque le taux de génération est quasiment nul, et on a alors :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n (t)}{-\frac{d\Delta n(t)}{dt}}$$

Cette méthode de mesure suppose que la durée de vie des porteurs est suffisamment élevée pour que l'on puisse encore mesurer une conductivité alors qu'on ne génère plus de porteurs. Elle n'est donc applicable que pour des échantillons dont la durée de vie est supérieure à $50 \mu s$ [108]. Par contre, la mesure ne dépend que de la mesure de conductivité ; il n'est pas nécessaire d'évaluer l'intensité lumineuse.

De plus, le flash étant très court, le niveau d'injection ne peut pas atteindre des valeurs bien supérieures à 10^{15} cm^{-3} .

Le mode quasi stationnaire (QSS)

Afin de pouvoir mesurer des durées de vie plus faible, Sinton et Cuevas ont introduit le mode quasi stationnaire [108], où l'on peut considérer que la génération des paires électron trou est en équilibre avec la recombinaison de ces mêmes paires, donc que la variation temporelle du niveau d'injection est nulle.

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G}$$

Dans le mode QSS, la durée de vie est déterminée pour chaque intensité lumineuse en utilisant l'équation précédente. Cette méthode permet de mesurer des faibles durées de vie, le taux de génération restant élevé durant tout le flash. Elle permet aussi d'atteindre des niveaux d'injection élevés (supérieurs à 10^{16} cm^{-3}), pour des échantillons ayant une durée de vie élevée.

Cependant, la mesure du taux de génération qui implique la connaissance des termes donnés dans l'équation du taux de génération induit des incertitudes de mesures.

Le mode généralisé (Generalized)

Le mode "Generalized" a été introduit afin de faire un lien entre les deux méthodes précédentes. Il a été montré qu'il existe un intervalle de durée de vie pour lequel les approximations des méthodes QSS et Transitoire entraînent des erreurs considérables. Il est donc possible d'utiliser l'équation donnant le τ_{eff} . Ainsi, par exemple, le mode QSS peut surestimer τ_{eff} de 40 % aux faibles taux d'injection, révélant ainsi l'intérêt d'utiliser le mode généralisé.

Mesure de durée de vie par μ PCD

Les analyses par « microwave-detected photoconductance decay » permettent de déterminer la durée de vie des porteurs par mesure capacitive. Un faisceau laser infrarouge vient exciter l'échantillon créant ainsi des porteurs. Ces derniers modifient la capacité

de l'échantillon. En parallèle du faisceau infrarouge, une mesure ultrason est menée, sensible à la modification de la capacité de l'échantillon. En traitant le signal ultrason, il est possible de remonter à une cartographie en durée de vie de l'échantillon.

Par rapport à d'autres techniques de mesures spatiales de durée de vie, celle-ci permet de réaliser des cartographies complètes d'échantillons. La résolution est de 1 mm. Cependant, le logiciel nous permet d'avoir une résolution de cartographie avec une taille minimale de pixels de 250 μm , le logiciel procède alors à une interpolation. Les durées de vie minimales mesurables sont de l'ordre de 10 μs .

Annexe C : Outils de caractérisations des cellules solaires

Détermination des paramètres électriques par mesures I-V sous éclairement

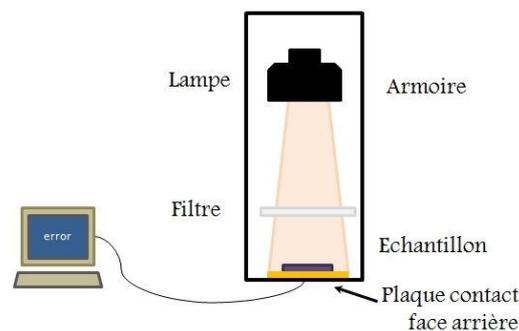


Figure C.1 Schéma de montage du banc de mesure I-V sous éclairement.

Les mesures I-V sous éclairement sont effectués sur un équipement de la société SINTON instrusement (cf. figure C.1). Les cellules photovoltaïques sont placées sur une plaque qui assure le contact face arrière. Elles sont éclairées brièvement à l'aide d'une lampe flash. A l'aide de deux pointes placées aux extrémités du bus bar, la tension résultante de l'éclairage est mesurée. Une macro sous excel permet d'obtenir les caractéristiques électriques. L'armoire Sinton dans laquelle est placé ce dispositif est munie d'un thermocouple et d'un système de régulation permettant de maintenir la température à 25°C afin d'être dans les conditions AM1.5G.

Mesure de réponses spectrales

Le principe de la mesure de réponse spectrale est donné dans le chapitre 1 de ce manuscrit. Elle est mis en œuvre au laboratoire grâce au montage présentée à la figure C.2. Un monochromateur est utilisé pour éclairer la cellule à une longueur d'onde donnée, une mesure de courant est effectuée dans le même temps. Une première mesure effectuée sur une cellule de référence permet ensuite de remonter à la courbe d'EQE. L'IQE s'obtient

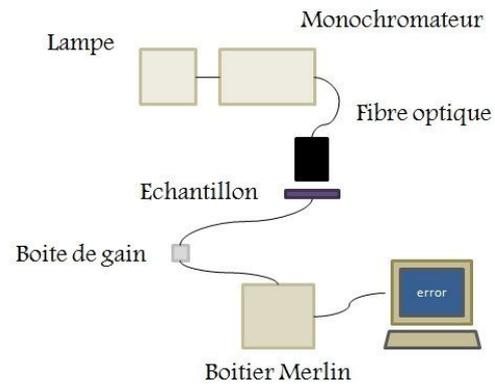


Figure C.2 Schéma de montage du banc de mesure de réponse spectrale.

quant à lui avec une mesure de réflectivité supplémentaire.