



**HAL**  
open science

# Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïque à haut rendement : cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium

Frédéric Jay

## ► To cite this version:

Frédéric Jay. Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïque à haut rendement : cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI010 . tel-01315189

**HAL Id: tel-01315189**

**<https://theses.hal.science/tel-01315189>**

Submitted on 12 May 2016

**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

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie  
(2MGE)

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Frédéric JAY**

Thèse dirigée par **Anis Jouini** et  
codirigée par **Delfina Muñoz**

préparée au sein du **Laboratoire des cellules solaires à HÉTÉROJONCTION (LHET)** du **Commissariat à l'Énergie Atomiques et aux Énergies Alternatives (CEA)** à l'**Institut National de l'Énergie Solaire (CEA-INES)** dans l'**École Doctorale Ingénierie-Matériaux Mécanique Énergétique Environnement Procédés Production (I-MEP2)**

## **Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïques à haut rendement – Cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium**

Thèse soutenue publiquement le **15/03/2016**  
devant le jury composé de :

**Mme Anne KAMINSKI-CACHOPO**

Professeur, IMEP-LAHC / Institut Polytechnique de Grenoble, Présidente

**M. Mustapha LEMITI**

Professeur, INSA Lyon, Rapporteur

**M. Ramon ALCUBILLA**

Professeur, UPC Barcelone (Espagne), Rapporteur

**M. Anis JOUINI**

Ingénieur, CEA-INES Chambéry, Directeur de thèse

**Mme Delfina MUÑOZ**

Ingénieur, CEA-INES Chambéry, Co-encadrante

**M. Derk BÄTZNER**

Ingénieur, Meyer Burger Research AG Hauterive (Suisse), Examineur

**M. Christophe ALLEBE**

Ingénieur, CSEM Neuchatel (Suisse), Membre invité





# Remerciements

Ces trois années de thèse ont été, pour moi, l'occasion de confirmer mon attachement au photovoltaïque, qui a débuté durant mes études à l'université François Rabelais de Tours et qui s'est prolongé durant cinq années au sein du CEA-INES.

Je souhaite remercier, dans un premier temps, Anis Jouini et Delfina Munoz de m'avoir confié ce travail de thèse et également de m'avoir suivi et guidé durant ces années. Leur duo m'a permis de développer la sensibilité, à la fois, pour le silicium cristallin et pour les cellules solaires HET, qui a été nécessaire au bon déroulement de ces travaux.

Je remercie également Pierre-Jean Ribeyron et Charles Roux pour leurs conseils toujours avisés

Ce travail de thèse a été entièrement financé par le CEA, à cet égard je le remercie. Je remercie AET Greentech de m'avoir accueilli dans leurs locaux et plus particulièrement Denis Vernay et Xavier Brun.

Je remercie Mustapha Lemiti et Ramon Alcubilla pour leur travail de rapporteur ainsi que Anne Kaminski-Cachopo d'avoir présidé le jury de thèse, et également Derk Bätzner et Christophe Allébé de m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury.

Coté CEA, je remercie l'équipe HET qui m'a été d'une aide précieuse durant ces années et plus particulièrement Fabien Ozanne, Christine Denis, Martin Vandebossche, Nora Boubred, Nicolas Rey et Charlotte Bouet avec qui j'ai travaillé de près pour la fabrication des cellules tout au long de la thèse. Renaud Varache pour ses coups de main sur les simulations et Wilfried Favre pour nos discussions et ses blagues geeko-douteuses.

Egalement, toutes les équipes Restaure pour leur conseils et leur bonne humeur,... Sans oublier Yannick Veschetty et Sebastien Dubois avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler et qui m'ont prodigué de précieux conseils.

Cette thèse est également le fruit d'une collaboration avec les équipes de cristallisation. Je remercie donc les équipes matériaux et plus particulièrement Etienne Pihan, Nelly Plassat, Mickaël Albaric et Jacky Standler.

Je tiens à remercier Adrien Danel qui a été le premier à me faire confiance au sein de l'INES, même si l'initiation à l'escalade n'a pas été une réussite. Egalement un très grand merci à Benoit Martel et Jordi Veirman pour leur disponibilité et leur patience ainsi que leur compagnie dans les différents voyages que ce soit dans des capitales étrangères ou sur la véloroute.

Je ne peux pas oublier Florent Souche, avec qui j'ai pu faire équipe dans des temps lointains ; Raphaël « caboul » Cabal, pour ces conversations capillaires ; Bernadette « bernie » Grange, et sa légendaire technique de ski ; Samuel Harrison, le dernier supporter de Lyon, Guillaume « iouvééééé » d'Alonzo, parce qu'avec lui on peut intégralement regarder un match de foot sans parler de ski ; Thibaut « Gros TD » Desrues, le seul qui écoute de la bonne musique en Savoie ; et le meilleur pour la fin, Lofti « le sage » Bounaas, qui a été mon partenaire de chambré et de codirection de l'équipe de foot de l'INES. Il a été ma principale inspiration pour essayer « de très bien écrire » ce manuscrit.



Je ne peux pas passer à côté des open-spaciens, qui ont marqué de leur bonne humeur ces années de thèse et bien plus. Je voudrais citer, dans le désordre pour ne pas faire de jaloux, Adeline Lanterne, Sylvain « l'ancien » DeVecchi, Fabien Dauzou, Nora Najid, Oriol Nos, Jordan « la pépite du milieu de terrain » Le Calvez, Romain « guichave » Champory, Mathieu « la machine » Tomassini, Miguel Cascant, Florent « le grand Robert » Tanay, Aurélie Fauveau, Elénore Letty, Médéric Descazeaux, David Bertrand, les derniers survivants, Tristan « on dit bien plusse je peux bien dire moïnse » Carrere, et bien sûr Thomas « blévouse » Blévin mon cher voisin : on l'a finalement eu cette thèse.

Je n'oublie pas les copains de Chambéry, JB, Cha, Marion, Flo, Guigui, Nico, Bertrand parce qu'il y a une vie après le travail. Même pour les thésards.

Je remercie également les tourangeaux, Rom, Denis, Léa, Alex, Kais, Marina, Seb, Laurence, Simon : la promo la plus productive de tous les temps. Il faut savoir qu'à cette époque je faisais partie d'une fusée à deux étages avec mon binôme de toujours Tomtom. Je vais enfin pouvoir prendre la rampe de lancement et suivre le sillage que tu m'as tracé. Je le remercie aussi pour sa manière de couper le saucisson, comme par chez nous, et son cou (mais regardez-moi ça).

Je remercie les berrichons, Amélie Anso, Babar, Chonli, Fanny, Fio, Greg, Klm, La roma, La corne, Mara. Toujours là lorsque l'on a besoin d'eux.

Finalement, je remercie ma famille, mes parents, mon frangin (un talent à suivre), mes beaux-parents et celle qui a été la plus importante durant ces dernières années, Emelyne.





---

# Table des matières

<b><u>Introduction</u></b> .....	<b>13</b>
<b><u>Plan de l'étude</u></b> .....	<b>17</b>
<b><u>L'effet photovoltaïque : de la lumière à l'électricité</u></b> .....	<b>23</b>
<b><u>Chapitre : I - Du silicium brut à la plaquette</u></b> .....	<b>25</b>
<b>I.1 Purification du silicium</b> .....	<b>25</b>
I.1.1 De la silice au silicium métallurgique .....	25
I.1.2 Du silicium métallurgique au silicium électronique .....	25
<b>I.2 Cristallisation des lingots de silicium</b> .....	<b>26</b>
I.2.1 Procédé de solidification dirigée .....	26
I.2.2 Procédé Czochralski .....	27
I.2.3 Procédé Float-Zone .....	28
<b>I.3 Découpe de lingot en plaquettes</b> .....	<b>29</b>
<b>I.4 Défauts dans le silicium</b> .....	<b>29</b>
I.4.1 Défauts dans la maille cristalline .....	29
I.4.2 Impuretés métalliques .....	31
I.4.3 Dopage du silicium .....	31
I.4.4 Ségrégation des impuretés métalliques et dopantes .....	33
I.4.5 Cas l'oxygène .....	34
<b>I.4.6 . Recombinaison et durée de vie des porteurs de charge minoritaire</b> .....	<b>36</b>
<b>I.5 Conclusion chapitre 1</b> .....	<b>41</b>
<b><u>Chapitre : II Cellules solaires à hétérojonction de silicium</u></b> .....	<b>43</b>
<b>II.1 Cellules solaires à homojonction : procédé basse température</b> .....	<b>43</b>
<b>II.2 Cellule solaires à hétérojonction de silicium</b> .....	<b>45</b>
<b>II.2.1 Propriétés du silicium amorphe hydrogéné</b> .....	<b>46</b>
II.2.2 Diagramme de bande.....	47
II.2.3 Interface a-Si:H et c-Si .....	48
<b>II.3 Procédé de Fabrication d'une cellule solaire SHJ</b> .....	<b>49</b>
II.3.1 Etapes de texturation des surfaces .....	49
II.3.2 Nettoyages des surfaces .....	49
II.3.3 Désoxydation des surfaces .....	51
II.3.4 Dépôt des couches de silicium amorphe hydrogéné .....	51
II.3.5 Dépôt des couches d'oxydes transparents conducteurs .....	51
II.3.6 Métallisation des cellules .....	51
<b>II.4 Emetteur en face avant vs émetteur en face arrière</b> .....	<b>52</b>
<b>II.5 Procédés de fabrication utilisés durant ce travail de thèse</b> .....	<b>53</b>
<b>II.6 Conclusion chapitre II</b> .....	<b>54</b>
<b><u>Chapitre : III - le silicium cristallin pour les cellules solaires SHJ</u></b> .....	<b>57</b>
<b>III.1 Choix du dopage de type-n</b> .....	<b>57</b>
III.1.1 Historique .....	57
III.1.2 Affinité du silicium dopé avec la structure SHJ .....	57
III.1.3 Influence de la durée de vie volumique sur les performances PV .....	59
<b>III.2 Silicium cristallins non-standards</b> .....	<b>60</b>
<b>III.3 Epaisseur des plaquettes et performances PV</b> .....	<b>61</b>
<b>III.4 Conclusion du chapitre III</b> .....	<b>62</b>

---

## **Chapitre : IV - Caractérisation des échantillons : matériaux et cellules ..... 67**

<b>IV.1 Caractérisation du silicium cristallin.....</b>	<b>67</b>
IV.1.1 Mesure de la concentration en oxygène interstitiel.....	67
IV.1.1.a FTIR.....	67
IV.1.1.b OXYMAP.....	68
IV.1.2 Observations de joints de grains et dislocations.....	70
IV.1.2.a Photoluminescence (PL).....	70
IV.1.2.b Révélation chimique de défauts ponctuels : attaque Sopor.....	70
IV.1.3 Mesure de la résistivité du silicium.....	71
IV.1.3.a Méthodes des 4 pointes.....	71
IV.1.3.b Méthodes du courant de Foucault (eddy current).....	72
IV.1.4 Mesure de la durée de vie des porteurs de charges.....	73
IV.1.4.a Passivation des surfaces et choix des couches passivantes.....	73
IV.1.4.b Préparation des échantillons et améliorations de la passivation.....	74
IV.1.4.c Technique de décroissance de la photoconductivité ( $\mu$ W-PCD).....	75
IV.1.4.d Technique de mesure de photoconductivité en régime quasi-stationnaire (Qss-PC).....	76
IV.1.4.e Technique de mesure de photoconductivité en régime transitoire (tr-PCD).....	76
<b>IV.2 Caractérisation des cellules solaires.....</b>	<b>77</b>
IV.2.1 Mesure tension-courant sous éclairage.....	77
IV.2.2 Mesure tension-courant sous obscurité.....	78
IV.2.3 Modèle à 2 diodes.....	78
IV.2.4 Mesure de courants induits par un faisceau lumineux (LBIC).....	79
<b>IV.3 Simulation AFORS-HET.....</b>	<b>80</b>
<b>IV.4 Conclusion chapitre IV.....</b>	<b>81</b>

## **Chapitre : V - Le silicium Mono-like pour les cellules SHJ ..... 83**

<b>V.1 Présentation de la technologie de cristallisation mono-like.....</b>	<b>83</b>
<b>V.2 Cristallisation des lingots.....</b>	<b>85</b>
<b>V.3 Evaluation et préparation des plaquettes pour la fabrication de cellules solaires..</b>	<b>86</b>
V.3.1 Propriétés électriques du matériau après cristallisation.....	86
V.3.2 Amélioration des propriétés électriques du silicium.....	89
V.3.2.a Effet getter : diffusion Phosphore.....	89
V.3.2.b Hydrogénation : nitrure de silicium hydrogéné.....	90
V.3.2.c Choix des étapes pour l'amélioration des propriétés électriques.....	90
V.3.2.d Application aux plaquettes destinées aux cellules solaires.....	92
<b>V.4 Intégration de l'effet getter au procédé de fabrication de cellules solaires et performances photovoltaïques`.....</b>	<b>93</b>
V.4.1 Problématiques de l'intégration de l'étape de guérison.....	93
V.4.2 Performances photovoltaïques des briques mono-like.....	94
V.4.3 Influence de la zone multicristalline sur le $J_{cc}$ .....	95
V.4.4 Influence des dislocations sur le rendement de conversion.....	96
<b>V.5 Mono-like pour les hauts rendements.....</b>	<b>98</b>
<b>V.6 Conclusion du chapitre V et perspectives.....</b>	<b>99</b>

## **Chapitre : VI - Dopage du silicium par les donneurs thermiques..... 103**

<b>VI.1 Influence des DT sur les propriétés électriques du silicium et objectifs de l'étude.....</b>	<b>104</b>
VI.1.1 Origine et mécanisme de génération des DT.....	104
VI.1.2 Cinétique de génération des DT et dopage du silicium.....	106
VI.1.3 Destruction des DT.....	108
VI.1.4 Propriétés de recombinaisons des DT.....	108
VI.1.5 Les DT dans les lingots Cz industriels pour les cellules solaires SHJ.....	110
VI.1.6 Objectif du chapitre : Les DT pour contrôler les propriétés électriques du silicium.....	112
<b>VI.2 Fenêtre d'utilisation des DT – génération à l'échelle de la plaquette.....</b>	<b>114</b>
VI.2.1 Description et caractérisation des lingots Cz-DT 1 et Cz-DT 2.....	115
VI.2.2 Génération des DT et ajustement du dopage.....	117
VI.2.2.a Détermination des durées de recuits à 450°C.....	117

VI.2.2.b Description du four et des recuits à 450°C .....	117
VI.2.2.c Evolution de la résistivité.....	118
VI.2.3 Effet de la concentration de DT sur la durée de vie des porteurs de charge .....	119
VI.2.4 Performances Photovoltaïques des cellules solaires SHJ .....	122
VI.2.4.a Procédé de fabrication des cellules adapté.....	122
VI.2.4.b Influence de la génération de DT sur les performances photovoltaïques .....	122
VI.2.4.c Simulation des performances cellules .....	125
VI.2.4.d Amélioration des performances photovoltaïques des cellules SHJ .....	127
VI.2.4.e Influence du dopage à l'échelle de la plaquette .....	128
VI.2.4.f Simulation de profil de dopage et leur influence sur les performances photovoltaïques .....	129
VI.2.4.g Influence du profil de dopage en profondeur sur les performances PV.....	130
VI.2.5 Conclusion intermédiaire 1 - Spécifications du matériau dopé aux DT destinées à la fabrication de cellules solaires SHJ à hauts rendements .....	131
<b>VI.3 Génération des DT à l'échelle de lingot.....</b>	<b>132</b>
VI.3.1 Description et caractérisation du lingot Cz .....	132
VI.3.2 Ajustement du dopage du lingot Cz par génération de DT .....	135
VI.3.2.a Description du four et contrôle des recuits .....	135
VI.3.2.b Ajustement de la résistivité.....	136
VI.3.3 Caractérisation du silicium dopé aux DT.....	137
VI.3.3.a Mesure de résistivité et oxygène interstitiel .....	137
VI.3.3.b Mesures de durée de vie effective et influence de la génération à l'échelle du lingot .....	139
VI.3.3.c Mesures de contaminations métalliques .....	141
VI.3.4 Performances Photovoltaïques des cellules solaires SHJ .....	142
VI.3.5 Conclusion intermédiaire 2 : Bilan de l'ajustement du dopage sur lingot .....	146
<b>VI.4 Impact des propriétés électriques du matériau sur le FF.....</b>	<b>147</b>
VI.4.1 Analyse des paramètres du modèle à deux diodes .....	147
VI.4.1.a Résistance parallèle ( $R_p$ ).....	147
VI.4.1.b Résistance Série ( $R_s$ ) .....	148
VI.4.1.c Paramètre de diode .....	149
VI.4.1.d Répartition des pertes de FF : méthode de Khanna.....	150
VI.4.1.e Conclusion analyse du modèle à deux diodes .....	152
VI.4.2 Simulation inhomogénéité latérale .....	153
<b>VI.4.3 Suppression de la zone défectueuse .....</b>	<b>154</b>
<b>VI.4.4 Influence de la structure de cellules sur le FF.....</b>	<b>156</b>
<b>VI.5 Conclusions chapitre VI et perspectives .....</b>	<b>158</b>
<b><u>Conclusion et perspectives.....</u></b>	<b>163</b>
<b><u>Bibliographie.....</u></b>	<b>169</b>
<b><u>ANNEXE I : performances de cellules solaires SHJ.....</u></b>	<b>189</b>
<b><u>Liste des publications .....</u></b>	<b>191</b>



# Principales abréviations

## Silicium cristallin :

$a\text{-Si:H}$ / $c\text{-Si}$ :	Silicium amorphe hydrogéné / Silicium cristallin
$EG\text{-Si}$ / $SoG\text{-Si}$ / $MG\text{-Si}$ :	Polysilicium de grade électronique / solaire / métallurgique
$mc\text{-Si}$ / $ML\text{-Si}$ / $Cz\text{-Si}$ / $FZ\text{-Si}$ :	Silicium multicristallin / mono-like / Czochralski / Float-Zone
$FL/fs$ :	Fraction de Lingot/fraction solidifiée
$k_{eff}$ :	Coefficient de ségrégation effectif
$DT$ / $DT_{ini}$ / $DT_{gen}$ :	Donneurs thermiques / initialement présent dans le silicium / générés intentionnellement
$O_i$ :	Oxygène en position interstitiel
$[O_i]$ / $[DT]$ / $[P]$ / $[D]$ :	Concentrations en oxygène interstitiel / Donneurs thermiques / Phosphore / dopant résiduel
$D_{DT}$ / $D_{O_i}$ :	Coefficient de diffusion des donneurs thermique / oxygène interstitiel
$E_c/E_v$ :	Niveau en énergie de la bande de conduction/valence
$E_f$ :	Position du niveau de fermi
$E_t$ :	Position du défaut dans le gap du silicium
$ZCE$ :	Zone de Charge d'Espace
$\rho$ :	Résistivité
$\mu_e/\mu_p$ :	Mobilité des électrons/ des trous
$p_o/n_o$ :	Densité de porteurs de charge de type-p et -n
$p/n$ :	Densité de porteurs de charge de type-p et -n et présence d'une excitation
$n_i$ :	Densité de porteurs de charge intrinsèques:
$N_t$ :	Densité de défauts
$\sigma_n/\sigma_p$ :	Section efficace de capture des électrons / trous
$\tau_{rad}/\tau_{aug} / \tau_{rad}$ :	Durée de vie radiative / Auger / SRH
$\tau_{int}$ :	Durée de vie intrinsèque (radiative + SRH)
$\tau_b$ :	Durée de vie volumique
$\tau_{eff}$ :	Durée de vie effective
$S_{eff}$ :	Vitesse de recombinaison de surface effective
$\Delta p$ :	Niveau d'injection des porteurs de charge minoritaires (trous)

## Cellule solaire :

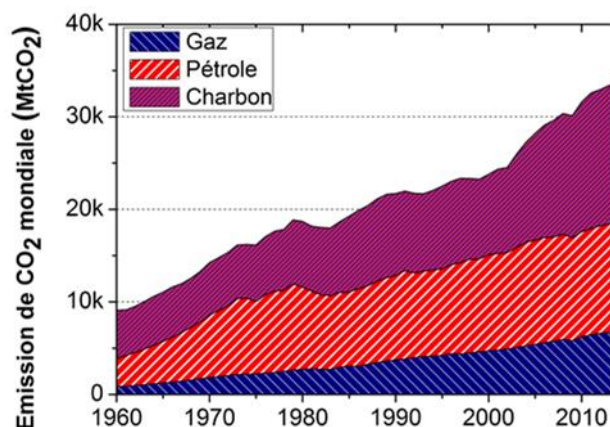
$V_{co}$ :	Tension de circuit ouvert
$J_{cc}$ :	Densité de courant de court-circuit
$FF$ :	Facteur de forme
$\eta$ :	Rendement de conversion
$R_s / R_p$ :	Résistance série / parallèle
$J_{01} / J_{02}$ :	Densité de courant de saturation de la diode 1 et 2
$n_1 / n_2$ :	Facteur d'idéalité de la diode 1 et 2





## Introduction

L'augmentation de la consommation d'énergie dans le monde va de pair avec l'accroissement de sa population. L'émission de composés polluants (notamment les gaz à effet de serre<sup>1</sup>) pour fournir cette énergie ne cesse d'augmenter (Figure A-1) et pose de réels problèmes. S'il y ne fallait en citer que deux, nous pourrions parler de l'élévation de la température au niveau planétaire présentée par le GIEC<sup>2</sup> [GIEC2014], liée, en grande partie, à l'industrie manufacturière, la production d'énergie électrique, le transport,... (maladie de la Terre); et l'augmentation des maladies respiratoires, notamment dans les zones fortement urbanisées, liées aux particules fines rejetées par les transports routiers et les différents modes de chauffage urbain [OCDE2015] (maladie de l'homme).



**Figure A-1 : Evolution de la quantité de CO<sub>2</sub> émises dans le monde en mégatonne (Mt) entre 1960 et 2013 liée à la consommation de gaz, charbon et pétrole. Source : global carbon atlas.**

Les gouvernements ont été alertés dès le début des années 90, par le GIEC, de l'augmentation de l'effet de serre, ce qui a conduit à la formulation du protocole de Kyoto en 1997 lors de la 3<sup>ème</sup> Conférence des Parties à la convention (COP-3) [COP1998]. Les états signataires se sont, alors, engagés à limiter leur émission de gaz à effet de serre (GES). En 2015, la COP-21, qui s'est tenue en France, a eu pour résultat un engagement contraignant ayant pour objectifs une baisse universelle des émissions de GES et une réorientation des *investissements des acteurs économiques et financiers afin de s'engager vers des économies bas carbone* [COP2015].

Deux stratégies peuvent être mise en place conjointement pour atteindre ces objectifs. La première serait de diminuer la consommation d'énergie ou de modifier le type d'énergies

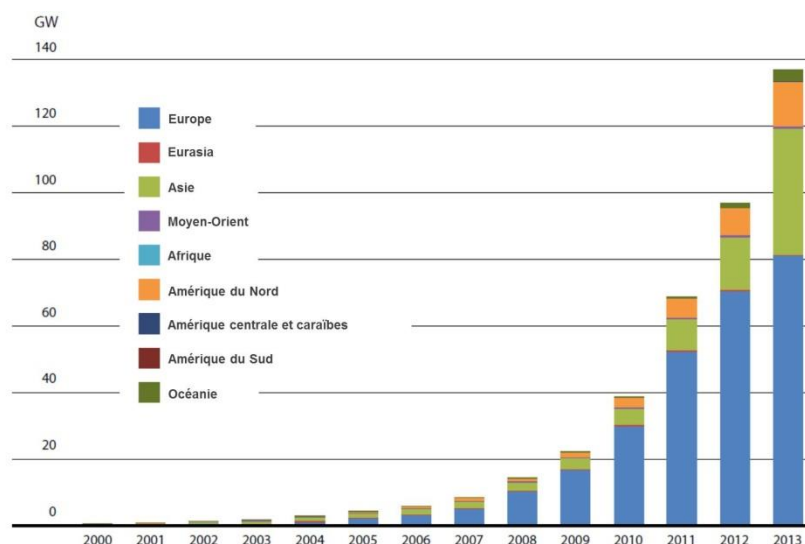
<sup>1</sup> Principaux gaz à effet de serre (GES) : vapeur d'eau, dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), méthane (CH<sub>4</sub>), ozone (O<sub>3</sub>), chlorofluorocarbones (CFC),...

<sup>2</sup> GIEC : Groupe d'expert Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat chargé d'évaluer les risques liés aux changements climatiques

consommées. Ceci peut passer par une optimisation de la thermique des bâtiments qui réduirait les besoins énergétiques pour le chauffage ou la climatisation tout en limitant les rejets polluants. Ce peut être également le remplacement des carburants fossiles pour le transport routier, aérien,... par l'énergie électrique. Mais ces stratégies ne seront efficaces seulement si la production d'énergie elle-même n'est pas une source polluante.

En parallèle, l'implantation des Energies Renouvelables (EnR) semble être un choix judicieux. Les EnR sont des sources d'énergie *inépuisables* et sont présentes sous différentes formes comme l'énergie hydraulique, éolienne, géothermique la biomasse et l'énergie solaire. Cette dernière peut se présenter sous deux formes : thermique et photovoltaïque (PV).

En 2012, l'utilisation d'énergies fossiles et nucléaires, dans le monde, restent prédominantes avec, respectivement, 68.2 et 10.9% de la production d'électricité mondiale [Observ'ER2013]. Il faut tout de même noter qu'entre 2002 et 2012, la proportion d'EnR, est passée de 18.3% à 20.9% avec une forte progression de la puissance PV installée dans le monde (Figure A-2).



**Figure A-2 : Puissance cumulée de PV installé entre 2000 et 2013 en GigaWatt (GW) [IRENA2015].**

Bien que la puissance photovoltaïque installée évolue de manière exponentielle, le PV ne représente que 0.5% de la production totale d'énergie. Le principal frein à l'installation massive de système PV pour la production d'électricité est le « coût actualisé de l'énergie<sup>3</sup> » (LCOE pour *levelized cost of energy*) qui restait supérieur à celui des autres EnR (hydraulique et éolien), des systèmes utilisant l'énergie nucléaire (notamment en France) ou des carburants fossiles [IRENA2015]. Ses derniers ont été particulièrement favorisés par la baisse du prix baril de pétrole qui a été divisé par 4 entre 2012 et 2015.

Cependant, la domination des énergies fossiles et nucléaire sur le EnR tend à s'amoinrir, à la fois grâce aux décisions politiques motivés par des problématiques environnementales et sanitaires et grâce à une réduction des LCOE des EnR qui rend ces

<sup>3</sup> Le LCOE représente le prix d'une énergie en intégrant les coûts de fabrication, installation et maintenance des systèmes ainsi que la production d'électricité fournie, et ce tout au long de leur période de vie.

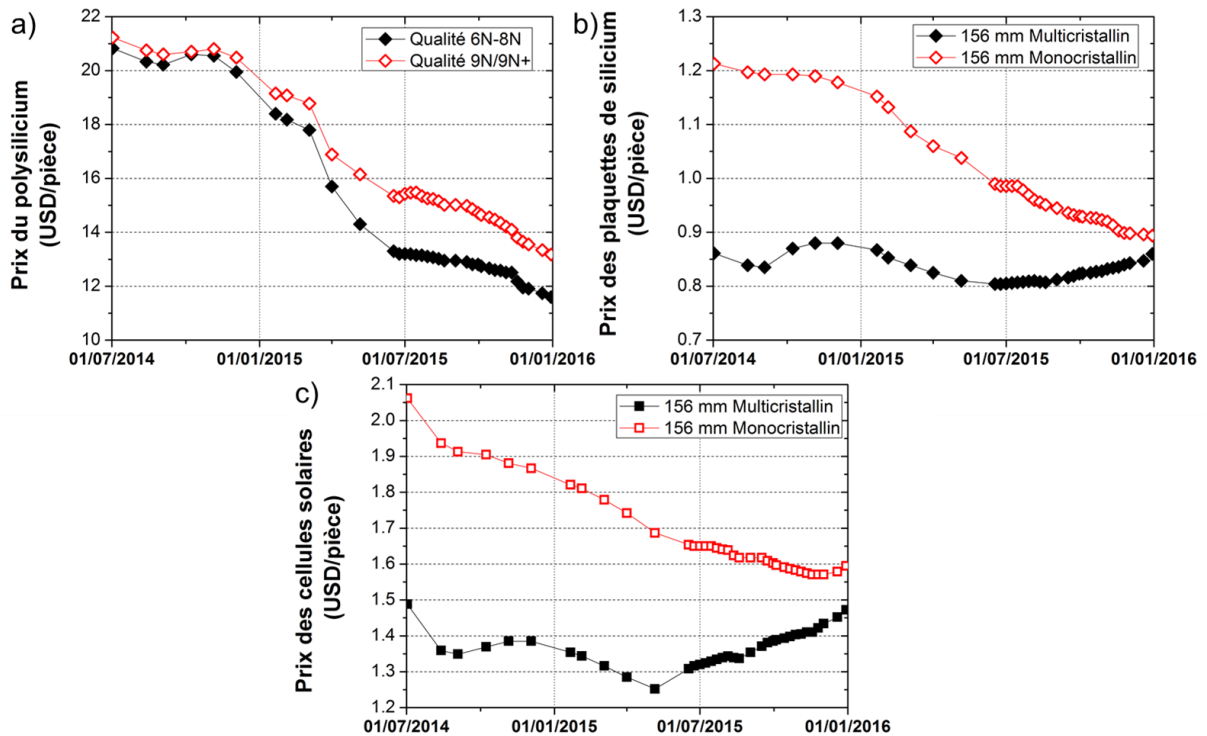
dernières compétitives par rapport aux énergies *traditionnelles*. En 2015, la publication d'un rapport par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) française, évaluant le coût de l'énergie, prenant en compte l'utilisation d'EnR et de nucléaire avec différentes proportions, montrent que d'ici 2050, il ne coutera pas plus chère d'utiliser 100% d'EnR qu'un mix énergétique EnR + nucléaire [ADEME2015]. En ce qui concerne le PV, selon l'agence international de l'énergie renouvelable (IRENA), le prix des panneaux solaires est passé sous la barre symbolique des 1USD/W<sub>c</sub> [IRENA2015].

A l'heure actuelle, environ 90% des panneaux PV fabriqués utilisent des cellules solaires basées sur des plaquettes (ou substrats) de silicium cristallin (c-Si). Afin de réduire les coûts de production des panneaux, un effort particulier a été porté, ces dernières années, sur le développement des cellules à la fois pour augmenter leur rendement de conversion énergétique, mais également réduire les coûts des étapes de production. C'est également le cas au niveau des plaquettes de silicium cristallin notamment par un accroissement de la productivité des fours de cristallisation. En 2015, l'IRTPV rapporte que les proportions des coûts des fabrications d'un panneau solaire liées au silicium multicristallin et aux cellules sont, respectivement, de 33 et 18% (le reste correspond à la mise en module).

La réduction du coût du c-Si est donc un élément clé pour baisser les coûts de production des modules. Dans la Figure A-3, représentant les prix au kilogramme du polysilicon, des plaquettes et des cellules à l'unité, entre juillet 2014 et décembre 2015, cette réduction, nettement visible, traduit les efforts exceptionnels menés en R&D.

Dans un premier temps, nous pouvons observer que le prix du polysilicon, servant à la cristallisation des lingots, a nettement chuté. Le polysilicium de grade 6N-8N (voir §I.1) qui est principalement utilisé pour la cristallisation de lingot multicristallin reste le moins chère. Le polysilicium de grade 9N, de meilleure qualité, utilisé pour la cristallisation des lingots monocristallins, est devenu également beaucoup plus abordable, son prix ayant été quasiment divisé par deux sur cette période. Cette tendance a permis d'augmenter la quantité de matériau de bonne qualité produit et utilisable pour la cristallisation de lingots monocristallins.

Si l'on compare maintenant, ces tendances avec l'évolution des prix des plaquettes, nous observons un comportement similaire pour les plaquettes monocristallines (mono-Si) tandis que le prix des plaquettes multicristallines (mc-Si) stagne sur la période présentée. Les premières profitent pleinement de la réduction des prix du polysilicium, mais également de l'avènement à l'échelle industrielle de la technique de découpe par fils diamant (permettant de réduire les pertes de silicium lors de la découpe des lingots en plaquettes) (voir §I.3) et de l'augmentation de la productivité des fours de cristallisation de lingots mono (augmentation de la taille des lingots, utilisation des techniques de tirage continu cCz ou successifs,..). En ce qui concerne, les plaquettes obtenues à partir de lingots multicristallins, elles ne peuvent pas profiter de la rupture technologique qu'est la découpe par fil diamant, ce qui limite la chute de leur prix. De plus, les technologies de cellule solaire étant de plus en plus évoluées, elles nécessitent l'utilisation de silicium cristallin avec de très bonnes propriétés électriques. La demande du marché étant moins importante, leur coût reste stable et ceci malgré une augmentation de la productivité des fours de cristallisation (augmentation de leur taille).



**Figure A-3 : Evolution, entre juillet 2014 et décembre 2015, du prix moyen : a) du kg de polysilicium; b) des plaquettes de silicium cristallin et c) des cellules solaires. Source : [www.pvinsights.com](http://www.pvinsights.com).**

En ce qui concerne, l'évolution du prix des cellules solaires, elle suit la même tendance que celle des plaquettes. Fin 2015, les prix des cellules utilisant du mono- ou mc-Si se sont même fortement rapprochés. Ces chiffres indiquent seulement le prix des plaquettes et non pas le prix par Watt crête (Wc). Si l'on compare à structure de cellule égale, le prix/Wc des cellules mono-Si devraient être inférieures car elles profitent à la fois, des propriétés électriques supérieures du substrat lié à l'utilisation de polysilicon de meilleur qualité. Mais également de son caractère monocristallin, profitant alors d'étapes de texturation de surfaces améliorées ; ce qui permet au final d'obtenir des rendements de conversions plus élevés.

Ces dernières conclusions sont à nuancer avec le coût de la technologie de cellule utilisée [Goodrich2013]. Par exemple, la technologie de cellules à hétérojonction qui permet des rendements de conversion très élevés et nécessite l'utilisation de c-Si de très bonne qualité et donc plus cher. Un compromis est alors à trouver entre rendement et coût de production.

## Plan de l'étude

Ce travail de thèse vise à étudier l'influence des propriétés électriques du silicium cristallin, obtenu par des technologies de cristallisation innovantes, sur les performances photovoltaïques des cellules solaires à hétérojonction de silicium. L'utilisation de ces nouveaux matériaux permettrait de réduire drastiquement les coûts de production des cellules solaires. Deux types de matériaux ont été étudiés dans cet objectif :

- La méthode de cristallisation, du premier matériau, est dérivée de la solidification dirigée (permettant d'obtenir du silicium mc-Si). Sauf que le **silicium mono-like (ML-Si)** obtenu est monocristallin permettant d'obtenir des rendements de conversion plus élevés;

- Pour le deuxième matériau, le dopage au phosphore est remplacé par **des donneurs thermiques liés à l'oxygène** présent naturellement dans le silicium Czochralski (Cz-Si). Ce dopage pourrait permettre un meilleur contrôle des propriétés électriques du silicium et d'augmenter le rendement matière des lingots Cz-Si.

L'étude de ces matériaux permettra, également, de définir **les spécifications de propriétés électriques** dans l'optique d'obtenir des **rendements de conversion élevés** avec la technologie de cellules solaires à hétérojonction de silicium.

Le chapitre I décrit les différentes méthodes de cristallisation du silicium et de découpe utilisées couramment dans l'industrie photovoltaïque. Les propriétés électriques du silicium seront décrites (durée de vie des porteurs de charge, dopage,...) ainsi que les défauts potentiellement présents (cristallographiques, impuretés,...).

Le chapitre II débute par une description succincte des cellules solaires dites à homojonction puis par une autre, beaucoup plus détaillée, des cellules à hétérojonction. Ceci permettra de faire un comparatif entre les deux technologies de cellule. Puis les principales étapes du procédé de fabrication des cellules solaires seront décrites. Un comparatif entre les structures de cellules avec un émetteur en face avant ou en face arrière sera également réalisé. Finalement, les procédés de fabrication de cellule utilisés durant ce travail de thèse seront exposés.

Le chapitre III met en lien les propriétés électriques du silicium cristallin et les performances des cellules solaires à hétérojonction. Une première partie sera consacrée au comportement des cellules vis-à-vis du type de dopage des plaquettes. Puis une seconde, concernera les études utilisant des matériaux *exotiques* qui ont déjà été testés par différents instituts/fabricants. Finalement, l'influence de l'épaisseur des substrats, sur les performances PV des cellules, sera évoquée.

Le chapitre IV présente les techniques de caractérisation utilisées durant ce travail de thèse. Elle concerne la caractérisation structurale et compositionnelle du silicium cristallin et la détermination de ses propriétés électriques en termes de résistivité et durée de vie des porteurs de charge. Puis, les techniques de caractérisation des cellules seront présentées.

Le chapitre V sera dédié au silicium mono-like. Deux lingots mono-like ont été cristallisés et pour lesquels différents types de défauts ont été identifiés et étudiés. Nous déterminerons quelles sont ceux qui limitent les performances PV des cellules solaires. Nous nous efforcerons également d'améliorer les propriétés électriques du silicium mono-like afin d'obtenir de hauts rendements de conversion.

Dans le chapitre VI, le dopage du silicium exclusivement avec la génération de donneurs thermiques liés à l'oxygène sera étudié. La génération contrôlée du dopage à l'échelle de la plaquette permettra d'étudier l'influence de la résistivité et de la durée de vie des porteurs de charge sur les rendements de conversion. La technique de dopage sera ensuite transposée à l'échelle du lingot afin de stabiliser les propriétés électriques du silicium et obtenir des performances électriques homogènes sur l'ensemble de sa longueur.







**PARTIE A :**

**ETAT DE L'ART -  
DU SILICIUM BRUT  
A LA CELLULE SOLAIRE**



## L'effet photovoltaïque : de la lumière à l'électricité

En 1839, Edmond Becquerel rapporte pour la première fois les observations faites avec son père, Antoine, sur l'obtention d'un « *effet électrique* » à partir de la *lumière* [Becquerel1839]. Ce phénomène a été obtenu en soumettant des plaques de métal, plongées dans des différents liquides, à un rayonnement lumineux. Bien qu'il faille attendre plusieurs dizaines d'années pour obtenir la première cellule solaire, les bases de *l'énergie photovoltaïque* sont lancées.

L'effet photovoltaïque est la *conversion* d'une *énergie lumineuse*, en l'occurrence des *photons*, en *énergie électrique* grâce à des matériaux *semi-conducteurs*. Un semi-conducteur est un matériau isolant dans lequel un électron de la bande de valence est capable de franchir une barrière énergétique appelé *gap* sous l'effet d'un apport d'énergie. Dans ce cas précis, le matériau devient conducteur.

Pour être dans une telle situation, il faut que l'énergie des photons soit au moins égale au *gap* du matériau. Les matériaux à faible *gap* sont privilégiés pour exploiter au maximum le spectre solaire. On peut citer le Germanium, le Silicium ou l'Arséniure de Gallium qui ont un *gap* respectif de 0.72, 1.12 et 1.42eV (Figure 0-1). En fonction de leur énergie, les photons vont pénétrer plus ou moins profondément dans le matériau.

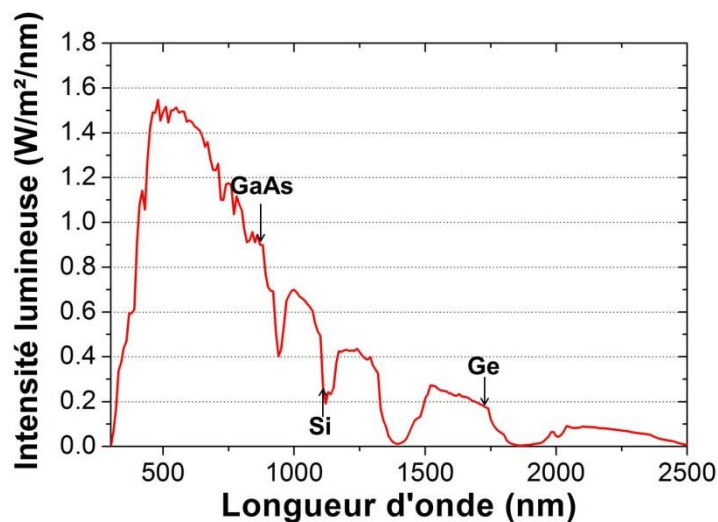
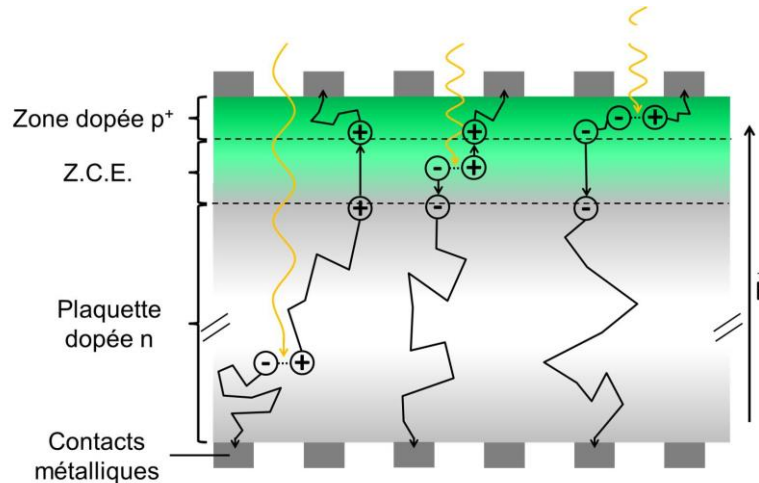


Figure 0-1 : Spectre du rayonnement solaire et position énergétique du Germanium (0.72eV), du Silicium (1.12eV) et de l'Arséniure de Gallium (1.42eV).

Lorsqu'un photon est absorbé dans le cristal et entre en interaction avec un *électron* de l'atome, il l'excite. L'électron passe d'un état fondamental, lié à l'atome, à un état libre (*charge négative : n*). Il peut alors se déplacer d'atome en atome et laisse un vide appelé *trou* (*charge positive : p*). Il y a donc création d'un *exciton* : une paire *électron-trou*. Les électrons et les trous vont avoir, naturellement, tendance à se recombiner pour neutraliser les charges.

Dans une cellule photovoltaïque, pour éviter ces recombinaisons, un champ électrique est créé afin de séparer les charges. Le matériau sera *dopé n*, d'un côté, avec un excès d'électron, et *dopé p* avec un excès de trou, de l'autre, pour former une jonction p-n. A cette jonction, une *zone de charge d'espace* (Z.C.E.) est créée induisant un champ électrique (E). Sous éclairement, les électrons créés dans la zone p vont migrer vers la zone n et les trous créés dans la zone n vont migrer vers la zone p. Les charges sont ensuite collectées à l'aide de contacts métalliques (Figure 0-2).



**Figure 0-2 : Fonctionnement d'une cellule solaire standard de type homojonction.**

Dans ce travail de thèse, l'*absorbeur* utilisé pour la fabrication des cellules solaires sera en *silicium*. D'une part, parce qu'il a un gap relativement faible permettant d'absorber une large gamme de photons provenant du rayonnement solaire et d'autre part parce qu'il est l'un des éléments les plus abondants sur Terre, ce qui en fait une matière première peu coûteuse.

Dans cette première partie, la fabrication des cellules solaires sera décrite en commençant par la purification puis la cristallisation du c-Si destiné à l'industrie photovoltaïque ainsi qu'une description des différents défauts dans le silicium liés à cette fabrication. Puis, la production des cellules solaires sera évoquée, et plus spécialement, celle des cellules solaires Silicium à HétéroJonction (SHJ). Leurs spécificités de fonctionnement seront décrites. Finalement, un état de l'art des performances photovoltaïques des cellules SHJ avec différents types de silicium cristallin sera présenté en détails.

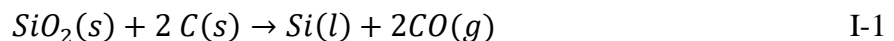
## **Chapitre : I - Du silicium brut à la plaquette**

### **I.1 Purification du silicium**

Le silicium extrait des mines n'est pas assez pur pour une application photovoltaïque et a besoin d'être purifié. De nombreuses techniques existent, pour cela, et permettent d'obtenir une qualité de silicium dite métallurgique (MG-Si) avec une pureté de 98-99% (1-2N)<sup>4</sup>, puis de grade solaire (SoG-Si = 6-8N) ou électronique (EG-Si = 9-11N). La nécessité d'obtenir de très bonne qualité de matériau pour la technologie de cellule solaire utilisée durant cette thèse impose préférentiellement l'utilisation d'EG-Si. En conséquence, seuls les procédés de purification permettant d'obtenir cette qualité de silicium seront décrits par la suite.

#### **I.1.1 De la silice au silicium métallurgique**

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant sur Terre. Il n'existe pas à l'état naturel en tant que corps pur mais en tant que *silice* (SiO<sub>2</sub>) ; sous forme granuleuse (sable,...) ou solide (quartz,...). La carboréduction de la silice à des températures supérieures à 1900°C permet d'obtenir le MG-Si [Gribov2003][Ceccaroli2011]. L'opération est réalisée dans un four à arcs électriques où des composés fortement carbonés, utilisés comme réducteur, sont mélangés au SiO<sub>2</sub>:



A ce stade, le MG-Si obtenu contient des impuretés en grande quantité dont des carbures de silicium (SiC), du SiO<sub>2</sub> ou encore des impuretés métalliques. Pour la fabrication de matériaux destinés aux cellules solaires, une étape de purification supplémentaire est nécessaire.

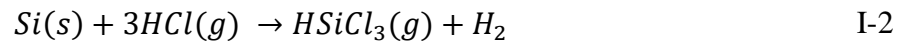
#### **I.1.2 Du silicium métallurgique au silicium électronique**

La méthode la plus fréquemment utilisée pour diminuer les impuretés dans le silicium, à des niveaux inférieurs au ppb (partie par milliard), est le procédé SIEMENS [Ceccaroli2012][Woditsch2002]. Cette voie de purification est dite chimique (opposée à la voie métallurgique). Elle consiste à la réduction de trichlorosilane (HSiCl<sub>3</sub>=TCS). Le TCS est

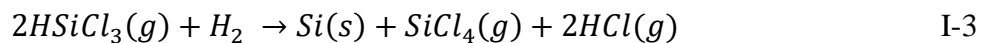
---

<sup>4</sup>xN permet de quantifier la pureté d'un élément, par exemple, pour un grade de 5N sa pureté serait de à 99.999%

formé à partir d'une réaction d'hydrochloration entre le MG-Si et de l'acide Chlorhydrique (HCl) à des températures comprises entre 300-350°C :



Cette réaction est également en compétition avec la formation du tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ =TET). Les produits de cette première étape doivent être séparés et le TCS purifié avant d'obtenir le silicium. Ce dernier est obtenu par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *chemical vapor deposition*), à haute température ( $\approx 1100^\circ\text{C}$ ) et en présence d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), sur des barreaux de silicium :



Le silicium est alors obtenu sous une forme polycristalline et est prêt à être utilisé pour la cristallisation des lingots.

Ce type de purification est lourd à appliquer et énergivore. Cependant, l'amélioration de la technique et l'augmentation des volumes de production ont permis de réduire des coûts de production (Figure A-3) ce qui rend l'EG-Si compatible avec l'industrie photovoltaïque aussi bien en termes de coût que de performance.

## I.2 Cristallisation des lingots de silicium

La méthode d'élaboration des lingots de silicium est choisie en fonction de son coût et de la qualité du matériau voulu. Dans cette partie, trois principales techniques sont présentées : la *solidification dirigée*, la méthode *Czochralski* (Cz) et la méthode de zone fondue (FZ pour *float zone*). Ce sont les techniques majoritairement utilisées dans l'industrie du photovoltaïque et de la micro-électronique. Dans ce manuscrit de thèse, une autre méthode sera étudiée et présentée dans le *Chapitre : V* pour obtenir le silicium mono-like.

### I.2.1 Procédé de solidification dirigée

La *méthode de solidification dirigée* consiste à faire fondre une charge de silicium préalablement purifié dans un creuset en silice. Ce dernier est recouvert d'une couche anti-adhérente de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) séparant et limitant toute réaction entre le silicium liquide et la silice solide. La température du bain de silicium est homogénéisée, puis le creuset est progressivement refroidi du bas vers le haut. Un gradient de température se forme et un front de solidification se crée. Des grains de tailles et d'orientations différentes avec une croissance colonnaire se développent et forment un silicium dit « *multicristallin* » (Figure I-1).

De par sa forte productivité, ce type de cristallisation présente l'avantage d'être peu coûteuse. Les lingots issus de cette méthode ont des masses supérieures à 600Kg (G6). Cependant, la présence de grains avec différentes orientations cristallines et d'impuretés

métalliques font du silicium multicristallin (mc-Si) un matériau avec des propriétés électriques moyennes par rapport à du silicium provenant d'une cristallisation Czochralski.

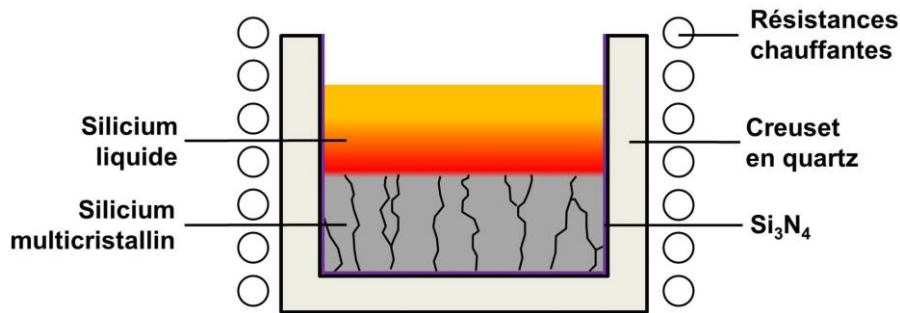


Figure I-1 : Cristallisation d'un lingot multicristallin par solidification dirigée.

## I.2.2 Procédé Czochralski

La méthode de cristallisation Czochralski a été inventée par le chimiste polonais du même nom au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Tout comme pour la solidification dirigée, une charge de silicium est fondue dans un bain en quartz mis en rotation. Lorsque la température du silicium est stabilisée, un monocristal de silicium, également en rotation et appelé *germe* est mis en contact avec le bain (Figure I-2.A). Le germe permet de tirer un lingot ayant la même orientation cristalline. Dans le cas d'un lingot destiné à la fabrication de cellules solaires, le germe est orienté <100> afin de faciliter la texturation de surface (voir § II.3.1).

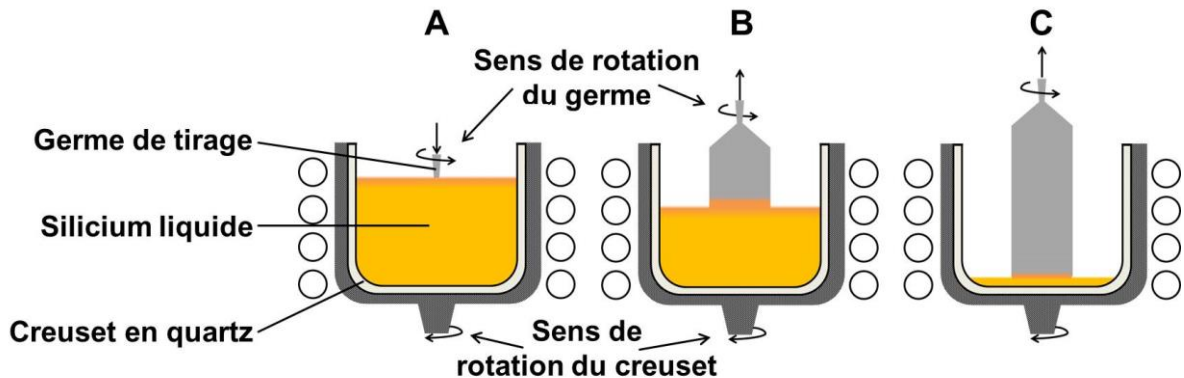


Figure I-2 : Cristallisation d'un lingot Cz ; A : mise en contact du germe ; B et C : tirage du corps du lingot.

Plusieurs étapes sont alors nécessaires pour tirer le lingot [Arnberg2012]. La première étape consiste à former la tête de lingot de manière à obtenir le diamètre souhaité. La formation maîtrisée de cette partie permet d'obtenir un matériau avec peu, voire pas, de défauts cristallographiques. Le corps du lingot est, dans un second temps tiré, et peut atteindre deux mètres de longueur (environ 150-200kg). La fin du tirage se produit lorsqu'il ne reste quasiment plus de silicium dans le creuset (Figure I-2.B et C).

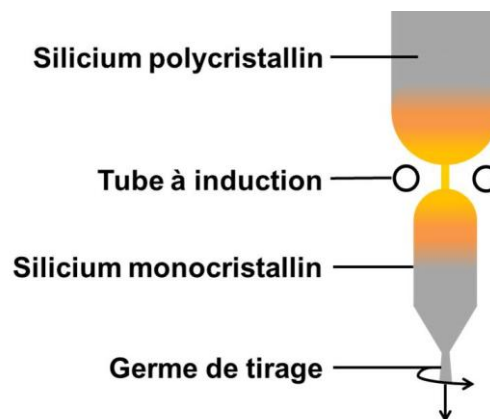


Le matériau obtenu a des propriétés électriques performantes et est monocristallin. Cependant, la durée du procédé et la quantité relativement moyenne de silicium produit en font un matériau coûteux. Par ailleurs, la présence de quantités importantes d'oxygène provenant du creuset peut entraîner la formation de défauts lors de la cristallisation (voir §I.4.5), et des procédés de fabrication de cellules solaires à haute température.

Afin d'augmenter et améliorer la qualité du silicium, des procédés dérivés de cette méthode existent. Le remplissage en continu du bain de silicium (*continuous Cz* ou *cCz*) permet d'augmenter la longueur des cristaux tirés avec un seul germe et ainsi accroître la productivité des fours de tirage de lingots [Anselmo1993]. Cette technique permet d'ajuster également la résistivité par l'ajout de dopant lors du rechargement du creuset en polysilicium. La cristallisation des lingots assistée par un champ magnétique (*Magnetic field applied Cz* ou *MCz*) permet de contrôler la convection du silicium liquide dans le creuset [Shimura2007] et de réduire le mélange du silicium présent au milieu du bain avec celui du bord. Ceci permet de créer une couche de protection liquide limitant l'injection d'oxygène provenant du creuset dans le bain.

### I.2.3 Procédé Float-Zone

La méthode Float-Zone (FZ) est une alternative au procédé Cz pour obtenir du silicium monocristallin. Un germe est placé, en contact, d'un barreau polycristallin de silicium. Le silicium est fondu localement entre le germe et le barreau. La zone fondue est ensuite déplacée le long du barreau. Lors du refroidissement, le matériau prend l'orientation cristalline du germe pour former du silicium monocristallin (Figure I-3).



*Figure I-3 : Cristallisation d'un lingot FZ.*

Avec cette méthode de cristallisation, l'absence de creuset en quartz permet de réduire considérablement la concentration en oxygène. De plus, la zone fondue se déplace le long du barreau et entraîne les impuretés métalliques, ce qui permet de diminuer la contamination du silicium. Elle permet donc d'obtenir un matériau de très haute qualité. Cependant, son coût de fabrication très élevé n'est pas compatible avec une utilisation à l'échelle industrielle pour le PV.

### I.3 Découpe de lingot en plaquettes

Une fois la cristallisation terminée, les lingots doivent être usinés et découpés en plaquettes. Les lingots sont dans un premier temps mis en forme. Les extrémités sont supprimées car inutilisables pour une application PV puis les lingots sont découpés en pavé (brique) aux dimensions correspondantes à celles des plaquettes souhaitées. Pour une application PV, la section des lingots est carré de dimensions  $12.5 \times 12.5 \text{ cm}^2$  ou  $15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$  et peut-être pseudo-carré pour les lingots initialement cylindriques (Cz et FZ).

Les briques sont ensuite découpées par une scie à fil dans le sens de la largeur. Le fil passe dans un guide et parcourt toute leur longueur ce qui permet de les découper en une seule fois. C'est une méthode de découpe abrasive où deux technologies sont principalement utilisées :

- La technique *slurry* où du SiC mélangé à un lubrifiant est entraîné par un fil en acier de  $120\text{-}140\mu\text{m}$  de diamètre. Ceci induit une perte de matière importante ( $140\text{-}200\mu\text{m}$  par plaquette) et difficilement recyclable (à cause du mélange slurry+silicium). De plus, la découpe abrasive engendre des défauts cristallins sur quelques micromètres ( $\mu\text{m}$ ) de profondeur et forme une *zone écrouie* (non cristalline) en surface.
- La technique *du fil diamant* où des éclats de diamant servant d'abrasif sont incorporés à un fil. L'utilisation de composés neutres pour l'évacuation des poussières générées ainsi que pour le refroidissement du fil durant la découpe permettrait un recyclage plus aisé des déchets de découpe. La zone écrouie est également plus fine avec ce type de découpe et la perte de matière plus faible

A ce stade, les plaquettes de silicium sont prêtes à être utilisées pour la fabrication de cellules solaires.

### I.4 Défauts dans le silicium

Malgré la purification du silicium et la cristallisation, ils subsistent des défauts intrinsèques liés à la maille cristalline du silicium et des défauts extrinsèques liés à des impuretés contaminantes dans le c-Si.

#### I.4.1 Défauts dans la maille cristalline

Les défauts cristallographiques sont des anomalies dans la maille cristalline du silicium. Ils sont classés en deux catégories :

- *Intrinsèques* (int.) pour des défauts liés au silicium lui-même
- *Extrinsèques* (ext.) pour ceux liés à des atomes étrangers.

Ils sont répertoriés en quatre sous-catégories suivant leur présence dans la maille de silicium : ponctuel, linéaire, surfacique et volumique [Shimura1989] (Tableau I-1).

Tableau I-1 : défauts présents dans le silicium cristallin

Nom	Type	Définition	Figure I-4
Interstitielle	Ponctuel / Int. ou ext.	Atome en dehors de la maille cristalline et positionné entre les atomes de silicium	A et B
Lacune	Ponctuel / Int.	Absence d'atome dans la maille cristalline du silicium	C
Substitutionnelle	Ponctuel / Ext.	Atome étranger prenant la place d'un atome de silicium	D
Dislocation	Linéaire / Int.	Défauts considérés comme plan <i>vis</i> ou <i>coin</i> . Les dislocations coin sont générées avec l'ajout ou disparition d'un plan atomique dans la maille. Les dislocations vis sont créées à la perpendiculaire d'un glissement de deux plans cristallins.	E
Joints de grains	Surfacique / Ext.	Frontière entre deux cristaux d'orientations cristallines différentes. Ils se présentent lorsque l'angle entre les cristaux est important, (plusieurs degrés). On parle de <i>sous-joint de grain</i> lorsque cet angle est faible ( $0 < \theta < 15^\circ$ ) [Hansen2004][Hansen2005].	G
Précipité	Volumique / Ext.	Agrégat d'impureté dans le silicium	F

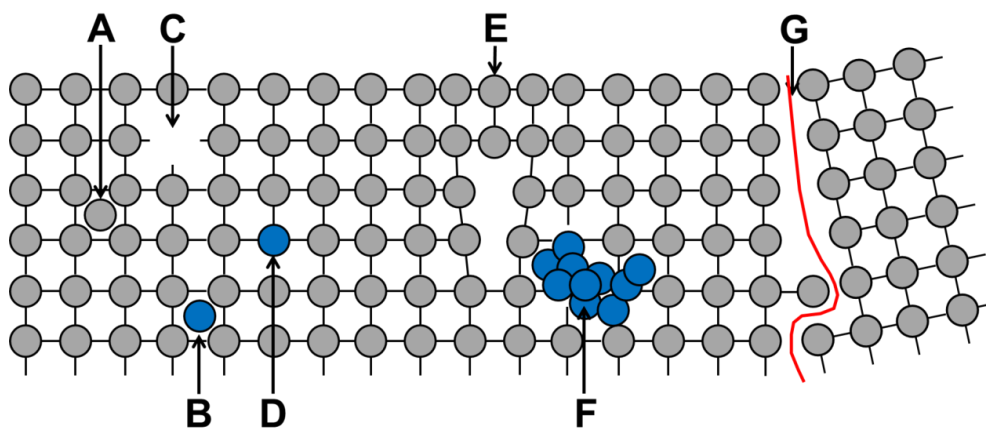


Figure I-4 : représentation de défauts dans la maille cristalline du silicium. A et B : élément en position interstitielle ; C : lacune ; D : élément en position substitutionnel ; E : dislocation ; F : précipité ; G : joint de grain.

Ces défauts sont majoritairement formés durant la cristallisation des lingots et sont très sensibles à l'historique thermique des lingots, mais ils peuvent également se développer lors du procédé de fabrication des cellules solaires si des contraintes trop importantes sont appliquées.

### I.4.2 Impuretés métalliques

La présence d'impuretés métalliques introduit des *niveaux d'énergie* dans la bande interdite du silicium (Figure I-5) pouvant générer des recombinaisons des porteurs de charge de type Shockley-Read-Hall (SRH) (voir § I.4.6.c.). Les pièges créés sont ainsi caractérisés en termes de *densité dans le silicium* ( $N_t$ ), de la *section efficace de capture des trous et des électrons* ( $\sigma_p$  et  $\sigma_n$ ) et également de leur position dans la bande interdite ( $E_T$ ). Suivant ces paramètres, les impuretés métalliques impactent différemment les propriétés électriques du silicium. En jouant le rôle de dopant, ces impuretés peuvent également donner un caractère donneur ou accepteur au silicium.

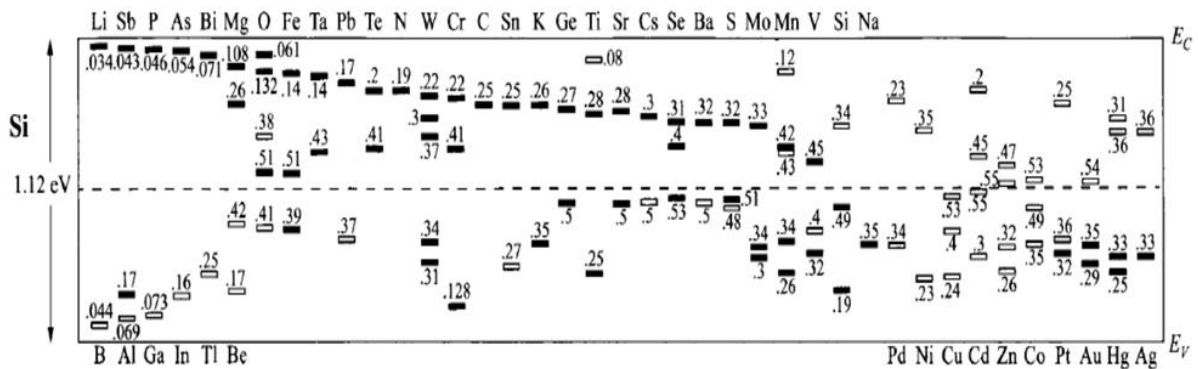


Figure I-5 : niveaux d'énergie dans la bande interdite du silicium de différentes impuretés d'après [Sze1968].

### I.4.3 Dopage du silicium

Le dopage provient de la présence d'atomes dopeurs (*impuretés dopantes*), dans le silicium. Lorsque l'impureté dopante est en position substitutionnelle et possède cinq électrons de valence, elle libère une charge négative. Un électron n'est pas utilisé pour former des liaisons covalentes avec le silicium et le matériau est de *type-n* (Figure I-6.B). Ces impuretés sont dopantes et *donneuses*. C'est le cas du Phosphore (P) ou de l'arsenic (As).

A contrario, lorsque l'impureté ne possède que trois électrons de valence, la charge est positive et le silicium est de *type-p* (Figure I-6.C). Un électron extérieur est alors accepté pour former une liaison covalente. Les impuretés sont dopantes et *accepteuses*. C'est le cas du Bore (B), Aluminium (Al) ou du Gallium (Ga).

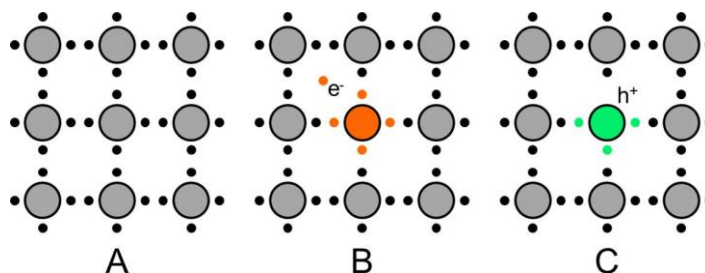


Figure I-6 : représentation d'une maille cristalline de silicium (A) dopé N (B) et P (C).

Par la suite, seul le silicium de type-n sera utilisé pour la fabrication de cellules solaires SHJ. L'utilisation et les avantages de ce type de dopage seront détaillés dans le Chapitre : III.

Le dopage du silicium permet d'augmenter la conductivité du matériau ( $\sigma$ ) et de réduire sa résistivité ( $\rho$ ).  $\rho$  dépend alors de la concentration des impuretés dopantes ( $n$  pour un silicium type-n) et de la mobilité de porteurs majoritaires ( $\mu_e$  pour les électrons). Dans notre cas:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{n \times q \times \mu_e} \quad \text{I-4}$$

La mobilité des porteurs de charges dans le silicium est modifiée avec la concentration des dopants ce qui a un impact sur la variation de la résistivité. Le modèle de mobilité semi-empirique d'Arora [Arora82] prend en compte à la fois la diffusion des porteurs de charge par les vibrations cristallines (phonon) et par l'effet du champ coulombien des impuretés ionisées présent dans le silicium ainsi que la température. Elle varie suivant l'expression suivante :

$$\mu(T) = \mu_{min} T_n^{\beta_1} + \frac{(\mu_{max} - \mu_{min}) T_n^{\beta_2}}{1 + \left( \frac{N}{N_{ref} T_n^{\beta_3}} \right)^{\alpha T_n^{\beta_4}}} \quad \text{I-5}$$

Avec  $T_n$  la température normalisée à 300K, et  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement le facteur d'exponentiel et les coefficients de température. Leurs valeurs sont répertoriées dans le tableau suivant :

**Tableau I-2 : paramètres semi-empiriques utilisés dans le modèle d'Arora dans le cas d'un dopage de type-N [Arora1982].**

	$\mu_{max}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{min}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$N_{ref}$ (cm <sup>-3</sup> )	$\alpha$	Température			
					$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
électron (majoritaire)	1241,8	88,3	1,295x10 <sup>17</sup>	0,891	-0,57	-2,33	2,4	-0,146
trou (minoritaire)	406,9	54,3	2,350x10 <sup>17</sup>	0,88				

Les variations de la mobilité des porteurs majoritaires, minoritaires et de la résistivité dans un silicium de type-n en fonction de la densité de porteur de charge sont représentées dans le graphique suivant :

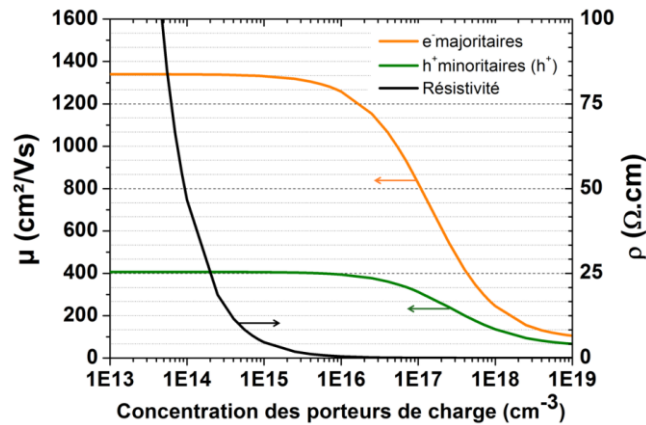


Figure I-7 : Variations de la mobilité des porteurs de charges majoritaires, mineures et de la résistivité en fonction de densité de porteurs de charges.

Ainsi en connaissant la résistivité et la mobilité des porteurs de charge, il est possible de calculer la quantité de dopants présents (ou à introduire) dans le silicium.

#### I.4.4 Ségrégation des impuretés métalliques et dopantes

La composition de la charge de silicium, lorsqu'il est fondu dans le creuset, est relativement homogène. Les impuretés dopantes sont ajoutées sous forme de poudre ou de silicium cristallin fortement dopé (pour le type-n forte concentration en phosphore) afin d'obtenir la gamme de résistivité visée. La charge de silicium contient également des impuretés métalliques qui n'ont pas été supprimées durant la purification du silicium.

Lors du refroidissement du silicium, les concentrations incorporées dans la partie cristalline ne sont pas identiques pour chaque fraction solidifiée du lingot (fs). En effet, un rapport de concentrations entre la phase liquide ( $C_l$ ) et la phase solide ( $C_s$ ) se crée en fonction de l'affinité des impuretés avec chaque phase. Ce rapport est appelé coefficient de ségrégation ( $k_{eq} = C_s/C_l$ ) et est défini à l'équilibre. Lors de la cristallisation, un coefficient de ségrégation effectif ( $k_{eff}$ ) permet de prendre en compte la vitesse de croissance du cristal ( $v$ ) et la diffusivité des espèces dans la zone fondue ( $D$ ). Il s'exprime suivant l'équation :

$$k_{eff} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_{eq}} - 1\right) \exp\left(-\frac{\delta v}{D}\right)} \quad \text{I-6}$$

Les impuretés ne réagissant pas de la même façon, leur  $k_{eff}$  est différent. Quelques exemples sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau I-3 : coefficient de ségrégation effectif de différentes impuretés dans le silicium pour une vitesse de tirage de 7cm/d'un lingot Cz [Davis1980].

	P	B	Al	Cu	Cr	Fe	Ni	Mg
$K_{eff}$	0,35	0,8	$3 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-6}$

Connaissant la concentration initiale de l'impureté dans le bain ( $C_0$ ) et son  $k_{eff}$ , il est alors possible de connaître sa concentration pour chaque fraction solidifiée du lingot grâce à la loi de Scheil-Gulliver [Scheil1942] :

$$C_s = k_{eff} C_0 (1 - f_s)^{k_{eff}-1} \quad I-7$$

Le phosphore et le bore suivant également cette loi, la concentration en dopant et la résistivité varient le long d'un lingot de silicium (Figure I-8).

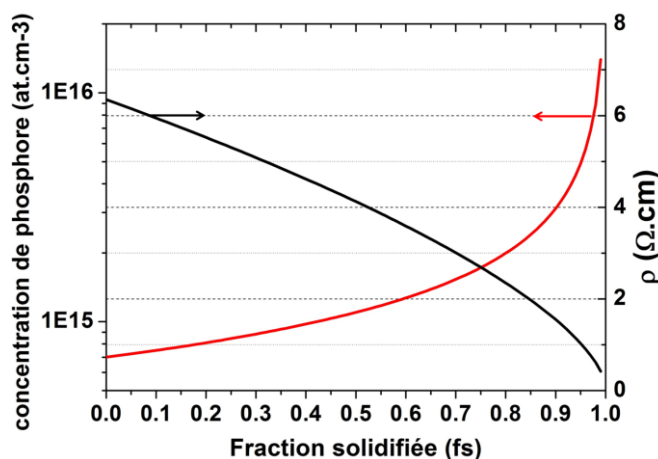


Figure I-8 : exemple de variation de la concentration de dopant et de la résistivité le long d'un lingot pour  $k_{eff}(P)=0.35$  et  $C_0=2.6 \times 10^{15} \text{at.cm}^{-3}$ .

A contrario, la variation de concentration en oxygène n'est pas régit par la loi de Scheil. Ceci en fait un élément à part notamment dans les lingots Cz pour lesquels il est présent en grande quantité.

### I.4.5 Cas de l'oxygène

#### I.4.5.a Incorporation dans le silicium

L'oxygène présent dans le silicium cristallin provient essentiellement de la dissolution des creusets en silice dans la charge de silicium fondu. L'oxygène est alors, préférentiellement, positionné en interstitiel dans la maille du silicium ( $O_i$ ).

Dans les lingots multicristallins, malgré la présence d'une couche protectrice en  $Si_3N_4$ , l' $O_i$  est tout de même présent en quantité importante. Au contraire, dans le silicium FZ, l'absence de contact du barreau de silicium avec un creuset ou une atmosphère légèrement oxydée réduit les quantités d'oxygène incorporées.

La gamme de concentration ( $[O_i]$ ) que l'on peut trouver dans les différents types de silicium, nommés précédemment, est présentée dans le Tableau I-4. Le silicium Cz est celui qui va se rapprocher le plus de la limite de solubilité de l' $O_i$ , qui est d'environ  $2.75 \times 10^{18} \text{at.cm}^{-3}$  (1414°C) [Yatsurugi1973].

**Tableau I-4 : gamme de concentration d'O<sub>i</sub> pour différentes méthodes de cristallisation.**

	[O <sub>i</sub> ] (at.cm <sup>-3</sup> )
mc-Si	2-6x10 <sup>17</sup> [Rodriguez2011]
Cz-Si	5-15x10 <sup>17</sup> [Lin1994, lee1988]
FZ-Si	≈10 <sup>16</sup> [Lin1994]

Pour un lingot Cz, les [O<sub>i</sub>] dépendent principalement des paramètres de tirage des lingots :

- Vitesse et sens de rotation du cristal de silicium;
- Vitesse et sens de rotation du creuset.

Ces paramètres modifient les convections thermique et forcée dans le bain de silicium fondu [Carruthers1968][Chen2011] ;

- La pression atmosphérique dans le four.

Elle influencera l'évaporation de l'oxygène sous forme de monoxyde de silicium (SiO), CO, CO<sub>2</sub> et, donc, [O<sub>i</sub>] dans le silicium fondu [Lin1983][Machida1998] ;

- Le rapport de surfaces entre silicium liquide et solide.

Le diamètre des lingots cristallisés et la taille des creusets ont une influence sur la [O<sub>i</sub>] finale [Carlberg1982][Maeda2003].

#### I.4.5.b Défauts liés à l'oxygène

L'O<sub>i</sub>, lorsque qu'il est isolé dans la maille du silicium, est électriquement inactif. Cependant, il aura tendance à diffuser de plus en plus rapidement avec l'augmentation de la température et à s'agglomérer sous différentes formes (Figure I-9.a) :

- En dessous de 350°C, la diffusion de l'oxygène reste très faible et il est électriquement inactif.
- De 350 à 550°C, les atomes d'O<sub>i</sub> se regroupent pour former des donneurs thermiques (DT). Ces agrégats peuvent être considérés comme des impuretés dopantes [Cazcarra1980]. Une description plus détaillée sera faite dans le Chapitre : VI où ils seront utilisés pour doper le silicium. Au-delà de ces températures, les DT sont détruits.
- De 600 à 800°C, un nouveau type de DT est formé appelé nouveaux donneurs thermiques (NDT). Ils sont accompagnés d'une activité recombinante importante [Pensl1989]. C'est également dans cette gamme de température que la nucléation des précipités d'oxygène se fait.
- Pour des températures supérieures à 750°C, les précipités d'oxygène (Figure I-9.b) croissent avec des cinétiques de génération maximales autour de 1050°C.



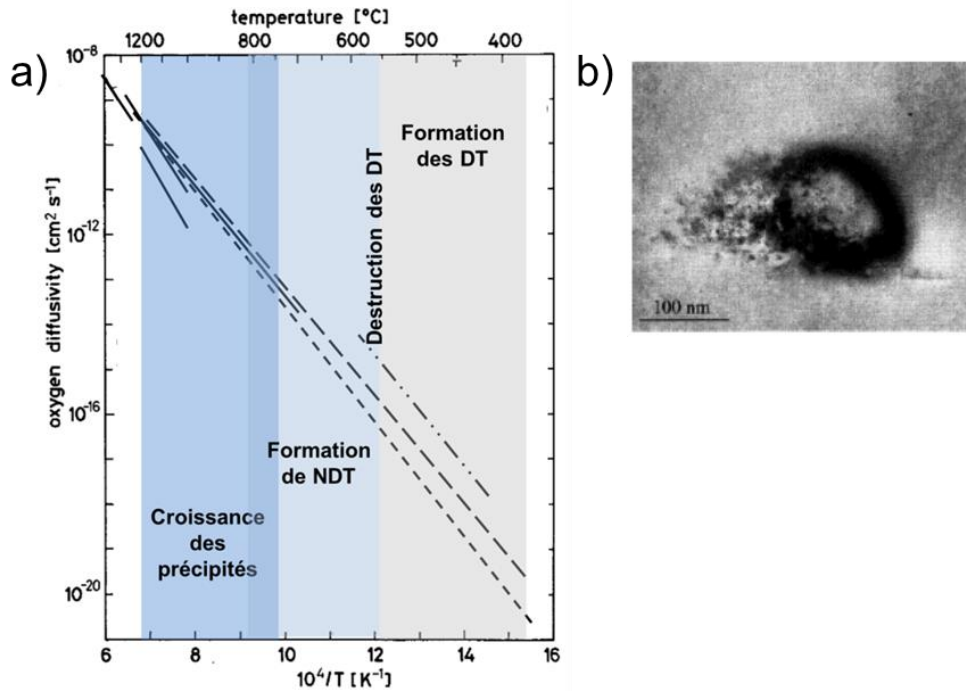


Figure I-9 : a) variation de la diffusivité de l'oxygène en fonction de température d'après [Gösele1982] ; b) Image TEM d'un précipité sphérique de SiO<sub>2</sub> [Moller1999].

Tous ces défauts peuvent être présents après la cristallisation des lingots. Leur quantité dépend à la fois de [O<sub>i</sub>] mais également de l'historique thermique du lingot [Borghesi1995].

Pour finir, il est important de citer un autre type de défaut. Il n'est pas dû à une dégradation du matériau par un traitement thermique mais à la présence simultanée d'oxygène et de bore sous éclairage. En effet, des complexes B-O se forment, dégradant la durée de vie des porteurs de charge. Ce phénomène est appelé LID (pour *Light Induced Degradation*) et diminue de façon importante les performances photovoltaïques des cellules solaires. Cependant, il n'est présent que pour du silicium de type-p dopé au bore ou dans le silicium compensé (présence simultanée d'un dopant type-p (ex : bore) et de type-n (ex : phosphore)) [Schutz-Kuchly2010][Geiker2011]. Dans le silicium de type-n, non compensé, ce phénomène n'existe pas.

#### I.4.6. Recombinaison et durée de vie des porteurs de charge minoritaires

La longueur de diffusion ( $L_p$ ) des porteurs de charge minoritaires (les trous (p) dans le cas d'un silicium type-n, correspond à la distance moyenne parcourue par un porteur de charge entre la position où il est généré et celle où il se recombine. La longueur de diffusion dépend de la durée de vie volumique ( $\tau_b$ ) qui est principalement influencée par les impuretés présentes dans le silicium ainsi que par son dopage. La longueur de diffusion suit l'expression suivante :

$$L_p = \sqrt{D_p \times \tau_b} \quad \text{I-8}$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion, qui suit la relation d'Einstein et qui dépend de la mobilité des porteurs de charge, de la température ( $T$ ), et de constantes physiques :

$$D_p = \frac{kT}{q} \mu_p \quad \text{I-9}$$

A température constante,  $D$  ne sera influencé que par le dopage du silicium.

La durée de vie des porteurs minoritaire est liée à leur taux de recombinaison et à leur densité ( $\Delta p = p_0 + p$ ) par la formule suivante :

$$\tau = \frac{\Delta p}{U} \quad \text{I-10}$$

Le taux de recombinaisons dans le volume ( $U_b$ ) est la somme de trois phénomènes de recombinaison dits : *radiatifs* (rad), *Auger* (Aug) et *Shockley-Read-Hall* (SRH).

#### I.4.6.a.Recombinaisons radiatives

Les *recombinaisons radiatives* correspondent à l'émission d'un photon lors du passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence (*Figure I-10.A*). Ce phénomène nécessite l'apport d'un phonon afin d'équilibrer les charges. Il se produit favorablement lorsque le gap du matériau est direct. C'est le principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente. Dans le cas du silicium, le gap est indirect et les recombinaisons radiatives ont peu de chance de se produire.

Le taux de recombinaisons radiatives est proportionnel à la concentration d'électrons ( $n=n_0+\Delta n$ ) dans la bande de conduction et de trous ( $p=p_0+\Delta p$ ) dans la bande valence :

$$U_{rad} = Bnp \quad \text{I-11}$$

Avec  $B$ , le coefficient de recombinaisons radiatives [Trupke2003][Altermatt2005][Richter2012].

Considérant, que  $n_0$  est égale au dopage du silicium  $N_d$ , que  $p_0 (=n_i^2/n_0) \ll \Delta p$  et que le niveau d'injection des trous et des électrons est équivalent sous éclairnement ( $\Delta n = \Delta p$ ), la durée de vie radiative ( $\tau_{rad}$ ) s'exprime sous la forme suivante ;

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(N_d + \Delta p)} \quad \text{I-12}$$

$\tau_{rad}$  reste donc quasi-constant pour des niveaux d'injection de porteurs faibles ( $>N_d$ ) puis chute à fort niveau d'injection.

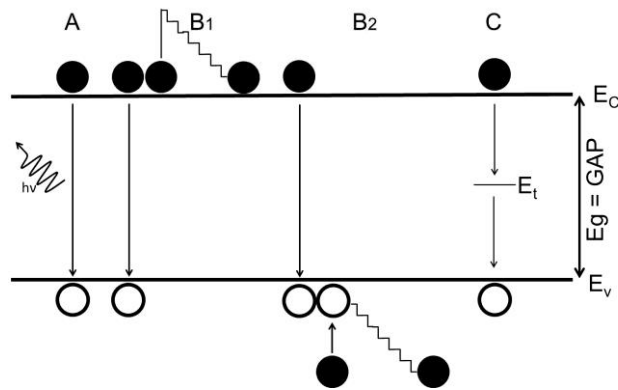


Figure I-10 : Représentation des recombinaisons radiatives (A), Auger (B) et SRH (C).

I.4.6.b. Recombinaisons Auger

Les recombinaisons Auger font également intervenir un électron passant de la bande de conduction à la bande de valence. Cette fois, l'énergie n'est pas transférée sous forme de photon mais à un trou ou un électron. Ce dernier électron émet un excès d'énergie sous forme de phonon.

Le taux de recombinaison Auger sera la somme des transferts d'énergie à un électron (eeh) (Figure I-10.B1) ou à un trou (ehh) (Figure I-10.B2) :

$$U_{Aug} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \quad \text{I-13}$$

Où  $C_n$  et  $C_p$  sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous. La durée de vie Auger ( $\tau_{Aug}$ ) est alors définie dans le silicium de type-n comme :

$$\tau_{Aug} = \frac{\Delta p}{C_n n^2 p + C_p n p^2} \quad \text{I-14}$$

Et pour les mêmes conditions que l'expression (I-12) :

$$\tau_{Aug} = \frac{\Delta p}{C_n (N_d + \Delta p) + C_p (N_d + \Delta p) \Delta p} \quad \text{I-15}$$

Il est alors possible de déterminer une  $\tau_{Aug}$  dans les conditions « limites » d'injection de porteurs de charge, c'est-à-dire à faible illumination (li) et forte illumination (hi) [Kerr2002] :

$$\tau_{Aug,li} = \frac{1}{C_n N_d^2} \quad \text{I-16}$$

et

$$\tau_{Aug,hi} = \frac{1}{C_p \Delta p^2} \quad \text{I-17}$$

Où  $C_a = C_n + C_p$  est le coefficient ambipolaire.

On trouvera donc une limitation de  $\tau_{Aug}$  par le dopage du silicium à faible niveau d'injection et une limitation par la quantité de porteurs à fort niveau d'injection.

Les recombinaisons radiatives et Auger sont uniquement liés au silicium par son gap et son dopage. Elles sont qualifiées de recombinaisons intrinsèques. En 2012, Richter *et al.* ont affiné le paramétrage des équations permettant de déterminer la durée de vie intrinsèque ( $\tau_{int}$ ) du silicium [Richter2012]. C'est ce paramétrage qui sera utilisé dans le reste de ce manuscrit pour les décrire.

#### 1.4.6.c. Recombinaisons SRH

Les impuretés présentes dans le volume, qu'elles soient dopantes ou métalliques, peuvent être des centres recombinants pour les charges (Figure I-10.C). La position dans la bande interdite du silicium ( $E_T$ ), ainsi que leur concentration ( $N_T$ ) influencent l'effet recombinant de ces défauts. Il faut également tenir compte de la section efficace de capture des électrons et trous ( $\sigma_n$ ) et ( $\sigma_p$ ) qui jouent un rôle important sur le type de charge qui va être préférentiellement capté.

Ce phénomène a été décrit en 1952 par W. Shockley et W.T.Read puis par R.N. Hall en 1955, avec le développement de la statistique de recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall) [Shockley1952][Hall1955]. Le taux de recombinaison s'exprime alors sous la forme :

$$U_{SRH} = v_{th} N_T \frac{(np - ni^2)}{\frac{n + n_1}{\sigma_p} + \frac{p + p_1}{\sigma_n}} \quad \text{I-18}$$

Où  $v_{th}$  est la vitesse thermique des électrons.  $p_1$  et  $n_1$  sont, respectivement, la densité de trous et d'électrons lorsque le niveau de fermi correspond au niveau d'énergie  $E_T$  de l'impureté et s'exprime selon :

$$n_1 = N_C e^{\left(\frac{-E_C - E_T}{kT}\right)} \quad \text{I-19}$$

Et

$$p_1 = N_V e^{\left(\frac{-E_T - E_V}{kT}\right)} \quad \text{I-20}$$

Tout comme pour les autres types de recombinaison, il est possible d'exprimer une durée de vie SRH ( $\tau_{SRH}$ ) en combinant (I-18) et (I-10) :

$$\tau_{SRH} = \frac{\Delta p}{v_{th} N_T (np - ni^2)} \left( \frac{n + n_1}{\sigma_p} + \frac{p + p_1}{\sigma_n} \right) \quad \text{I-21}$$

Et en incluant  $n=n_0+\Delta n$ ,  $p=p_0+\Delta p$  et  $n_0 =N_d$ ,  $\Delta n=\Delta p$ , on trouve :

$$\tau_{SRH} = \frac{1}{v_{th}N_T (N_d + p_0 + \Delta p)} \left( \frac{Nd + \Delta p + n_1}{\sigma_p} + \frac{p_0 + \Delta p + p_1}{\sigma_n} \right) \quad I-22$$

Et finalement avec  $\tau_{p1} = \frac{N_d + \Delta p + n_1}{N_d + p_0 + \Delta p}$  et  $\tau_{n1} = \frac{p_0 + \Delta p + p_1}{N_d + p_0 + \Delta p}$ , on obtient :

$$\tau_{SRH} = \tau_{p1} \frac{Nd + n_1 + \Delta p}{N_d + p_0 + \Delta p} + \tau_{n1} \frac{p_0 + p_1 + \Delta p}{N_d + p_0 + \Delta p} \quad I-23$$

A l'opposé, des recombinaisons radiatives et Auger, les recombinaisons SRH sont dites extrinsèques car elles proviennent d'éléments autres que le silicium.

#### I.4.6.d Durée de vie volumique

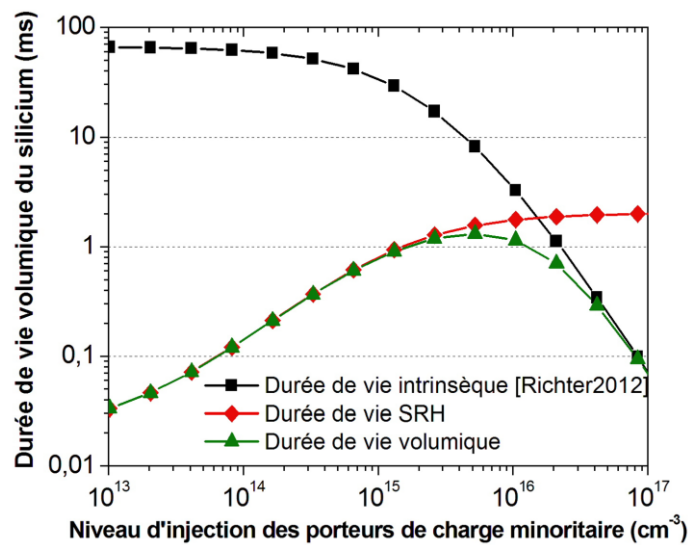
Il en résulte la durée de vie volumique ( $\tau_b$ ) qui est l'association de ces trois types de recombinaison et s'exprime sous la forme :

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Aug}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad I-24$$

ou en utilisant l'expression de Richter [Richter2012] pour la description des recombinaisons intrinsèques :

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{int,rich}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad I-25$$

Un exemple de courbe de  $\tau_b$  provenant de  $\tau_{SRH}$  et  $\tau_{int,rich}$  est présenté dans la Figure I-11.



**Figure I-11 : Courbes de durée de vie de la composante radiative et Auger (=intrinsèque) selon Richter et al. pour une résistivité de 3Ω.cm, de la composante SRH pour un défaut en milieu de gap,  $\sigma_n/\sigma_p=0,01$  et de la durée de vie volumique correspondante.**

$\tau_b$  est un paramètre très important pour juger de la qualité d'un matériau. Il sera utilisé tout au long de ce manuscrit afin d'associer la qualité du silicium cristallin aux performances PV des cellules solaires SHJ.

## **I.5 Conclusion chapitre 1**

Dans ce chapitre, nous avons survolé les principales méthodes de fabrication du silicium cristallin destiné à l'industrie photovoltaïque. Deux types de matériau ont été mis en avant : le silicium multicristallin et monocristallin. La majorité des défauts liés à ces matériaux ont été décrits ainsi que les propriétés qui en découlent que ce soit en termes de durée de vie des porteurs de charge que de résistivité.

Dans le prochain chapitre (Chapitre : II), différentes structures de cellule solaire basées sur le silicium vont être décrites et plus particulièrement la technologie de cellule à hétérojonction de silicium qui a été utilisée durant ce travail de thèse.

Nous justifierons le choix du dopage de type n pour la fabrication de cellules solaires SHJ dans le Chapitre : III.

Finalement, dans les Chapitre : V et VI, les études menées sur une nouvelle technologie de cristallisation dérivée de la technique de solidification dirigée standard (le silicium mono-like) et sur une technique innovante de dopage du silicium (dopage par donneurs thermiques) seront présentées.



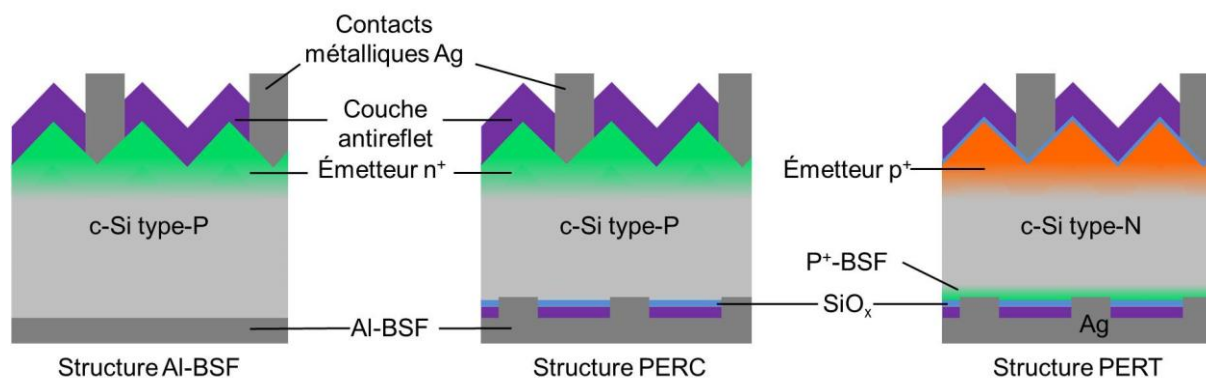
## Chapitre : II Cellules solaires à hétérojonction de silicium

Dans le Chapitre : I, la fabrication du silicium servant d'absorbeur lors du fonctionnement des cellules solaires a été décrite. Avec ce type de plaquette, il est possible de fabriquer des cellules solaires séparées en deux grandes familles : les cellules solaires à homojonction (HMJ) et à hétérojonction (SHJ). Dans ce chapitre, les cellules solaires HMJ vont être brièvement décrites puis la fabrication et le principe de fonctionnement des cellules solaires SHJ utilisées durant ce travail de thèse sera détaillé.

### II.1 Cellules solaires à homojonction : procédé basse température

La principale différence entre les technologies des cellules solaires HMJ et SHJ, est le matériau utilisé pour former la jonction p-n. En effet, pour les technologies HMJ, la jonction est formée en ajoutant des dopants (B ou P) directement dans le silicium alors que pour la technologie SHJ, c'est une couche de silicium amorphe hydrogéné dopée, déposée en surface.

Le deuxième point important est que l'ajout de dopant dans les plaquettes est réalisé par des étapes à haute température. Typiquement, pour un ajout de phosphore par diffusion, la température du procédé est supérieure à 900°C.



*Figure II-1 : Schémas de différentes structures de cellules solaires à homojonction.*

Ils existent de nombreuses structures de cellules solaires à homojonction, les principales étant représentées dans la Figure II-1. La structure dotée d'une couche d'alumine comme champ électrique arrière (Al-BSF) [Blakers1989] a peu à peu été remplacée par la structure PERC (*Passivated Emitter Rear Cell*) [Green1990]. Dans ce cas-ci, la face arrière est passivée à l'aide d'un oxyde de silicium permettant de réduire les recombinaisons de surface. Ces deux structures utilisent principalement du silicium cristallin de type-p pour la fabrication de cellule. Le développement de la structure PERT (*Passivated Emitter, Rear*



*Totally-diffused*), c'est particulièrement accru notamment à l'INES, privilégiant le silicium de type-n. Cette structure permet d'obtenir des rendements de conversion de 21% [Zhao2002].

Pour être assez complet sur les étapes qui peuvent être utilisées lors de la fabrication d'une cellule HMJ, seule la structure PERT sera décrite. Le procédé standard est représenté dans la Figure II-2 :

- 1- Les surfaces des plaquettes (type-n) sont texturées (voir §II.3.1) ;
- 2- Le bore est diffusé à haute température ( $T > 900^\circ\text{C}$ ) sur les deux faces des plaquettes. La diffusion se compose de deux étapes : dans un premier temps, la quantité de bore voulue est introduite dans les premiers micromètres de la plaquette puis, le dopant est diffusé par un recuit afin de créer un profil de dopage [Libal2005][Veschetti2011]. La plaquette est alors dopée  $p^+/n/p^+$  ;
- 3- La couche dopée en face arrière est gravée chimiquement. Une couche barrière est déposée sur la face avant afin d'empêcher l'ajout de phosphore lors de sa diffusion en face arrière ;
- 4- Le Phosphore est diffusé en face arrière. Le dopage  $n^+$  permet de créer un effet de champ en face arrière (BSF pour *back surface field*) améliorant la passivation de surface ainsi que l'extraction des électrons ;
- 5- La barrière de diffusion ainsi que le verre de phosphore, créés pendant la diffusion du phosphore, sont gravés puis un oxyde ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) est formé pour passiver les défauts surfaciques [Schultz2008] ;
- 6- Les couches antireflets sont ensuite déposées permettant de capter un maximum de photons et limiter les pertes optiques : typiquement du  $\text{SiN}_x:\text{H}$  ;
- 7- Finalement, les contacts métalliques en argent sont sérigraphiés afin de collecter les charges. Ce sont des grilles en face avant et face arrière pour des cellules bifaciales ou un dépôt métallique sur l'ensemble de la face arrière pour des cellules monofaciales.

Il est possible d'utiliser pour cette technologie des alternatives aux diffusions standards du bore et du phosphore afin de réduire le nombre d'étape lors de la fabrication des cellules. L'une d'elle consiste à co-diffuser les dopants lors d'une seule étape thermique (Figure II-2). Pour cela, une couche  $\text{SiO}_x:\text{B}$  peut être déposée sur la face avant. Le bore est diffusé pendant l'étape à haute température de la diffusion-P. Ici, les étapes de gravure de la couche  $p^+$  en face arrière et de sa couche de protection en face sont supprimées [Blevin2014][Rothhardt2013]. On peut également citer le procédé d'implantation en surface des dopants (Figure II-2) où le Bore est implanté sélectivement sur la face avant et le phosphore sur la face arrière. Les profils de dopage des deux faces sont alors créés simultanément durant le même recuit ( $T > 950^\circ\text{C}$ ), qui peut, également, être l'étape d'oxydation [Lanterne2013][Kiefer2015].

Ces nouvelles voies de développement sont encourageantes pour la réduction des coûts de fabrication des cellules tout en maintenant des rendements de conversion au-dessus de 20%. De plus, l'utilisation d'une grille de sérigraphie en face arrière permet de capter les photons sur les deux faces des cellules solaires. La bifacialité des cellules permettrait un gain

de rendement en fonction de l'albédo en face arrière des panneaux photovoltaïques. Egalement un changement de leur positionnement permettant une distribution de la production de courant plus larges sur la journée.

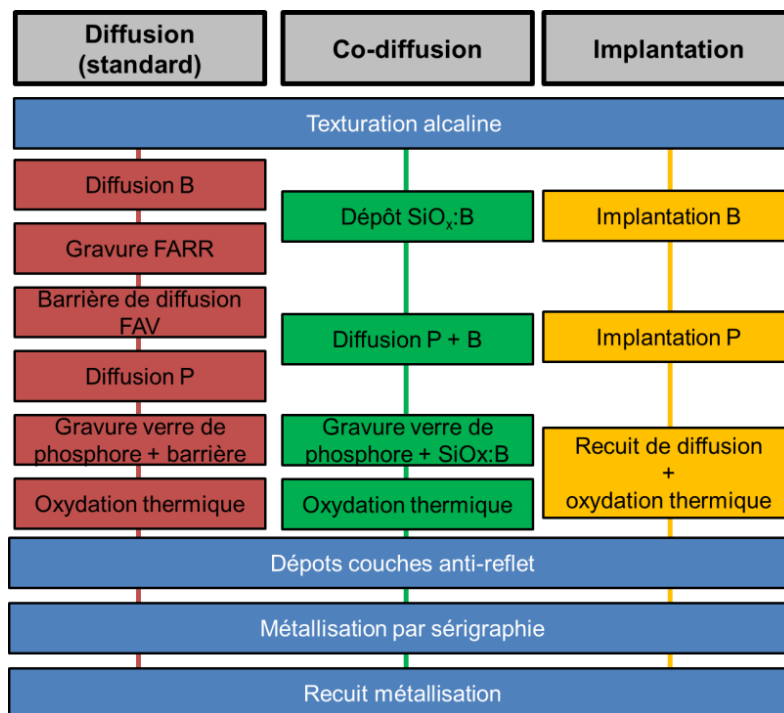


Figure II-2 : Différents procédés de fabrication de cellules solaires PERT d'après [Blevin2014].

La principale limitation de ce type de structure est la passivation des défauts surfaciques qui engendre des tensions de circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) relativement moyenne par rapport aux cellules SHJ. Ce qui implique également une sensibilité moindre de ces architectures à la qualité du silicium cristallin (effet bénéfique).

De plus, le budget thermique élevé des étapes de fabrication des cellules solaires HMJ a un impact non négligeable sur les propriétés électriques du c-Si :

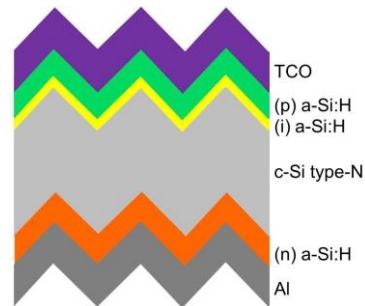
- Les améliorant, dans certain cas, avec une réduction de la contamination par effet getter (voir §V.3.2.a) [Dubois2009][Sopori1996]. Ceci qui permet de relâcher une contrainte sur la qualité du matériau, notamment pour le silicium mc-Si ;
- ou au contraire en le dégradant ; formation de précipité d'oxygène [Haunschild2012] [Martel2015], notamment pour certaines portions des lingots Cz.

## II.2 Cellules solaires à hétérojonction de silicium

Une alternative à la formation de jonction p/n par l'introduction de dopant à haute température est l'utilisation de couches amorphes hydrogénées (a-Si:H) dopé.

Les premières photogénération de courant grâce à une hétérostructure d'a-Si:H sur du silicium cristallin (c-Si) ont été présentées par Fuhs *et al.* en 1974 [Fuhs1974]. Il faudra attendre plusieurs années pour obtenir des rendements de conversion supérieurs à 10% avec

une structure tandem utilisant des couches de a-Si:H dopé sur du c-Si [Okuda1983]. En 1991, Sanyo Electric Co. (maintenant Panasonic) introduit le concept de la cellule HIT (*Heterojunction Intrinsic Thin-layer*) en ajoutant une couche d'a-Si:H intrinsèque ((i) a-Si:H) à la surface du c-Si (Figure II-3) et jette ainsi les bases de la technologie de cellules solaires à hétérojonction silicium (SHJ) [Wakisaka1991][Tanaka1992]. Un rendement de conversion de 18.1% a été obtenu prouvant le potentiel de cette structure. Une deuxième couche intrinsèque a été, par la suite, ajoutée en face arrière pour limiter au maximum les recombinaisons aux interfaces.



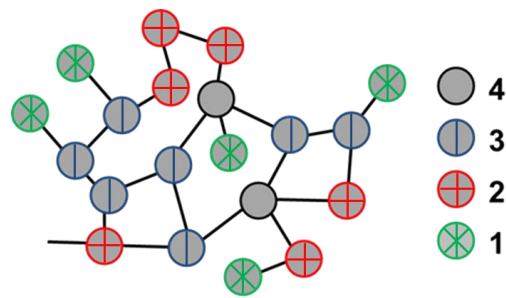
*Figure II-3 : structure de cellule solaire SHJ proposée par Tanaka et al. [Tanaka1992]*

Panasonic a optimisé sa technologie de cellule pour obtenir, des rendements de conversion record de 24.7% à l'échelle du laboratoire [Taguchi2014]. De nombreux instituts de recherche et industriels ont également pris l'initiative de développer cette architecture de cellule, suite à la fin des droits des brevets détenus par Panasonic, concernant l'utilisation de silicium amorphe hydrogéné pour la formation des jonctions p-n. Un récapitulatif des principaux rendements de conversion obtenus à ce jour est présenté dans le paragraphe III.4.

## II.2.1 Propriétés du silicium amorphe hydrogéné

Contrairement au silicium cristallin, la structure du silicium amorphe hydrogéné est désordonnée. Les atomes de silicium, qui sont tétravalents, ne sont plus reliés entre eux formant ainsi des liaisons pendantes. Ces dernières peuvent créer des défauts recombinants qui sont passivés par des atomes d'hydrogène (H). Plusieurs types de configuration peuvent être alors observés ; un atome de silicium peut être lié qu'à des atomes silicium, à des atomes d'hydrogène (de 1 à 3) ou à des liaisons pendantes (Figure II-4) [Street1991].

Le gap du matériau est de 1.7eV mais peut varier suivant le ratio des réactifs lors des dépôts [Korte2008]. Il est assez simple de doper le silicium amorphe à l'aide de diborane ( $B_2H_6$ ) pour un dopage type-p et de phosphine ( $PH_3$ ) pour un dopage type-n [Alpuim2001], ce qui a pour effet d'augmenter la mobilité des porteurs de charge dans les couches. Ceci modifie également le niveau de Fermi du matériau et permet de former les jonctions p-n. Cependant, le dopage introduit des défauts dans la couche pouvant se retrouver à l'interface entre le silicium cristallin et amorphe. L'insertion d'une fine couche intrinsèque entre le a-Si:H dopé et le c-Si permet alors de réduire la densité de défauts à l'interface ( $D_{it}$ ) [Dewolf 2009].



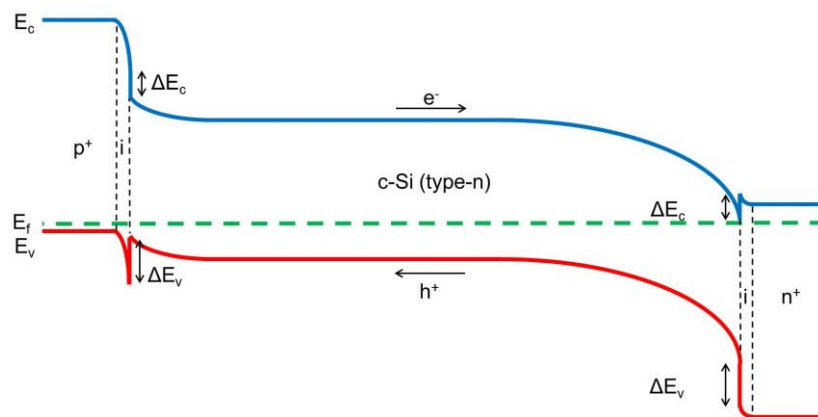
**Figure II-4 : Représentation schématique de la structure du silicium amorphe hydrogéné avec le nombre de coordination des atomes de silicium.**

## II.2.2 Diagramme de bandes

La mise en contact de l'a-Si:H dopé et du c-Si crée une hétérojonction a-Si:H/c-Si. Le modèle d'Anderson [Anderson1962] permet de représenter le diagramme de bandes d'une cellule à hétérojonction. La différence d'affinité électronique du silicium et de l'amorphe (respectivement  $\chi_{c-Si}$  et  $\chi_{a-Si:H}$ ) et de gap crée une discontinuité au niveau de la bande de conduction ( $\Delta E_c$ ) et de la bande valence ( $\Delta E_v$ ) (Figure II-5) suivant :

$$\Delta E_c = q(\chi_{c-Si} - \chi_{a-Si:H}) \quad \text{II-1}$$

$$\Delta E_v = E_{g_{a-Si:H}} - E_{g_{c-Si}} - \Delta E_c \quad \text{II-2}$$



**Figure II-5 : représentation des diagrammes de bande pour un silicium cristallin dopé n.**

Les différentes discontinuités créent des barrières de potentiel que les charges doivent franchir afin d'être collectées. Ils existent alors plusieurs mécanismes suivant la hauteur de la barrière : par effet tunnel, par effet thermoïonique ou par sauts successifs à travers des états localisés dans le gap de l'a-Si:H et liés aux défauts de ce dernier [Matsuura1984] [Schulze2010a]. A noter que l'extraction des charges se fait toujours du côté où l'a-Si:H est dopé avec leur type ((n) a-Si:H pour les électrons et (p) a-Si:H pour les trous). Les hautes barrières de potentiel sur la bande de conduction (ici, en face avant) et sur la bande de valence (en face arrière) empêchent, respectivement, la diffusion des électrons et des trous et limitent ainsi leur recombinaison.

Lorsqu'elles ne sont pas collectées, les charges peuvent également se recombiner aux niveaux de pièges présents dans les matériaux ainsi qu'aux interfaces [Schulze2010b].

### II.2.3 Interface a-Si:H et c-Si

En plus de ces propriétés électroniques, l'a-Si:H est connu pour ses très bonnes propriétés de passivation des surfaces. L'utilisation d'empilement de couches intrinsèque et dopée permet d'allier deux types de passivation. La couche intrinsèque permet de passiver les défauts de surface et ainsi réduire leur densité ( $D_{it}$ ), on parle alors de passivation chimique. La couche dopée permet de repousser un type de charge loin de la surface et réduire les recombinaisons à ce niveau : on parle dans ce cas de passivation par effet de champ [Dewolf2009][Leendertz2011].

Il est possible d'exprimer un taux de recombinaison de surface ( $U_s$ ) sous la forme de recombinaison SRH :

$$U_s = \frac{(n_s p_s - n_i^2) v_{th} D_{it}}{\frac{n_s + n_1}{\sigma_n} + \frac{p_s + p_1}{\sigma_p}} \quad \text{II-3}$$

Où  $n_s$  et  $p_s$  sont les densités d'électrons et de trous à la surface et  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  leur section efficace de capture,  $n_i$  la concentration intrinsèque de porteur de charge et  $v_{th}$  la vitesse thermique moyenne. La vitesse de recombinaison de surface ( $S$ ) s'exprime alors en combinant I-22 et II-3 :

$$S = \frac{U_s}{\Delta n} \quad \text{II-4}$$

Afin de réduire la vitesse de recombinaison de surface, plusieurs paramètres sont à optimiser :

- la surface du silicium. Sa topographie va avoir une influence importante sur la conformité des dépôts d'a-Si:H et sera principalement influencée par les texturations de surface à l'échelle macroscopique (formation contrôlée de pyramides) et les étapes de nettoyage (rugosification ou lissage suivant les chimies utilisées) ;
- La présence de contaminants favorise également les centres recombinants et peuvent être réduits grâce à des nettoyages de surface spécifiques ;
- La technique de dépôt. Le choix de la technique est un élément important qui influencera les paramètres compositionnels optimaux des couches. Les dépôts influencent également la surface du silicium suivant la virulence du bombardement lors de la déposition du silicium ;
- Les paramètres des couches de silicium amorphe hydrogéné. La composition des couches et notamment la dilution de  $H_2$  permettant d'obtenir un rapport  $[SiH_2]/[SiH]$  préférentiel doit être optimiser afin d'obtenir le meilleur compromis en passivation des défauts et propriétés électriques du silicium [Fujirawa2006][Kim2008][Page2011]. Le dopage des couches de silicium amorphe permet de créer un effet de champ et d'améliorer la passivation de surface [Leendertz2011] ;
- L'épaisseur du silicium amorphe. Les couches déposées étant très fines, leur épaisseur joue un rôle important sur la passivation des surfaces [Danel2011].

L'ensemble de ces paramètres est à prendre en compte et à optimiser afin d'obtenir des recombinaisons de surface les plus faibles possibles. Il faut intégrer dans cette optimisation le budget thermique supplémentaire engendré par la déposition des Oxydes Transparents Conducteurs et les recuits de sérigraphie. Ces derniers ne doivent pas dégrader les propriétés électriques et passivantes. Dans certains cas, ils pourront même favoriser cette passivation [Favre2013].

## **II.3 Procédé de Fabrication d'une cellule solaire SHJ**

Dans ce paragraphe, les étapes du procédé de fabrication des cellules seront exposées, puis nous discuterons de la position de la jonction p/n sur la face avant ou arrière des cellules. Finalement, les procédés de fabrication et les structures de cellules utilisées durant ce travail de thèse seront détaillés.

### **II.3.1 Etapes de texturation des surfaces**

La première étape des procédés de fabrication des cellules solaires est la texturation des surfaces. Elle a l'avantage d'allier deux étapes en une. La première est la suppression de la zone écrouie générée sur une profondeur de quelques micromètres durant le sciage des lingots en plaquette. Cette région défectueuse peut également être supprimée par un polissage chimique avec, par exemple, une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) concentrée ([KOH] $\approx$ 20%<sub>w</sub>) ou un mélange de d'acide fluorhydrique (HF)/ acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)/acide acétique [1:3:3] (CP133) [Schwartz1960]. Cependant, ces solutions gravent le silicium de manière isotropique et créent un effet miroir à la surface des plaquettes au détriment du confinement optique des photons.

L'utilisation de solutions alcalines telles que le KOH, l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) en faible concentration (<3%<sub>w</sub>) permet de graver le silicium de manière anisotropique. Les plans cristallins les moins denses vont être gravés plus rapidement [Karmkowska2009][Rola2011]. L'utilisation de silicium avec une orientation (100) permet d'obtenir des pyramides à la surface du silicium et de réduire la réflectivité des plaquettes en captant un maximum de photons. L'initiation de ces pyramides est favorisée par l'ajout de surfactant permettant d'augmenter la mouillabilité de la surface des plaquettes. Le mouillant qui a été le plus utilisé est l'Isopropanol (IPA) mais il est peu à peu remplacé dans l'industrie photovoltaïque par des composés avec des températures d'ébullition plus faibles et donc moins volatils [Zubel2012][Kegel2013].

Les texturations se faisant en milieu basique, elles favorisent l'adsorption d'atomes métalliques à la surface des plaquettes.

### **II.3.2 Nettoyages des surfaces**

La présence de contaminant en surface du silicium après la texturation augmente les  $D_{it}$  [Sevenig2011][Kimura2014]. Cette contamination peut se trouver sous différentes formes : métallique, organique ou particulaire, et doit être réduite à l'aide nettoyages de surface chimiques spécifiques. Deux séquences de nettoyage peuvent être utilisées dans ce but :

1. Le nettoyage standard utilisé en microélectronique a été mis au point par la Radio Company of America (RCA). Le nettoyage RCA est composé de différentes étapes ciblant chacune un type de contamination :

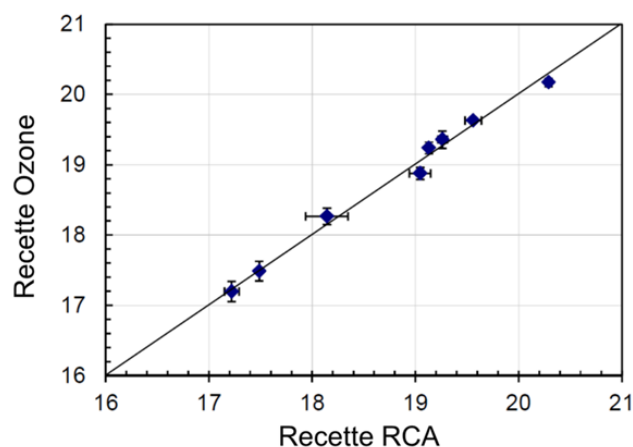
La première étape, appelé Standard Cleaning 1 (SC1) est composée d'un mélange d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) et de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dans de l'eau déionisée (EDI). Cette étape réduit la contamination particulaire ainsi que la contamination organique par l'  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La seconde étape, SC2, permet de réduire la contamination métallique (ainsi que la contamination organique) et est composée d'un mélange d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans de l'EDI.

Ces deux étapes oxydent la surface du silicium sur quelques nanomètres (étape oxydante) [Angermann2014]. Elles peuvent être séparées par une étape de désoxydation avec de l'HF à 2-5%<sub>w</sub>.

2. Une alternative au RCA peut être utilisé et consiste en l'enchaînement d'étapes d'oxydation et de désoxydation permettant d'enlever les impuretés, présentes dans l'oxyde de surface, dans le bain de chimie puis de le remplacer par un oxyde « propre ». La surface est désoxydée par une solution de HF puis réoxyder à l'aide d'ozone dissout dans de l'EDI ( $\text{EDI-O}_3$ ) [Danel2011].

La Figure II-6 montre un comparatif de rendement de conversion de cellules solaires réalisées avec les deux types de nettoyage. Les performances photovoltaïques sont équivalentes et les deux séquences de nettoyages sont compatibles avec de hauts rendements de conversion [Danel2011, Danel2015]. Pour des raisons économiques, les recettes à base d'EDI- $\text{O}_3$  ont été privilégiées à l'INES pour les procédés industriels.



**Figure II-6 : Comparatif de rendement de conversion avec l'utilisation de recette RCA et à base d'ozone d'après [Danel2011].**

Après le nettoyage chimique des surfaces, il est impératif de supprimer la couche d'oxyde isolante à la surface des plaquettes.

### II.3.3 Désoxydation des surfaces

Afin que la passivation des surfaces par l'a-Si:H soit efficace, il faut que le c-Si soit nu. Pour cela une désoxydation finale de la surface est réalisée avec l'utilisation de HF 2-5%<sub>w</sub> juste avant les dépôts (HF-last). L'oxyde de surface est remplacé par des liaisons Si-H et Si-F [Angermann2000] plus ou moins stable suivant la qualité de l'étape. Il est donc impératif d'enchaîner la déposition des couches d'a-Si:H après le HF-last, rapidement, pour empêcher une réoxydation des surfaces.

### II.3.4 Déposition des couches de silicium amorphe hydrogéné

Les couches d'a-Si:H précédemment décrites sont déposées par voie chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Les précurseurs gazeux utilisés pour former l'a-Si:H sont le dihydrogène (H<sub>2</sub>) et le silane (SiH<sub>4</sub>). Les couches peuvent être dopées n avec l'ajout de PH<sub>3</sub> ou p avec l'ajout de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. La croissance se fait par physisorption à la surface du substrat [Roca i Cabarrocas2012] à des températures d'environ 200°C.

### II.3.5 Déposition des couches d'oxydes transparents conducteurs

Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC ou TCO pour *Transparent Conductive Oxide*) sont à la fois choisis pour leur propriété optique, en jouant le rôle de couche anti-reflet, et de leur propriété électrique avec une conduction électrique importante. Ces propriétés de conduction latérale ne sont pas présentes dans l'a-Si:H, mais sont nécessaires pour permettre la collecte des charges par les métallisations.

L'OTC principalement utilisé est l'oxyde d'étain-indium (ITO pour Indium Tin Oxide) pour ces bonnes propriétés de conduction, absorption et réflectivité. Il a été déposé par dépôt physique par phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) à des températures comprises entre 150 et 200°C.

### II.3.6 Métallisation des cellules

Les grilles de métallisation permettent de collecter les charges photogénérées. La technique la plus répandue pour leur fabrication est le dépôt d'une pâte d'argent (Ag) à travers un masque de sérigraphie. La pâte est ensuite recuite autour de 170°C afin d'évaporer les solvants. Cette technique a l'avantage d'être rapide et peu coûteuse. La forme de la grille est un compromis entre une collecte efficace des charges et un ombrage minimal de la surface active. Des pâtes dédiées à la technologie SHJ sont utilisées avec des températures de recuit inférieures à celles utilisées pour des cellules solaires HMJ.



Deux configurations sont en concurrence :

- Une métallisation monofaciale avec une grille de sérigraphie et une métallisation pleine plaque en face arrière. La métallisation pleine plaque joue le rôle de réflecteur et permet une meilleure collecte des charges. Une quantité importante de métal est utilisée ;
- Une métallisation bifaciale avec une grille de sérigraphie en face avant et arrière. Ceci permet de réduire les quantités de pâtes utilisées mais au dépendant de la collecte des charges. Cependant, ces cellules peuvent capter la lumière provenant de la face arrière.

La grille d'Ag en face avant peut également être remplacée par une grille de Cu formée par électrodéposition. Cette technique permet d'obtenir des lignes de métallisation plus fines, de diminuer le taux d'ombrage dû à la métallisation et d'augmenter le taux de photons absorbés par la plaquette de silicium. Malgré, une augmentation des rendements et une réduction des coûts, cette technique n'est pour l'instant pas utilisée massivement à l'échelle industrielle

Après l'étape de métallisation, la face avant est séparée de la face arrière grâce à un sillon formé par un tir laser. Ceci permet d'éviter des effets de court-circuit (shunt). Il est possible de masquer le contour des plaquettes lors de dépôts des OTC ce qui permet également de séparer les deux faces et de ne pas endommager la couche d'a-Si:H passivante.

## II.4 Emetteur en face avant vs émetteur en face arrière

Pour les cellules solaires SHJ, avec un substrat de type-n, la majorité des porteurs de charges sont générés en face avant. Un dépôt de (p)a-Si:H permet de former la jonction p-n de ce côté, ce qui permet de collecter un maximum de porteurs minoritaires. Cependant, la passivation de l'empilement des couches (i)/(p) est plus faible que celui des couches (i)/(n), ce qui limite la quantité de charges collectées [Dewolf2009]. De plus l'absorption de la couche (p) est importante et sa conductivité est faible. Ce dernier point implique d'utiliser un OTC pour lequel les propriétés électriques (conductivité latérale) sont favorisées au dépend des propriétés optiques (confinement optique).

Positionner la jonction en face arrière permet de profiter des propriétés de passivation élevées des empilements des (i)/(n) en face avant. De plus, l'absorption de cet empilement est plus faible (que celui (i)/(p)), ce qui permet de générer des porteurs de charge en plus grand nombre. Le transport latéral des porteurs de charge se fait principalement dans le silicium cristallin ce qui permet de relâcher les contraintes électriques de l'OTC au profit des propriétés optiques [Descoedres2013][Varache2014][Varache2015] [Bivour2014].

Dans l'ensemble, les performances PV des cellules avec émetteur en face arrière sont supérieures. Cependant, les charges devant traverser l'ensemble du c-Si pour rejoindre la jonction p-n, le silicium doit être de bonne qualité pour limiter les recombinaisons des porteurs de charge. Plus de détails seront donnés dans le paragraphe III.1.3.

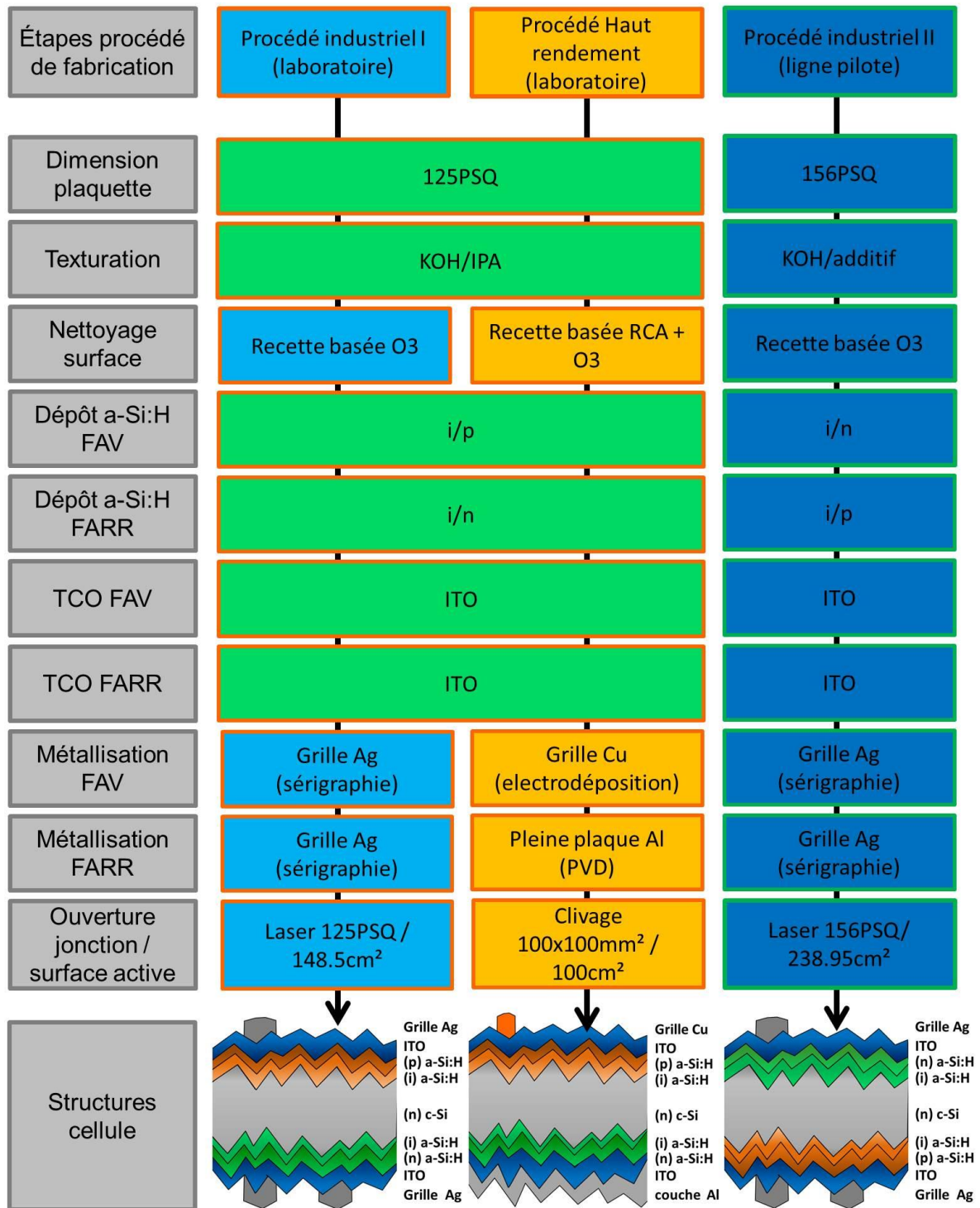


Figure II-7 : procédé de fabrication et structure finale des différentes configurations de cellules solaire SHJ utilisées durant cette thèse.

## II.5 Procédés de fabrication utilisés durant ce travail de thèse

Le procédé de fabrication des cellules a évolué et été amélioré durant ce travail de thèse suivant deux objectifs : l'augmentation des rendements de conversion et l'industrialisation du procédé. Trois procédés différents ont donc été utilisés et sont présentés dans la Figure II-7 :

- 1) *Le procédé industriel I* a eu pour but de préparer l'industrialisation de la technologie SHJ. L'étape de nettoyage des surfaces est simplifiée pour limiter les coûts de production des cellules. La jonction p-n est en face avant et la métallisation bifaciale. L'ouverture de la jonction se fait par un tri laser. La taille finale des cellules correspond à des plaquettes 125 pseudo-carrés [Munoz2012].
- 2) *Le procédé Haut Rendement* est dérivé du précédent procédé. L'étape de nettoyage est renforcée pour supprimer un maximum de contamination. La jonction p-n est également en face avant. La métallisation en face avant est en cuivre électrodéposé ce qui permet d'obtenir des lignes de sérigraphie plus fines et donc la densité de courant. Un dépôt pleine plaque d'Ag en face arrière permet de maximiser le facteur de forme et la densité de courant. L'ouverture de jonction se fait par clivage du silicium pour finalement avec des cellules faisant 100x100mm<sup>2</sup> [Munoz2012].
- 3) *Le procédé industriel II* est celui utilisé sur la ligne pilote SHJ de l'INES. La taille de wafer utilisé est 156PSQ. L'étape de texturation est basée sur KOH auquel est ajouté un surfactant permettant de réduire la réflectivité des plaquettes et l'émetteur est en face arrière (voir avantages dans §II.4) [Danel2015].

## II.6 Conclusion chapitre II

Dans ce chapitre, les principales caractéristiques de la technologie de cellule solaires SHJ ont été décrites. Nous avons explicité les étapes de fabrication des cellules ainsi que les procédés de fabrication utilisées durant ce travail.

Dans le prochain chapitre, les propriétés électriques du silicium cristallin décrites dans le chapitre I et la cellule SHJ décrite dans ce chapitre seront liées afin de donner une première évaluation de l'influence du premier sur le deuxième.





## **Chapitre : III - le silicium cristallin pour les cellules solaires SHJ**

Les propriétés électriques du c-Si jouent un rôle important sur l'obtention de performances PV élevées pour la technologie de cellules solaires SHJ, notamment à cause de la très bonne passivation des surfaces liée aux couches de silicium amorphe hydrogéné (cf. § II.2.3). Ces dernières limitent les recombinaisons à la surface des plaquettes, ce qui peut rendre les recombinaisons dans le volume du silicium cristallin prépondérantes.

Dans ce chapitre, le choix du type de dopage est dans un premier temps justifié puis l'influence de la durée de vie volumique sur les performances est discutée. Finalement, nous évoquerons l'épaisseur des plaquettes dans le contexte économique du PV et leur influence sur les performances des cellules.

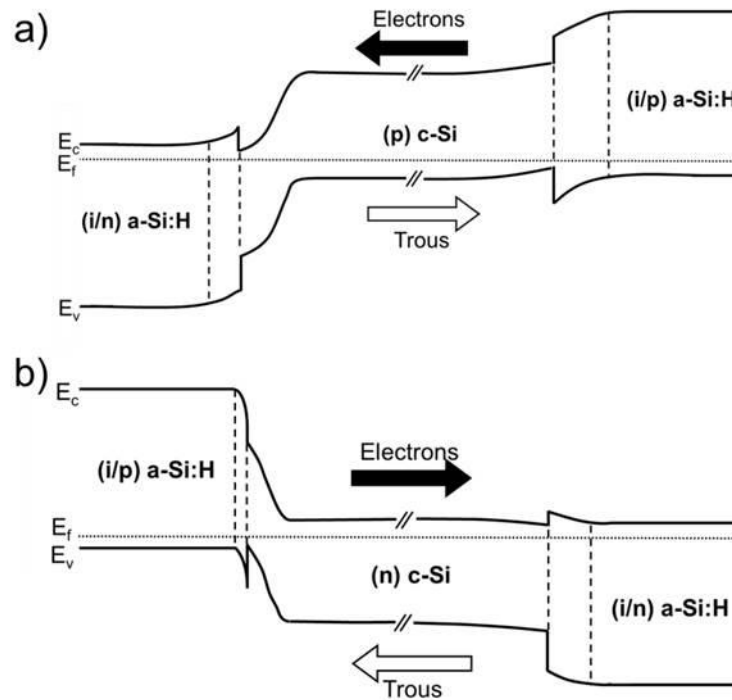
### **III.1 Choix du dopage de type-n**

#### **III.1.1 Historique**

Bien que les premières cellules solaires aient été produites à partir de silicium de type-n [Chapin1954] utilisé pour la micro-électronique, les faibles propriétés électriques de la couche diffusée de Bore (p) servant à former la jonction p/n ont rapidement limité les performances PV des cellules solaires HJ. Ce verrou technologique a été débloqué par l'utilisation d'une diffusion Phosphore de meilleure qualité (que celle au Bore) et a permis d'augmenter les rendements de conversion [mandelkorn1962]. Il suivit une demande importante en silicium cristallin dopé p et donc une forte augmentation de la production de ce type de matériau, réduisant alors fortement les coûts de fabrication. De plus, la grande partie du développement, des technologies de cellules solaires sur silicium cristallin, s'est focalisée sur des structures utilisant cette base, si bien qu'à ce jour le silicium cristallin de type-p représente plus de 90% de la demande en plaquette [IRTPV2015].

#### **III.1.2 Affinité du silicium dopé avec la structure SHJ**

Pour la structure SHJ, l'utilisation de silicium cristallin de type-n présente de nombreux avantages, par rapport au type-p, liés au silicium amorphe hydrogéné utilisé pour former la jonction p/n. En effet, une discontinuité de bande est créée aux interfaces du cristallin avec la présence de ce matériau (Figure III-1).



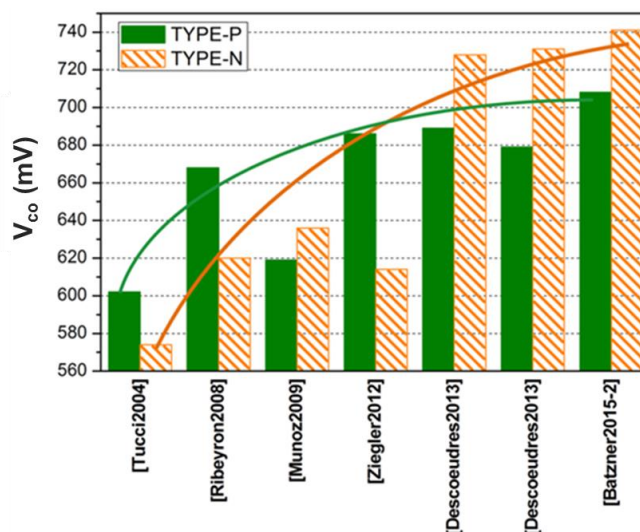
**Figure III-1 : Diagramme de bande de structures SHJ avec l'émetteur en face avant et a) une base type-p et b) une base type-n.**

Dans le cas d'une base de type-p (Figure III-1.a), les porteurs de charge minoritaires (électron) sont collectés vers l'empilement de couches (i/n)a-Si:H. La faible différence de hauteur des barrières de potentiel de la bande de conduction sur l'ensemble de la structure facilite leur transport. En face arrière, la hauteur de la barrière potentielle favorise également leur confinement. Cependant, une barrière élevée de la bande de valence limite le transport des charge majoritaires (trou) vers l'empilement (i/p) et augmente les recombinaisons à l'interface. De plus, la mobilité des trous est relativement faible (voir §I.4.3) et limite le transport des charges par effet tunnel où bonds successifs dans l'a-Si:H.

Dans le cas d'une base de type-n (Figure III-1.b), les porteurs de charges minoritaires (trous) sont également transportés vers la face avant. De ce côté, la hauteur de barrière défavorise la collecte des trous, mais le transport est tout de même possible, à travers la fine couche de silicium amorphe intrinsèque, par effet tunnel ou par bonds successifs. Cette hauteur à également l'avantage de se retrouver sur la bande de conduction et améliore le confinement des électrons, ce qui limite les recombinaisons des charges de ce côté. La hauteur, élevée, de la barrière au niveau de la bande de valence en face arrière permet d'améliorer le confinement des trous. L'effet de champ les repousse même vers la face avant, ce qui diminue les recombinaisons, tout comme la réduction de la hauteur de la barrière de conduction qui favorise le transport des électrons.

Avec l'utilisation d'un silicium dopé n, si la passivation des surfaces n'est pas limitée par de la contamination, le  $V_{co}$  est théoriquement plus élevé grâce à des vitesses de recombinaisons de surface plus faibles que pour un silicium de type p (voir équation IV-9).

De nombreuses études comparant les deux types de dopage ont été réalisées afin de déterminer lequel est le plus favorable pour les performances PV des cellules SHJ (Figure III-2). La première traitant du sujet, à notre connaissance, a été réalisée par Tucci *et al.* [Tucci2004] et donne clairement l'avantage au silicium de type-p tout comme celle réalisée au CEA-INES [Ribeyron2008]. Les faibles performances sur les plaquettes de type-n sont dans ces cas-ci fortement liées à des mauvaises propriétés passivantes des couches amorphes jouant le rôle d'émetteur. Cependant, avec une amélioration de leur qualité de passivation, les cellules solaires SHJ de type-n atteignent des tensions de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) supérieures à 730mV tandis que celles de type-p plafonnent rapidement à 700mV [Ziegler2012] [Descoeudres2013].



**Figure III-2 : Comparaison de  $V_{co}$  pour différentes études utilisant des plaquettes de type-p et de type-n. les performances des différentes cellules sont données en ANNEXE I : performances de cellules solaires SHJ**

Il n'y a que récemment qu'une  $V_{co}$  supérieure à 700mV a été obtenue sur des plaquettes de type-p [Batzner2015-2] mais un écart conséquent de presque 40mV avec les cellules de type-n est observé.

### III.1.3 Influence de la durée de vie volumique sur les performances PV

Si l'on observe les propriétés électriques du silicium en termes de durée de vie des porteurs de charge, le silicium de type-p est également moins performant. En effet, les plaquettes contenant ce type de dopage sont plus sensibles aux impuretés métalliques contenues dans le silicium [Davis1980][Macdonald2004].

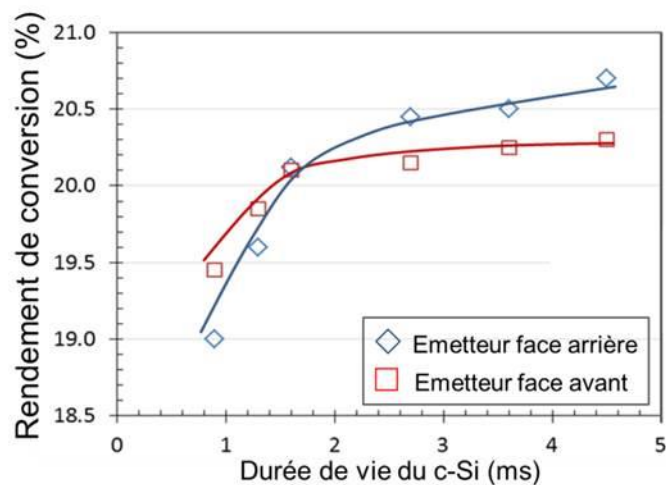
De plus le Bore, qui est l'élément le plus couramment utilisé pour un dopage p, peut former des complexes néfastes lorsqu'il est en présence d'oxygène (B-O) ou de métalliques tels que le fer ou le cuivre. Ce phénomène de dégradation se produit sous certaines conditions, notamment d'éclairement (voir § I.4.5) [Glunz2001][Turmagambetov2014][Lindroos2016].

En outre, la technologie SHJ est plus sensible aux impuretés métalliques contenues dans le volume car son procédé de fabrication à basse température ne contient pas d'étape permettant une « guérison » du matériau tel que le gettering (par diffusion phosphore à haute



température) et l'hydrogénation (par dépôt et recuit de couches de nitrure de silicium hydrogéné). Ces étapes seront étudiées dans le chapitre V.

L'utilisation des plaquettes de type-n est donc motivée par la nécessité d'utiliser des matériaux de haute qualité pour atteindre des rendements de conversion élevés, malgré des coûts du matériau plus élevés, afin de diminuer le compromis €/W<sub>c</sub>. Cette contrainte est même plus importante pour une structure de cellules SHJ avec une jonction p/n en face arrière [Bivour2014][Ribeyron2015][Danel2015]. Dans l'exemple présenté dans la Figure III-3, le rendement plafonne avec la structure émetteur face avant pour des durées de vie volumique de l'ordre de 1.5ms, tandis que pour une structure émetteur face arrière, les rendements commencent à se stabiliser pour des valeurs supérieures à 2.5ms, mais sont plus élevés.



**Figure III-3 : Variation de rendements de conversion en fonction de la durée de vie volumique des plaquettes pour des structures avec émetteur en face avant et face arrière [Ribeyron2015].**

Il est assez difficile de donner une valeur de durée de vie réelle du silicium cristallin nécessaire pour l'obtention de haut rendement notamment à cause des techniques de mesures non standardisées. Mais des études récentes montrent que des valeurs supérieures à 3ms sont nécessaires pour que les performances des cellules ne soient pas limitées par la qualité du c-Si [Batzner2014][Danel2015].

Il est donc clairement établi que les plaquettes dopées n permettent d'atteindre des performances photovoltaïques élevées. Les résistivités couramment utilisées sont de l'ordre de 2-5Ω.cm (Annexe I). Batzner *et al.* ont même montré que la gamme de résistivité peut s'étendre de 1 à 5Ω.cm sans modifier le rendement de conversion [Batzner2014] sous condition que la durée de vie des porteurs de charge ne soit pas limitante.

### III.2 Silicium cristallin non-standard

Les plaquettes utilisées de manière standard proviennent de cristallisation FZ ou Cz. Les premières sont utilisées à l'échelle des laboratoires pour le développement des cellules. Leurs très bonnes propriétés cristallines et électriques permettent de n'être limitées en performances que par la structure de la cellule, mais leur coût élevé les rend incompatibles

avec une production industrielle. Le meilleur compromis qualité/coût est alors obtenu avec le silicium Cz.

D'autres matériaux ont également été testés afin de réduire les coûts de production des cellules. On peut citer l'utilisation de polysilicium de grade solaire (appelé également UMG-Si) au lieu d'EG-Si pour la cristallisation de lingot Cz [Einhaus2012]. Bien que des résultats encourageants aient été obtenus avec ce type de silicium, la présence de bore induit les mêmes désavantages que le silicium de type-p avec un phénomène de LID<sup>5</sup>. De plus, les durées de vie sont relativement faibles ( $\approx 500\mu\text{s}$ ) et ne permettent pas d'atteindre de hauts rendements. Son utilisation a d'autant moins d'intérêt que le prix de l'EG-Si a fortement baissé (Figure A-3).

Le silicium mc-Si a également été évalué pour la fabrication de cellules SHJ [Ulyashin2002][Tucci2011]. Les faibles propriétés électriques du matériau utilisé ( $\approx 50\mu\text{s}$ ) dégradent fortement les performances PV. De plus, les différentes orientations cristallines qu'il contient empêche une utilisation efficace d'une texturation alcaline ce qui induit des pertes importantes de courant. Dans l'industrie, une texturation acide est utilisée pour homogénéiser la réflectivité sur l'ensemble ces plaquettes, mais elle n'est pas compatible actuellement avec les techniques de déposition du silicium amorphe. Les couches ne sont pas uniformes en épaisseur ce qui induit des pertes de passivation.

Il est important de noter les excellents résultats obtenus récemment par Kobayashi *et al.* avec l'utilisation de c-Si produit par épitaxie [Kobayashi2015]. Cette méthode se différencie par une croissance de silicium jusqu'à l'obtention de l'épaisseur voulue. C'est l'inverse des techniques industrielles actuelles où le silicium est cristallisé sur plusieurs centaines de centimètres (voire quelques mètres) et est redécoupé pour obtenir la taille souhaitée. La méthode par épitaxie permet, en s'affranchissant de la découpe, de ne pas avoir de zone écrouie en surface. Avec cette méthode un matériau avec une durée de vie volumique d'environ 3ms a été obtenu ainsi qu'un rendement des rendements de 22.5%. Cette technique serait également une très bonne méthode pour obtenir des plaquettes des fines.

### III.3 Epaisseur des plaquettes et performances PV

La feuille de route de l'industrie du photovoltaïque silicium prévoit une réduction drastique de l'épaisseur des plaquettes afin de réduire la proportion du silicium cristallin dans le coût de fabrication d'un module. Il représente, à l'heure actuelle, environ 1/3 du prix [IRTPV2015].

Cependant, pour toutes les technologies de cellules, la réduction de l'épaisseur des plaquettes signifie également la réduction de l'épaisseur d'absorbant des photons. Si le confinement optique des cellules n'est pas optimisé une partie des photons très énergétiques et qui pénètrent profondément dans le silicium peut être perdue, réduisant ainsi la densité de courant ( $J_{cc}$ ).

L'épaisseur optimale dépendra également de la qualité du matériau. Pour un silicium de mauvaise qualité, une épaisseur réduite favorisera des  $V_{co}$  plus élevées. Ce comportement

---

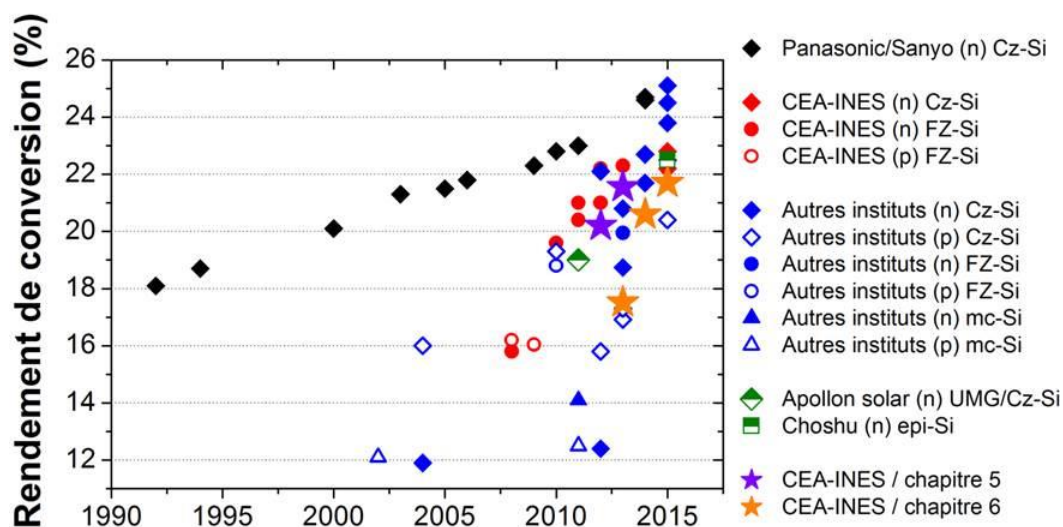
<sup>5</sup> UMG-Si compensé est un matériau dans lequel est présent à la fois des dopants donneurs et accepteurs et donc du Bore et du Phosphore. Il est de grade inférieur à celui du polysilicium électronique (<9N).

dépendra également de la passivation de surfaces et donc de la technologie de cellules [Michl2013]. Pour la technologie SHJ, la passivation de surface étant de très bonne qualité, un gain en  $V_{co}$  est quasiment systématiquement observé avec la réduction de l'épaisseur des plaquettes [Tohoda2012][Bätzner2014]. Des plaquettes de  $58\mu m$  ont permis d'atteindre des valeurs de  $747mV$  mais ceci au détriment du  $J_{cc}$  [Tohoda2012]. Finalement, les meilleures performances sur plaquettes fines ( $98\mu m$ ) ont permis d'atteindre 24.7% de rendement [Tagushi2014].

L'épaisseur des plaquettes est également un levier important pour l'utilisation d'un matériau de moins bonne qualité et réduire l'impact du c-Si sur les performances d'une ligne de production de cellules solaires SHJ. Un compromis coût/rendement est à trouver pour chaque structure de cellule.

### III.4 Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre, nous avons tenté de mettre en lumière la sensibilité de la technologie de cellule SHJ à la qualité du silicium cristallin que ce soit en termes de dopage, de durée de vie des porteurs de charge ou d'épaisseur des plaquettes. Les principaux résultats mettant en avant cette thématique sont répertoriés dans la Figure III-4 et dans l'annexe I.



*Figure III-4 : Evolution des performances photovoltaïques de différents instituts pour différents types de plaquettes. Les paramètres des cellules et les structures utilisées pour leur fabrication sont répertoriés en Annexe I.*

L'objectif principal de ce travail de thèse, est de déterminer le potentiel de nouveaux matériaux de silicium cristallin, permettant potentiellement de réduire les coûts de fabrication des cellules solaires et des panneaux. Un compromis entre ce coût et la productivité des panneaux (€/Wc) pourra être discuté. Pour réaliser cet objectif, deux types de silicium à fort potentiel ont été étudiés :

- **Le silicium monolike** est une nette amélioration de la qualité cristalline du silicium multicristallin. Un pavage de silicium au fond des fours de cristallisation (technique de

la solidification dirigé) permet d'orienter la croissance du silicium afin d'obtenir un matériau monocristallin. A partir de ce silicium, nous allons pouvoir obtenir une qualité cristallographique équivalente à celle du silicium Cz. Le monolike permet donc d'avoir une productivité proche de celui du mc-Si ( $\Downarrow$ coût) et des rendements de conversion proche de ceux obtenus sur Cz ( $\nearrow W_c$ ). Ces lingots présentent une faible concentration en oxygène (par rapport au Cz) et une forme permettant de limiter les pertes de matière

→ Plus de détails dans le **Chapitre : V**

- **Le dopage aux donneurs thermiques (DT)**. Le matériau de départ est déjà connu pour ses hautes performances, le Cz. L'utilisation de lingot Cz entier pour la production des cellules solaires peut être problématique. En effet, aux extrémités du lingot des défauts liés à la présence d'oxygène et de métalliques réduit drastiquement la durée de vie des porteurs de charge. De plus, le dopage au phosphore induit une inhomogénéité longitudinale de résistivité. Le tout peut réduire les performances PV sur 20 à 30% des lingots. Avec le dopage DT, on se propose de supprimer le phosphore et d'utiliser l'oxygène naturellement présent dans le Cz pour générer du dopage. Une génération contrôlée permettrait d'homogénéiser la résistivité, réduire l'impact des défauts liés à l'oxygène et diminuer la contamination en métalliques (liée au dopage au phosphore). Au final, un gain de productivité sur les lingots Cz devrait être obtenu ( $\Downarrow$ coût).

→ Plus de détails dans le **Chapitre : VI**



---

**PARTIE B :**  
**ETUDE EXPERIMENTALE**



## **Chapitre : IV - Caractérisation des échantillons : matériaux et cellules**

L'étude de l'impact des propriétés électriques du c-Si sur les rendements de conversion PV implique à la fois de caractériser le matériau et la cellule. Dans ce chapitre, les principales techniques de caractérisation utilisées durant ce travail seront détaillées ainsi que le logiciel de simulation AFORS:HET développé spécifiquement pour les structures à hétérojonction [Varache2015].

### **IV.1 Caractérisation du silicium cristallin**

Trois types de caractérisation ont été utilisés pour évaluer la qualité du silicium cristallin :

- Une caractérisation compositionnelle où les concentrations en  $O_i$  et en donneurs thermiques (DT) ont été déterminées, principalement par des mesures de résistivités et la méthode OXYMAP. Dans les cas étudiés, les concentrations de carbone substitutionnel sont dans une gamme standard couramment mesurées dans les matériaux utilisés et qui restent inférieures à la concentration de saturation/précipitation. Son influence ne sera donc pas étudiée.
- Une caractérisation structurelle. La position des joints de grains ainsi que la concentration des dislocations ont été évaluées par photoluminescence (PL) et par révélation chimique.
- Une caractérisation électrique des matériaux a également été réalisée grâce à des mesures résistivité et de durées de vie effective après passivation.

#### **IV.1.1 Mesure de la concentration en oxygène interstitiel**

##### *IV.1.1.a FTIR*

La *spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier* (FTIR pour Fourier Transform InfraRed spectroscopy) permet d'observer les liaisons chimiques présentes dans un matériau. L'absorption du matériau est déterminée grâce à l'intensité réfléchie ou transmise d'un faisceau infrarouge. Chaque longueur d'onde du faisceau est modulée en fréquence grâce à un interféromètre de Michelson. Le faisceau est ensuite capté par un détecteur permettant d'obtenir un signal électrique composé de la somme des fréquences. Finalement, le signal est transposé en spectre infrarouge, grâce à une transformée de Fourier. Le spectre obtenu nous renseigne sur le type de liaisons présentes dans le matériau grâce à la position et l'intensité des pics. Une information qualitative et quantitative est alors disponible après mesure.



Dans le cas de l'oxygène présent dans le silicium cristallin, les liaisons Si-O sont visibles à différentes longueurs d'onde (ou nombre d'onde) pouvant révéler deux types de structures : l'oxygène interstitiel ( $O_i$ ) ou l'oxygène précipité ( $O_p$ ) (Figure IV-1).

Cette technique permet de mesurer précisément la  $[O_i]$  mais nécessite une préparation des échantillons spécifiques. En effet, ces derniers doivent être polis mécaniquement et chimiquement (CMP pour *Chemical-Mechanical Polishing*) afin d'obtenir une surface parfaite et ne pas perturber le trajet du faisceau lumineux.

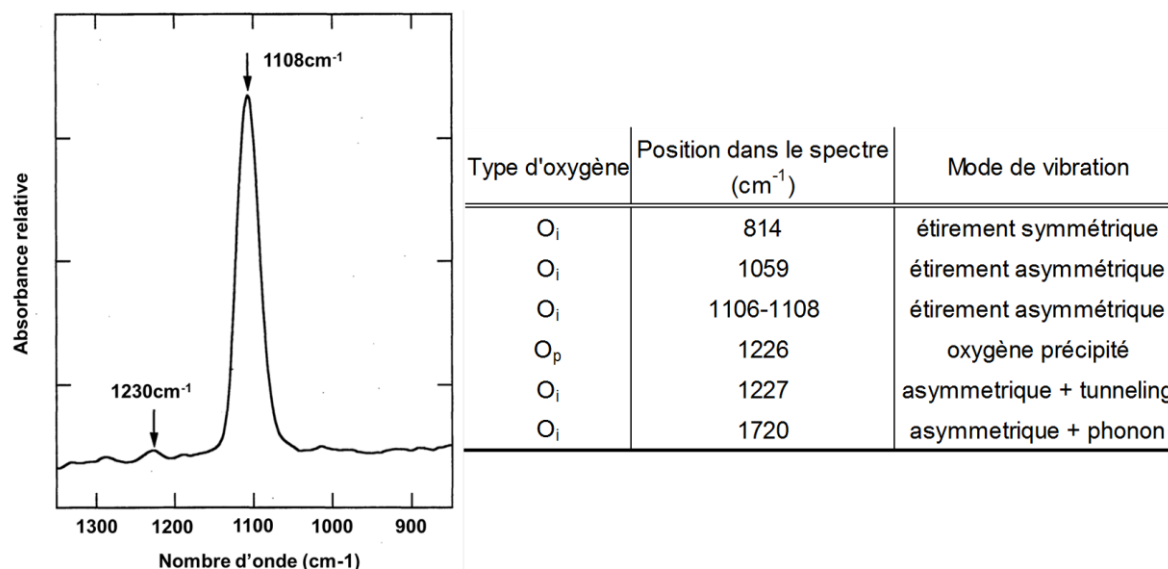


Figure IV-1 : exemple de spectre FTIR de l'oxygène dans le silicium [Chen1996] (à gauche) et tableau regroupant la position des pics de l'oxygène sur l'ensemble d'un spectre [Shaffner1994] (à droite). Les pics à 1108 et 1230cm<sup>-1</sup> sont les plus caractéristiques de l' $O_i$  et  $O_p$ .

Cette technique impose également l'utilisation d'échantillon épais ce qui oblige une découpe spéciale de plaquettes dans le lingot. Il est donc compliqué d'utiliser cette technique pour la caractérisation de plaquettes issues de lingots de silicium industriel déjà découpés avec des épaisseurs inférieures à 200µm.

#### IV.1.1.b OXYMAP

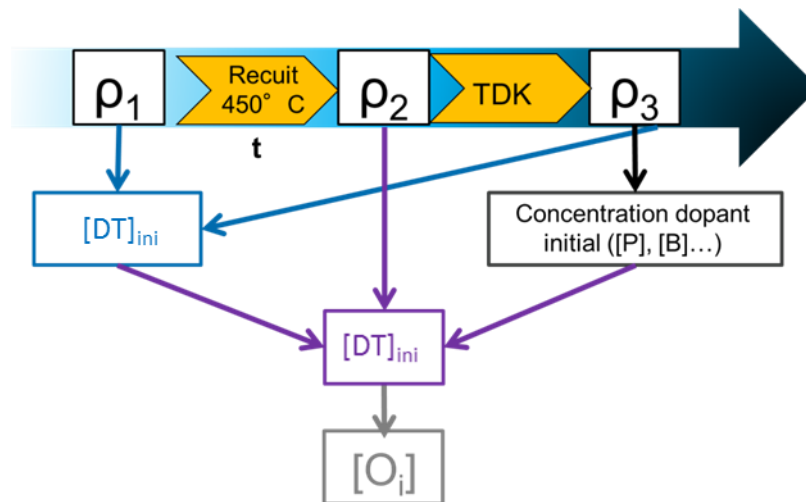
La méthode OXYMAP est une méthode alternative au FTIR pour la détermination de  $[O_i]$ . Elle a été mise au point au CEA-INES [Veirman2011][Veirman2013], puis un équipement de caractérisation a été développé en partenariat avec la société française *AET solar tech* [AETtechnologies2015].

Cette méthode est basée sur la modification de la résistivité du silicium par la génération de DT, liés à l' $O_i$ , lorsque que le c-Si subit des recuits à 450°C.

Une première mesure de résistivité ( $\rho_1$ ) est réalisée sur les plaquettes et correspond à la résistivité post-cristallisation du lingot (Figure IV-2). Puis les plaquettes sont recuites à 450°C pour une durée  $t$ . La durée de recuit doit être suffisante pour générer une quantité importante de DT ( $t \approx 60-180$ min) et obtenir une différence de résistivité significative.  $\rho$  est mesurée une deuxième fois ( $\rho_2$ ) dans les mêmes conditions que la mesure initiale (température, position). Il est alors possible de déterminer la concentration de DT générée

pendant le recuit ( $[DT]_{450}$ ). Plus de détails sur la génération des DT et leur activité dopante seront apporté au Chapitre : VI. La génération des DT est dépendante de la concentration en  $O_i$  et de la durée de recuit. Des modèles de génération dérivés de celui proposé par Wijaranakula [Wijaranakula1991] ont été développés à l'INES et permettent, en connaissant  $[DT]_{450}$  et  $t$ , de déterminer  $[O_i]$ .

Un dernier recuit à haute température ( $T > 700^\circ\text{C}$ ) permet de détruire les DT (TDK pour *Thermal Donors Killing*). La mesure de résistivité correspondante ( $\rho_3$ ) permet de déterminer la concentration en dopant initialement présent dans le silicium. Cette dernière mesure lorsqu'elle est associée à  $\rho_1$  permet également de calculer la quantité de DT généré lors de la cristallisation ( $[DT]_{ini}$ ).



**Figure IV-2 : Procédure de détermination de la  $[O_i]$  par la méthode OXYMAP [Veirman2013].**

Deux protocoles de mesures ont été utilisés en fonction de la destination des plaquettes en fin de caractérisation :

- Pour des mesures brutes de  $\rho$ ,  $[DT]$  et  $[O_i]$ , les plaquettes utilisées proviennent directement du lingot découpé en plaquettes. Les différents recuits seront réalisés sous air grâce à l'équipement de caractérisation OXYMAP. La contamination provenant de la zone écrouie peut se diffuser dans le silicium, les plaquettes ne sont plus utilisables pour des procédés SHJ.
- Pour les mêmes mesures associées à une caractérisation en durée de vie, les surfaces plaquettes seront polies et nettoyées. Les recuits se font dans un tube de recuit « propre » en présence d'un gaz neutre (argon).

Cette méthode permet d'obtenir des valeurs de  $[O_i]$ , comparables à celles obtenues par FTIR et présente également de nombreux autres avantages :

- Préparation aisée des échantillons,
- Cartographie rapide des plaquettes,
- Choix de sacrifier ou non des plaquettes,

- Mesures d'échantillons avec des épaisseurs faibles sans perdre de précision dans la mesure [Veirman2012].

## IV.1.2 Observations de joints de grains et dislocations

### IV.1.2.a Photoluminescence (PL)

La Photoluminescence (PL) est une méthode de caractérisation spectroscopique permettant d'observer la position de défauts dans une plaquette de silicium. Un flux lumineux provenant d'un laser vient exciter les électrons du silicium. Lors de leur d'excitation, les électrons retournent à leur état fondamental de façon non radiative, avec des recombinaisons de type SRH (surfactive ou volumique) ou de type Auger ou radiative, avec une émission de photons.

Ces photons sont captés grâce à une caméra CCD permettant d'obtenir une image spatiale de la qualité du matériau. Il est ainsi possible d'observer les défauts cristallins [Haunschild2010], les impuretés dans le volume de la plaquette [Haunschild2012] ainsi que les défauts surfaciques [Nos2016]. Pour la première catégorie de défauts, les plaquettes pourront être mesurées sans préparation spécifique, après la découpe des lingots, en supposant que la surface est homogène avec un taux de recombinaisons élevé dû à la zone écrouie. Si, toute fois, le contraste entre les défauts surfaciques et volumiques n'est pas suffisant, la surface des plaquettes doit être passivée ce qui permettra d'observer uniquement les défauts volumiques.

La Photoluminescence est un outil permettant de faire une cartographie rapide des zones défectueuses dans le silicium. Cependant, la taille des pixels de la caméra CCD limite la résolution de l'image obtenue et ne permet pas d'observer des défauts ponctuels de quelques microns.

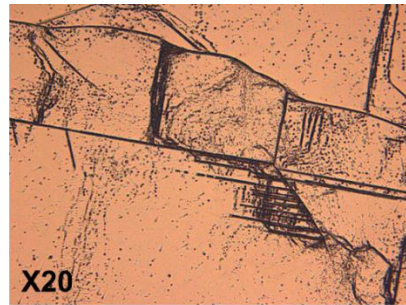
### IV.1.2.b Révélation chimique de défauts ponctuels : attaque Sopori

Les défauts cristallins qui ne sont pas visibles avec des techniques telles que la PL peuvent être révélées grâce à des gravures chimiques préférentielles. Les cinétiques de gravure sont plus élevées lorsque que les défauts sont présents ce qui permet leur révélation (Figure IV-3).

Différentes solutions chimiques existent se basant sur le même le principe : un agent oxydant forme un oxyde à la surface du silicium puis un composé réducteur le grave. La réduction est plus rapide au niveau des défauts, et provoque une sur-gravure. L'acide fluorhydrique HF est principalement utilisé comme agent réducteur dans ces solutions. Le Chrome est utilisé dans de nombreuses solutions comme oxydant [Secco1972] [Wright1977][Yang1982], cependant sa dangerosité nous a amené à préférer des solutions facilement utilisables.

La solution Sopori a été privilégiée, comme alternative aux solutions contenant du Cr, pour la révélation des dislocations. Le Cr est remplacé par de l'acide nitrique ce qui permet des conditions d'utilisation beaucoup plus simples [Sopori1984]. Cette solution est composée de HF/HNO<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH dans des proportions 36/20/1.

Après la révélation, les dislocations sont observées à l'aide d'un microscope optique (Figure IV-3).



*Figure IV-3 : exemple d'image obtenue, durant cette thèse, à l'aide d'un microscope après révélation chimique des dislocations réalisée avec la solution Sopori.*

### IV.1.3 Mesure de la résistivité du silicium

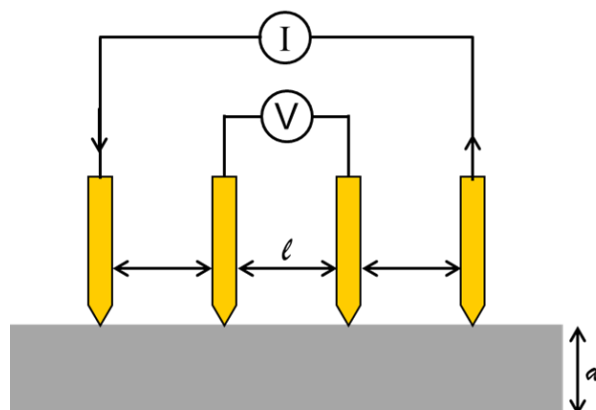
La résistivité ( $\rho$ ) exprime le pouvoir conducteur d'un matériau. Plus cette valeur est faible, et moins le matériau s'oppose au passage d'un courant électrique. Dans un matériau semi-conducteur,  $\rho$  dépend de la concentration en porteurs de charges majoritaires ( $n_0$  dans le cas d'un matériau dopé de type-n).  $n_0$  peut être assimilé à la quantité de dopant. :

$$\rho = \frac{1}{q \times \mu_n \times n_0} \quad \text{IV-1}$$

Durant cette thèse, deux méthodes ont été utilisées pour mesurer  $\rho$  : la méthode des 4 pointes et la méthode des courants de Foucault

#### IV.1.3.a Méthodes des 4 pointes

La méthode des 4 pointes est la plus répandue pour la mesure des résistivités sur plaquettes. Elle consiste à mettre en contact des pointes métalliques, séparées d'une distance  $l$ , avec la surface de l'échantillon. Un courant passe entre les pointes extérieures et une tension est mesurée en se servant des pointes intérieures (Figure IV-4).



*Figure IV-4 : schéma de fonctionnement de la méthode de mesure 4 pointes.*

Grâce à cette mesure, une valeur de  $R_{\square}$  est obtenue [Smits1957] :

$$R_{\square} (\Omega/\square) = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad \text{IV-2}$$

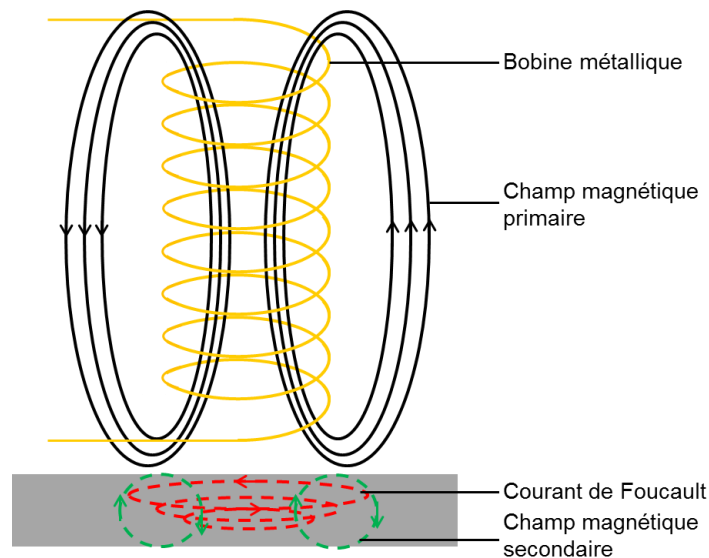
Cette valeur est principalement utilisée pour évaluer la résistivité de couches fines. Pour obtenir, celle du c-Si en volume il suffit d'intégrer l'épaisseur de la plaquette ( $d$ ) à la mesure de  $R_{\square}$  :

$$\rho (\Omega \cdot \text{cm}) = R_{\square} \times d \quad \text{IV-3}$$

Cette technique a été principalement utilisée pour la mesure de résistivité à l'échelle de la plaquette de silicium

#### IV.1.3.b Méthodes du courant de Foucault (eddy current)

Pour cette méthode, un courant électrique alternatif est injecté dans une bobine métallique. Ce courant crée un champ magnétique, dit *primaire*. Lorsque le silicium se trouve à proximité de la bobine, il interagit avec ce champ magnétique créant une force électromotrice dans le volume induisant des courants de Foucault. Ces courants forment un champ magnétique secondaire s'opposant au premier champ (Figure IV-5).



**Figure IV-5 : schéma de fonction de la mesure de résistivité par méthode des courants de Foucault d'après [Johnson2001].**

Le champ secondaire perturbe le champ magnétique de la bobine, créant des variations d'amplitude de son signal. Cette variation est mesurée et permet de déterminer la résistivité du matériau.

Cette méthode a été utilisée pour réaliser des cartographies de résistivité à l'échelle du lingot (semilab WT-2010D).

### IV.1.4 Mesure de la durée de vie des porteurs de charges

La durée de vie des porteurs de charges est l'un des paramètres les plus importants pour évaluer la qualité du c-Si. Dans ce travail de thèse, cette évaluation a été adaptée à la structure de cellule SHJ. En effet, la nécessité d'utiliser des matériaux de très haute qualité pour obtenir des rendements de conversion élevés impose de pouvoir mesurer des durées de vie élevées. Dans un premier temps, la méthodologie de préparation des échantillons a été décrite puis trois techniques de mesures de durées de vie le seront également : la technique de décroissance de la photoconductivité suivie par micro-ondes ( $\mu$ W-PCD), les techniques de mesure de la photoconductivité en état de quasi équilibre (QssPC) et état transitoire (trPCD).

#### IV.1.4.a Passivation des surfaces et choix des couches passivantes

Les différentes techniques de mesures de la durée de vie des porteurs de charges permettent d'obtenir une durée de vie effective ( $\tau_{eff}$ ), pour laquelle contribuent la qualité de silicium cristallin et la passivation des surfaces avant et arrière. Dans le cas d'une qualité de passivation symétrique,  $\tau_{eff}$  peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S_{eff}}{d} \quad \text{IV-4}$$

Où  $\tau_{bulk}$  est la durée de vie des porteurs de charges minoritaires dans le silicium cristallin ;  $S_{eff}$ , la vitesse de recombinaison effective de surface et  $d$ , l'épaisseur de l'échantillon.

Afin d'évaluer rapidement la qualité du c-Si, la mesure de  $\tau_{eff}$  doit être la plus proche possible de celle du  $\tau_{bulk}$ . Dans la

Figure IV-6, nous pouvons observer l'influence de la  $S_{eff}$  sur les valeurs de durée de vie effectives obtenues. Les surfaces doivent être le moins recombinantes possible pour obtenir des mesures correspondantes à celles du silicium cristallin et non à celles de la surface. Ceci est d'autant plus critique pour des qualités de matériau élevées..

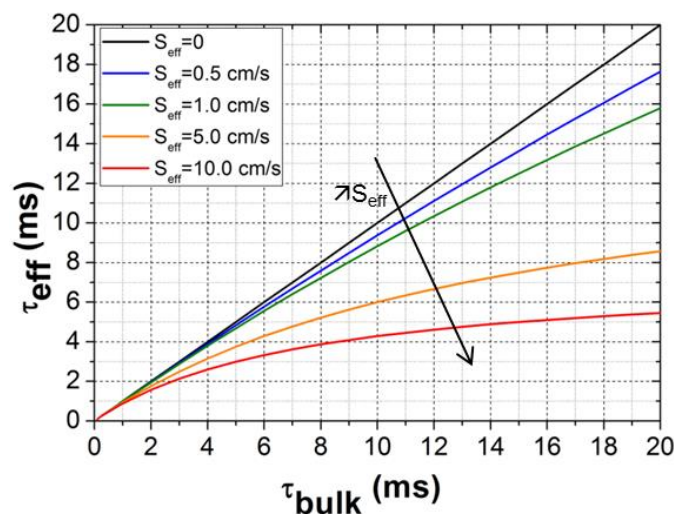


Figure IV-6 : Variation de la durée de vie effective des porteurs de charge en fonction de celle du silicium cristallin pour différentes vitesses de recombinaison effective de surface.

Pour réduire, les  $S_{\text{eff}}$ , des couches minces passivant les défauts surfaciques doivent être déposées sur les surfaces. Les plus couramment utilisées sont les couches d'oxyde thermique ( $\text{SiO}_x$ ) formées à des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$  [Stephens1994, Schultz2008], de nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) déposée à des températures avoisinant les  $400^\circ\text{C}$  [Schmidt2001, Kerr2002] ou un empilement des deux [Larionova2010]. Ces couches permettent d'obtenir une bonne passivation des surfaces avec des valeurs de  $S_{\text{eff}} < 1\text{cm/s}$ . Cependant, leurs conditions de déposition peuvent modifier les propriétés du silicium notamment à cause de températures élevées dans un cas [Borghesi1995] et d'une passivation par hydrogénation des défauts dans l'autre [Bertoni2011, Sheoran2008].

Le procédé de fabrication des cellules solaires SHJ à basse température utilisé durant ce travail de thèse (avec les procédés décrits en II-8) ne modifie pas les propriétés du c-Si. Il est donc nécessaire d'évaluer les plaquettes sans altérer ou améliorer leur qualité afin de pouvoir faire un comparatif avec les performances photovoltaïques des cellules SHJ. C'est dans cette optique que les couches d'a-Si:H ont été choisies pour la passivation de surface, en raison de leur faible température de déposition ( $< 250^\circ\text{C}$ ) et de leurs propriétés de passivation de surface élevées.

#### IV.1.4.b Préparation des échantillons et améliorations de la passivation

Afin d'optimiser la passivation des surfaces, les plaquettes sont polies chimiquement avec des solutions de KOH à 20%<sub>w</sub>. La profondeur gravée est de l'ordre de  $15\mu\text{m}$  par face pour s'affranchir complètement de la zone écaillée. Le polissage permet également de réduire plus facilement les défauts d'interface par rapport à une surface texturée [Angermann2009]. Les plaquettes sont ensuite nettoyées avec une recette d'oxydation/désoxydation utilisant l'EDI- $\text{O}_3$  et le HF (voir §II.3.2). L'étape finale, avant la déposition des couches d'a-Si:H, doit être une étape de désoxydation afin de prévenir la formation d'oxyde natif et de le remplacer par des liaisons Si-H en surface. Ceci permet de réduire considérablement les  $D_{\text{it}}$  [Angermann2008] et d'obtenir des passivations de surfaces élevées.

Deux types de couches/empilement ont été déposés pour la passivation des surfaces : une couche d'a-Si:H intrinsèque épaisse ou un empilement de couches a-Si:H intrinsèque et dopées. Les couches d'a-Si:H ont été déposées par RF-PECVD dans une chambre « prototype » développé par Jusung. Les précurseurs gazeux du silicium utilisés pour les dépôts des couches intrinsèques sont le silane ( $\text{SiH}_4$ ) et l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et de la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) est ajouté pour le dopage de type-n. Les paramètres de déposition des couches ainsi que leur épaisseur sont retranscrits dans le Tableau IV-1. Les couches sont déposées sur les deux côtés des paquettes afin d'obtenir une passivation.

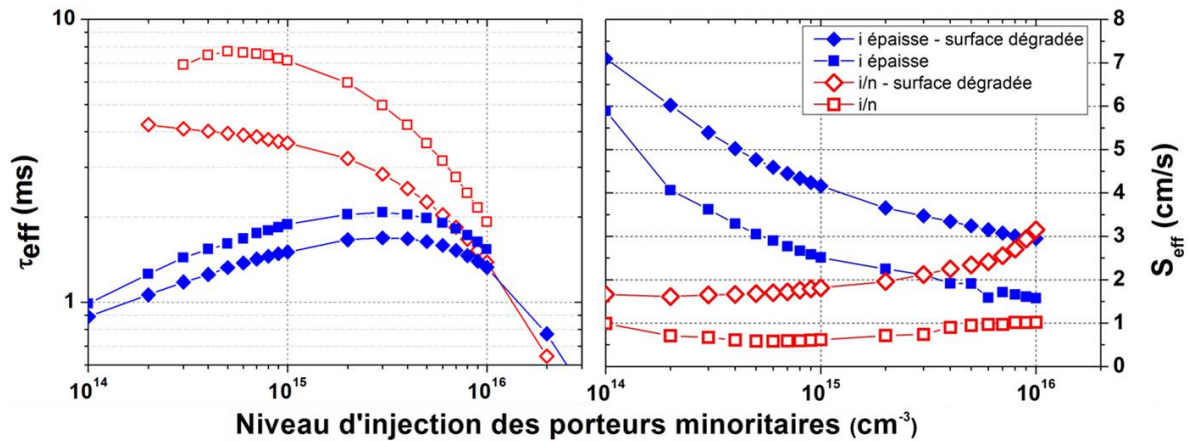
**Tableau IV-1 : Paramètres de déposition et épaisseurs des couches utilisées pour la passivation de surface des plaquettes.**

couche	Température ( $^\circ\text{C}$ )	Pression (Torr)	débit $\text{SiH}_4$ (sccm)	Débit $\text{H}_2$ (sccm)	Débit $\text{PH}_3$ (sccm)	épaisseur (nm)
i épaisse	220	1,5	215	860	0	60-65
i/n	i	220	215	860	0	36-38
	n	220	0,8	215	215	



Dans un premier temps, la couche intrinsèque épaisse a été privilégiée pour évaluer la qualité des matériaux (utilisée dans le chapitre V). Cette couche présente de très bonnes propriétés de passivation chimique mais peu de passivation par effet de champ. L'utilisation de matériaux avec des qualités de durée de vie volumique de plus en plus élevées a nécessité l'utilisation de nouvelles couches passivantes. Le choix s'est porté sur un empilement de couches, intrinsèque et dopée n, alliant à la fois des propriétés de passivation chimique élevée et de passivation par effet de champ. Dans la Figure IV-7, nous pouvons observer le gain de durée de vie effective mesuré avec l'amélioration de la passivation de surface apporté par le changement de couches de passivation. l'empilement (i/n) permet d'obtenir des  $S_{eff} < 1 \text{ cm/s}$ .

Il est important de noter que la qualité de la surface doit être optimale pour mesurer de très haute durée de vie. En effet, une dégradation de la qualité du nettoyage (de l'étape finale de désoxydation dans la Figure IV-7) engendre une augmentation de la vitesse de recombinaison de surface. Pour contrôler la qualité de surface, un matériau de référence sera utilisé à chaque procédure de passivation des surfaces.



**Figure IV-7: Influence de la passivation de surface des couches intrinsèques épaisses (en bleu) et de l'empilement (i/n) (en rouge) sur la durée de vie effective (à gauche) mesurée pour une plaquette FZ (3Ω.cm, 150μm) par tr-PCD et la vitesse de recombinaison de surface (à droite) avec un état de surface optimale (□) et dégradé (◇).**

#### IV.1.4.c Technique de décroissance de la photoconductivité ( $\mu\text{W-PCD}$ )

La technique de décroissance de la photoconductivité suivie par micro-onde mesure la réflexion de micro-ondes électromagnétiques. Les porteurs de charge sont photo-générés grâce à un pulse laser, ce qui engendre un potentiel qui décroît lors de la désexcitation des électrons. La différence de potentiel ( $\Delta V$ ) permet d'avoir accès à  $\tau_{eff}$  suivant l'expression suivante:

$$\Delta V(t) = V_0 \left[ 1 + \exp\left(\frac{-t}{\tau_{eff}}\right) \right] \quad \text{IV-5}$$

Cependant, la réflectivité des micro-ondes ne varie pas linéairement avec la densité de porteurs de charge. Il n'est donc pas possible d'obtenir une  $\tau_{eff}$  en fonction du niveau



d'injection. Cette technique sera tout de même utilisée pour obtenir des cartographies de durée de vie précises (Semilab WT-2000).

#### IV.1.4.d Technique de mesure de photoconductivité en régime quasi-stationnaire (Qss-PC)

La mesure de durée de vie grâce à la technique de mesure de conductivité en régime quasi-stationnaire (Qss-PC pour *Quasi-steady-state PhotoConductance*) consiste à éclairer une zone de la plaquette de silicium avec un flash lumineux [Sinton1996]. Lors de l'éclairement, la conductance du silicium est modifiée par la génération des porteurs de charge et mesurée en fonction du temps. Lorsque  $\tau_{eff}$  est inférieure à la durée du flash ( $\approx 150\mu s$ ), l'intensité lumineuse est considérée comme constante avec un niveau d'injection des porteurs constant.

En parallèle, de la mesure de conductivité, l'intensité lumineuse est directement mesurée ainsi que le taux de génération (G) associé qui est mesuré avec une cellule de référence donnant finalement accès à  $\tau_{eff}$  en fonction du niveau d'injection ( $\Delta n$ ) :

$$\tau_{eff}(\Delta n) = \frac{\Delta n}{G} \quad \text{IV-6}$$

Avec cette technique, il est possible de mesurer une durée de vie effective sur une zone d'environ  $4\text{cm}^2$  (Sinton WCT120). Cependant,  $\tau_{eff}$  doit être faible ( $< 150\mu s$ ) pour que les équations de détermination des durées de vie soient valables.

#### IV.1.4.e Technique de mesure de photoconductivité en régime transitoire (tr-PCD)

La mesure de durée de vie par la mesure de conductivité en régime transitoire (Tr-PCD pour Transient Photoconductance) s'applique lorsque le taux de génération des porteurs de charge est supérieur aux taux de recombinaison. Pour cela, la plaquette de silicium est éclairée avec un flash lumineux très court.  $\tau_{eff}$  est calculée en suivant l'expression suivante :

$$\tau_{eff}(\Delta p) = -\frac{\Delta p}{d\Delta p/dt} \quad \text{IV-7}$$

Cette technique a été principalement utilisée durant ce travail de thèse pour l'évaluation de matériaux de haute qualité (Sinton WCT-120).

Il est également possible d'extraire une valeur de tension de circuit ouvert provenant de la concentration des porteurs de charge ( $V_{co,impl}$ ) :

$$V_{co,impl} = \frac{kT}{q} \ln \left[ \frac{(N_d + \Delta p) + \Delta p}{n_i^2} \right] \quad \text{IV-8}$$

Avec  $N_d$ , le dopage du silicium cristallin et  $\Delta p$  le niveau d'injection des porteurs de charges minoritaires.

Dans la suite de ce manuscrit, lorsque la durée de vie n'est pas exprimée sous forme de courbe en fonction du niveau d'injection des porteurs de charge minoritaires, elle sera donnée pour un niveau d'injection de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$ .

## IV.2 Caractérisation des cellules solaires

### IV.2.1 Mesure tension-courant sous éclairement

La mesure de courant-tension ( $I(V)$ ) permet d'avoir accès aux paramètres caractéristiques des cellules solaires : la densité de courant-circuit ( $J_{cc}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ), le facteur de forme (FF) et, finalement le rendement de conversion cellule ( $\eta$ ).

Afin d'obtenir des courbes  $I(V)$ , les cellules sont éclairées sous un spot lumineux simulant le spectre solaire (AM1.5). L'intensité du faisceau lumineux est fixée à  $1000 \text{W/m}^2$  sous une température de  $25^\circ\text{C}$  (norme STC). Une tension est ensuite imposée à la cellule afin de mesurer un courant. Les valeurs des différents paramètres sont extraites sous différentes conditions :

- La  $V_{co}$  correspond à la tension obtenue lorsque le  $J_{cc}$  est nulle et s'exprime sous la forme :

$$V_{co} = \frac{n_1 k T}{q} \ln \left[ \frac{J_{ph}}{J_{01}} + 1 \right] \quad \text{IV-9}$$

- La  $J_{cc}$  est obtenue lorsque la  $V_{co}$  est nulle et correspond à la densité de courant photogénérée ( $J_{ph}$ ) :

$$J_{cc} \approx J_{ph} \quad \text{IV-10}$$

- Le FF correspond au rapport de la puissance maximale ( $P_{max}$ ) délivrée par la cellule à laquelle sont associées une tension ( $V_m$ ), une densité de courant ( $J_m$ ) et la puissance maximale délivrée par la même cellule en l'absence des différentes résistivités ( $=V_{co} \cdot J_{cc}$ ). Il s'exprime sous la forme suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} \times J_{cc}} = \frac{V_m \times J_m}{V_{co} \times J_{cc}} \quad \text{IV-11}$$

- Le rendement de conversion qui est la contribution de ces paramètres :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{co} \times J_{cc} \times FF \times S}{P_{in}} \quad \text{IV-12}$$

Où  $S$  est la surface de la cellule exposée à l'éclairage et  $P_{in}$  la puissance lumineuse incidente.

## IV.2.2 Mesure tension-courant sous obscurité

La mesure de I(V) sous obscurité consiste à imposer une tension à la cellule sans l'éclairer. Elle permet d'obtenir ses paramètres de fonctionnement qui dépendent des différents mécanismes de diffusion et de recombinaisons des diodes et les pertes résistives décrites par le modèle à deux diodes.

## IV.2.3 Modèle à 2 diodes

Le fonctionnement des cellules solaires à hétérojonction peut être simulé grâce à un modèle théorique appelé *modèle à deux diodes* (Figure IV-8).

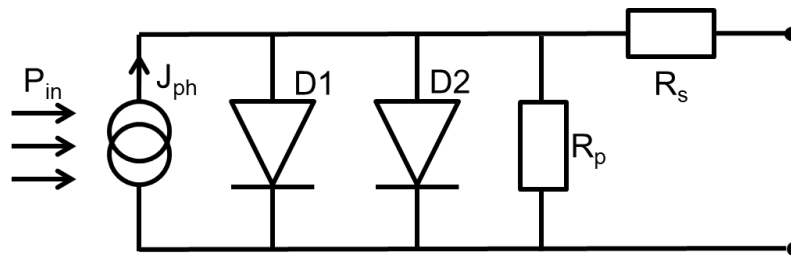


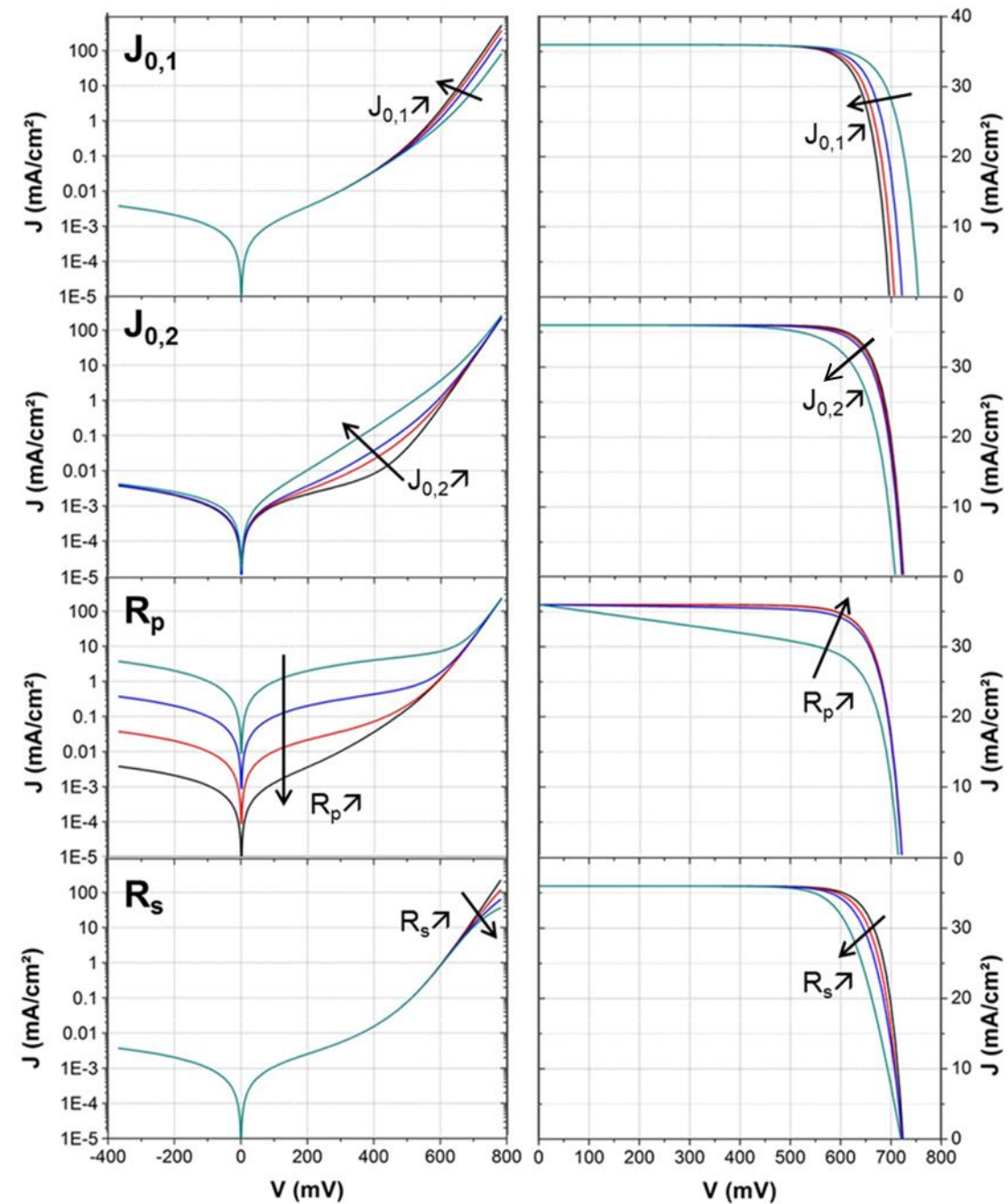
Figure IV-8 : représentation schématique du modèle à deux diodes.

Ce modèle est composé de deux diodes (D1 et D2) caractérisées par leur facteur d'idéalité ( $n$ ) et leur densité de courant de saturation ( $J_0$ ). La diode 1 correspond aux différents phénomènes de diffusion des porteurs de charge majoritaires. La qualité de cette diode va principalement influencer les valeurs de  $V_{co}$ . La diode 2 concerne les différents phénomènes présents dans la zone de charge d'espace. La qualité de la diode est influencée par les recombinaisons et le transport des charges par effet tunnel. Ce modèle prend également en compte les différentes résistivités parasites présentes lors du fonctionnement des cellules. La résistivité en série ( $R_s$ ) provient de la résistivité des différentes couches, interface et métallisation. La résistivité en parallèle ( $R_p$ ) provient d'une mauvaise isolation entre les faces avant et arrière de la cellule créant un court-circuit. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$J = J_{0,1} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{n_1 kT} \right] - 1 \right\} + j_{0,2} \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{n_2 kT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{ph} \quad \text{IV-13}$$

Où  $J_{ph}$  est la densité de courant photogénérée et  $J$  la densité de courant mesurée. Dans la Figure IV-9, il est possible d'observer l'influence des différents paramètres sur les courbes I(V) sous éclairage et sous obscurité.

Pour un même courant photogénéré, les différentes pertes résistives ( $R_s$  et  $R_p$ ) vont principalement influencer le FF, tout comme le  $J_{02}$ , tandis que le  $J_{01}$  va fortement influencer la  $V_{co}$ .



**Figure IV-9 : Comportement des courbes  $I(V)$  sous obscurité (à gauche) et sous éclairage (à droite) en fonction du  $J_{0,1}$ ,  $J_{0,2}$ ,  $R_s$  et  $R_p$ .**

#### IV.2.4 Mesure de courants induits par un faisceau lumineux (LBIC)

La technique de mesures du courant induit par un faisceau lumineux (LBIC pour *light beam induced current*) permet de cartographier la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires ( $L_p$ ) sur l'ensemble d'une cellule solaire.

Dans ce but, un courant est généré à différentes longueurs d'onde ( $\lambda = 852, 946$  et  $976\text{nm}$ ) auxquelles sont associées une profondeur de pénétration dans le silicium. Ce qui donne accès localement à une efficacité quantique interne (IQE). Cette dernière est obtenue à partir de l'efficacité quantique externe (EQE) correspondant au nombre de photons collectés dans la cellule sur le nombre de photons incidents. Elle peut être calculée pour les 3 longueurs d'onde. En s'affranchissant des photons réfléchis et en ne prenant en compte que les photons absorbés, il est possible de calculer une IQE, suivant la relation :

$$IQE(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{q \times \Phi(\lambda) \times (1 - R(\lambda))} \quad \text{IV-15}$$

Où  $J(\lambda)$  est le courant associé à chaque longueur d'onde,  $\Phi(\lambda)$  est le flux de photons incident,  $R(\lambda)$  la réflectivité et  $q$  la charge élémentaire. En associant le coefficient d'absorption propre à chaque longueur d'onde ( $\alpha(\lambda)$ ) et l'IQE, il est possible de déterminer la longueur de diffusion :

$$\frac{1}{IQE(\lambda)} = \frac{1}{\alpha(\lambda) \times L_p} + 1 \quad \text{IV-16}$$

Cette technique a été principalement utilisée pour cartographier les cellules solaires finies et observer l'impact des défauts cristallins sur la longueur de diffusion de porteurs de charges.

### IV.3 Simulation AFORS-HET

Dans le cadre de cette thèse, en parallèle des mesures de durée de vie et  $I(V)$ , l'impact des propriétés électriques du silicium sur les performances photovoltaïques a également été simulé à l'aide du logiciel AFORS-HET (Automat FOR Simulation of HETerostructures) [Varache2015]. Ce logiciel a été développé au *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialienund Energie* (HZB). Il est particulièrement utilisé pour la simulation 1D de structure à hétérojonction.

La structure de cellule solaire utilisée est composée d'une couche de silicium cristallin jouant le rôle d'absorbeur. Ce sont les paramètres de cette couche qui seront modifiés pour évaluer l'impact des propriétés du silicium cristallin sur les performances cellules ; notamment le dopage (Nd) et le type de défaut (niveau dans le gap et leur concentration). Pour simplifier les simulations, la position des défauts a été fixée par défaut au milieu du gap du silicium ( $\approx 0.56\text{eV}$ ) et la durée de vie des porteurs de charge sera calculée en suivant l'équation suivante :

$$\tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t} \quad \text{IV-17}$$

Où  $\sigma_p$  est la section de capture des trous,  $v_{th}$  vitesse thermique des trous et  $N_t$  la densité des défauts.

**Tableau IV-2 : Paramètres des différentes couches utilisées pour les simulations AFORS-HET.**

	c-Si (n)	a-Si:H (n)	a-Si:H (p)	a-Si:H (i)
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	150	$9 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$
Affinité électronique (eV)	4,05	3,824	3,824	3,824
Band gap (eV)	1,124	1,7	1,7	1,7
Band gap optique (eV)	1,124	1,7	1,7	1,7
Densité d'état dans la bande de conduction $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2,8 \times 10^{19}$	$1,0 \times 10^{20}$	$1,0 \times 10^{20}$	$1,0 \times 10^{20}$
Densité d'état dans la bande de valence $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2,7 \times 10^{19}$	$1,0 \times 10^{20}$	$1,0 \times 10^{20}$	$1,0 \times 10^{20}$
Mobilité des électrons ( $\text{cm}^{-3}$ )	variable	0,5	0,5	0,5
Mobilité des trous ( $\text{cm}^{-3}$ )	variable	0,5	0,5	0,5
Concentration en dopant accepteur $N_a$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	0	0	$9,12 \times 10^{19}$	0
Concentration en dopant donneur $N_d$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	variable	$1,71 \times 10^{19}$	0	0
Position du défaut dans le gap (eV)	variable	-	-	-
Section de capture des trous ( $\text{cm}^2$ )	$1,0 \times 10^{14}$	-	-	-
Section de capture des électrons ( $\text{cm}^2$ )	$1,0 \times 10^{14}$	-	-	-
Densité de défauts ( $\text{cm}^{-3}$ )	variable	-	-	-

Cet outil sera principalement utilisé dans le chapitre 6 pour une architecture de cellule avec l'émetteur en face arrière. Les paramètres des différentes couches sont précisés dans le tableau IV-2.

#### IV.4 Conclusion chapitre IV

Les principales techniques présentées dans ce chapitre ont permis de caractériser la composition, la structure cristalline ainsi que les propriétés électriques des différents types de silicium cristallins étudiés. La caractérisation du silicium a été couplée à une caractérisation électrique des dispositifs photovoltaïques finis afin d'évaluer l'influence du premier sur le deuxième. En parallèle, des simulations ont été menées pour déterminer des tendances de comportements de propriétés photovoltaïques des cellules et confirmer les hypothèses émises.



## **Chapitre : V - Le silicium Mono-like pour les cellules SHJ**

### **V.1 Présentation de la technologie de cristallisation mono-like**

Qu'on l'appelle quasi-mono ou mono<sup>2</sup>, le principal objectif de la cristallisation de silicium *mono-like* (ML) est d'allier la *forte productivité* du silicium multicristallin à la *qualité monocristalline* du silicium Czochralski. Les lingots mono-like sont cristallisés à l'aide de *fours de solidification dirigée*, tout comme le silicium multicristallin. L'orientation monocristalline du silicium est obtenue en tapissant le fond des creusets de plaquettes épaisses de Cz-Si, ces dernières jouant le rôle de *germes* lors de la cristallisation.

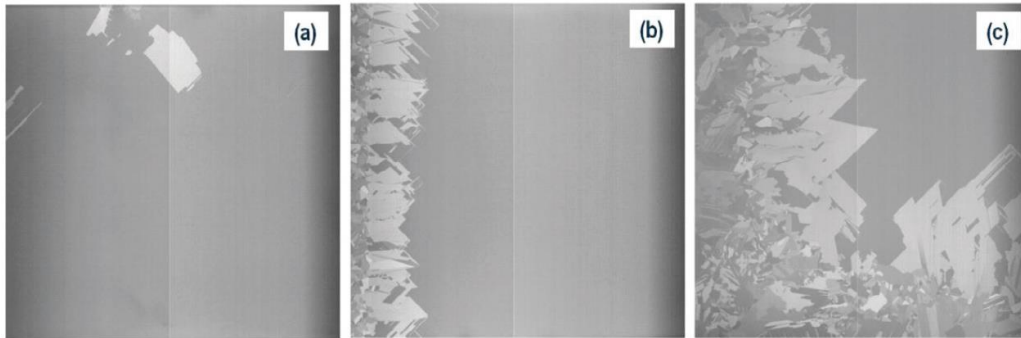
Les premiers travaux rapportant la cristallisation de ce type lingot ont été présentés par BP Solar en 2008 sous le nom de mono<sup>2</sup> [Stoddard2008] et ont démontré la possibilité d'obtenir du silicium monocristallin dans des fours de solidification dirigée. La même année les premières cellules provenant de cette technologie ont été produites par JA Solar [Stoddard2009]. Comparé au silicium multicristallin communément utilisé pour la fabrication de cellules solaires à homojonction, un gain de rendement a été obtenu, et ceci pour un même procédé de fabrication de cellules solaires. Dans cette même étude, un comparatif entre la texturation des surfaces avec une solution acide, utilisée industriellement pour le silicium multicristallin, et une texturation alcaline, utilisée pour le silicium monocristallin, a été réalisée. Contrairement à la texturation acide, la texturation alcaline est anisotropique et forme des pyramides (pour du c-Si orienté  $\langle 100 \rangle$ ), ce qui permet d'obtenir une réduction de la réflectivité des surfaces (voir §II.3.1) et, ainsi, un gain en courant. Dans ce cas, la modification du procédé chimique de texturation des cellules permet de profiter pleinement de la monocristallinité du ML.

Pour les acteurs industriels du photovoltaïque, utilisant le silicium multicristallin pour la fabrication de cellules solaires, le ML permettrait d'incrémenter rapidement leur ligne de production. Il leur suffirait de ne modifier que le procédé d'utilisation de leur four (ajout de germe, modification des profils thermiques de croissance,...) voire les solutions de texturation (passage de solution acide à alcaline), pour augmenter les rendements de conversion et ceci à moindre coût.

Les profils thermiques lors de la cristallisation des lingots ML sont très importants. En effet, ils sont différents de ceux utilisés pour la cristallisation de silicium multicristallin et doivent être adaptés pour obtenir un matériau de bonne qualité. Lorsque la thermique des fours est mal maîtrisée, des cristaux avec des orientations différentes de celui du germe peuvent se former donnant plusieurs grades de silicium suivant la proportion de la zone multicristalline dans plaquette [Jouini2012, Kaden2012]. Un exemple de différentes classes de ML est présenté dans la Figure V-1. Ce point particulier a poussé les fabricants de four de solidification dirigée, tels que GT Advanced technologies, DC wafers ou ECM Greentech, à



développer des designs de fours optimisés pour le ML mais également utilisable pour la production de silicium multicristallin (le contraire n'étant pas toujours possible).

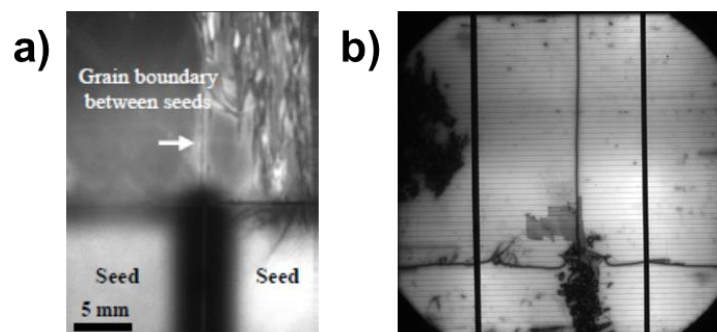


**Figure V-1 : exemple de classification de silicium mono-like proposé par Q-cells : a) classe I ; b) classe II ; classe III [Kaden2012].**

Egalement, un nombre important de dislocations peut être généré lors de la cristallisation des lingots ML. L'initiation de ces dislocations est principalement due :

- à la reprise de cristallisation sur germe au début du procédé (Figure V-2.a). Plusieurs éléments peuvent favoriser leur génération à cette étape, comme une mauvaise maîtrise thermique du bain de silicium lors du refroidissement ou une topologie de surface des germes non adaptée [Amaral de Oliveira2013] ;
- à une mauvaise qualité/orientation des joints entre germes (Figure V-2.b) [Amaral de Oliveira2013][Ervik2014]. En effet, il est nécessaire d'utiliser plusieurs germes de silicium monocristallin, leur taille étant limitée par la cristallisation de lingot Cz et leur diamètre respectifs. Les germes forment ainsi un pavage au fond du creuset de cristallisation qui peut conduire à la génération de défauts cristallographiques.

La propagation et multiplication des dislocations sont liées à la thermique du bain de silicium lors de la cristallisation et plus particulièrement la courbure du front de solidification. En effet, ce dernier induit des contraintes thermomécaniques favorisant leur multiplication.



**Figure V-2 : a) Exemples de propagation de dislocations provoquées par des défauts à la surface de germe [Amaral de Oliveira2013], b) mesure par électroluminescence d'une cellule SHJ réalisée durant ce travail de thèse et fabriquée à partir d'une plaquette de silicium mono-like pour laquelle les dislocations se propagent au niveau d'un joint de germes.**

Depuis le début de son développement, le silicium ML a connu un essor important auprès de nombreux instituts et industriels permettant peu à peu d'améliorer les propriétés cristallines et électriques du matériau ainsi que les rendements de conversion, principalement avec des technologies à HMJ (Figure V-3). Ce type de matériau est d'autant plus intéressant que la taille des lingots ne cesse de croître (aujourd'hui de taille G6 permettant de cristalliser 36 briques en une seule fois) et qu'il est compatible avec une découpe au fil diamant (principale rupture technologique de ces dernières années dans le domaine du PV c-Si) permettant de réduire les coûts de production des plaquettes

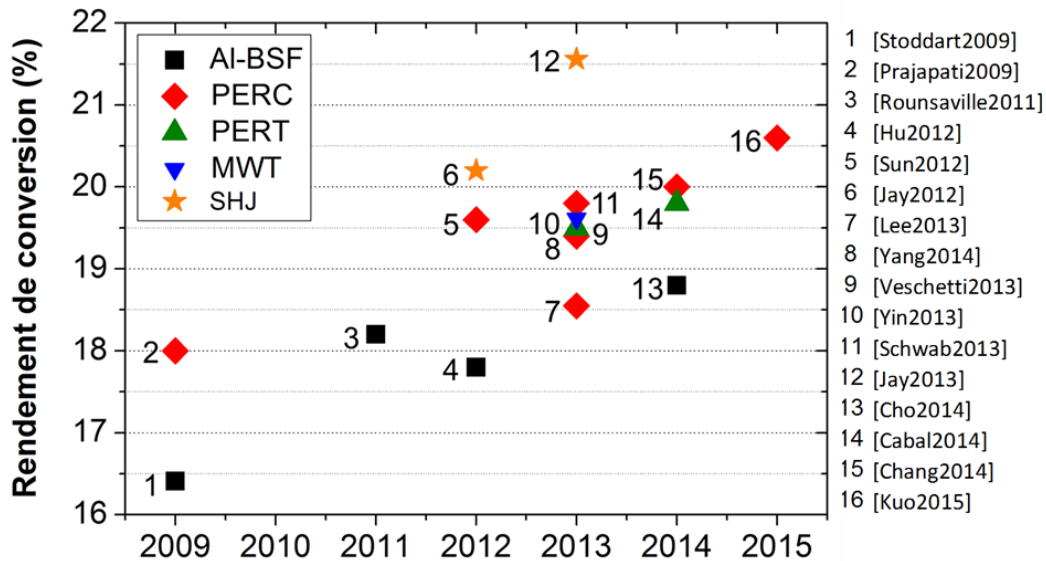


Figure V-3 : évolution du rendement de conversion pour différentes technologies de cellule solaire. (★ : Ce travail)

Dans ce chapitre, différents lingots provenant de la technologie de cristallisation ML développée au CEA-INES [Jouini2012][Pihan2013] ont été étudiés. Le potentiel de ce type de matériau ainsi que les différentes contraintes liées à son utilisation pour la fabrication de cellules solaires SHJ ont été examinés.

## V.2 Cristallisation des lingots

Avec cette étude, nous proposons d'examiner les performances PV de deux lingots mono-like. Le premier (ML1) provient d'un four utilisé initialement pour la cristallisation de lingot multicristallin. Pour le deuxième lingot (ML2), la thermique du four de cristallisation utilisé a été optimisée pour la production de lingot monocristallin. La principale différence entre ces deux cristallisations provient du front de solidification liquide/solide qui est concave dans le premier cas et convexe dans l'autre.

Pour chaque cristallisation, un pavage de 4 germes d'environ 156x156x30mm<sup>3</sup> a été utilisé ainsi que des charges de silicium de grade EG-Si. Deux lingots G2, correspondant à quatre briques de section carrée 156x156mm<sup>2</sup>, ont été obtenus, avec pour hauteur respective 178mm et 185mm. Une brique de chaque lingot a été utilisée pour la production de plaquettes destinées à la fabrication de cellules solaires SHJ. Pour les deux briques, 20mm ont été

découpés en bas (première fraction solidifiée) et 36mm en haut de la brique (dernière fraction solidifiée) afin de supprimer les *red zone*. Les dimensions finales de la brique ML1 sont  $156 \times 156 \times 122 \text{mm}^3$  et  $156 \times 156 \times 134 \text{mm}^3$  pour la brique ML2. Entre 300 et 350 plaquettes ont été obtenues par brique.

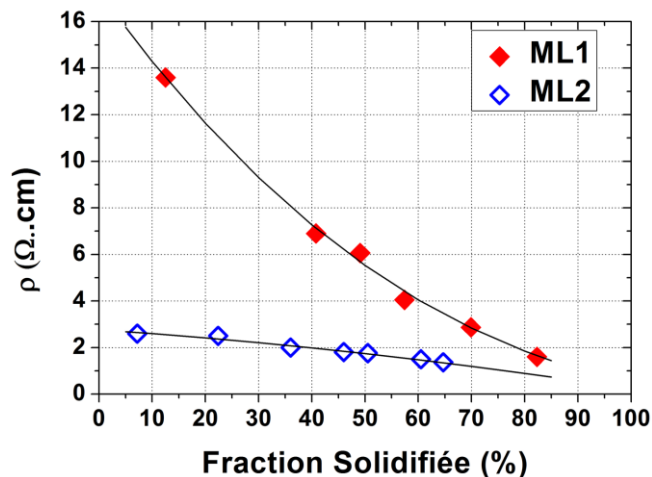


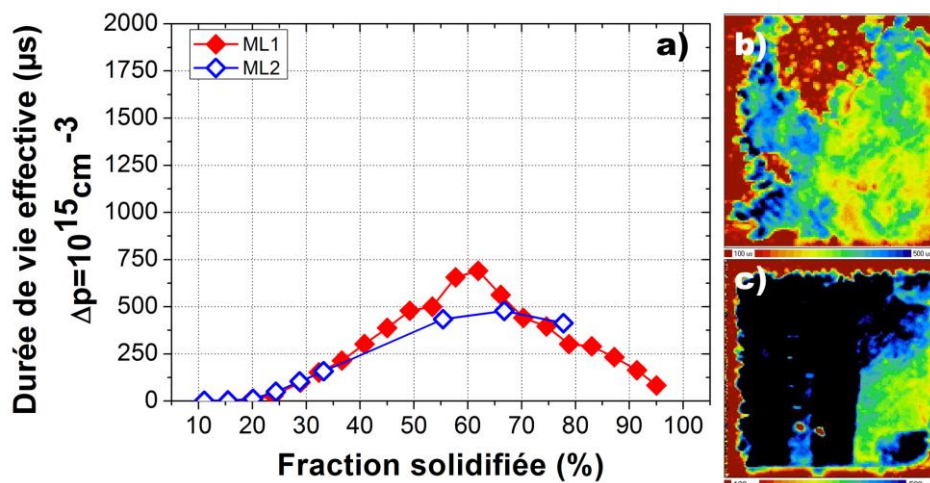
Figure V-4 : Résistivité en centre de plaquettes provenant des briques ML1 et ML2.

Le silicium a été dopé avec du phosphore pour générer un dopage de type-n. La résistivité au centre des plaquettes varie avec la hauteur de lingot de 13,7 à  $1,6 \Omega \cdot \text{cm}$  pour ML1 et de 2,6 à  $1,3 \Omega \cdot \text{cm}$  pour ML2. La différence de variation de dopage est due à des quantités initiales de phosphore et des paramètres de cristallisation différents (vitesse de cristallisation, forme du front de solidification solide/liquide, ...).

## V.3 Evaluation et préparation des plaquettes pour la fabrication de cellules solaires

### V.3.1 Propriétés électriques du matériau après cristallisation

Afin d'évaluer la qualité du silicium le long de la brique, des plaquettes provenant de différentes hauteurs de lingot (ou fractions solidifiées) ont été prélevées. Leurs surfaces ont été passivées afin de réaliser des mesures de durée de vie effectives. Les mesures au centre des plaquettes sont représentées sur la Figure V-5.a, ainsi que deux exemples de cartographie de durée de vie en Figure V-5.b et c. La brique ML1 devenant multicristalline avec l'augmentation de la hauteur de lingot, des cartographies ont été réalisées, après texturation, afin d'observer les variations de réflectivité (Figure V-6.a,b,c,d). Ces mesures ont été associées à des cartographies de photoluminescence (Figure V-6. e,f,g,h) afin de corréler l'effet recombinant des grains/dislocations sur la durée de vie des porteurs de charge. La brique ML2 étant totalement monocristalline, l'inhomogénéité de réflectivité ne sera pas représentée mais celle de la durée de vie l'est dans la Figure V-7 grâce à des cartographies  $\mu\text{W-PCD}$ .



**Figure V-5 :** Mesures de durée de vie effective a) au centre de plaquettes par la méthode  $Q_{ss}$ -PC, b) cartographie par  $\mu$ W-PCD de ML1 pour  $fs=57\%$  et c) de ML2 pour  $fs=55\%$ . Les niveaux d'injection des porteurs de charge ne pouvant pas être contrôlés par  $\mu$ W-PCD (b et c), il est difficile de comparer les valeurs de durée de vie effective des deux matériaux. Nous observons uniquement la position des défauts cristallins recombinants.

Dans la Figure V-5.a, la variation de durée de vie mesurée au centre des plaquettes a le même comportement pour les deux briques avec un niveau de performance semblable. Ceci est dû à une qualité de charge de silicium et de creuset très proche. La durée de vie est très basse dans la première fraction solidifiée ( $fs=10-30\%$ ) du lingot ( $\tau_{eff}<50\mu s$ ) puis remonte progressivement pour atteindre son maximum vers le milieu du lingot ( $fs=50-70\%$ ). Cependant, elles restent relativement peu élevées ne dépassant pas les  $750\mu s$  pour ML1. A ce stade, on ne peut pas déterminer quel est le meilleur matériau par manque de données dans la fraction solidifiée 50-70% dans ML2. Après leur maximum, les durées de vie se réduisent peu à peu avec la hauteur de lingot. Les taux de recombinaisons de type Auger sont inférieurs aux recombinaisons de type SRH. Le dopage n'aura donc que très peu d'influence sur la durée de vie du silicium.

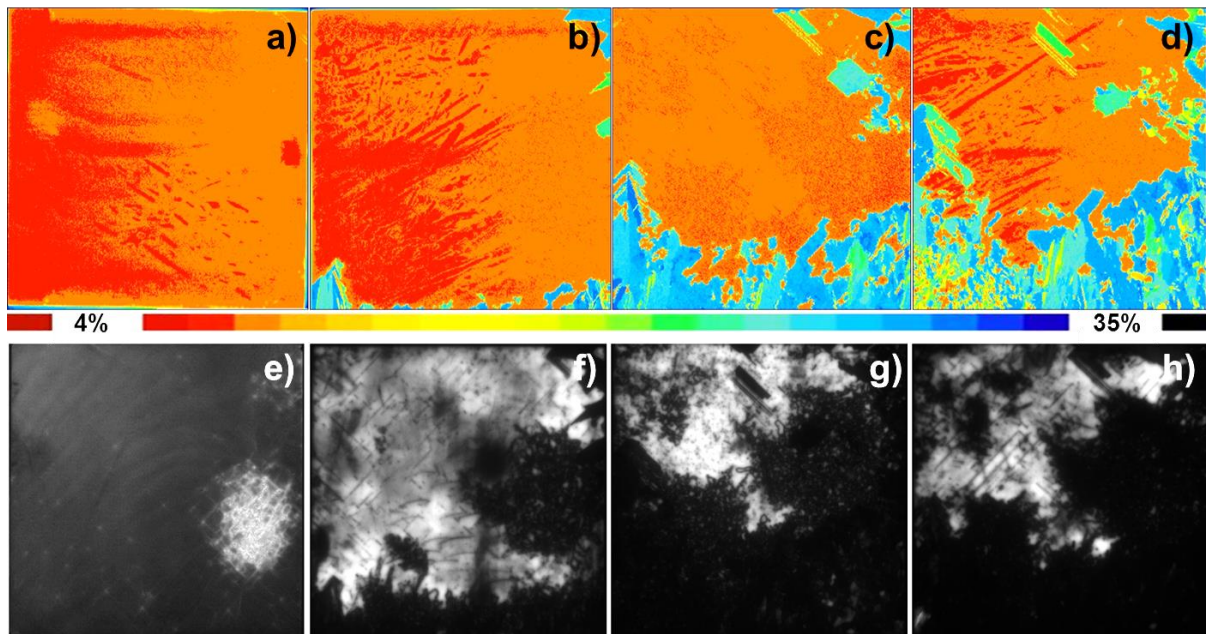
Ce comportement s'explique par la présence d'une « red zone » en bas de lingot due à la diffusion de contaminants métalliques provenant du creuset durant la cristallisation [Kvande2009][Vahanissi2013]. Malheureusement, les concentrations étant en dessous des limites détectables avec la technique d'analyse par spectrométrie par torche plasma de masse (ICP-MS pour *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*) utilisée, il n'a pas été possible de déterminer la quantité de métaux présents. La concentration de métaux liée au creuset diminue avec la hauteur de lingot et c'est ce qui explique la variation de la durée de vie du matériau qui augmente jusqu'à se confronter au phénomène de ségrégation des métalliques. La quantité de métaux présente initialement dans la charge de silicium va peu à peu ségréger vers le haut du lingot (dernière fraction solidifiée). C'est ce mécanisme qui est à l'origine des très faibles durées de vie en haut de lingot. Mais, il n'explique pas complètement la chute visible déjà au 2/3 des briques.

Dans la Figure V-5.b et c, nous pouvons observer un début de propagation de dislocations créant des zones de faible durée de vie (en rouge). Ces cartographies étant réalisées à des fractions solidifiées comprises entre 50 et 60%, les dislocations sont peu

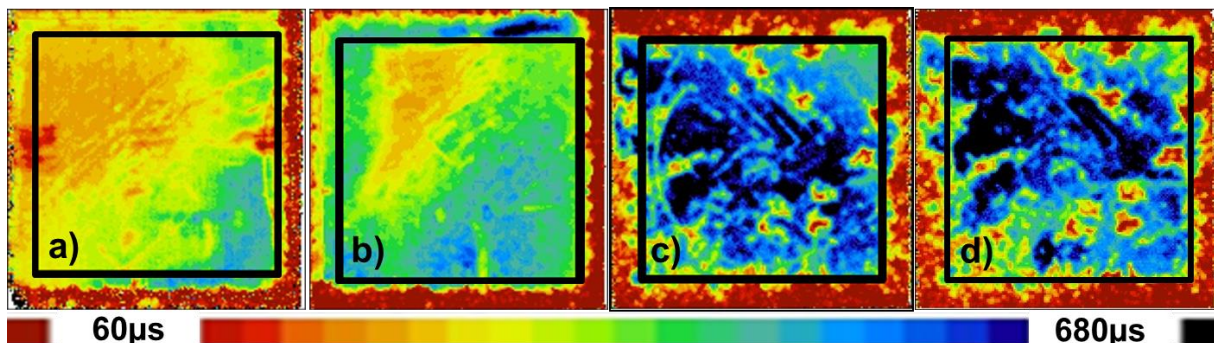


présentes dans ces plaquettes mais tendent à se propager avec la hauteur de lingot (Figure V-6 et Figure V-7). Nous pouvons d'ailleurs observer deux types de propagations différents : une provenant de l'extérieur de la brique et dont l'origine est due aux joints de germes. Ce type de propagation est visible sur ML1 et ML2. L'autre, également observé, sur ML1 (Figure V-5.b et Figure V-6) montrent des dislocations présentes au centre des plaquettes, probablement liées à un défaut sur le germe lors du début de cristallisation du lingot [Amaral de Oliveira2013].

Avec la Figure V-6, il est également possible d'observer la génération de zones multicristallines dans ML1 (non présente dans ML2). Ces zones induisent une chute de réflectivité et un changement de topographie de surface après texturation, au niveau des différents grains. Cependant, les différentes orientations des grains ne génèrent pas systématiquement une chute de durée de vie ou une génération de dislocations.



**Figure V-6 : caractérisation de ML1 : a), b), c) et d) cartographies de réflectivité à 946nm. e), f), g) et h) mesures de photoluminescence pour des fractions solidifiées de 20%, 49%, 74% et 90%.**



**Figure V-7 : Cartographies de durée de vie du lingot ML2 pour des fractions solidifiées de a) 8%, b) 23%, 58% et 64%. Les carrés représentent les surfaces sélectionnées pour la fabrication des cellules solaires. La durée de vie des dislocations est arbitrairement prise comme étant inférieure à 200µs et représente respectivement 0% (a et b), 3% et 8.5% de la surface des cellules solaires.**

Différents types de défauts limitent la durée de vie du silicium mono-like et potentiellement les rendements de conversion :

- Une contamination métallique importante, qui pourra être réduite par une étape de *gettering* ;
- Des dislocations, qui pourront être passivées par une étape d'hydrogénation ;
- Des zones multicristallines induisant des défauts de texturation avec l'utilisation de solutions alcalines. Dans ce travail de thèse, l'opportunité de développer des nouvelles techniques de texturation ne s'est pas présentée, mais l'influence de ces zones multicristallines sera tout de même étudiée.

### V.3.2 Amélioration des propriétés électriques du silicium

Dans ce paragraphe, deux techniques sont présentées permettant pour l'une de réduire la concentration en métalliques : *l'effet getter* par diffusion de phosphore, et l'autre de passiver les défauts cristallins recombinants : *l'hydrogénation* par dépôts de couches  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . L'efficacité de ces deux méthodes a été évaluée sur du silicium ML, provenant d'un autre lingot que le ML1 et ML2. Ces deux derniers ont été uniquement dédiés à la fabrication de cellules solaires.

#### V.3.2.a Effet getter : diffusion Phosphore

L'effet getter (ou *gettering*) consiste à créer une zone de piégeage où sont capturés les contaminants métalliques [Kang1988][Dubois2007]. Dans notre cas, cette zone sera créée à l'aide d'une diffusion Phosphore utilisant comme source du trichlorure de Phosphore ( $\text{POCl}_3$ ). Le *gettering* se produit en 3 étapes (Figure V-8) :

1. Les impuretés métalliques sont déplacées de leur site substitutionnel vers un site interstitiel grâce à une étape de haute température ( $T > 750^\circ\text{C}$ ). c'est l'*étape de relargage* ;
2. Les impuretés sont diffusées vers un site de piégeage en passant de site interstitiel en site interstitiel. Elles se déplacent plus ou moins rapidement suivant leur propre vitesse de diffusion [Weber1983] d'autant que leur solubilité est plus grande dans les zones fortement concentrées en phosphore situées en surface des plaquettes (Figure V-10.a). c'est l'*étape de diffusion* ;
3. Les impuretés métalliques sont piégées dans la zone « *getterée* » lors du refroidissement du silicium : *étape de piégeage*.

La recette diffusion phosphore utilisée pour provoquer l'effet getter sur les plaquettes ML se compose de plusieurs étapes :

1. 1<sup>ère</sup> diffusion du Phosphore à environ  $840^\circ\text{C}$  pendant une dizaine de minutes
2. Descente en température jusqu'à  $780^\circ\text{C}$  (2<sup>ème</sup> diffusion)
3. Recuit à  $780^\circ\text{C}$  pendant une vingtaine de minute
4. Descente en température et sortie des plaquettes du four à  $650^\circ\text{C}$

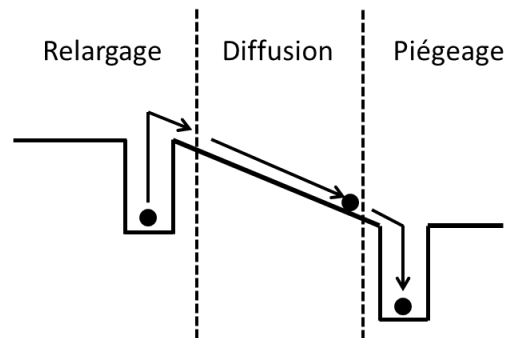


Figure V-8 : Concept de l'effet getter proposé par Kang [Kang1989].

Cette recette est optimisée pour à la fois jouer le rôle d'étape de gettering mais également pour former l'émetteur des cellules solaires à homojonction. Le profil de concentration en phosphore obtenu est présenté en Figure V-10.a.

#### V.3.2.b Hydrogénation : nitrure de silicium hydrogéné

L'hydrogénation permet de passiver électriquement les liaisons pendantes, ou vacantes voire les impuretés, présentes dans le silicium, avec de l'hydrogène. Dans notre cas, une couche de nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) est déposée par PECVD à  $450^\circ\text{C}$  pour une épaisseur d'environ 100nm. La couche est ensuite recuite à des températures avoisinant les  $860^\circ\text{C}$ . Cette dernière étape permet de faire diffuser l'hydrogène contenu dans la couche de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  dans le silicium.

L'objectif de cette couche est de passiver préférentiellement les défauts cristallins. En effet, l'hydrogène diffusé le long de joints de grains ou de dislocations. Elle est initialement utilisée pour la formation de la couche antireflet lors de la fabrication de cellules solaires HMJ et est ajoutée à une diffusion phosphore [Dubois2007][Tan2008].

#### V.3.2.c Choix des étapes pour l'amélioration des propriétés électriques

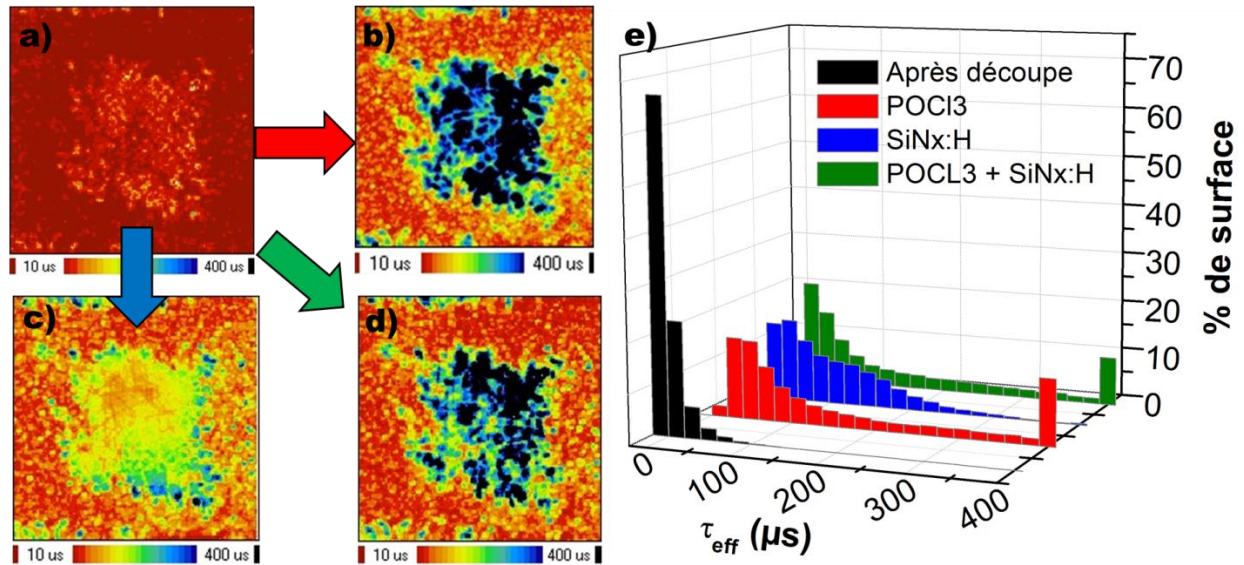
Dans un premier temps, les plaquettes ont été polies pour supprimer la zone écrouie puis les différentes étapes ont été appliquées. Trois types de traitement ont été évalués :

- Gettering par diffusion Phosphore ( $\text{POCl}_3$ )
- Hydrogénation + recuit ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ )
- Gettering par diffusion phosphore + hydrogénation + recuit ( $\text{POCl}_3 + \text{SiN}_x\text{:H}$ )
- Sans traitement (référence)

L'épaisseur de silicium dans laquelle le phosphore a été diffusé et les couches  $\text{SiN}_x\text{:H}$  ne sont pas souhaitées pour la fabrication de cellules solaires SHJ. Ces couches ont donc été gravées

par un polissage chimique. Elles jouent donc le rôle de couches sacrificielles. Les surfaces des plaquettes ont été, par la suite, passivées afin de mesurer la durée de vie effective.

Les résultats obtenus sont visibles avec la Figure V-9. Le choix a été fait de montrer une fraction solidifiée de lingot pour laquelle la surface de dislocations est importante, ceci permettant d'évaluer principalement l'efficacité de l'étape d'hydrogénation.



**Figure V-9 :** Cartographies de durée de vie après passivation des surfaces de plaquettes ML après : a) découpe ; b) diffusion phosphore (POCl<sub>3</sub>) ; c) dépôt de nitrure de silicium +recuit ; d) diffusion phosphore (POCl<sub>3</sub>) + dépôt de nitrure de silicium + recuit et e) répartition de la durée de vie sur la surface de la plaquette en fonction des différentes étapes.

Initialement, la durée de vie effective mesurée sans traitement est faible, (<100μs) sur l'ensemble de la plaquette. Le matériau est fortement disloqué avec une contamination importante en métallique.

Après l'étape de gettering, la durée de vie augmente sur l'ensemble de la plaquette et principalement au centre de la plaquette où elle peut atteindre des durées de vie supérieures à 400μs. Dans cette zone la densité de dislocations est inférieure à celle que l'on peut trouver en bord de plaquette permettant d'extraire un maximum de contamination métallique. En bord de plaque, il est plus difficile de relarguer les métalliques piégés dans les dislocations. Une compétition se joue donc entre les dislocations et la couche gettérée rendant cette dernière moins efficace [Choi2013].

Après l'étape d'hydrogénation, on observe également une amélioration de la durée de vie sur l'ensemble de la plaquette. La zone fortement disloquée s'améliore, cependant les zones où seule la contamination métallique est prédominante présente une augmentation de la durée de vie moindre comparée à celle de l'étape de gettering. Ceci rend dans l'ensemble, cette étape moins efficace que la diffusion phosphore.



Finalement, lorsque les deux étapes se succèdent très peu d'améliorations sont visibles par rapport à la diffusion  $\text{POCl}_3$  seule.

Pour conclure, au vu du peu d'amélioration obtenue avec l'utilisation de la couche  $\text{SiN}_x\text{:H}$  utilisée, seule la diffusion phosphore sera utilisée pour la guérison du matériau.

#### V.3.2.d Application aux plaquettes destinées aux cellules solaires

L'apport de l'étape de gettering par la diffusion phosphore sur l'amélioration de la durée de vie du matériau a donc été évaluée après passivation. Les résultats obtenus sont visibles sur la Figure V-10.b.

Pour le lingot ML1 (en rouge), la durée de vie du matériau augmente peu à peu dans la première partie du lingot et devient nettement supérieure à la durée de vie initiale passant de  $210\mu\text{s}$  à  $800\mu\text{s}$ . Cependant, le gain se réduit à partir de 40% de la fraction solidifiée et devient rapidement nul.

L'augmentation des performances pour le lingot ML2 (en bleu) suit la même tendance que le lingot ML1 dans la première partie du lingot. Mais, elle continue à augmenter en milieu de lingot jusqu'à obtenir de très bonnes durées,  $1600\mu\text{s}$  contre  $500\mu\text{s}$  initialement. Finalement, la durée de vie chute et semble tendre vers des valeurs similaires à celle obtenu sans étape de guérison. Les fractions solidifiées supérieures à 80% n'ont pas été étudiées du fait de la présence d'une *red zone*.

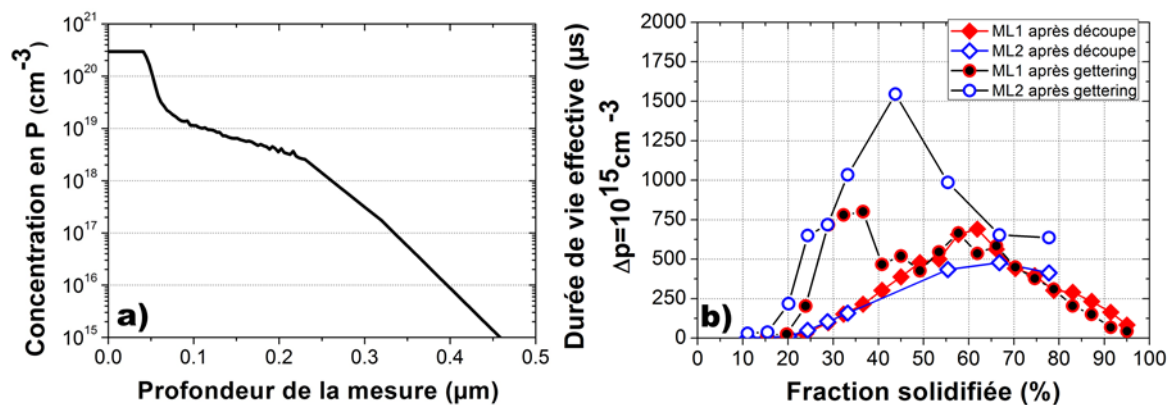


Figure V-10 : a) Profil de concentration en Phosphore mesuré par SIMS après diffusion  $\text{POCl}_3$  ; b) mesures de durée de vie des porteurs de charges minoritaire en centre de plaquette pour les lingots ML1 (rouge) et ML2 (bleu) avant (◆) et après (◇) l'étape de gettering.

Trois types de comportement sont mis en avant permettant de distinguer 3 zones dans les lingots :

- 10-30% de la fraction solidifiée : la contamination métallique initiale est élevée et sature la couche gettérée lors de la diffusion phosphorée. La quantité de métaux extraite du silicium n'est pas suffisante pour obtenir des durées de vie importantes ( $\tau_{\text{eff}} < 1\text{ms}$ ). Dans cette région la quantité de dislocations reste faible ;

- 30-60% de la fraction solidifiée : l'apparition de dislocations dans ML1 empêche fortement la diffusion phosphore de produire son effet getter. L'amélioration de la durée de vie se réduit peu à peu jusqu'à être nulle. Pour le ML2, très peu de dislocations sont présentes à ces hauteurs de lingot. Combiné à une faible concentration initiale de métallique, le gettering est efficace et permet d'obtenir des durées de vie supérieures à 1ms et qui atteignent même 1.6ms. Un début de propagation de dislocation commence à réduire la durée de vie ;
- 60-95% de la fraction solidifiée : l'augmentation de la durée de vie est faible (ML2) voire nulle (ML1). La densité de dislocations élevée empêche une extraction efficace des métalliques. La recette de diffusion phosphore utilisée ne fonctionne pas pour cette partie des lingots.

La diffusion phosphore utilisée pour produire l'effet getter ne permet d'obtenir de durée de vie élevée que sous certaines qualités initiales de matériau. Lorsque les concentrations en métaux et la densité de dislocations sont trop élevées, l'efficacité du gettering est fortement réduite. Cependant, lorsque les bonnes conditions sont réunies, il est possible d'obtenir de très bonnes performances.

## **V.4 Intégration de l'effet getter au procédé de fabrication de cellules solaires et performances photovoltaïques`**

Les plaquettes produites à partir des briques précédemment étudiées ont été utilisées pour la fabrication de cellules solaires. Le procédé de fabrication des cellules utilisé est *le procédé industriel I*. Les dimensions des plaquettes étant 156x156mm<sup>2</sup>, elles ont dû être découpées, à l'aide d'un laser, afin de se conformer à la fabrication de cellules aux dimensions pseudo-carrées 125x125mm<sup>2</sup>.

L'utilisation de ce type de plaquette, et surtout l'ajout de l'étape de gettering oblige également une modification de l'enchaînement des étapes lors du procédé de fabrication. Dans ce paragraphe, les difficultés d'intégration de l'étape de gettering vont être discutées, ainsi que l'impact des différents défauts du silicium sur les performances photovoltaïques.

### **V.4.1 Problématiques de l'intégration de l'étape de guérison**

L'étape de diffusion phosphore ne faisant pas partie du procédé standard de fabrication des cellules solaires SHJ, elle doit y être intégrée sans perturber les étapes qui la suivent, notamment les dépôts de silicium amorphe. Pour cela, elle doit être placée avant le dernier nettoyage des surfaces. Elle ne peut pas être ajoutée avant la texturation, pour ne pas contaminer le four de diffusion avec des impuretés provenant de la zone écrouie.

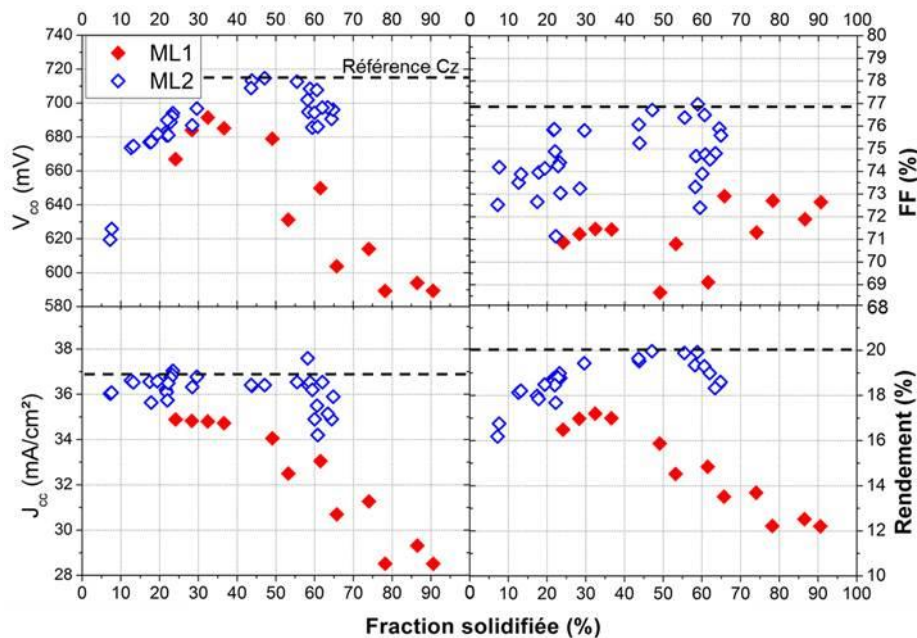
Un protocole d'intégration similaire à celui de la caractérisation des plaquettes a été mis en place avec une première gravure de la zone écrouie, suivie de la diffusion phosphore. Le sur-dopage de surface n'étant pas souhaité, la zone diffusée a été également gravée à l'aide

d'une étape de texturation. Après cette étape, les procédés standards de nettoyage et de dépôts ont été appliqués.

La principale difficulté a été d'optimiser et de stabiliser la texturation de surface. En effet, le procédé standard n'utilise qu'une seule étape de gravure tandis que l'intégration de la diffusion phosphore en impose deux. Les deux étapes de gravures (avant et après diffusion) utilisent la même solution de texturation que pour le procédé standard. La durée de la première gravure a été fixée à 30min afin de supprimer complètement la zone écrouie. La durée de la deuxième étape a été optimisée entre l'étude de la brique ML1 et de la brique ML2 afin de réduire la réflectivité, ce qui a permis un gain en courant entre les deux matériaux (Figure V-11.J<sub>cc</sub>). Malheureusement, l'efficacité de la texturation avec la solution KOH/IPA reste très instable, ce qui engendre tout de même des variabilités de J<sub>cc</sub> visibles principalement sur les performances des cellules de la brique ML2.

### V.4.2 Performances photovoltaïques des briques mono-like

Les paramètres des cellules produites à partir des plaquettes issues de la brique ML1 et ML2 sont présentés sur la Figure V-11. Un premier comparatif de rendement de conversion entre les lingots montre de meilleures performances pour la brique ML2. L'écart général de performance est principalement dû à un courant plus élevée pour ML2 obtenue après optimisation de la texturation finale. Un écart de FF est également visible et peut être expliqué par une différence de résistivité. Elle est plus élevée pour le lingot ML1 ce qui pourrait induire une diminution du FF (Figure V-4).



**Figure V-11 : Performances photovoltaïques de cellules SHJ produites avec les lingots ML1 et ML2 :  $V_{co}$  (haut gauche),  $FF$  (haut droit),  $J_{cc}$  (bas gauche) et rendement de conversion (bas droit). Les droites en pointillés représentent les performances référence obtenues à partir de plaquettes de silicium Cz (3ms et 3 $\Omega$ .cm).**

La présence à la fois de défauts cristallins de type dislocations électriquement actives et de zones multicristallines dans la brique ML1 a accru la baisse de performances dans la partie haute de la brique. Dans la Figure V-12, nous pouvons observer une cellule solaire produite à partir d'une plaquette de la brique ML1 pour une fraction solidifiée autour de 78%. La mesure L-BIC de cette plaquette montre à la fois les pertes optiques liées aux zones multicristallines (Figure V-12.b) et aux zones où les longueurs de diffusion des porteurs de charge sont diminuées par de la présence de dislocations. Il faut noter que la chute de  $L_p$  est associée systématiquement à la présence de dislocations mais pas forcément à celle des joints de grains avec une orientation non  $\langle 100 \rangle$ .

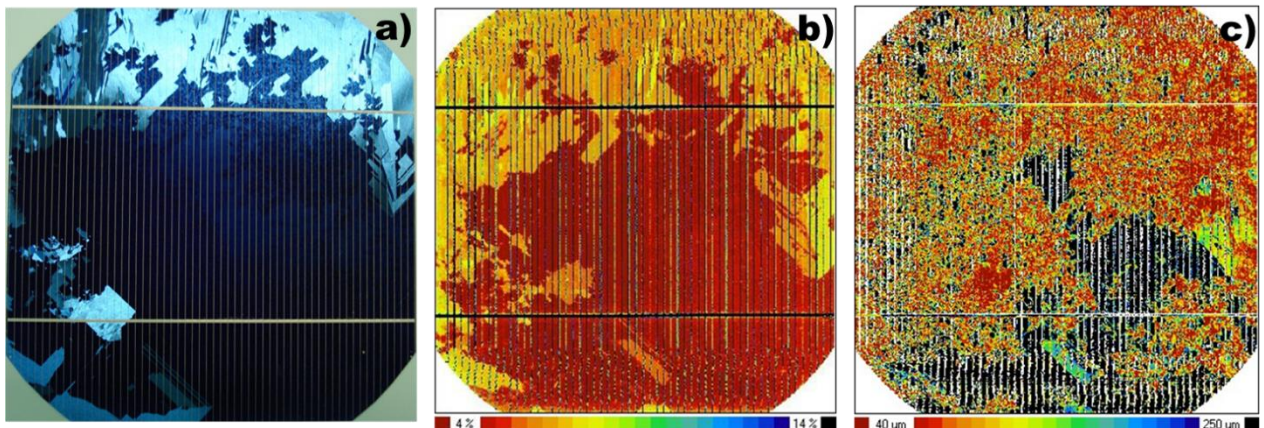


Figure V-12 : cellule solaire produite avec une plaquette du lingot ML1 ( $f_s \approx 78\%$ ) : a) Photo de la cellule ; b) cartographie de réflectivité et c) cartographie de longueur de diffusion mesurée par L-BIC.

Dans les paragraphes suivants, l'impact des défauts cristallins sur les paramètres des cellules va être étudié : zones multicristallines et disloquées.

### V.4.3 Influence de la zone multicristalline sur le $J_{cc}$

Afin d'observer, l'impact de la réflectivité sur le  $J_{cc}$ , un comparatif a été réalisé entre les mesures de réflectivité réalisées sur les plaquettes et présentées en Figure V-6 et le  $J_{cc}$  obtenu en Figure V-11 pour ML1. Une valeur de réflectivité moyenne a été obtenue pour chaque hauteur allant de 7.45% pour la plaquette sans zone multicristalline ( $f_s=20\%$ ) à 14.5% pour la plaquette avec la plus grande zone multicristalline ( $f_s=90\%$ ).

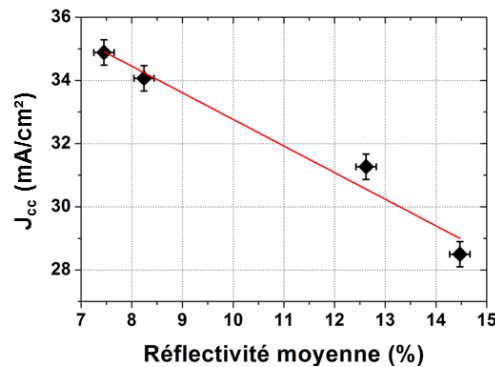


Figure V-13 : impact de réflectivité moyenne des plaquettes sur le  $J_{cc}$ .

La perte de réflectivité a une relation directe sur le nombre de porteurs photogénérés et donc sur le courant (Figure V-13). Dans notre cas, on observe une chute de  $J_{cc}$  de  $0.8\text{mA}/\text{cm}^2$  par pourcentage de réflectivité supplémentaire  $C_e$  qui explique en partie les pertes importantes de rendements dans la partie haute de la brique ML1.

Un autre effet de la multicristallisation du silicium est la déviation de l'uniformité en épaisseur des couches déposées. En effet, lors du développement des couches d'a-Si:H, les conditions de dépôts, et particulièrement leur durées, sont optimisées afin d'obtenir les performances optimales. Un rapport d'épaisseur compris entre 1,6 et 1,7 existe, et correspond à la différence de surface développée pour surface texturée par des pyramides avec un angle de face d'environ  $55^\circ$  propre au silicium  $\langle 100 \rangle$  et une surface ploie. La modification de l'orientation cristalline du silicium modifie les caractéristiques de gravure du KOH et réduit le rapport de calcul d'épaisseur. Les couches déposées sont donc plus épaisses et les performances photovoltaïques sont localement modifiées. Ceci peut induire, une modification des propriétés passivantes et des pertes résistives supplémentaires (non visibles sur ML1 et ML2).

Un meilleur contrôle de la zone multicristalline, dans le lingot ML2, a permis de stabiliser l'efficacité de l'étape de texturation et ainsi obtenir un  $J_{cc}$  stable le long de la brique. Les cristallisations de lingot avec un front de solidification convexe sont donc favorisées pour obtenir des performances maximales avec le procédé de fabrication de cellules solaires SHJ utilisé.

#### **V.4.4 Influence des dislocations sur le rendement de conversion**

Pour les briques étudiées, la proportion de zone disloquée augmente avec la hauteur de lingot (Figure V-6 et Figure V-7). Ces dislocations sont fortement recombinantes et très préjudiciables à l'obtention de durées de vie élevées. D'autant plus que les propriétés électriques des zones disloquées sont très difficiles à améliorer.

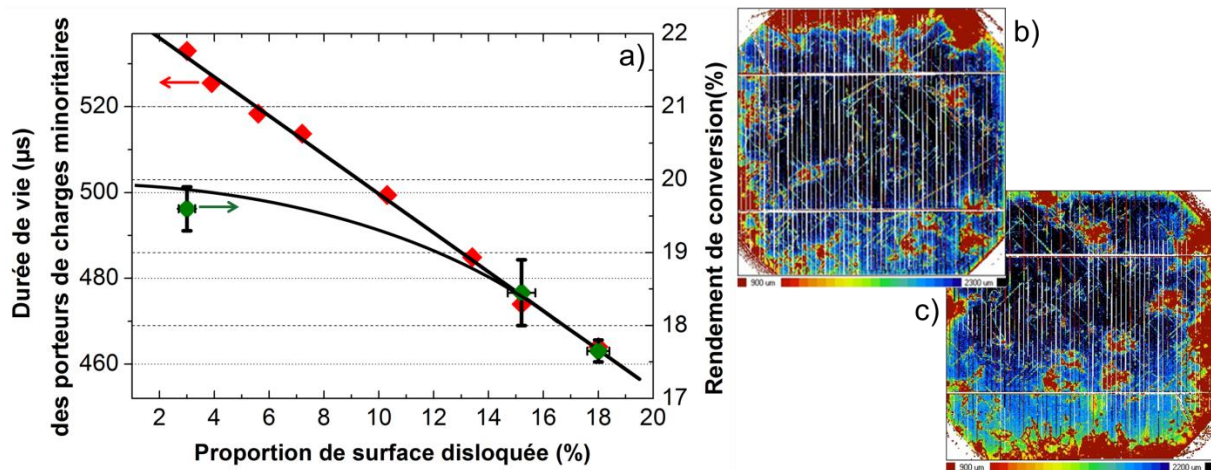
Afin d'évaluer l'impact des dislocations sur les performances photovoltaïques, des plaquettes jumelles provenant de la fraction solidifiée 58-60% du ML2 ont été utilisées. Cette hauteur de lingot a été utilisée car elle présente des zones disloquées importantes aux bords de plaquettes et un centre où leur présence réduite permet d'obtenir des rendements de conversion proche de 19.6%. Le fait de choisir une unique hauteur de lingot permet également de s'affranchir d'une variable liée à la concentration en métallique.

Afin d'évaluer l'influence des dislocations sur la durée de vie volumique moyenne du silicium, une plaquette de  $156 \times 156 \text{mm}^2$  a été passivée et cartographiée en durée de vie. Les surfaces correspondantes à celles des cellules ( $125 \times 125 \text{mm}^2$  pseudo-carré) ont ensuite été sélectionnées à différents endroits de la cartographie pour obtenir différentes proportions de surface disloquée. Les cartographies de durée de vie étant mesurées par  $\mu\text{w-PCD}$ , il n'est pas possible de connaître le niveau d'injection des porteurs et de donner une valeur définitive de durée de vie correspondant aux dislocations. Les zones ayant des durées de vie inférieures à  $200\mu\text{s}$  sont considérées comme des zones disloquées et donnent accès à la surface



(=proportion de plaquette) liée à ce type de défaut. La valeur de  $200\mu\text{s}$  est prise arbitrairement mais a été confirmée grâce à une correspondance avec des mesures PL effectuées sur les échantillons passivés. La surface de dislocations et la durée de vie correspondantes sont présentes dans la Figure V-14.a. On propose ici d'identifier ces zones non-pas par une mesure structurale mais par une mesure électrique.

Pour la fabrication des cellules solaires, les plaquettes  $156 \times 156 \text{mm}^2$  sont également découpées à l'aide d'un laser en pseudo-carré de  $125 \times 125 \text{mm}^2$ . Pour observer l'influence des zones défectueuses sur les performances photovoltaïques, trois zones des plaquettes ont été utilisées : une zone de centre, où la proportion de surface disloquée est minimale, et deux zones de « coins » où se situent différentes proportions de surface disloquée. Les Figure V-14.b et c sont les mesures L-BIC de cellules où les découpes des coins opposés ont été réalisées.



**Figure V-14 : impact des dislocation pour une fraction solidifiée de 58-60% : a) variation de la durée de vie des porteurs de charge (◆) et du rendement de conversion (◆) pour différente proportion de surface disloquée ; b) et c) mesures L-BIC de cellules solaires pour différentes découpes de plaquette (coins opposés).**

Le niveau moyen de durée de vie obtenue est propre à cette hauteur de lingot et correspond à la contamination en métallique de cette fs. Une corrélation très forte est obtenue entre la proportion de surface attribuée à la présence de dislocations et la mesure moyenne de durée de vie. Lorsque la proportion de surface disloquée est faible, les durées de vie sont assez élevées pour obtenir de bons rendements de conversion ( $\approx 19.6\%$  contre  $20\%$  pour les meilleures performances).

Les rendements de conversion pour les trois zones testées sont également fortement influencés par la proportion de surface disloquée mais, cette fois, la variation n'est pas linéaire. Nous pouvons identifier 3 sources de limitation du rendement de conversion comportements des rendements par rapport au matériau et l'architecture de cellule :

- *Le procédé de fabrication ou l'architecture de cellule* limite le rendement de conversion. Dans notre cas, ceci correspond à un rendement de conversion de  $20\%$ .

- *Le matériau et le procédé de fabrication ou l'architecture de cellule* limitent le rendement de conversion. C'est le cas lorsque la proportion de zone disloquée est faible ( $\approx 3\%$ ). Dans ce cas, le rendement de conversion est de 19.6%
- *Le matériau* limite le rendement de conversion. Ici pour des zones disloquées importantes et des durées de vie faibles. L'impact est très important puisque avec seulement 18% de la surface disloquée, on observe une perte de rendement de près de 2%.

La présence de dislocations réduit directement la durée de vie des porteurs dans le matériau et impacte fortement les rendements de cellule en réduisant principalement la  $V_{co}$ . La présence de ce type de défaut est préjudiciable aux rendements des cellules et donc au rendement matière, c'est-à-dire la quantité de silicium utilisable sur l'ensemble d'un lingot pour obtenir des rendements élevés. Ces spécifications sont cependant propre à la technologie SHJ.

## V.5 Mono-like pour les hauts rendements

Afin d'évaluer le potentiel maximal de rendement qu'il est possible d'atteindre avec le silicium mono-like, des cellules ont été fabriquées avec le *procédé haut rendement* [Munoz2012][Munoz2013]. Les plaquettes utilisées provenant exclusivement de la fraction solidifiée 30-60% du ML2 pour laquelle les performances étaient maximales avec le *procédé industrie I*.

Pour la fabrication des cellules, tous les dépôts ont été réalisés sur des plaquettes découpées aux dimensions pseudo-carrées 125x125mm<sup>2</sup>. La métallisation a été réalisée par une électrodéposition de cuivre, la grille ayant pour dimension 100x100mm<sup>2</sup>. La séparation de la face avant et arrière a été réalisée par un clivage des plaquettes aux dimensions de la grille de métallisation en cuivre (Figure V-15.b).

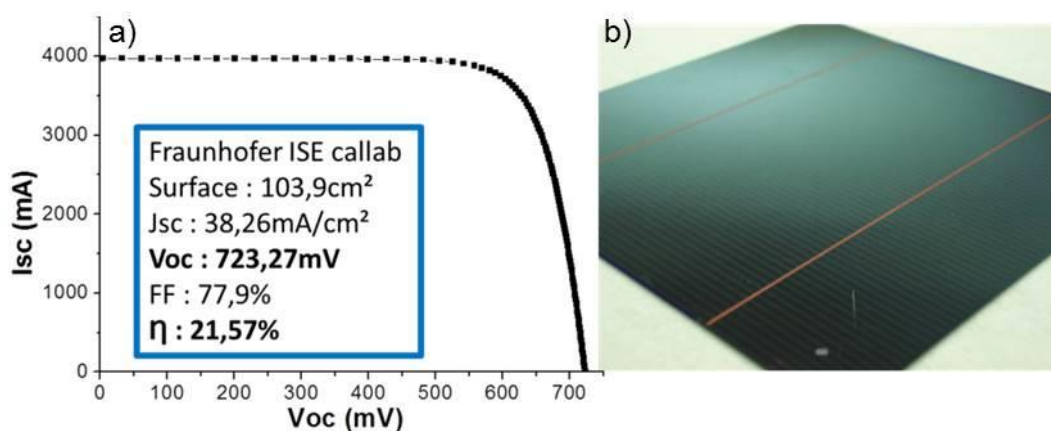


Figure V-15 : a) Mesure I-V de la cellule record certifiée, b) photo d'une cellule avec la métallisation cuivre.

L'utilisation de ce procédé a permis d'augmenter le rendement de 1.5% avec des gains provenant :

- $J_{cc}$  : +1.5-2mA/cm<sup>2</sup> moy. – La largeur des doigts de métallisation est réduite par rapport à une métallisation par sérigraphie Argent, passant de 90µm à 40µm. Ceci permet de réduire la proportion de surface de silicium ombragée et donc d'augmenter le courant.
- FF : +1% moy. - d'une part le clivage de la plaquette, par rapport à une ouverture laser, permet d'augmenter la résistance parallèle. D'autre part, la résistivité des lignes de cuivre est plus faible que celles des lignes d'argent passant de 0.38Ω.cm à 0.24Ω.cm. Les pertes résistives sont réduites dans cette configuration.
- $V_{co}$  : +5-10mV moy. : L'électrodéposition est à plus faible température que la sérigraphie et préservant au mieux la qualité de passivation des interfaces.

Un rendement record de 21.5% a été certifié par un organisme indépendant (*Fraunhofer ISE callab*) montrant un potentiel élevé de ce type matériau. Cette performance n'a, pour l'heure, pas encore été dépassée (Figure V-3).

## V.6 Conclusion du chapitre V et perspectives

Pour cette étude, deux méthodes de cristallisation de lingot Mono-like ont été confrontées utilisant un front de solidification concave (ML1) et convexe (ML2).

La qualité initiale du silicium étant faible pour les deux briques, une étape de guérison a été ajoutée. Le choix s'est porté sur une étape de gettering avec une diffusion permettant d'améliorer simplement le matériau en diminuant la concentration d'impuretés métalliques. Cependant cette étape montre des limites d'efficacité notamment en présence d'une trop grande quantité de contaminants métalliques (en bas de brique) ou de dislocations (en haut de brique). Cette étape a tout de même permis d'obtenir des durées de vie maximales de 750 et 1500µs pour respectivement ML1 et ML2.

Pour la brique ML1, une zone multicristalline s'est développée à partir du milieu de la brique induisant une hausse de la réflectivité après texturation alcaline. Ce type de comportement est typique d'une cristallisation avec un front de solidification concave [Pihan2013]. Ceci a conduit à un effondrement du  $J_{sc}$  et à une chute importante du rendement.

L'utilisation d'un front de solidification convexe permet de s'affranchir de cette problématique ; c'est le cas avec le lingot ML2 qui est quasi-intégralement monocristallin (défauts multicristallins supprimés lors de la découpe des briques), les variations optiques ne sont alors uniquement dues qu'à la stabilité de l'étape finale de texturation. Dans ce type de brique, on pourra alors distinguer trois qualités différentes de matériau (Figure V-16) :

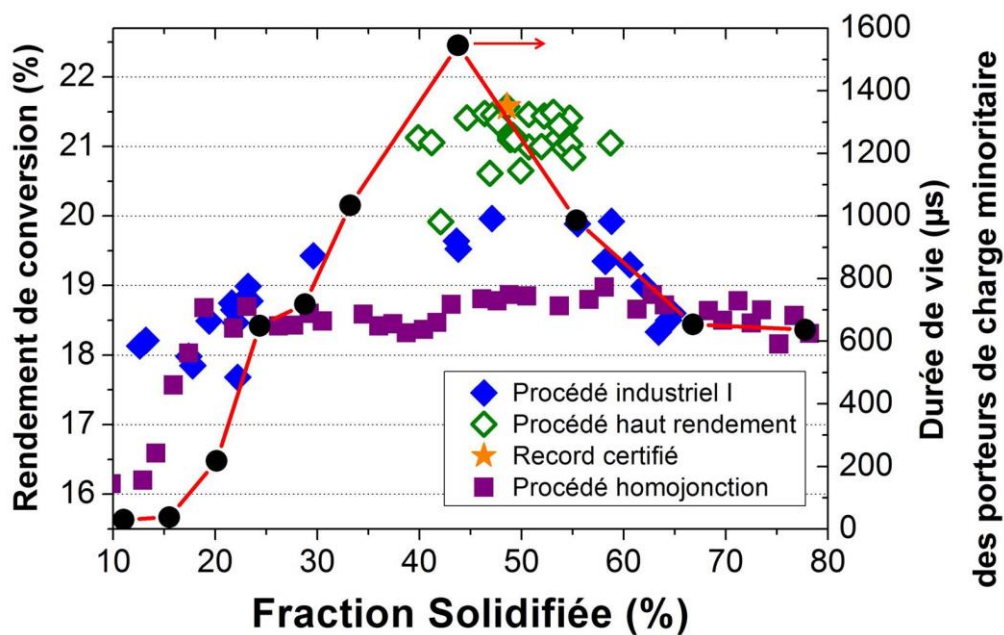
- Le bas de lingot, initialement, fortement contaminé en métallique et pour lequel la recette de gettering utilisée n'est pas assez efficace ce qui engendre de faibles rendements en cellule ;



- Le milieu de lingot, pour laquelle la concentration initiale en métallique est moyenne et une densité de dislocation faible ce qui rend l'étape gettering efficace. Dans cette zone la qualité de matériau ne limite pas les performances cellule et est au même niveau que des matériaux de bonne qualité type Cz ( $\approx 20\%$ ). Il est même possible d'obtenir des rendements de conversion très élevés ( $>21\%$ ) ;
- Le haut de lingot où la concentration en dislocation est élevée et l'étape de gettering inefficace. Les rendements de conversion chutent rapidement.

Pour résumer, on pourra distinguer cinq types de qualité de matériau pour du silicium mono-like :

- Faiblement contaminé en métallique et densité de dislocation faible (très bonne qualité de matériau) ;
- Fortement contaminé en métallique (faible  $V_{co}$ ) ;
- Disloqué (très faible  $V_{co}$ ) ;
- Avec zone multicristalline (faible  $J_{cc}$ ) ;
- Disloqué + zone multicristalline (faible  $V_{co}$  et  $J_{cc}$ ).



*Figure V-16 : principaux résultats obtenus sur la brique ML2 : durée de vie effective (-●-), rendement de conversion pour le procédé industriel (◆), le procédé haut rendement (◇), pour la cellule record (★) et pour les cellules HMJ utilisant le même lingot (■) [Veschetti2013].*

On peut également définir une durée de vie minimale de 1ms pour obtenir de très bonnes performances de cellule et ne pas être limité par le silicium cristallin (Figure V-16).

L'utilisation de ce type de matériau, si la qualité reste identique, est très limitée pour une application aux cellules solaires SHJ. Seulement 30% de la brique ML2 est utilisable pour

fournir des cellules solaires à haut rendement contre plus de 60% pour une technologie de cellule HMJ (Figure V-16).

Mais de nombreuses pistes existent et ont été développées depuis l'obtention de ces résultats pour l'amélioration du matériau en terme de qualité mais également de productivité (taille de lingot supérieure à G6 actuellement).

Du côté de la cristallisation, la standardisation d'une interface solide/liquide convexe, le bon contrôle de la reprise de cristallisation sur germe ainsi qu'une très bonne maîtrise de la thermique de la phase liquide et solide permettent de limiter les défauts générés lors de la cristallisation [Pihan2014].

Une modification du pavage de germes pourrait diminuer la présence des dislocations. L'utilisation de germe de plus grande taille permettrait de réduire la surface de jonction de germe. Ceci est un challenge pour la fabrication de lingot Cz de grand diamètre [Jouini2013]. Ou encore la modification de l'orientation des germes ou la génération intentionnelle de joint qui permettrait un confinement des dislocations [Kutsukake2013][Takahashi2015]. Cependant, si l'orientation cristalline des germes change, celles des briques également, ce qui obligera à utiliser une technologie de texturation des surfaces comme les techniques du *black silicon* [Algasinger2013] ou de la *texturation laser ou plasma* [Thorstensen2014], mais elles ne sont pas encore matures pour la fabrication de cellules solaires SHJ.

Du côté du procédé cellule, l'intégration de l'étape de guérison et particulièrement l'étape finale de texturation des surfaces doit être améliorée et stabilisée. De nombreuses solutions utilisant un surfactant à la place de l'IPA ont déjà été développées et utilisées à grande échelle [Kegel2013, Danel2015].

La recette de diffusion au phosphore utilisée n'a été développée que pour la formation de couche de gettering sacrificielle. Une optimisation de cette étape permettrait de retirer un maximum de contamination métallique du matériau ; une attention toute particulière pourra être apportée à l'étape de refroidissement dans la recette de diffusion (rampe de descente, température, durée,...).

Finalement, le travail qui semble le plus compliqué est sur la diminution des dislocations. De nouvelles techniques permettant de les passiver sont à étudier. La modification du procédé de diffusion phosphore pourrait permettre de relarguer plus de contaminants métalliques et donc de diminuer l'activité recombinante des dislocations [Scott2014, Joonwichien2014]. L'étape d'hydrogénation pourrait également être développée pour passiver davantage les défauts cristallins [Wenham2015, Hallam2014]. Cependant, il faudra veiller à ne pas multiplier les étapes de guérison pour ne pas augmenter significativement le coût de procédé de fabrication des cellules, ce qui rendrait inutile et compliqué l'utilisation de matériau à faible coût.

Le silicium mono-like reste une bonne option pour la diminution des coûts de fabrication des cellules solaires et donc des panneaux solaires, d'autant plus que la taille des lingots ne cesse d'augmenter améliorant sans cesse leur productivité, qui reste largement supérieure à celle des lingots Cz.



## **Chapitre : VI - Dopage du silicium par les donneurs thermiques**

Ce chapitre est consacré à l'utilisation d'une technique innovante de dopage du silicium cristallin pour la fabrication cellules solaires SHJ à haut rendement. La méthode couramment utilisée dans l'industrie pour le dopage du matériau consiste à ajouter un élément dopant (en général du phosphore pour un silicium de type-n) dans la charge de polysilicium, lors de la cristallisation, afin d'obtenir les résistivités souhaitées. Bien qu'il permette d'obtenir des matériaux de très bonnes qualités, le dopage au phosphore présente également des désavantages :

- la concentration de phosphore le long des lingots suit la loi de Scheil (voir §I.4.4), ce qui induit **des variations de résistivité et, potentiellement, de performances PV**;
- Le **phosphore** est introduit dans la charge de silicium sous forme de poudres ou de silicium très dopé et peut être une **source contamination**, introduisant des impuretés métalliques.

Avec la nouvelle technique de dopage utilisée dans cette étude, le phosphore des lingots Cz est remplacé par un dopage aux donneurs thermiques (DT) de type-n. Les DT sont générés à partir de l'oxygène interstitiel ( $O_i$ ) naturellement présent dans le silicium à l'aide de recuit. Cette technique à l'avantage :

- de **supprimer une source de contamination**. En effet, l' $O_i$  est déjà naturellement présent dans le silicium ;
- de permettre un **contrôle précis de la résistivité** le long du lingot en **générant intentionnellement les DT** ;
- et, potentiellement, **augmenter la durée de vie volumique** du c-Si en **réduisant le dopage et donc les recombinaisons Auger** (voir § I.4.6.b). Ceci pourrait être bénéfique dans les dernières fractions solidifiées des lingots Cz, pour compenser une partie des recombinaisons SRH lié à la contamination métallique.

L'objectif de ce chapitre est de valider la possibilité **d'obtenir de hauts rendements de conversion pour les cellules solaires SHJ** avec ce type de dopage et de **contrôler les propriétés électroniques du silicium le long d'un lingot Cz uniquement en dopant le matériau avec des DT**. Dans ce but, des lingots, sans ajout d'impureté dopante dans la charge de silicium, ont été cristallisés à l'INES et des cellules solaires SHJ ont été produites.

Dans la suite, un large état de l'art concernant les DT a été réalisé allant de leur mécanisme de génération et leur influence sur les propriétés électriques du silicium, jusqu'à leur impact sur les performances des cellules solaires SHJ (§VI.1). Puis les limites d'utilisation de ces DT pour l'obtention de hauts rendements de conversion seront définies (§VI.2) et le dopage d'un lingot entier par cette technique sera évalué (§VI.3).

## VI.1 Influence des DT sur les propriétés électriques du silicium et objectifs de l'étude

Cette première partie est consacrée à la description physique des DT formé à partir d' $O_i$  dans une gamme température de 300-550°C<sup>6</sup>.

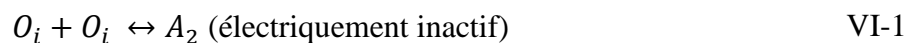
Dans un premier temps, les mécanismes de formation des DT seront décrits ainsi que leurs influences sur les propriétés du silicium. Puis, nous mettrons en lien l'effet néfaste de leur présence dans le Cz dopés au phosphore sur la stabilité des performances PV des cellules solaires SHJ pour des lingots entiers.

Finalement, le contre-pied pris dans ce travail de thèse par rapport à l'industrie photovoltaïque sera explicité. Les DT ont été considérés comme une source de dopage et non comme une source de contamination.

### VI.1.1 Origine et mécanisme de génération des DT

Les premiers écrits rapportant les propriétés dopantes et donneuses des DT ont été présentées en 1955 par Fuller *et al.* [Fuller1955]. Dans cette étude, un lingot de germanium change de type en passant de type-p à n après des recuits de plusieurs heures à 460°C. Ce phénomène a été observé en 1957 pour des cristaux de silicium avec une augmentation/baisse de la résistivité pour des matériaux respectivement dopés p et n [Fuller1957][Kaiser1957]. Ces variations de résistivité ont également eu lieu après des recuits de plusieurs heures à 450°C. Très rapidement, le lien entre la variation de résistivité le long d'un lingot durant ces recuits et la présence de l'oxygène dans le silicium a été fait notamment en modifiant volontairement la quantité injectée lors de la cristallisation (modification des vitesses de rotation du lingot, utilisation d'atmosphère oxydante). L'oxygène passe alors d'un état électriquement neutre à un état électriquement actif [Fuller1957]. La forte influence de la concentration en oxygène  $[O_i]$  sur la génération en donneurs a été confirmée par Cazcarra *et al.* [Cazcarra1980] (Figure VI-1).

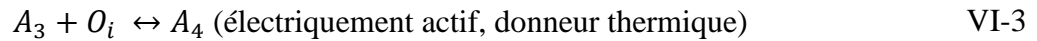
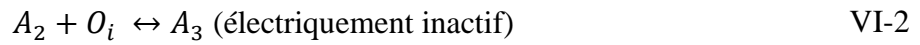
De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer la formation des DT à partir de l' $O_i$ . L'un des premiers a été soumis en 1958, par Kaiser *et al.*, et propose d'additionner successivement des atomes d'oxygène [Kaiser1958]. Dans un premier temps, deux monomères d'oxygène se lient entre eux pour former un dimère ( $A_2$ ) :



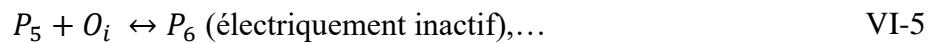
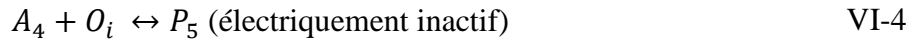
---

<sup>6</sup> Ils existent des donneurs thermiques formés à plus hautes températures (voir §I.4.5). Ils ne sont ni décrits ni utilisés dans ce travail de thèse.

Un troisième atome puis un quatrième viennent se lier au dimère pour finalement former les DT :



Et finalement, d'autres atomes d'oxygène s'ajoutent, rendant inactifs les complexes ( $P_x$ ) :



La formation de complexes inactifs est justifiée par la réduction de la quantité de porteurs de charge après des durées de recuit importantes (>100heures) [Fuller1957].

Avec ce modèle, les complexes  $A_x$  sont immobiles dans la maille de silicium et ce sont les  $O_i$  qui en diffusant dans le silicium, se greffent aux complexes pour les faire peu à peu grossir. Les DT électriquement actifs, se présentent alors sous la forme de complexes stables avec quatre atomes d' $O_i$  encadrant un atome de silicium ( $SiO_4$ ). Ce modèle a été modifié par Wada pour prendre en compte les électrons générés durant la formation des DT [Wada1984]. Cependant, la vitesse de diffusion de l' $O_i$  utilisée pour ces deux modèles est bien supérieure à celle obtenue expérimentalement lors de recuits à 450°C.

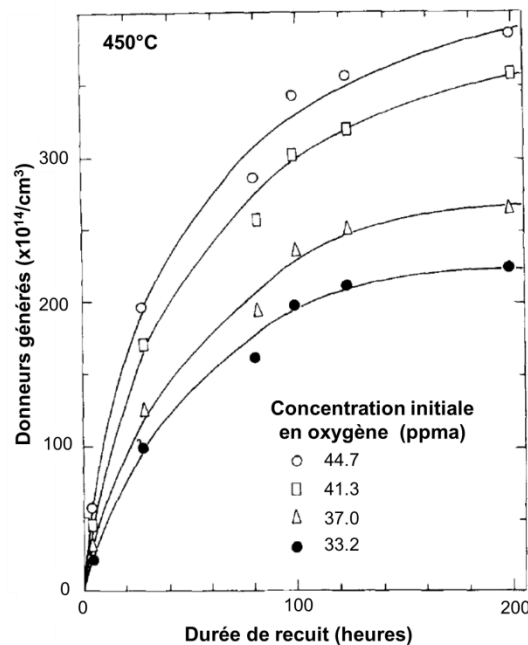
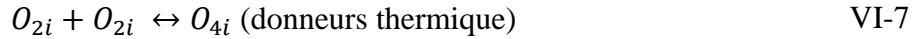
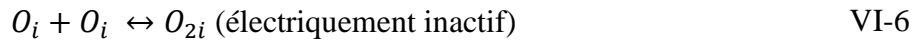


Figure VI-1: Evolution de la génération de donneurs pour différentes concentrations d'oxygène d'après [Cazcarra1980].

Pour résoudre cette incohérence, Gösele *et al.* proposent, que les monomères et les également les dimères d' $O_i$  puissent diffuser dans le c-Si lors de la formation des DT. Les

monomères diffuseraient dans un premier temps pour former les dimères, puis ce serait au tour de ces derniers, pour finalement former les DT [Gösele1982]:



Un complexe  $O_{4i}$  est alors formé et permettrait aux DT, sous cette forme, d'obtenir le caractère double donneur. L'ajout de monomères aux  $O_{4i}$ , rendrait les complexes électriquement inactifs. Malheureusement, ce modèle ne satisfait toujours pas les propriétés électrique et structurelle des DT.

En effet, différentes familles de DT ont été observées, à maintes reprises, par FTIR [Pajot1983][Wagner1989][Gotz1992][Hallberg1996], leur nombre s'élevant jusqu'à 16 (Figure VI-2). Leur formation dépendrait à la fois des conditions de génération (température, durée) et de la concentration initiale en  $O_i$  [Hallberg1996].

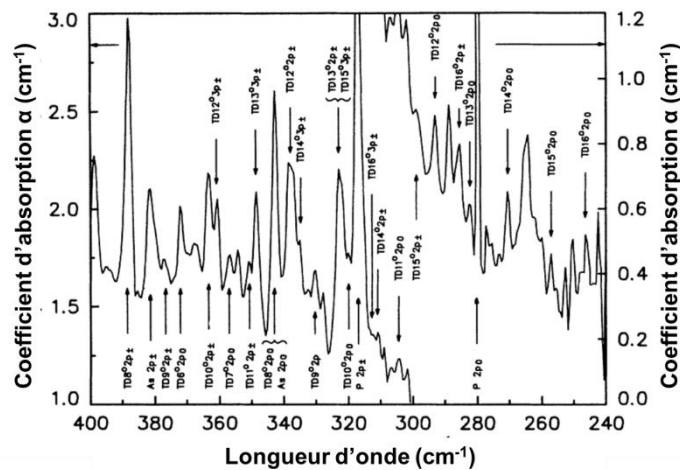


Figure VI-2 : Exemple de spectre d'absorption de différentes familles de DT obtenu pour du silicium dopé au phosphore après un recuit à 470°C pendant 3 heures [Gotz1992].

Les mécanismes de formation des DT et leur structure (= famille) sont complexes et mal connus. Des lois semi-empiriques décrivant les cinétiques de génération des DT ont cependant été établies, et permettent d'anticiper leur concentration à l'issue de recuits conduits dans la gamme de température adéquate (300-550°C).

### VI.1.2 Cinétique de génération des DT et dopage du silicium

Les DT sont générés dans une large gamme de température, entre 300 et 550°C, lors de recuits spécifiques, ou lors du refroidissement des lingots en fin de cristallisation. Ils sont naturellement présents dans les lingots Cz en quantité important lorsque  $[O_i]$  est élevée ( $>10^{17}$ at.cm<sup>-3</sup>).

Leur cinétique de formation dépend, comme précédemment dit, de  $[O_i]$ , de la durée de recuit et de sa température [Cazcarra1980]. Ce dernier paramètre joue également un rôle très

important sur la quantité maximale de DT qu'il sera possible de générer. Pour des températures avoisinant les 450°C, le compromis entre quantité de DT générés et leur cinétique de formation est à son maximum.

De nombreuses expressions semi-empiriques décrivant la cinétique de formation des DT existent, plus ou moins précis suivant les conditions de recuit et le type de dopage initial du silicium [Wada1984][Mathiot1987][Londos1993]. Celle proposée par Wijaranakula a été privilégiée durant ce travail de thèse pour des recuits à 450°C, de par sa précision à cette température [Wijaranakula1991]. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$[DT](t) = k_t \times \left\{ [O_i] \times \left[ 1 + \left( \frac{2}{3} \right) \times D_{O_i} \times t \times [O_i]^{2/3} \right]^{-3/2} \right\}^x \times t^{1.02} \quad \text{VI-8}$$

Où  $[DT]$  et  $[O_i]$  sont respectivement les concentrations DT et  $O_i$  exprimées en  $\text{cm}^{-3}$  et  $\text{at.cm}^{-3}$ ,  $t$  est la durée de recuit exprimée en secondes (s) et  $D_{O_i}$ , le coefficient de diffusion de l'oxygène exprimée en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ .  $k_t$  et  $x$  sont des constantes déterminées empiriquement et valent respectivement  $4.61 \times 10^{-52}$  et 3.44. Dans un souci de précision, des constantes ajustées ont été utilisées dans ce travail de thèse afin de correspondre au plus près à la réalité (cf.VI.2.2.a). On peut noter la très forte dépendance de la cinétique de génération à l' $[O_i]$  et déjà observée dans la Figure VI-1.

Connaître  $[DT]$  et son évolution a une importance particulière, notamment à cause du caractère double donneur des DT et de leur influence sur la résistivité ( $\rho$ ). En effet,  $\rho$  évolue en fonction de la densité de porteurs ( $n_0$ ) (équation I-4 :  $\rho = 1/n_0 q \mu_e$ ) et donc, pour un silicium de type-n dopé au phosphore dans lequel les DT sont présents :

$$n_0 = [P] + 2 \times [DT] \quad \text{VI-9}$$

Un coefficient 2 apparait dans le calcul de  $n_0$  à cause du caractère double donneur des DT. Il faut, également, tenir compte de la modification de la mobilité des porteurs de charge majoritaires, en l'occurrence les électrons pour un silicium de type-n ( $\mu_e$ ). En effet, les dopants multiplient le nombre de centres ionisés dans le silicium et amplifie les interactions coulombiennes subies par les électrons, ce qui altèrent leur mobilité dans la maille. Dans ce travail, la mobilité électronique en présence de DT est calculée via le modèle d'Arora [Arora82] (voir § I.4.3). La variation de la concentration effective d'impuretés ionisées ( $N_{\text{eff}}$ ) en fonction du dopage est différente en présence de DT à cause de leur caractère double donneur. En effet la mobilité, est 4 fois plus affectée que par la présence de simples donneurs (la section efficace de diffusion des porteurs est proportionnelle à la charge portée par le centre diffusant élevée au carré) [Claybourn1988]:

$$N_{\text{eff}} = [P] + 4 \times [DT] \quad \text{VI-10}$$

$\rho$  est donc significativement modifiée en présence de DT et suit l'expression suivante pour un silicium dopé au phosphore:

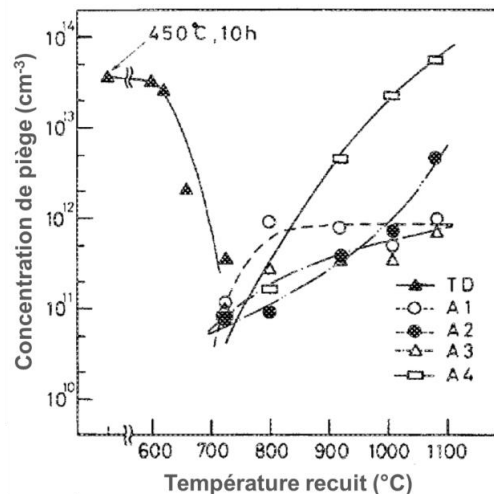
$$\rho = \frac{1}{([P] + 2 \times [DT]) \times q \times \mu_e \langle [P] + 4 \times [DT] \rangle} \quad \text{VI-11}$$



### VI.1.3 Destruction des DT

Les DT sont également détruits pour des recuits supérieurs à 600°C [Omara1985][Tokuda1989], la valeur optimale de destruction avoisinant les 700°C (Figure VI-3). A cette température, les DT sont détruits tout en limitant la génération de nouveaux défauts (précipités d'oxygène, ...).

Le dopage souhaité du silicium est contrôlé par la quantité de phosphore ajouté dans la charge de polysilicium lors de la cristallisation. La génération des DT induit un décalage de  $\rho$  par rapport à la valeur souhaitée. Ce comportement est préjudiciable au bon fonctionnement des dispositifs en micro-électronique. Les DT sont donc détruits par des recuits courts ( $\approx 3-10$ s) à 700°C en début de procédé. Lors de la fabrication de cellules solaires HMJ, ils sont détruits durant les étapes à hautes températures. Mais pour l'architecture SHJ, le procédé de fabrication des cellules est à basse température. Il n'a donc aucune influence sur la génération ou destruction des DT.



**Figure VI-3 : Variations de la concentration de pièges après recuits de courtes durées (10s) à différentes températures [Tokuda1989]. Les DT sont assimilés à des pièges après un recuit à 450°C de 10heures.**

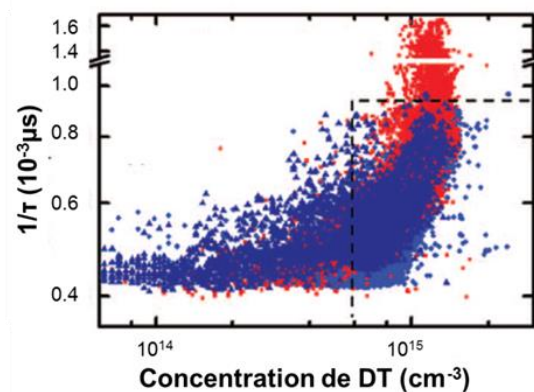
A noter que la Figure VI-3 montre les concentrations en pièges présents dans le silicium après différents recuits. Les DT y ont été générés en forte quantité à l'aide d'un recuit de 10 heures à 450°C. Nous pouvons ainsi observer l'effet recombinant des DT lorsqu'ils sont présents dans le silicium (ici, assimilés à des pièges).

### VI.1.4 Propriétés de recombinaisons des DT

Le caractère recombinant des DT n'est pas une problématique pour la fabrication de cellules solaires HMJ. Cependant, l'oxygène reste néanmoins une problématique pour ce type de cellules où l'on peut former des précipités d'oxygène qui sont des centres virulents de recombinaisons [Haunschild2012][Murphy2014].

En ce qui concerne l'utilisation de procédés de fabrication de cellules solaires à basse température, tels que ceux utilisés durant ce travail de thèse, le potentiel caractère

recombinant des DT est problématique. En effet, il a été démontré que les DT peuvent dégrader considérablement la durée de vie des porteurs de charge dans le silicium lorsqu'ils sont présents en grande quantité. Dans les travaux de Hu *et al.* présentés en Figure VI-4, les DT diminuent significativement la durée de vie des porteurs de charges. Cette dernière chute significativement en dessous des 1ms lorsque leur concentration est supérieure à  $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  (Figure VI-4) [Hu2012], ce qui est une valeur seuil souvent dépassée pour des plaquettes commerciales. Ces résultats ont été obtenus pour un lingot dont les DT ont été générés lors de la cristallisation de lingots Cz dopé au Phosphore. Il est également possible de mesurer des durées de vie supérieures à 1ms, sur des plaquettes, dont les surfaces sont passivées par des couches d'a-Si:H (déposées à basse température) et qui contiennent des concentrations en DT de l'ordre de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$  [Najid2013] avec des plaquettes initialement dopées au Bore. Ces résultats doivent être confirmés/complétés avec des plaquettes non-dopées initialement pour vérifier uniquement l'impact des DT ( $\rightarrow$  §VI.2).



**Figure VI-4 : Variation de l'inverse de la durée de vie effective en fonction de la concentration en DT d'après [Hu2012].**

De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer le niveau d'énergie des défauts liés aux DT dans la bande interdite du silicium (Tableau VI-1). Les DT introduisent deux niveaux autour de  $E_c - 0,075 \text{eV}$  et  $E_c - 0,17 \text{eV}$  lié au caractère double donneur des DT (respectivement  $\text{DT}^{0/+}$  et  $\text{DT}^{+/++}$ ) [Bruzzi2006].

**Tableau VI-1 : position des défauts lié aux DT dans le gap du silicium obtenu par différentes études**

Référence	[DT] ( $\text{cm}^{-3}$ )	méthode de caractérisation	$E_c - E_t$ (eV)	$\sigma_p$ ( $\text{cm}^2$ )
[Limerling1981]		DLTS	0,04-0,150	
[Keller1983]	$4,6-5,3 \times 10^{15}$	effet hall	0,057-0,120	
[Entsev1984]		DLTS	$0,067 \pm 0,001 / 0,160 \pm 0,001$	
[Wagner1989]		DLTS	$0,050-0,065 / 0,0141-0,156$	
[Bruzzi2006]	$2-3 \times 10^{12}$	DLTS / TCS	$0,075 \pm 0,005 / 0,0170 \pm 0,005$	$4 \times 10^{-14} / 2 \times 10^{-12}$
[Najid2013]	$1-5 \times 10^{15}$	DLTS	0,07-0,2	$3 \times 10^{-20} - 1 \times 10^{-18}$
[Dreckschmidt2013]	$2-7 \times 10^{15}$	effet hall	0,05/0,14/0,22	$1,22 \pm 0,15 \times 10^{-19}$

DLTS = Deep Level Transient Spectroscopy, TCS = Thermally Simulated Current

De plus, selon Najid *et al.*, les sections efficaces de capture augmenteraient avec la [DT], ce qui aurait pour résultat une augmentation du pouvoir recombinant des DT avec leur concentration [Najid2013][Tomassini2016]. Ceci est préjudiciable pour l'utilisation de matériau contenant des DT en quantité importante.

Pour récapituler cette première partie sur la physique des DT, nous pouvons retenir ceci :

- Les DT sont générés entre 300-550°C avec une connaissance approfondie de la **cinétique de génération à 450°C** ;
- Les **DT augmentent le dopage de type-n** du silicium et **décale les valeurs de résistivité** que l'on devrait obtenir avec un dopage uniquement au phosphore ;
- Lorsque la [DT], générée pendant la cristallisation de lingot dopé par du Phosphore ou du Bore, est élevée, leur **activité recombinante est importante** et réduit significativement la durée de vie volumique des porteurs de charge dans le matériau ;
- Les **DT sont détruits** pour des températures **supérieures à 600°C**.

Les températures de génération/destruction des DT étant supérieures à celles des différentes étapes du procédé de fabrication des **cellules SHJ ( $\approx 280^\circ\text{C}$  maximum)**, **ils restent stables dans le silicium cristallin**. Le paragraphe suivant discute de l'influence des DT sur les performances photovoltaïques d'un lingot avec la technologie SHJ.

### VI.1.5 Les DT dans les lingots Cz industriels pour les cellules solaires SHJ

Les [DT] importantes qui peuvent être observées dans les lingots Cz sont dues, à la fois, à des  $[O_i]$  élevées et des durées longues de refroidissement des cristaux lors de la cristallisation. Elles sont plus importantes dans la première partie cristallisée des lingots car  $[O_i]$  y est généralement plus élevée et le temps de passage dans la gamme de génération des DT plus long que dans la dernière fraction de lingot solidifiée. Les DT impacteront donc de manière significative la qualité d'un lingot silicium dans cette zone :

- En modifiant la résistivité. Dans le silicium de type-n, la quantité de phosphore est ajoutée afin d'obtenir une résistivité de plaquette optimale pour la fabrication des cellules solaires.  $\rho$  est donc diminuée lorsque les DT sont présents (Figure VI-5) ;
- $[O_i]$  n'est pas uniforme radialement et peut générer une inhomogénéité radiale de  $\rho$  ;
- En réduisant la durée de vie des porteurs de charge.

Les modifications des propriétés électriques du silicium induites par la présence de DT impactent fortement les performances des cellules solaires SHJ. Ceci se traduit sur les performances photovoltaïques par des pertes de  $V_{co}$  et de FF liées à de fortes recombinaisons dans le silicium cristallin [Zhao2014, Batzner2015, Danel2015].

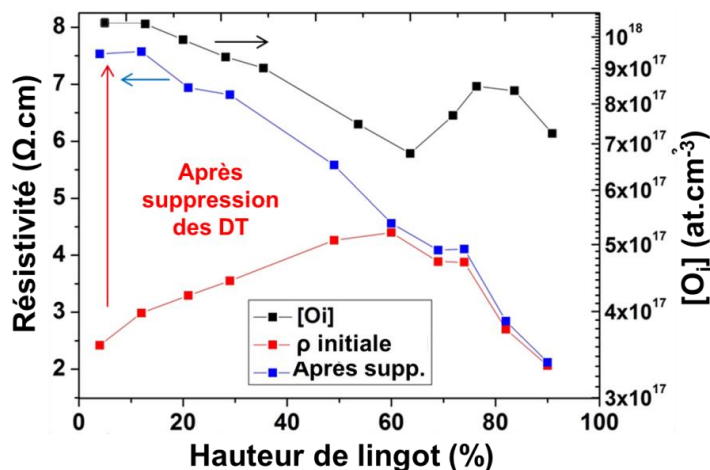


Figure VI-5 : variation de la  $[O_i]$  le long d'un lingot Cz ainsi que de la résistivité avant et après suppression des DT, d'après [Martel2015].

Deux stratégies sont mises en place à l'échelle industrielle pour réduire l'impact des DT sur les performances des cellules solaires :

- Lors de la cristallisation, limiter l'incorporation d' $O_i$  pour réduire la quantité de DT générée. Ce sont les tireurs de lingot qui doivent améliorer leur matériau en fonction des spécifications demandées par les fabricants de cellules (modification des paramètres de tirage, réduction de l'oxygène provenant des creusets, ...) ;
- Après la cristallisation, détruire les DT avec un recuit autour de 700-750°C. Les fabricants de lingots produisent du silicium aussi bien pour la fabrication de cellules HMJ que SHJ. Les procédés de cristallisation n'étant pas optimisés pour une production de silicium destinée spécifiquement à la technologie SHJ, qui est pour l'instant un marché de niche, la plupart des lingots contiennent des portions à forte [DT], susceptibles de limiter les propriétés électriques du silicium. Un recuit systématique des lingots pourrait être mis en place pour les supprimer et stabiliser le rendement de leur production [Zhao2013, Danel2015, Varache2015]. Mais l'effet de ces recuits sur l'ensemble d'un lingot est mal connu et pourrait aussi bien l'améliorer que le détériorer.

Dans la Figure VI-6, la deuxième stratégie a été réalisée à l'échelle industrielle (à l'INES) sur deux lingots Cz provenant d'un fournisseur industriel :

1. avec une concentration d' $O_i$  moyenne (14,2ppma mesure fournisseur) et pour lequel une faible concentration de DT a été générée durant la cristallisation ;
2. avec une concentration élevée d' $O_i$  ainsi qu'une quantité importante de DT générée (18,4ppma).

La destruction des DT à l'aide de recuits à haute température sur les plaquettes prend tout son sens dans le lingot avec une forte concentration en  $O_i$ . Les quantités de DT sont très élevées et réduisent significativement la durée de vie volumique du matériau et par conséquent les performances photovoltaïques. Leur suppression permet de rehausser le

rendement de conversion de +1.5% absolu avec un maximum de gain dans la première partie du lingot. Cependant, avec le même traitement thermique sur le lingot contenant une faible  $[O_i]$ , le gain en rendement est quasi nul. Dans ce cas, nous ne pouvons pas dire que le recuit de destruction des DT n'est pas efficace puisqu'ils sont bien détruits, mais que la quantité initialement présente n'est pas suffisante pour réduire manifestement les performances photovoltaïques.

La destruction des DT est donc efficace mais utile que sous certaines conditions. De plus, cette étape ne solutionne que l'effet recombinant et néfaste de la présence de DT mais pas celle de l'inhomogénéité de résistivité le long d'un lingot due à la ségrégation du phosphore (Figure VI-5).

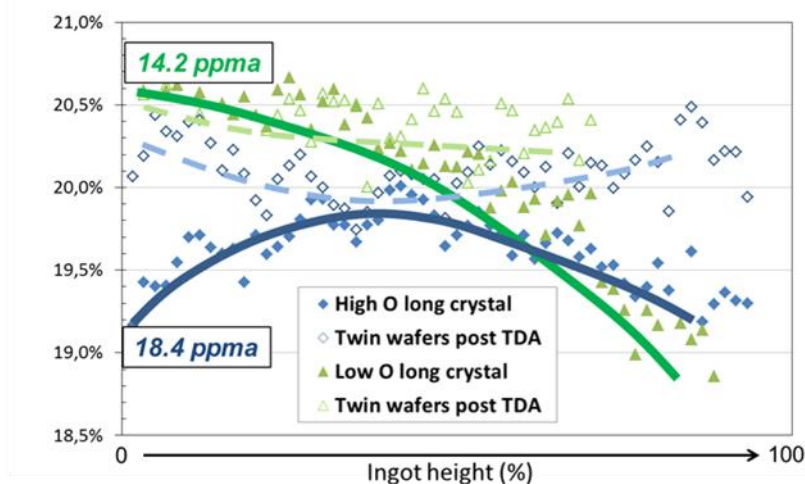


Figure VI-6 : Variation des performances de cellules solaire SHJ le long de deux lingots Cz avec  $[O_i]$  faible (—) et élevée (—), et après destruction des DT (en pointillés), d'après [Danel2015].

Une troisième voie innovante est donc à ouvrir pour un contrôle de la résistivité et une amélioration de la durée de vie du matériau : **la génération intentionnelle des DT**. Cette technique permettrait de s'affranchir d'une [DT] trop importante, de stabiliser  $\rho$  et les propriétés électriques du silicium et finalement d'augmenter la proportion de lingot utilisable pour la production de cellules solaires SHJ à haut rendement.

### VI.1.6 Objectif du chapitre : Les DT pour contrôler les propriétés électriques du silicium

Les DT sont considérés comme des impuretés recombinantes par les acteurs industriels du PV et plus particulièrement pour ceux produisant les cellules SHJ à basse température. Ceci résulte du manque d'étude concernant leurs propriétés de recombinaisons. A l'inverse, dans ce travail de thèse, c'est l'effet dopant des DT qui est mis en avant. Nous avons voulu les conserver, voire les générer, pour contrôler les propriétés électriques du silicium cristallin, tout en respectant les spécifications nécessaires en termes de durée de vie pour l'obtention de haut rendement de conversion avec une structure de cellule SHJ. Ce















travail fait suite à celui réalisé par J.Veirman sur la détermination des concentrations en  $O_i$  par la génération de DT [Veirman2011b].

Les DT ont été utilisés à la place du phosphore pour doper le silicium visant deux objectifs :

- Contrôler la résistivité le long d'un lingot complet ;
- Obtenir une qualité de matériau suffisante pour ne pas impacter les performances photovoltaïques. La technologie SHJ nécessite des durées de vie élevées supérieures à la milliseconde pour ne pas être limité par le silicium cristallin (voir Chapitre : VI).

Dans le tableau suivant, les différents avantages attendus par rapport à une technique de dopage au phosphore et les réponses à apporter pour valider l'utilisation du dopage aux DT sont répertoriés :

**Tableau VI-2 : Avantages et inconvénients du dopage traditionnel au phosphore et perspectives d'amélioration avec l'utilisation des DT comme dopant.**

Lingot Cz Dopé au P		Lingot Cz Dopé aux DT	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technique de dopage maîtrisée par l'industrie de la cristallisation → coût faible de l'étape de dopage</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle du dopage → à l'échelle de la plaquette [Veirman2011b]</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prévion maîtrisée de la résistivité le long du lingot en contrôlant la quantité de phosphore ajoutée dans le polysilicium → Résistivité selon la demande</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>→ à l'échelle du lingot</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variabilité de la résistivité selon la loi de Scheil → Résistivités non-optimales sur l'ensemble de la hauteur d'un lingot</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• stabilisation de la résistivité le long d'un lingot</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentration en oxygène élevée dans la première fraction de lingot → Génération importante de DT → Réduction de la durée de vie volumique du matériau (entre 10-15% de perte) [Danel2015]</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle de la quantité de DT dans la première partie de lingot → Quelles sont les limites d'utilisation des DT? → Possibilité d'obtenir de haut rendement</li> </ul>	 
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phosphore (poudre) source de contamination métallique → Réduit la qualité du matériau dans la dernière fraction du lingot (entre 10-15% de perte pour les hauts) [Zhao2014]</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxygène déjà présent dans le silicium → Réduction de la quantité de métallique dans la dernière fraction du lingot → possibilité d'augmenter la résistivité et la durée de vie dans la dernière fraction du lingot pour compenser les recombinaisons SRH</li> </ul>	 
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résistivité homogène radialement</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• influence de l'inhomogénéité latérale de concentration en oxygène</li> </ul>	

Les objectifs finaux sont d'**obtenir une fenêtre de génération de DT** pour laquelle le silicium cristallin n'influence pas les performances photovoltaïques et **d'augmenter la proportion de lingot utilisable** pour les hauts rendements de conversion. Ceci permettrait de diminuer la proportion du coût de fabrication de cellules lié au silicium cristallin en augmentant le rendement matière ( $\nearrow \text{€}/W_c$ ).

L'étude se divise en deux parties :

Dans la première partie, deux lingots Cz ont été cristallisés pour les besoins de cette étude, au CEA-INES, sans ajout intentionnel de dopant dans la charge de silicium. Les lingots sont dits *intrinsèques*<sup>7</sup> et seront notés par la suite *Cz-DT 1* et *Cz-DT 2*. Les lingots ont ensuite été découpés en plaquettes. A contrario les plaquettes de référence de haute qualité dopées au phosphore seront notées *Cz-P* et proviennent de fournisseurs industriels. Les générations des DT sur les lingots Cz-DT ont été réalisées à l'échelle de la plaquette. L'objectif de cette première partie a été de déterminer les conditions limites de génération des DT pour lesquels des hauts rendements de conversion sont obtenus, tout en apportant des informations inédites sur les performances photovoltaïques des cellules en fonction de la résistivité (§VI.2).

Pour la deuxième partie, un troisième lingot (noté *Cz-DT 3*) a été cristallisé sans dopage intentionnel. Dans ce cas, la génération des DT a été réalisée à l'échelle du lingot de manière à obtenir des concentrations de DT compatibles avec les performances photovoltaïques élevées. Le dopage aux DT permettra de contrôler à la fois la résistivité et la durée de vie volumique du silicium de manière à stabiliser les performances PV sur l'ensemble de la hauteur du lingot et ainsi augmenter le rendement matière. L'objectif de cette deuxième partie est de juger de la faisabilité de l'ajustement de la résistivité à l'échelle du lingot, dont l'inertie thermique lors des recuits complexifie ce même ajustement (§VI.3).

Enfin, les problématiques liées à la qualité du matériau obtenue (§VI.4) et les perspectives de développement seront évoquées (§VI.5).

## **VI.2 Fenêtre d'utilisation des DT – génération à l'échelle de la plaquette**

Dans un premier temps, des plaquettes provenant des lingots Cz-DT 1 et Cz-DT 2 ont été caractérisées afin de déterminer les durées de recuit à 450°C nécessaires pour générer les quantités de DT souhaitées. La gamme de résistivité visée va 1Ω.cm à 10Ω.cm. Des mesures de durée de vie ont été effectuées sur les matériaux obtenus et des plaquettes jumelles ont été utilisées pour la fabrication des cellules solaires SHJ.

---

<sup>7</sup> Ici, *intrinsèque* désigne le fait que le dopage des lingots n'est pas intentionnel. En réalité, nous le verrons dans les paragraphes suivants, les lingots sont dopés à la fois par un dopage résiduel, lié à une contamination en impuretés dopantes de la charge de silicium/creuset, et également par des DT générés pendant la cristallisation.

Avec l'ajustement de la résistivité à l'échelle de la plaquette nous avons souhaité :

- Confirmer la maîtrise de la génération des DT sur plaquettes ;
- Déterminer les limites de concentration de DT pour notre technologie SHJ ;
- Valider la possibilité d'obtenir de hauts rendements avec un dopage uniquement aux DT.

## VI.2.1 Description et caractérisation des lingots Cz-DT 1 et Cz-DT 2

Pour la cristallisation des lingots, des charges de grade EG-Si ont été utilisées et longueurs de 1 mètre de silicium pour un diamètre de 8 pouces ont été tirées. Les lingots ont ensuite été usinés puis découpés afin d'obtenir des plaquettes de dimensions 156mm x 156mm pseudo-carrées et d'environ 180 $\mu$ m d'épaisseur.

Des plaquettes provenant de différentes fractions des lingots (FL) ont été caractérisées avec la méthode Oxymap en termes de  $[O_i]$ ,  $[DT]$  générées lors de la cristallisation ( $=[DT_{ini}]$ ), concentration en impuretés dopantes présentes dans le silicium ( $[D]$ ) et de résistivité. Les résultats obtenus ont été répertoriés dans la Figure VI-7 avec, à gauche les mesures réalisées le long du lingot et prises en centre des plaquettes et, à droite, les mesures obtenues sur les diagonales de plaquettes provenant des FL 20 à 30%.

Pour le lingot Cz-DT 1, la caractérisation est complète tandis que pour le Cz-DT 2 seulement les FL 5-40% ont pu être étudiées. Des dislocations ont été générées lors de la cristallisation du lingot et les parties correspondantes ont été supprimées lors de la découpe pour ne garder que la partie du lingot utilisable pour la génération des DT et l'obtention potentielle de hauts rendements.

Le long des lingots, les  $[O_i]$  pour le Cz-DT 1 sont comprises entre  $8 \times 10^{17}$ - $7 \times 10^{17}$ at.cm<sup>-3</sup>, et ont engendré une génération de DT comprise entre  $1 \times 10^{13}$ - $1.5 \times 10^{14}$ cm<sup>-3</sup>. La variation de  $[DT_{ini}]$  est directement liée à  $[O_i]$  et à l'historique thermique du lingot.  $\rho$  augmente également avec la hauteur de lingot allant de 20 à 60 $\Omega$ .cm, en lien direct avec la variation longitudinale de  $[DT_{ini}]$ .

Pour Cz-DT 2,  $[O_i]$  est plus élevée, mais également plus stable et est comprise entre  $8.5 \times 10^{17}$ - $9 \times 10^{17}$ at.cm<sup>-3</sup>. La différence de  $[O_i]$  pour les deux lingots est due à des paramètres de tirage différents lors de leur cristallisation. La génération de DT est donc plus importante et la résistivité par conséquent plus faible que pour le Cz-DT 1, dans la gamme 18-20 $\Omega$ .cm.

Pour les deux lingots, la concentration en dopant résiduel est similaire ( $< 10^{12}$ cm<sup>-3</sup> de type-n), ce qui montre que la qualité de la charge de silicium est sensiblement la même entre les deux cristallisations. Également, il faut mentionner que la concentration de dopant résiduel  $[D]$  est trop faible pour avoir une influence significative sur la résistivité du silicium, la  $[DT]$  étant largement prédominante.



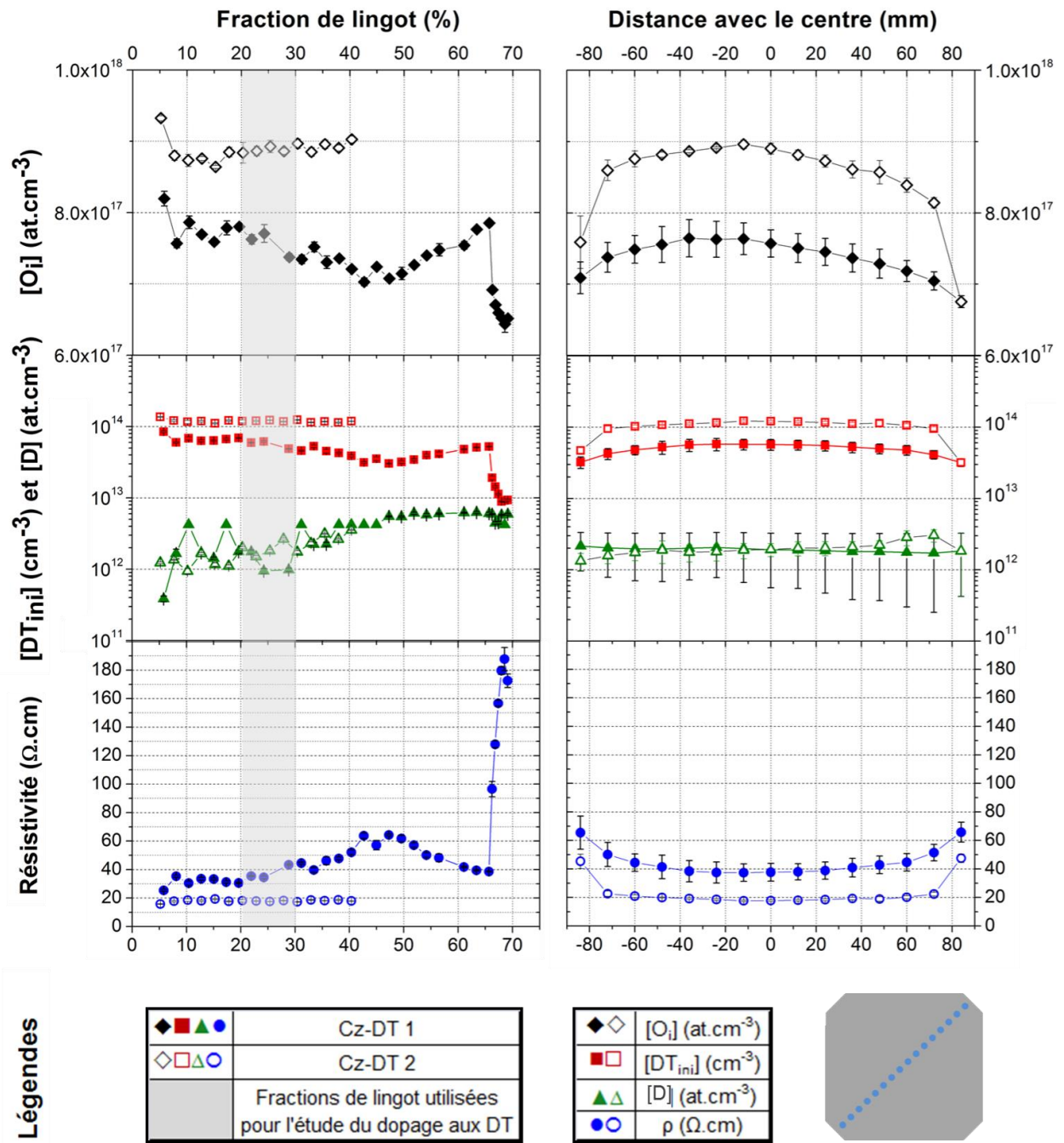


Figure VI-7 : caractérisation complète des lingots Cz-DT 1 et 2 en termes de (de haut en bas) : concentrations en oxygène interstitiel ( $[O_i]$ ), donneurs thermiques initialement générés lors de la cristallisation ( $[DT_{ini}]$ ), dopage résiduel de type-n ( $[D]$ ) et de résistivité. Les valeurs moyennes de ces caractéristiques sont présentées suivant la fraction de lingot (à gauche) et sur la diagonale des plaquettes pour la fraction de lingot 20 à 30% (à droite). La position des points de mesure en diagonale est représentée sur le schéma d'une plaquette en bleu (en bas à droite).

Les plaquettes utilisées pour cette première partie de l'étude proviennent essentiellement des FL 20-30%. Elles ont été utilisées pour l'ajustement de la résistivité et la fabrication des cellules solaires ce qui a permis de pouvoir comparer les résultats obtenus sur les lingots. Les variations des différents paramètres sur la diagonale des plaquettes pour cette FL sont représentées à droite de la Figure VI-7. Pour les deux lingots, la variation de  $[O_i]$  et

$[DT_{ini}]$  sont en forme de cloche avec le maximum au centre de la plaquette. L'amplitude de cette variation est plus importante pour Cz-DT 2, ce qui se traduit par des variations latérales de dopage et résistivité plus élevées. Les écarts entre les variations latérales de  $[O_i]$  entre les deux lingots proviennent, encore une fois, des paramètres de tirage.

La  $[DT]$  étant donc maximale au centre des plaquettes, nous nous sommes basés sur cette zone pour paramétrer les équations de calcul de recuit pour la génération de DT.

## VI.2.2 Génération des DT et ajustement du dopage

Afin d'obtenir des résistivités appartenant à la gamme de dopage utilisée dans le PV, nous avons opté pour les résistivités suivantes : 9-7-5-3-2.5 $\Omega$ .cm et le minimum que l'on peut atteindre avec une durée de recuit raisonnable, autour de 1 $\Omega$ .cm.

### VI.2.2.a Détermination des durées de recuits à 450°C

Pour déterminer la durée du palier à 450°C à appliquer, il faut dans un premier temps connaître les quantités  $[DT_{ini}]$  (Figure VI-7). La quantité de DT à générer pendant le recuit ( $[DT_{gen}]$ ) y sera additionnée afin d'obtenir la  $[DT]$  totale. Cette dernière sera multipliée par un facteur 2, afin d'obtenir la quantité de dopant finale ( $n_0$ ) (Eq.VI-9) et par 4 au niveau de la mobilité (Eq.VI-10) à cause du caractère double donneur des DT. L'évolution de la résistivité en fonction de la durée de recuit suivra alors la loi suivante :

$$\rho(t) = \frac{1}{2 \times ([DT_{ini}] + [DT_{gen}](t)) \times q \times \mu_e (4 \times ([DT_{ini}] + [DT_{gen}](t)))} \quad \text{VI-12}$$

Où les valeurs  $[DT_{ini}]$  ont été déterminées dans le paragraphe VI.2.1 en centre de plaquette (Figure VI-7), et  $[DT_{gen}]$  en suivant de l'équation VI-8 et en utilisant les valeurs de  $[O_i]$  présentées dans la Figure VI-7. Connaissant  $[O_i]$  et  $[DT_{ini}]$  et en utilisant l'équation VI-8 pour décrire  $[DT_{gen}]$ , il est alors possible de déterminer la durée de recuit  $t$  nécessaire. Dans l'équation VI-8, les valeurs de  $[O_i]$  sont celles présentées dans la Figure VI-7.

### VI.2.2.b Description du four et des recuits à 450°C

Les recuits sont réalisés dans un tube en quartz propre dans lequel la température et l'atmosphère sont contrôlées. Le tube est dans un premier temps mis en chauffe autour de 500°C ce qui permet de limiter la chute de température lors de son ouverture. Les plaquettes sont ensuite placées sur une nacelle en quartz et chargées dans le four grâce à une rampe de chargement. Le système « nacelle + rampe » permet de centrer les plaquettes dans le four et ainsi d'homogénéiser la montée en température sur la surface des plaquettes. Suivant la durée du chargement, la température du tube chute pour atteindre 350-250°C puis remonte progressivement pour atteindre les 450 $\pm$ 5°C (en maximum 5min) sous atmosphère d'azote.

La durée du palier à 450°C est déterminée en fonction de la résistivité initiale,  $[O_i]$  et la résistivité finale souhaitée. Finalement, lorsque que le recuit est terminé, les plaquettes sont sorties à chaud du four (environ 1min) et refroidies à l'air.

### VI.2.2.c Evolution de la résistivité

Sur la

Figure VI-8, les prédictions d'évolution de  $\rho$  en fonction de la durée de recuit sont tracées pour chaque lingot ainsi que les mesures expérimentales. Nous pouvons également observer l'évolution des quantités de DT générées.

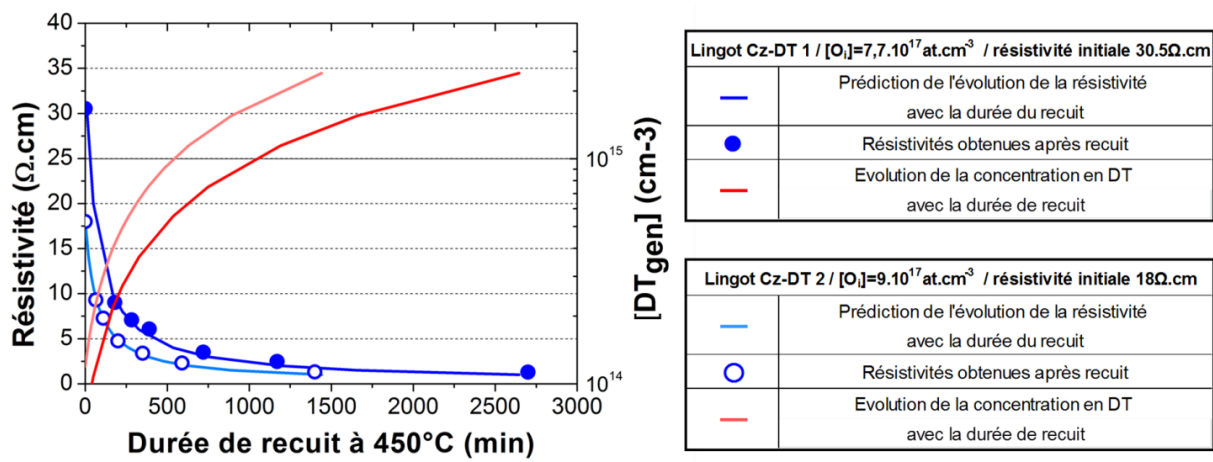


Figure VI-8 : Prédiction de la résistivité en fonction de la durée de recuit des plaquettes de silicium à 450°C et évolution de la résistivité et de la concentration en donneurs thermiques en centre de plaquette en fonction de la durée de recuit pour des plaquettes provenant des fractions solidifiées 20-30% des lingots Cz-DT 1 et Cz-DT 2.

L'évolution de la résistivité n'est pas linéaire. Cette tendance provient d'une variation en  $1/[DT]$ . Il faut donc beaucoup plus de DT pour obtenir des  $\rho$  faibles et donc des durées de recuit plus longues.  $\rho$  a été plafonnée à 1.3Ω.cm ce qui correspond à  $[DT] \approx 2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Un comparatif des valeurs obtenues et des  $\rho$  ciblées est présenté en figure VI-9.

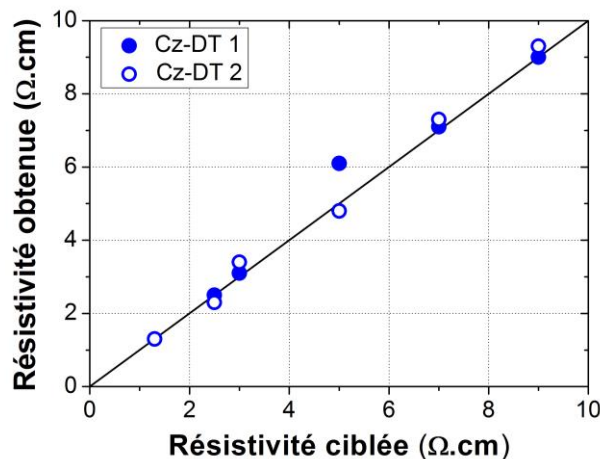


Figure VI-9 : résistivités obtenues après ajustement du dopage pour les lingots Cz-DT1 et Cz-DT 2 comparées aux valeurs ciblées.

Les différences sont principalement dues à des écarts des durées de rampe de chauffe dans le tube en quartz notamment pour les plaquettes dont la cible était de 5 $\Omega$ .cm. Lorsque la correction de la durée de recuit est faite, les valeurs obtenues correspondent à  $\pm 0.2\Omega$ .cm à la valeur de la prédiction (

Figure VI-8). Pour le reste des résistivités, la génération de DT est bien maîtrisée et l'ajustement de la résistivité est précis.

La résistivité initiale plus faible des plaquettes provenant du lingot Cz-DT 2 et une [O<sub>i</sub>] plus élevée augmente fortement la cinétique de génération des DT (comme montré en Figure VI-1) en réduisant quasiment les temps de recuit par 2 par rapport au lingot Cz-DT 1. Pour une résistivité comparable, les plaquettes du lingot Cz-DT 1 ont donc passé davantage plus de temps dans le four de recuit.

L'évolution latérale de  $\rho$  et de [DT] des plaquettes ont également été évaluées. Les mesures sont représentées dans la Figure VI-10.

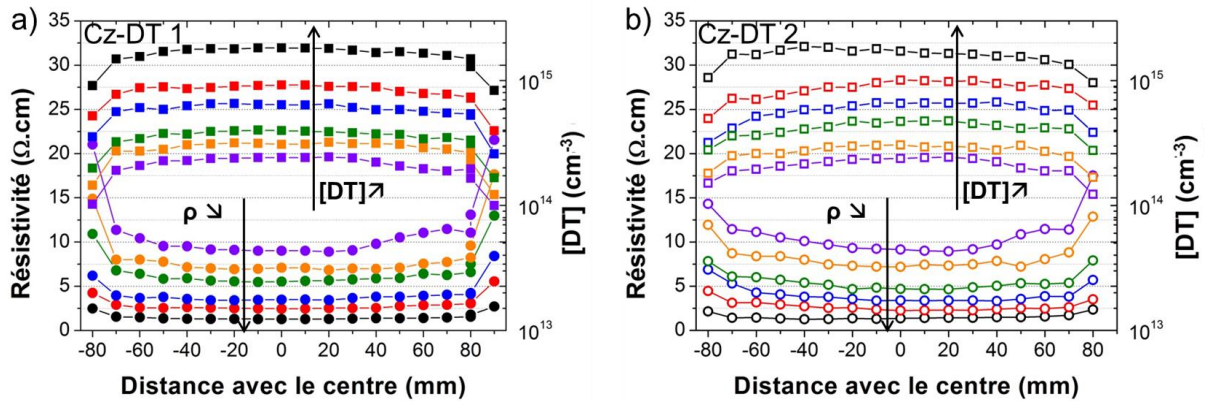


Figure VI-10 : Variation de  $\rho$  et de [DT] sur la diagonale des plaquettes provenant des FL 20-30% pour a) du lingot Cz-DT 1 et b) du lingot Cz-DT 2. Les valeurs initiales de  $\rho$  de [DT]<sub>ini</sub> sont visibles sur la Figure VI-7.

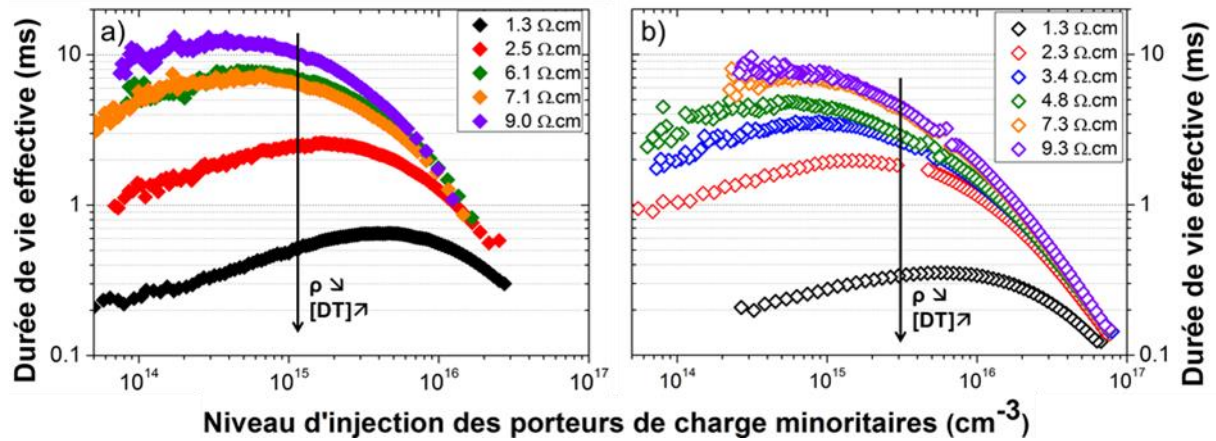
La différence absolue de  $\rho$  entre le centre et le bord des plaquettes se réduit peu à peu avec sous l'effet de la génération de dopant. Au contraire, la variation radiale de concentration de DT s'amplifie.

### VI.2.3 Effet de la concentration de DT sur la durée de vie des porteurs de charge

Après avoir ajusté la  $\rho$  dans la gamme souhaitée, il est nécessaire d'évaluer la durée de vie des porteurs de charge minoritaires, qui constitue l'indicateur principal de la qualité du matériau.

Les surfaces des plaquettes sont passivées à l'aide de la méthode décrite dans le paragraphe IV.1.4 via l'utilisation de l'empilement de couche (i/n) a-Si:H. Deux séries différentes de passivation ont été réalisées (une pour chaque lingot). Les courbes de durée de

vie par mesures Tr-PCD en centre de plaquette sont présentées dans la Figure VI-11. Les durées de vie effectives étant très élevées, elles sont exprimées en milli secondes. Les surfaces de plaquettes de référence (Cz-P 4Ω.cm) ont également été passivées en même temps pour chaque série de dépôt afin de permettre d'évaluer la qualité de la passivation de surface.



*Figure VI-11 : Mesures de  $\tau_{eff}$  en fonction du niveau d'injection des porteurs de charges minoritaires de plaquettes provenant a) du lingot Cz-DT 1 et b) du lingot Cz-DT 2, pour différents niveaux de résistivité ajustés par la génération de DT.*

Les mesures de  $\tau_{eff}$  révèlent des valeurs très élevées pouvant atteindre **10ms (Cz-DT 1 à  $\Delta p=10^{15}cm^{-3}$ )** pour une résistivité de **9Ω.cm**. Le dopage aux DT présente donc des propriétés électriques excellentes, notamment en termes de durée de vie des porteurs de charge.

Cette durée de vie se réduit progressivement avec l'augmentation de la  $[DT]$ , assimilée à une augmentation des recombinaisons SRH et Auger. Il est tout fois possible d'obtenir des valeurs **supérieures à 1ms pour des résistivités au-dessus de 2.3Ω.cm**.

La quantité importante de DT ( $\rho = 1.3\Omega.cm \approx [DT]=2 \times 10^{15}cm^{-3}$ ) réduit fortement la durée de vie effective mesurée avec des valeurs inférieures à 600 $\mu s$ .

Si l'on compare les deux lingots (Figure VI-12), nous pouvons observer un comportement similaire de  $\tau_{eff}$  avec une chute prononcée des valeurs dès que la  $[DT]$  est supérieure à  $10^{15}cm^{-3}$ . Les plaquettes étant prélevées sur des hauteurs de lingots similaires, la différence de durée de vie effective visible pour des  $[DT]$  similaires proviendrait la qualité de passivation différente entre les deux séries de dépôt. Cette différence est visible si l'on compare les références des deux séries de passivation qui, pour celle correspondant au lingot Cz-DT 1, est de 3ms et, pour celle correspondant au lingot Cz-DT 2, est de 2.7ms ce qui traduit une augmentation de la vitesse de recombinaison de surface pour la deuxième série.



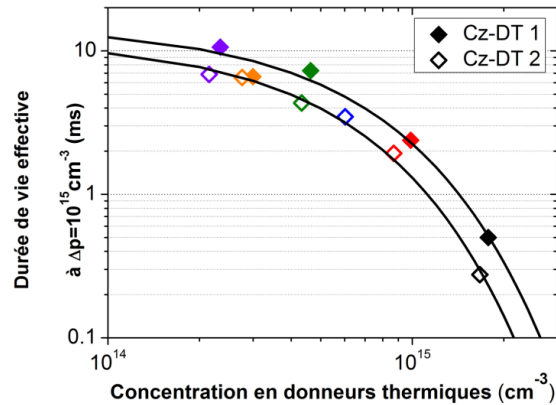


Figure VI-12 : Variation de  $\tau_{eff}$  pour  $\Delta p=10^{15} cm^{-3}$  en fonction de  $[DT]$  pour les deux séries de dépôts des couches d'a-Si :H.

Si l'on observe maintenant les profils de  $\tau_{eff}$  extraits des cartographies des plaquettes, une réduction de la durée de vie au centre des plaquettes est visible (Figure VI-13.a). Comme précédemment, cette chute est due à la fois à l'effet recombinant des DT (SRH) et de  $\rho$  (Auger). En ce qui concerne la variation radiale de durée de vie effective, elle est relativement stable pour les résistivités élevées, la durée de vie étant limitée par des recombinaisons surfacique (mesures bruitées). Cependant, lorsque la résistivité baisse, un profil en forme de cloche se forme et s'accroît peu à peu. Ces profils sont fortement corrélés à ceux des  $[DT]$  en Figure VI-10. Au final, la différence latérale de  $[O_i]$  ne va pas seulement influencer le dopage mais également la répartition de la durée de vie dans le matériau. Les cartographies complètes de durée de vie sont visibles dans la Figure VI-13.b.

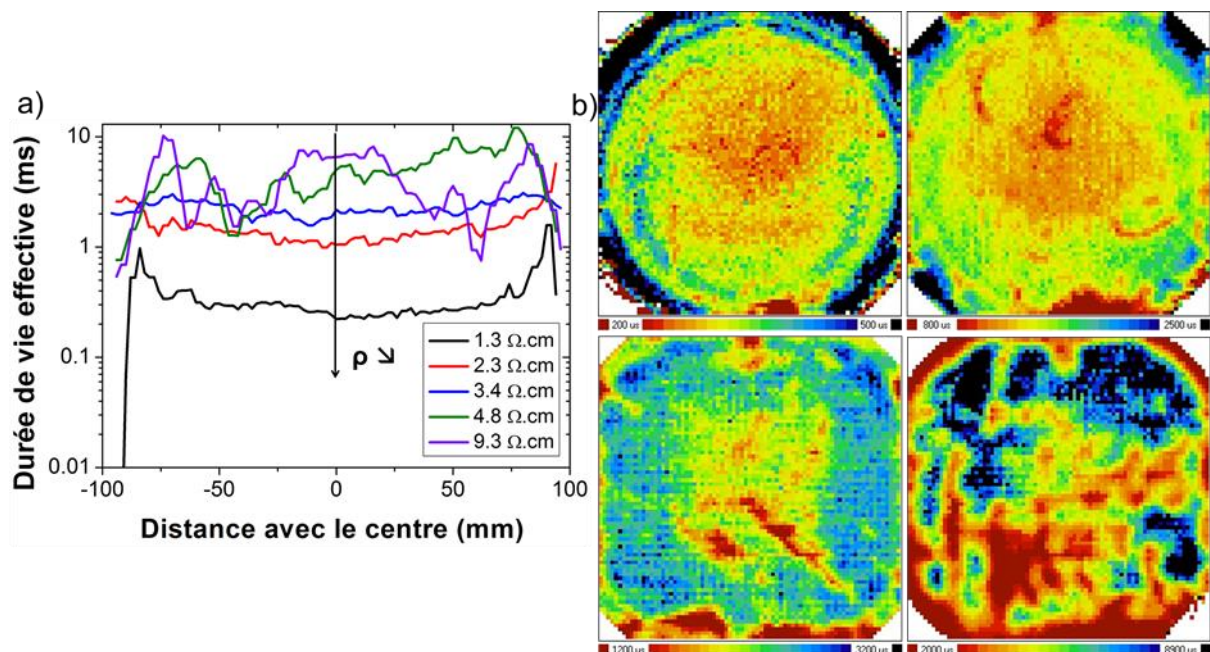


Figure VI-13 : mesures de durées de vie effectives par  $\mu W$ -PCD a) sur la diagonale des plaquettes provenant du lingot Cz-DT 2 et b) cartographie correspondant aux plaquettes 1.3 $\Omega \cdot cm$ , 2.3 $\Omega \cdot cm$ , 3.4 $\Omega \cdot cm$  et 4.8 $\Omega \cdot cm$  (de haut gauche à bas droit). Attention, les échelles ne sont pas identiques et ont été choisie afin de visualiser de manière optimale l'inhomogénéité de durée de vie.

A noter, que l'on peut observer des zones durée de vie plus faibles, notamment dans les coins de la plaquette à  $4.8\Omega.cm$  (Figure VI-13.b- bas droite). Nous suspectons fortement des recombinaisons liées à une contamination métalliques. Sur des lingots tirés à la suite de ceux étudiés et de type-p, la présence de fer a été révélée par une technique basée sur l'association/dissociation des paires Fe-B [Geerligts2004]. La contamination au fer n'a pas pu être formellement identifiée dans notre cas, mais une étape de gettering par diffusion phosphore fait disparaître cette zone prouvant la présence d'une contamination métallique et plus précisément de diffuseurs rapides appuyant l'hypothèse d'une contamination en Fe. Ces défauts ne sont donc pas liés à la génération des DT mais à la cristallisation des lingots. Ils ne sont normalement visibles que pour les dernières fractions de lingot où les contaminants métalliques s'accroissent par le phénomène de ségrégation.

### **VI.2.4 Performances Photovoltaïques des cellules solaires SHJ**

#### *VI.2.4.a Procédé de fabrication des cellules adapté*

Le procédé industriel II, avec une structure en émetteur face arrière, a été utilisé pour la fabrication des cellules solaires. Les recuits de génération des DT ont été introduits dans le procédé de fabrication après les étapes de texturation et de nettoyage. Ceci permet à la fois d'éviter une contamination du silicium par diffusion d'impuretés provenant de la zone écrouie et également de ne pas contaminer le four. Un nettoyage chimique allégé des surfaces a également été réalisé après les recuits afin de supprimer la contamination de surface provenant du transport des plaquettes et, également afin de ne pas contaminer la paillasse de chimie, plus particulièrement le bac de désoxydation finale. La suite du procédé de fabrication est identique au procédé standard (voir §II.5). Pour un comparatif précis avec le matériau de référence et éviter des écarts significatif de la qualité de surface, les plaquettes dopées au phosphore suivent le même procédé, à l'exception des étapes de recuit.

Toutes les étapes chimiques, de déposition et de métallisation sont réalisées en même temps pour chaque lingot, accompagnées de plaquettes de référence (Cz-P).

Finalement, les performances photovoltaïques ont été obtenues par des mesures I-V.

#### *VI.2.4.b Influence de la génération de DT sur les performances photovoltaïques*

Dans la Figure VI-14 sont représentés les paramètres PV des cellules obtenues pour les lingots Cz-DT. En complément, des plaquettes fortement résistives du lingot Cz-DT 1 ont été ajoutées ( $\rho=40-100\Omega.cm$ ) ainsi que des plaquettes pour lesquelles les DT ont été supprimés par un recuit à  $700^\circ C$  ( $\rho>600\Omega.cm$ ).

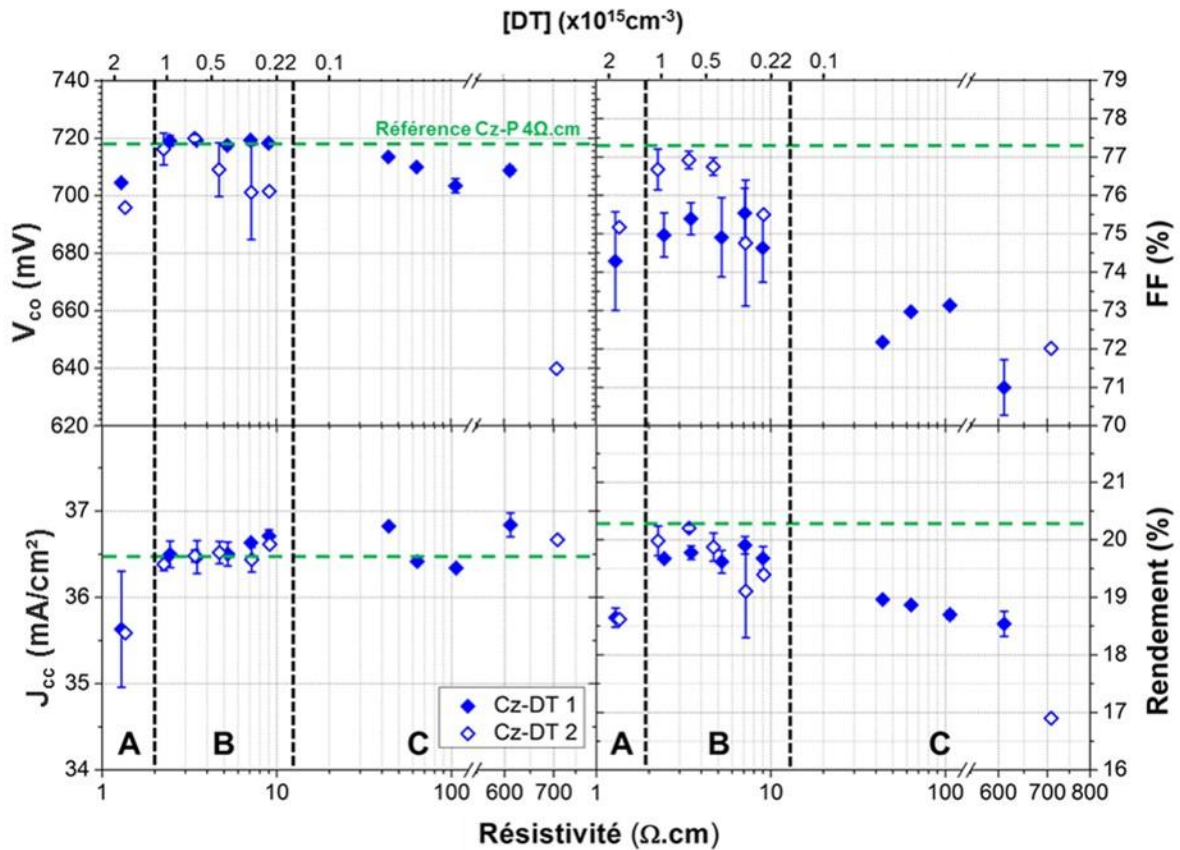


Figure VI-14 : performances des cellules solaires en fonction de la résistivité des plaquettes provenant des lingots Cz-DT 1 et 2.

Nous pouvons donc séparer les résultats en trois zones : la zone A où la [DT] générée est élevée ( $\rho < 2 \Omega \cdot \text{cm}$ ) ; la zone B où  $\rho$  est comprise entre 2 et  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  et la zone C où les DT n'ont pas été générés durant la cristallisation voire même supprimés ( $\rho > 40 \Omega \cdot \text{cm}$ ).

Si l'on compare les paramètres des cellules utilisant des plaquettes où les DT ont été intentionnellement générés (zones A et B), il est possible d'observer :

- **$V_{co}$**  ; dans le cas du lingot Cz-DT 1, la  $V_{co}$  se stabilise pour  $\rho > 2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ , soit une  $[DT] < 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . Pour le lingot Cz-DT 2, la  $V_{co}$  augmente progressivement jusqu'à atteindre son maximum avec la plaquette à  $3.4 \Omega \cdot \text{cm}$ . Elle chute ensuite pour les résistivités plus élevées. On peut remarquer que les barres d'incertitude, pour ces cellules, sont importantes, principalement à cause d'une différence de qualité de passivation des couches déposées. Si l'on ne tient pas compte de l'inhomogénéité du procédé sur l'ensemble des deux lingots, nous pouvons déterminer des paramètres de qualité du silicium nécessaire pour ne pas influencer la  $V_{oc}$  :  **$\tau_{bulk} > 2 \text{ms}$ ,  $[DT] < 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho = 2.3-9.5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Les  $V_{co}$  obtenues sont dans la même gamme voire supérieure à celles des plaquettes de référence ;**
- **FF** ; Pour le lingot Cz-DT 1, le FF augmente jusqu'à 75.5% pour  $\rho = 3.1 \Omega \cdot \text{cm}$  puis chute pour les valeurs supérieures. Pour Cz-DT 2, un gain général de +1-1.5% est visible par rapport à Cz-DT 1. Ce pourrait être dû à une amélioration du procédé de



texturation pour l'intégration des recuits d'ajustement dans le procédé de fabrication des cellules. Les comportements du FF pour les deux lingots en fonction de la résistivité sont identiques.

Le FF est, dans les deux cas, maximum pour  $\rho=3\Omega.cm$ . En dessous de cette valeur, la perte de FF pourrait être liée à l'effet recombinant des DT et au-dessus les pertes résistives liées au matériau augmenteraient. On peut donc en déduire que le matériau doit avoir  **$\tau_{bulk}>3ms, \rho\approx 3\Omega.cm$**  pour optimiser le FF.

Des simulations ont été menées avec Afors :HET afin d'observer l'impact de la durée de vie volumique et de la  $\rho$  sur les performances photovoltaïques. Elles sont présentées dans le paragraphe VI.2.4.c.

Dans l'ensemble, le FF est inférieur à celui des plaquettes de référence d'environ 1%. Des investigations poussées concernant cet écart de FF sont présentés dans le paragraphe VI.4 ;

- **$J_{cc}$**  a le même comportement pour les deux lingots. Il est stable et au même niveau que les références pour  $\rho>2.5\Omega.cm$ . En-dessous, l'effet des faibles durées de vie des porteurs de charge l'impacte défavorablement.  
Pour ne pas influencer le  $J_{cc}$ , la configuration du matériau doit être :  **$\tau_{bulk}>2ms, [DT]<10^{15}cm^{-3}, \rho\approx 2.5\Omega.cm$**  ;
- **$\eta$**  ; Le rendement est la composante de ces trois paramètres. Les différents compromis en  $V_{co}$  et FF font que ce dernier est stable lorsque la résistivité est supérieure à  **$2.3\Omega.cm$  et jusqu'à  $9\Omega.cm$** . Dans cette gamme de résistivité, le rendement de conversion est comparable aux références utilisées et ceci malgré une perte de FF. **Un maximum de 20.3% a été obtenu.**

En ce qui concerne les plaquettes à forte résistivité, il est difficile de faire un comparatif avec les plaquettes dopées intentionnellement notamment à cause des bilans thermiques très différents. Les DT ont été générés involontairement pour les résistivités comprises entre 40 et  $100\Omega.cm$ , la génération se produit sur l'ensemble de la gamme de formation de DT et non pas préférentiellement à  $450^\circ C$ . Les familles de DT en présence sont potentiellement différentes, ainsi que leurs propriétés électriques. Egalement, les plaquettes n'ont pas été prélevées à la même hauteur des lingots ce qui implique des différences de composition probable en termes d'impuretés recombinantes (ici, quantités plus élevées pour les plaquettes non recuites). Le recuit à haute température utilisé, pour la destruction des résistivités très élevées, a pu également générer des défauts (Figure VI-3) impactant la durée de vie volumique du matériau.

Il est toutefois intéressant de noter que les résultats obtenus pour ces plaquettes restent corrects. La  $V_{co}$  et la  $J_{cc}$  sont dans la même gamme de valeur que les références et les plaquettes dopées intentionnellement avec des rendements de conversion compris entre 18 et 19% pour le lingot Cz-DT 1. Pour la plaquette après TDK du lingot Cz-DT 2, une chute de  $V_{co}$  est également visible, probablement induite par une baisse de qualité du matériau. Cette baisse pourrait provenir de la diffusion de contaminant dans le matériau ou de la génération

de défauts lors du recuit. Le dernier cas semble le plus probable car d'une part ; la contamination par diffusion serait également visible sur les cellules du lingot Cz-DT 1 ; et d'autre part, la  $[O_i]$  est plus élevée dans Cz-DT 2 ce qui propice à la génération de précipités d'oxygène,

Nous pouvons également noter que les mesures  $I(V)$  sont réalisées sous 1sun. La concentration de porteurs de charge injectée par l'éclairement est très supérieure à celles contenues dans le silicium cristallin apporté par le dopage, de l'ordre de  $10^{15}$ - $10^{16}$ cm<sup>-3</sup> pour un dopage inférieur à  $10^{14}$ cm<sup>-3</sup>. L'éclairement diminue artificiellement la résistivité du matériau. Lorsque la luminosité sera réduite (en condition réelle d'éclairement), la résistivité du silicium remontera.

#### VI.2.4.c Simulation des performances cellules

Afin d'observer l'influence à la fois de la durée de vie volumique et du dopage sur les performances PV, une structure SHJ avec l'émetteur en face arrière a été simulée par l'aide d'AFORS:HET (Figure VI-15). Le dopage a été modifié afin de correspondre à la gamme de résistivité étudiée (1 à 10Ω.cm). Afin de modifier la durée de vie volumique du matériau, un défaut au milieu du gap a été créé pour lequel les sections de capture des électrons sont largement supérieures à celui des trous ( $\sigma_n/\sigma_p=1000$ ). Ceci permet d'obtenir une durée de vie SRH qui ne dépend pas du niveau d'injection des porteurs de charge minoritaires. Finalement, la durée de vie des porteurs minoritaires ( $\tau_p$ ) est modifiée en suivant l'équation VI-13 et en faisant varier la densité de piège ( $N_{tr}$ ).

$$\tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_{th,p} N_{tr}} \quad \text{VI-13}$$

Avec  $v_{th,p}$  est la vitesse thermique moyenne des trous à 300K.

Des résistances série externe ( $R_{s-ext}$ ) simulant une résistance liée à la métallisation (par exemple) ont été ajoutées afin d'évaluer l'impact de la qualité du dispositif complet sur les performances PV. Une métallisation de très bonne qualité n'engendrant pas de résistance aura une  $R_{s-ext}$  de 0 tandis qu'une métallisation de très mauvaise qualité aura une valeur 0.6Ω.cm<sup>2</sup>.

Dans un premier temps nous pouvons déjà observer que le comportement de la  $V_{co}$  et  $J_{cc}$  ne sont que très peu, voire pas, impactés par les  $R_{s-ext}$ . Les simulations permettent uniquement d'observer leur comportement vis-à-vis du silicium cristallin. Le FF quant à lui sera à fois influencé par la  $R_{s-ext}$  et par le matériau. Les tendances de chaque paramètre en fonction de la variation de résistivité, durée de vie volumique et  $R_{s-ext}$  ont été répertoriées dans le tableau VI-3.

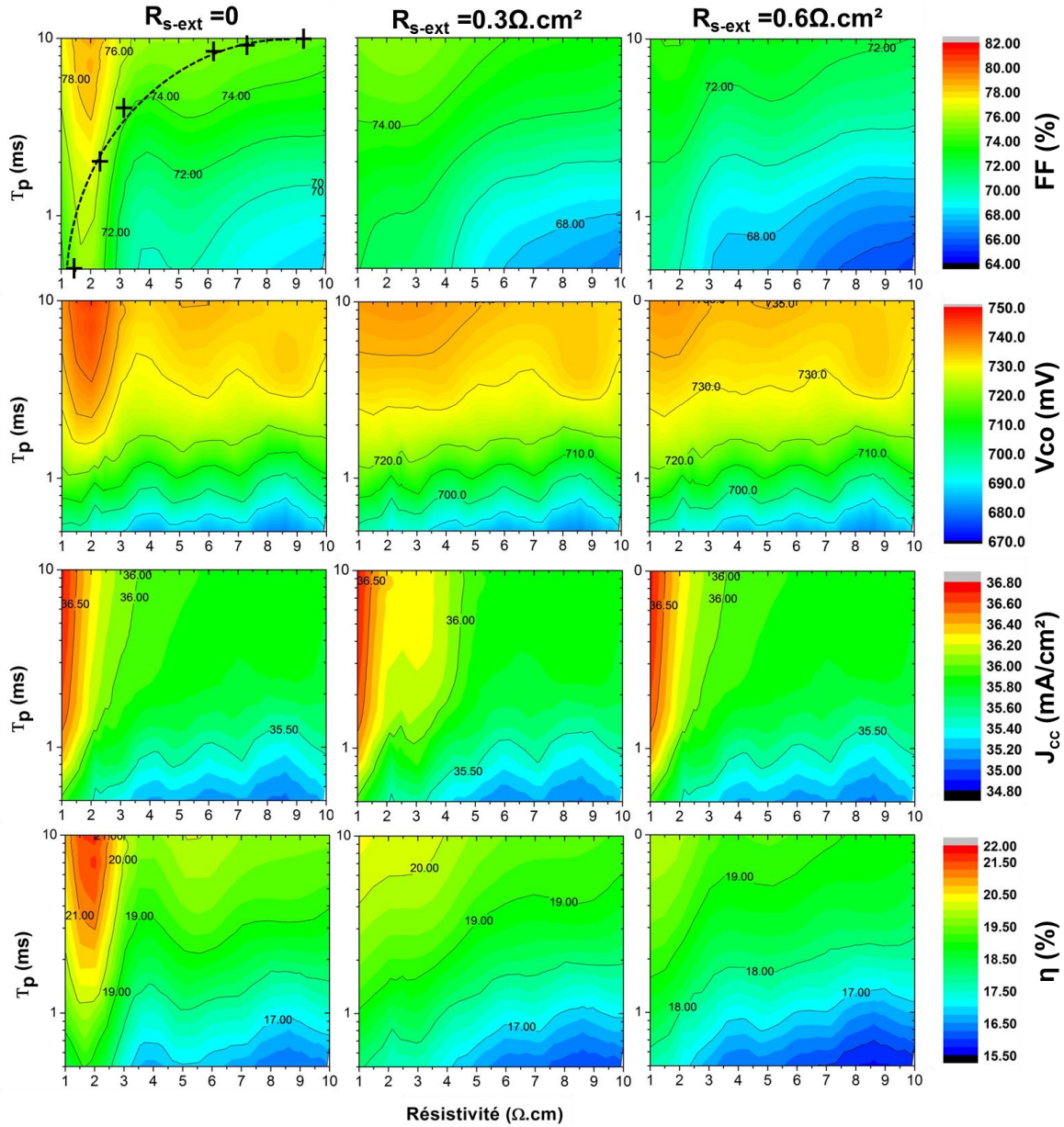


Figure VI-15 : Simulation des performances PV de cellules solaires SHJ en fonction de la durée de vie volumique du silicium cristallin et de son dopage pour trois qualités de métallisation. Les valeurs de durées de vie obtenues pour le lingot Cz-DT 1 sont rappelées sur le graphique de FF pour une  $R_{s-ext}$  de 0 (haut gauche).

Tableau VI-3 : Comportement des paramètres PV des cellules simulées en fonction de  $\rho$ ,  $\tau_p$  et  $R_{s-ext}$ .

	$\rho$ (pour $\tau_p=4ms$ )	$\tau_p$ (pour $\rho=3\Omega \cdot cm$ )	$R_{s-ext}$
$V_{co}$	Peu de variation Légère augmentation pour faible $\rho$ ( $<2\Omega \cdot cm$ )	$\searrow \tau_p \rightarrow \searrow V_{oc}$	Très peu d'influence
$J_{cc}$	Peu de variation Légère augmentation pour faible $\rho$ ( $<2\Omega \cdot cm$ )	Chute pour les faibles durée de vie ( $<1ms$ )	Très peu d'influence
FF	$\nearrow \tau_p \rightarrow \nearrow FF$ pour $\rho < 3\Omega \cdot cm$	$\searrow \tau_p \rightarrow \searrow FF$	$\nearrow R_{s-ext} \rightarrow \searrow FF$

Le FF est très sensible à la fois aux propriétés électriques du silicium cristallin et à la qualité de la métallisation du dispositif. Il est important de noter que l'augmentation du FF avec la diminution de la résistivité est très limitée lorsque la  $R_{s-ext}$  est importante. L'impact de la résistivité du silicium sur le FF est alors relégué au second plan.

Si l'on compare maintenant le comportement des performances PV simulées et celles obtenues avec le dopage aux DT (courbe noire sur la Figure VI-15) :

- **$V_{co}$**  : la tendance est la même. Les valeurs sont stables pour des durées de vie volumiques élevées puis chutent drastiquement lorsque l'influence de la durée de vie est trop importante.
- **$J_{cc}$**  : stable également pour des durées de vie volumiques et chute pour des valeurs de durée de vie effective plus faibles que celles de la  $V_{co}$
- **$FF$**  : On observe également un phénomène de cloche lorsque  $\rho$  diminue avec  $\tau_p$ . Le FF augmente jusqu'à une valeur optimale de  $2\Omega.cm$  puis chute à la fois sous l'effet des faibles résistivités et durées de vie volumiques.

Nous pouvons donc en conclure que pour les forts niveaux de dopages, ce sont **les recombinaisons volumiques** (type SRH) qui **vont limiter** au premier ordre la  $V_{co}$  et le **FF** puis le  $J_{cc}$  mais **les recombinaisons liées au dopage** (type Auger) vont également **diminuer le FF**. C'est donc bien le pouvoir recombinant des DT qui influence principalement les pertes pour des forts niveaux de dopage (ici,  $[DT] > 7 \times 10^{14} cm^{-3}$ ).

### VI.2.4.d Amélioration des performances photovoltaïques des cellules SHJ

Afin de déterminer au mieux la fenêtre d'utilisation des DT, les performances des cellules solaires ont été améliorées à l'aide d'un traitement spécifique. Les cellules sont soumises à un éclairage de 1sun pendant 24heures pour une température d'environ  $80^\circ C$ . Ceci permet de réorganiser les atomes dans les couches d'a-Si:H, et d'améliorer la passivation des surfaces.

Cette étape supplémentaire a permis d'obtenir un gain de  $V_{co}$  de près de 10mV pour atteindre **729mV** mais seulement pour des  **$[DT]$  inférieures à  $7 \times 10^{14} cm^{-3}$  ( $3.5\Omega.cm$ )**. L'amélioration de la passivation de surface a donc augmenté la sensibilité des performances PV par rapport à la durée de vie du silicium.

Le FF a également été augmenté d'environ 1% mais la tendance reste la même avec un maximum autour de  $3\Omega.cm$ . Cependant, un écart cependant est encore visible avec les références.

En ce qui concerne le  $J_{cc}$ , aucune amélioration n'a été observée.

Finalement, un rendement de conversion maximal de **20.5%** a été obtenu pour une résistivité de  $3.4\Omega.cm$ .

VI.2.4.e Influence du dopage à l'échelle de la plaquette

Le dopage à l'échelle de la plaquette est intéressant, dans cette première partie de l'étude, pour évaluer les conditions limites d'utilisation des DT. Cependant, cette technique de dopage n'est pas sans conséquence sur la composition du silicium notamment proche des surfaces. Des études ont démontré qu'un phénomène d'exo-diffusion de l'oxygène [Gaworzewki1987][Lee 1988]) peut intervenir dans la gamme de température de génération des DT. La formation des DT dépendant principalement de la présence d'O<sub>i</sub>, un profil de dopage (et donc de concentration de porteurs de charge libre) se crée en surface sur quelques microns [Mathiot1987][Tokuda1989][Tokuda 1993]. Si la présence de cette couche sous-dopée en surface se confirme, le gradient de résistivité pourrait induire une résistance série supplémentaire et ainsi diminuer le FF.

Afin de vérifier si lors de la génération intentionnelle des DT, des gradients de dopage se sont formés, des mesures de profils de porteurs de charge par ECV et d'oxygène par SIMS ont été réalisées dans la profondeur du silicium. Une première mesure de résistivité par la méthode 4 pointes a été réalisée localement pour obtenir la quantité de dopage du silicium en volume dans la zone où les mesures ECV ont été réalisées. Ceci permet de limiter les incertitudes liées à l'inhomogénéité radiale de la résistivité sur la plaquette et d'ajuster au mieux les courbes théoriques aux profils mesurés. Les résultats sont présentés dans la Figure VI-16.

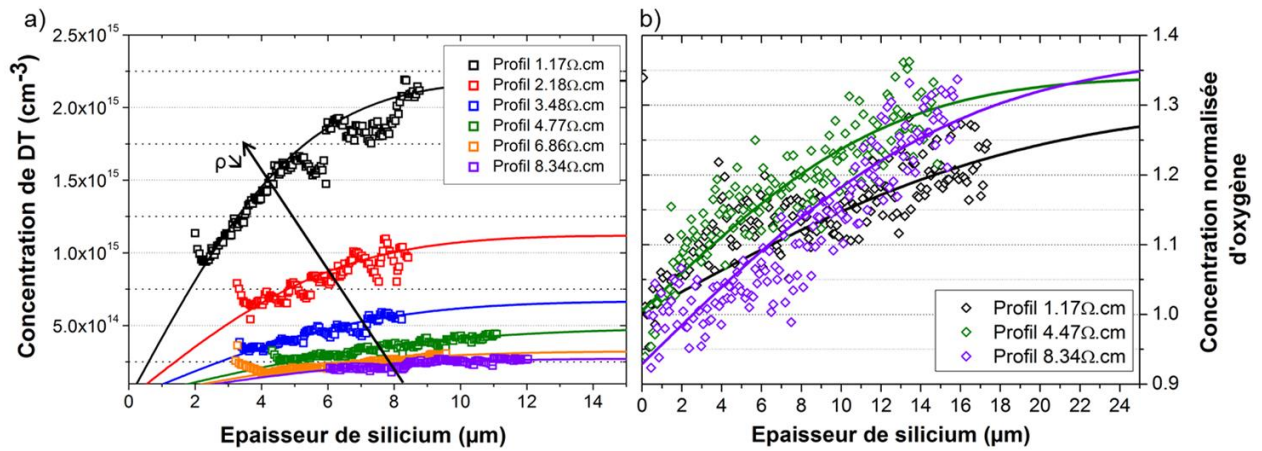


Figure VI-16 : a) profils de [DT] extraits des mesures ECV et b) profils de concentration en oxygène normalisée obtenus par SIMS.

Les profils de concentration en DT ont été ajustés dans la Figure VI-16.a par l'expression suivante :

$$[DT](x) = [DT_{surf}] + \left( [DT_{vol}] - [DT_{surf}] \right) \operatorname{erf}\left(x/2\sqrt{D_{DT}t}\right) \quad \text{IV-14}$$

Où  $x$  est la profondeur de silicium,  $[DT_{surf}]$  et  $[DT_{vol}]$  les concentrations de DT à la surface et dans le volume,  $D_{DT}$  le coefficient de diffusion des DT et  $t$  la durée de recuit à 450°C.  $[DT_{vol}]$  correspond aux valeurs extraites par la méthode 4 pointes. Les premières mesures réalisées à

l'extrême surface correspondant à un oxyde natif surfacique, la profondeur de silicium a dû être décalée pour l'ajustement afin de correspondre aux valeurs expérimentales. Finalement, ce sont  $[DT_{surf}]$  et  $D_{DT}$  qui ont été modifiés pour faire correspondre les valeurs théoriques et expérimentales. Les valeurs de  $D_{DT}$  sont de l'ordre de  $6 \times 10^{-11}$  à  $1 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  et sont nettement supérieures à celles obtenues par [Tokuda1993]. Cependant la tendance est similaire avec une diminution du coefficient de diffusion pour une augmentation de la durée du recuit.

Les courbes théoriques d'oxygène ont été ajustées avec une expression similaire à celle utilisée pour les profils de DT. Les  $[DT]$  sont remplacées par des concentrations en oxygène pour l'ajustement.

Pour les mesures de profils sur les plaquettes à forte résistivité et donc un faible dopage, très peu de variations sont visibles, notamment à cause d'une échelle de valeur resserrée. Les durées de recuit sont courtes, génèrent peu de DT et les mesures sont proches de la limite d'utilisation de la technique. Cependant, pour des temps de recuit plus longs et donc des dopages plus élevés ( $\rho = 1.1 - 3.5 \Omega \cdot \text{cm}$ ), les profils mesurés avec la méthode ECV sont plus précis. Les profils de  $[DT]$  extraits montrent clairement une variation de leur concentration sur des profondeurs de  $8 \mu\text{m}$  au maximum.

Cette tendance est confirmée pour les mesures en profondeur des concentrations en oxygène (Figure VI-16.b) qui montrent un profil de concentration. Un coefficient de diffusion a également été calculé pour l'oxygène avec un comportement similaire à celui des DT. Cependant, on ne peut pas relier directement les mesures en oxygène et les profils mesurés car la technique SIMS mesure tous les atomes d'oxygène présents dans la matrice de silicium et pas uniquement l' $O_i$ .

Les recuits de génération de DT à  $450^\circ\text{C}$  forment donc des profils de concentration en oxygène et génèrent des profils de dopage. L'amplitude du dopage entre la surface et le volume augmente progressivement avec la durée de recuit. En effet, plus le recuit est long, plus l'oxygène exo-diffuse et l'écart de cinétique de génération DT entre la surface et le volume est important.

### *VI.2.4.f Simulation de profil de dopage et leur influence sur les performances photovoltaïques*

Afin de simuler l'influence des profils de dopage avec AFORS :HET, des couches de c-Si dans lesquelles un gradient de dopage a été créé, ont été introduites aux surfaces sur c-Si correspondant au volume. La résistivité sur volume a été prise à  $3 \Omega \cdot \text{cm}$  et celle en surface à  $6 \Omega \cdot \text{cm}$ . Le gradient de dopage est formé à l'aide d'une fonction erreur afin de pouvoir modifier la profondeur du profil. L'épaisseur totale du c-Si (volume + c-si avec gradient) est fixée à  $150 \mu\text{m}$ . La profondeur du profil varie de 0 à  $75 \mu\text{m}$  (Figure VI-17.a). L'architecture de cellule est présentée dans le §IV.3.



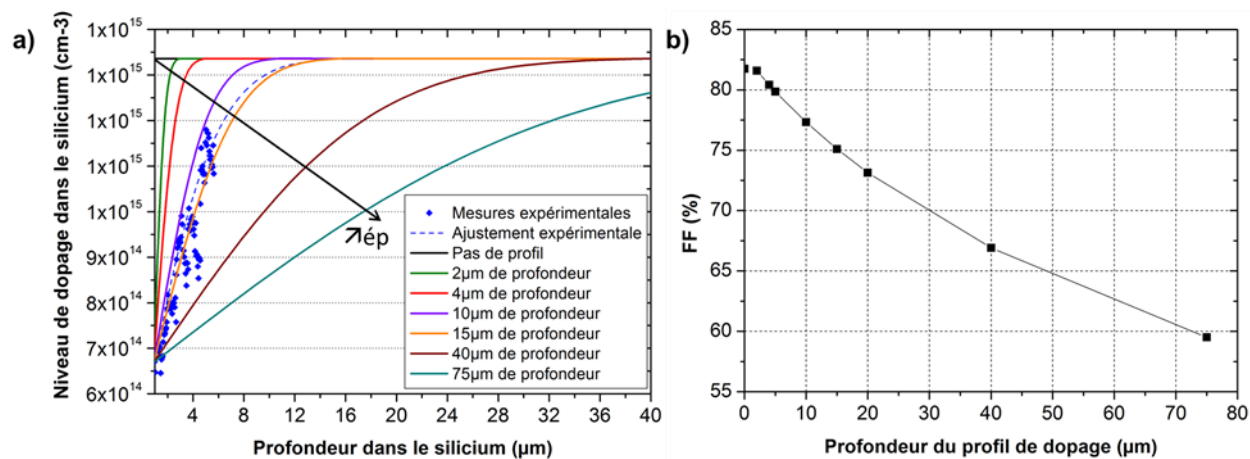


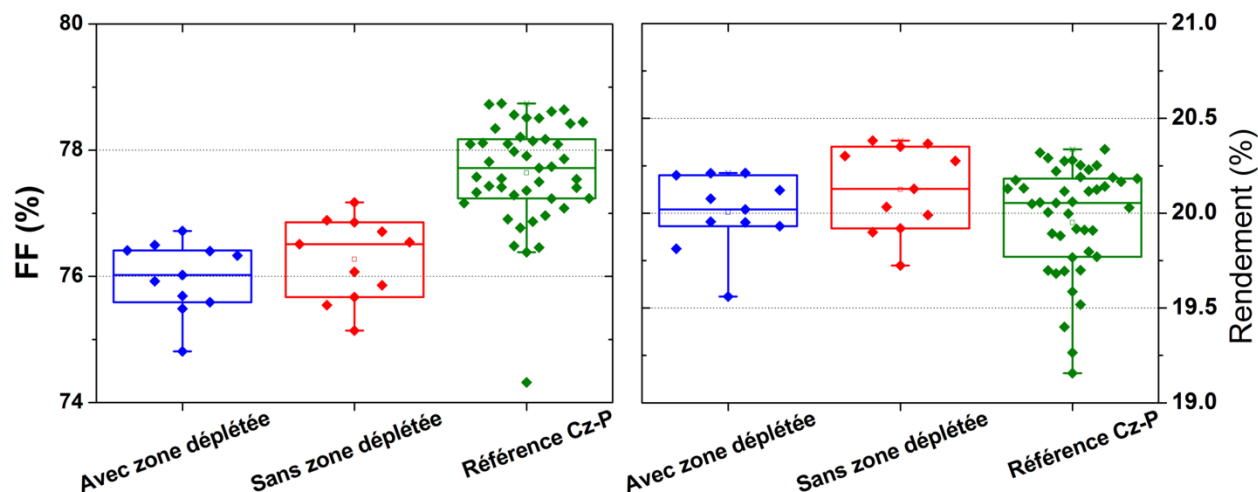
Figure VI-17 : a) profil de dopage simulé et b) comportement du FF en fonction de la profondeur des profils.

La profondeur du profil a très peu d'influence sur le  $V_{co}$  et le  $J_{cc}$  comme montré dans la précédente simulation (figure VI-15). Pour le FF, un profil de très faible épaisseur (2 μm) n'a quasiment pas d'impact mais lorsqu'elle augmente, une perte de FF est observée. Les paramètres extraits de la simulation montrent une augmentation des taux de recombinaisons des porteurs de charge dans les zones de gradient de dopage. A ce stade, nous ne pouvons pas déterminer quel type de mécanisme est responsable de ces recombinaisons mais la simulation montre que la présence d'une zone déplétée importante induit une perte de FF.

#### VI.2.4.g Influence du profil de dopage en profondeur sur les performances PV

Afin de déterminer si les gradients de dopage présents dans les plaquettes induisent une perte de FF, des DT ont été générés sur deux nouvelles séries de plaquettes afin d'obtenir une résistivité d'environ 5 Ω.cm. Dans la première, le profil de dopage est maintenu, tandis que dans la deuxième, le profil est supprimé grâce à l'étape de texturation gravant environ 10 μm de silicium. Cette profondeur de gravure est nécessaire pour supprimer complètement la zone déplétée (Figure VI-16). Des mesures ECV réalisées, sur des plaquettes jumelles ayant subi les mêmes recuits de génération, ont montré que le profil est supprimé après la gravure du silicium. Pour s'affranchir au maximum des disparités de performances liées à la qualité des surfaces, les mêmes étapes de nettoyages ont été utilisées pour finaliser l'intégration des plaquettes dans le procédé de fabrication des cellules avec *le procédé industriel II* (voir §II.5). Des plaquettes des références Cz-P ont été ajoutées afin de valider les performances photovoltaïques. Nous avons pris soin d'obtenir des plaquettes d'épaisseurs similaires.

Avec ou sans la présence du profil de dopage en surface, la  $V_{co}$  et  $J_{cc}$  sont identiques pour les plaquettes dopées aux DT. Ces  $V_{co}$  sont, toutefois, supérieures d'environ 5 mV à ceux obtenues avec les références. Seules les comparaisons entre les valeurs de FF et de rendement de conversion sont présentées dans la Figure VI-18.



*Figure VI-18 : performances PV (FF et rendement de conversion) des cellules avec ou sans zone déplétée de dopage en surface. Un procédé similaire a été utilisé pour la fabrication des cellules de référence, excepté pour les recuits de génération des DT.*

Si l'on compare le FF des cellules dopées aux DT, on observe que la suppression de la zone déplétée permet d'obtenir un léger gain d'environ +0.4%. Ceci pourrait s'expliquer par une diminution des pertes de résistivité dans la profondeur du silicium. La différence de FF avec les références est en partie comblée mais un écart important subsiste. Un mécanisme supplémentaire est donc à l'origine des pertes de FF. Plus de détails seront présentés dans le paragraphe VI.4.

Finalement, si l'on compare les rendements de conversion des plaquettes dopées aux DT sans profil de dopage et les références ( $3\Omega\cdot\text{cm}$ , 3ms) un gain d'environ 0.1% est obtenu et ceci malgré un FF plus faible. Les  $V_{co}$  plus élevées (liées à des durées de vie supérieures) compensent cette perte et laissent entrevoir des propriétés électriques élevées pour le dopage aux DT.

### **VI.2.5 Conclusion intermédiaire 1 - Spécifications du matériau dopé aux DT destinées à la fabrication de cellules solaires SHJ à haut rendement**

Dans cette première partie de l'étude, un lingot Cz non dopé intentionnellement a été cristallisé permettant d'obtenir des plaquettes avec de fortes résistivités. Ces plaquettes ont été dopées par une génération contrôlée de DT avec des recuits à  $450^{\circ}\text{C}$ . Les meilleures performances obtenues sont comparables voire supérieures à celles que l'on a obtenu pour des cellules produites à partir de plaquettes de référence dopées au phosphore. Un rendement maximal de 20.5% a été atteint.

Cette première partie nous a permis de définir des spécifications de matériau nécessaires pour lesquelles les performances PV sont maximisées. L'obtention des valeurs maximales de  $V_{co}$  permises par l'architecture de cellule utilisée (729mV) requiert des durées de vie volumiques supérieures à 3ms dans les matériaux dopées aux DT. Cela correspond à des concentrations de DT maximales de  $7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ . Cette dernière valeur sera probablement revue à la baisse pour des structures de cellules utilisant des couches passivantes plus



performantes. En ce qui concerne la résistivité, des compromis différents entre  $V_{co}$  et FF permettent d'obtenir des rendements de conversion similaires dans la gamme **3-9.5Ω.cm**. Cependant, si le FF doit être maximisé, des résistivités proches de 3Ω.cm seront privilégiées.

Il subsiste tout de même un écart conséquent de FF avec les cellules de référence d'environ -1.5-2% et ceci malgré un rendement de conversion comparable aux références Cz-P du marché (compromis  $V_{co}/FF$  différent).

La génération de DT sur les plaquettes n'est pas sans conséquence sur la qualité du matériau. Un profil de dopage est généré lors de la cristallisation induisant une augmentation de la résistivité sur quelques microns. Sa suppression permet d'augmenter le FF en stabilisant la résistivité dans la profondeur du silicium, cependant l'intégration de cette étape reste très lourde au niveau de fabrication des cellules.

Dans la suite de l'étude, le dopage du silicium a été réalisé à l'échelle du lingot en visant les spécifications précédemment définies. Cette méthode permet également de ne pas générer de profil de dopage dans la plaquette et finalement de les intégrer directement dans la chaîne de production des cellules solaires, c'est-à-dire sans modification du procédé de fabrication.

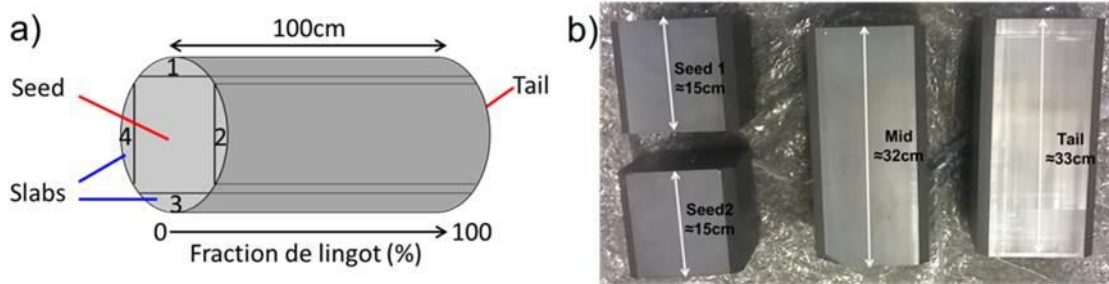
### **VI.3 Génération des DT à l'échelle de lingot**

#### **VI.3.1 Description et caractérisation du lingot Cz**

Pour cette étape, un troisième lingot (Cz-DT 3) a été cristallisé sans dopage intentionnel de la charge de polysilicium (de grade EG-Si) et d'une longueur de 1m. Le lingot a été ébouté puis a été mis en forme pseudo-carrée (Figure VI-19). Les pavés (*slab*), qui sont normalement des rebus de cristallisation, sont mis de côté pour une première caractérisation.

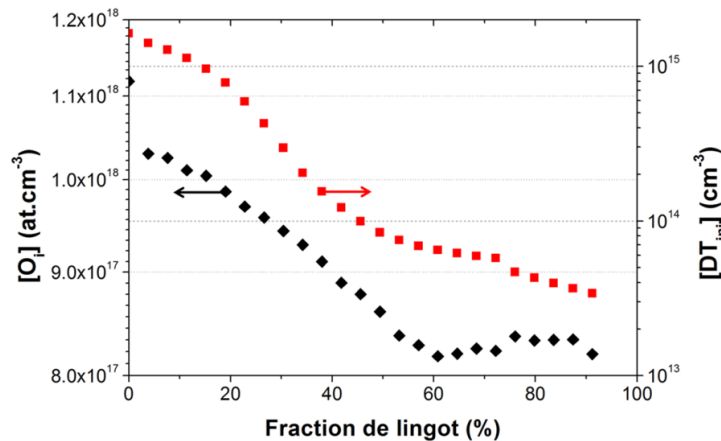
En effet, pour contrôler la concentration initiale de DT et la quantité à générer, il n'est pas possible de réaliser les recuits directement sur le lingot. D'une part, il existe un risque de générer une quantité trop importante de DT lors de la caractérisation du lingot par la méthode OXYMAP. D'autre part, l'inertie thermique du lingot n'est pas maîtrisée pour cette méthode de mesure et faussera les résultats.

La méthode OXYMAP a donc été appliquée sur les slabs. Ces morceaux du lingot, qui ne sont normalement pas utilisés, ont des caractéristiques compositionnelles en termes de  $[O_i]$  et de  $[DT]$  semblables à celles des briques. Des mesures de résistivité comparatives ont été réalisées directement sur les faces du lingot et la face plane des slabs, afin de valider que la mesure de la résistivité par la méthode des courants de Foucault n'est pas sensible à l'épaisseur du silicium. De plus, l'utilisation des slabs permet de caractériser l'ensemble de la longueur du lingot sans avoir à en découper des morceaux (ce qui est fait pour des mesures FTIR par exemple). Le lingot est conservé dans son intégralité et le rendement matière est augmenté.



**Figure VI-19 :** a) schéma représentant le lingot cristallisé pour cette étude et les pavés (slab, numérotés de 1 à 4) obtenus après découpe pour la mise en forme pseudo-carré, le côté seed correspond à la première fraction solidifiée et tail pour la dernière b) répartition du lingot après découpe en brique.

Dans la Figure VI-20 sont présentées les mesures de  $[O_i]$  et  $DT_{ini}$ .  $[O_i]$  est élevée dans la première fraction de lingot ( $>10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) puis chute jusqu'à environ 60% de la fraction de lingot pour atteindre  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  et se stabiliser.



**Figure VI-20 :**  $[O_i]$  et  $[DT_{ini}]$  du lingot Cz-DT 3 ont par la méthode oxymap sur le slab 1.

En ce qui concerne la  $[DT_{ini}]$ , les niveaux présents dans les FL=0-20% sont supérieures aux spécifications définies dans la première partie de l'étude ( $<7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ). Les durées de vie volumiques mesurées directement sur les faces non passivées du lingot, par  $\mu$ -PCD, (Figure VI-21.a) montrent que leur présence réduit significativement la qualité du matériau. Pour ces mesures, les valeurs ne correspondent pas directement à celles du volume. La qualité de surface est trop faible et varie le long du lingot ce qui explique la non-continuité des valeurs. Cependant, une tendance claire est visible avec une durée de vie basse pour les premières fractions du lingot qui augmente peu à peu pour rechuter dans les derniers 15%. Ce comportement semble très similaire à ce que l'on peut obtenir avec un lingot Cz dopé au phosphore où des quantités importantes de DT et de métalliques sont présentes, respectivement dans la première et dernière partie des lingots [Zaho2014].

Comme attendu, le profil longitudinal de résistivité est corrélé à la variation de  $[DT]$ . Les valeurs montrées en Figure VI-21.b correspondent à celles mesurées sur le milieu de la face 1 des briques. Celles mesurées sur le slab 1 correspondent aux valeurs présentées dans

cette figure et ne sont pas montrées. Les valeurs initiales de résistivité sur l'ensemble du lingot ne correspondent pas aux spécifications matériaux souhaitées. Leur comportement le long du lingot est répertorié dans le

Tableau VI-4.

A ce stade, au regard des spécifications établies, seulement 15% peuvent être utilisés pour la fabrication de cellule solaire SHJ à haut rendement.

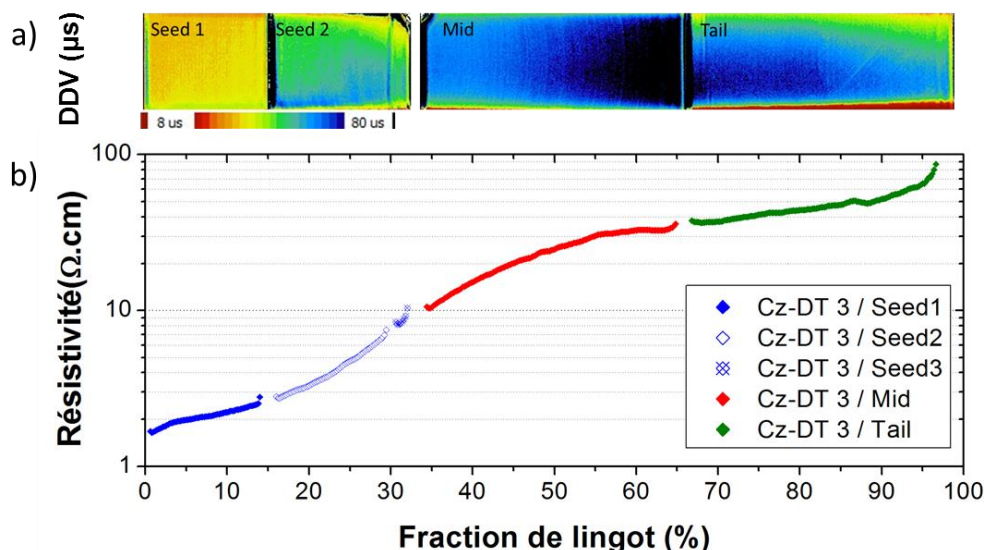


Figure VI-21 : Mesures a) de durée de vie effective et b) de résistivité initiales réalisées sur le lingot.

Afin d'ajuster au mieux la résistivité tout au long du lingot, nous avons fait le choix de le séparer en 3 parties de longueur identique: *seed* (première fraction de lingot) / *mid* (milieu de lingot) / *tail* (dernière fraction de lingot) (Figure VI-19.b). La première partie a été séparée en 3 morceaux de longueur 15cm (*seed1*)-15cm(*seed2*)-3cm(*seed3*) afin de supprimer des éclats de silicium générés pendant la découpe. Le morceau de 3cm servira à valider les recuits destinés aux briques.

Tableau VI-4 : comportement initiale de la résistivité et recuits de génération des DT envisagés.

	Seed		Mid	Tail
Fraction de lingot (%)	0-15	15-30	33-66	66-100
Spécifications matériaux	<b>3 – 9 Ω.cm</b>			
ρ initiale	Hors spec Trop faible	OK	Hors spec Trop élevée	Hors spec Trop élevée
Recuits envisagés	1. Recuit à 700°C – destruction de DT 2. Recuit à 450°C – Génération des DT (T1)		• Recuit à 450°C – • Génération des DT (T2)	• Recuit à 450°C – • Génération des DT (T3)

Trois traitements thermiques différents seront nécessaires pour stabiliser la [DT] le long du lingot : Pour la brique seed, la résistivité et les [DT] étant hors spécifications, les DT doivent

être détruits par un recuit à haute température (700°C) puis régénérés de manière à contrôler le dopage avec un recuit à 450°C afin d'obtenir potentiellement un matériau compatible avec l'obtention de cellules à haut rendement. Pour les briques mid et tail, seuls des recuits de génération à 450°C avec des durées différentes seront nécessaires afin d'ajuster  $\rho$  à la baisse et répondre aux spécifications.

### VI.3.2 Ajustement du dopage du lingot Cz par génération de DT

Avant de recuire les lingots, nous avons dû commencer par déterminer les durées des recuits à appliquer. Pour cela, les équations de génération de DT ont dû être calibrées en prenant en compte la cinétique thermique du four et de l'inertie des briques de silicium.

#### VI.3.2.a Description du four et contrôle des recuits

Afin de recuire les briques, un four permettant un contrôle précis de la température nous a été prêté par notre partenaire *AET Solar Tech*. Ce four permet un très bon contrôle de la température mais son tube est en acier inoxydable (INOX) et n'est pas dédié uniquement aux recuits de silicium. La nature du tube de recuit et son utilisation pourraient être une source de contamination, notamment avec la présence de Chrome et de Nickel dans la composition du tube. D'autres éléments inconnus pourraient également être présents suivant les précédents matériaux recuits. Le tube du four a, tout de fois, été préalablement nettoyé afin d'éviter une contamination du lingot.

Les recettes de recuit ont été créées de manière à réduire au maximum des rampes de montée et de descente en température, pour limiter la génération des DT à des températures inférieures à 450°C. La cinétique de génération pour ces températures n'est pas maîtrisée. Les profils de températures ont été élaborés afin de ne pas dépasser la température de  $450 \pm 5^\circ\text{C}$  afin de contrôler au mieux la cinétique de génération des DT et de ne pas générer de défauts pour des températures supérieures. Des briques de test (multicristallines), de masse équivalente à celles étudiées, ont été introduites dans le tube afin de simuler l'inertie thermique de nos tronçons à recuire. Des capteurs de température ont été positionnés sur le four et dans une brique, préalablement percée, afin de contrôler à la fois les consignes de chauffe et la température du silicium.

Lorsque les profils ont été paramétrés, les durées de recuit ont été calibrées afin d'ajuster au mieux le dopage. Pour ce faire, les slabs 2 et 3 ont été découpés en morceaux de 15cm de longueur. Des recuits avec des paliers à 450°C différents ont été réalisés afin de conduire à des variations de résistivité différentes suivant la hauteur de lingot. Nous avons pris soin de maintenir une masse de silicium identique à celles nos briques. Connaissant la  $[O_i]$  et  $[DT_{ini}]$  sur l'ensemble de la hauteur du lingot (Figure VI-20) et la durée du palier à 450°C ( $t_{réel}$ ), il est possible de déterminer une  $[DT_{gen}]$  théorique grâce aux expressions VI-8 et VI-12. A l'aide  $[DT_{gen}]$  réels et aux mêmes expressions, une durée fictive de palier à 450°C ( $t_{eq}$ ) a été calculée intégrant les rampes de montée et descente en température. La différence entre  $t_{réel}$  et  $t_{eq}$  a été calculé à environ 20min, ce qui veut dire la  $[DT]$  générée pendant les rampes de température est équivalente la quantité générée pendant un palier à 450°C de 20min. Lorsque l'on a calculé les durées de recuit d'ajustement théorique nous avons retranché 20min à la

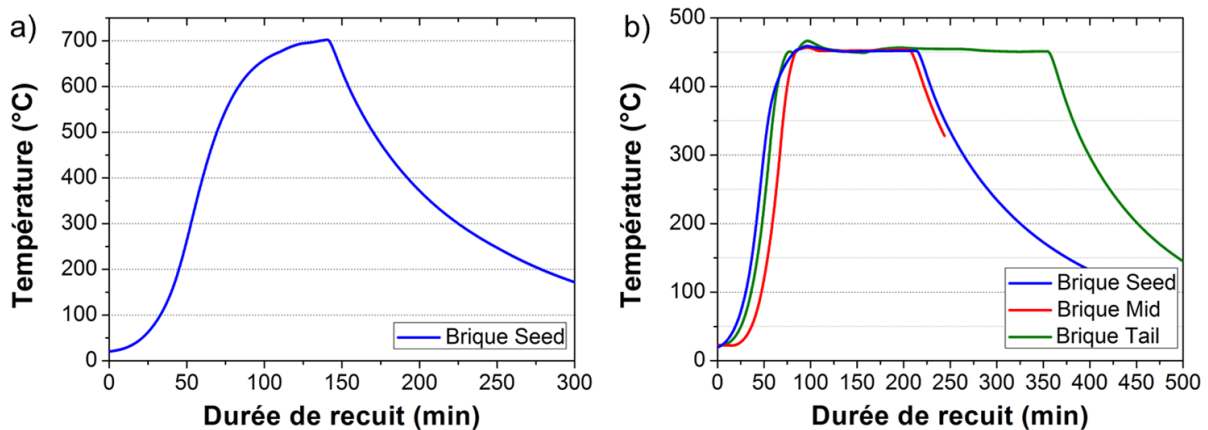
durée réelle du palier à 450°C. Cette durée est incompressible et correspond à la thermique du four et la masse de silicium utilisée.

Finalement, pour valider cette calibration, un recuit a été réalisé sur le morceau seed3 avec pour objectif d'atteindre 5Ω.cm. Cette résistivité a été atteinte avec une tolérance de ±0,1Ω.cm, ce qui confirme la calibration des recuits.

Les durées de recuit à 450°C ont ensuite été calculées à partir des résistivités obtenues après suppression des DT pour la brique seed (voir paragraphe VI.3.2.b), et des résistivités initialement mesurées pour les briques mid et tail (Figure VI-1), en prenant également en compte la concentration en [O<sub>i</sub>] mesurée dans le paragraphe VI.3.1 et l'équation 1-12, de manière à obtenir des valeurs proches de 5Ω.cm. Les résistivités simulées, après recuits, sont présentées dans la Figure VI-23.

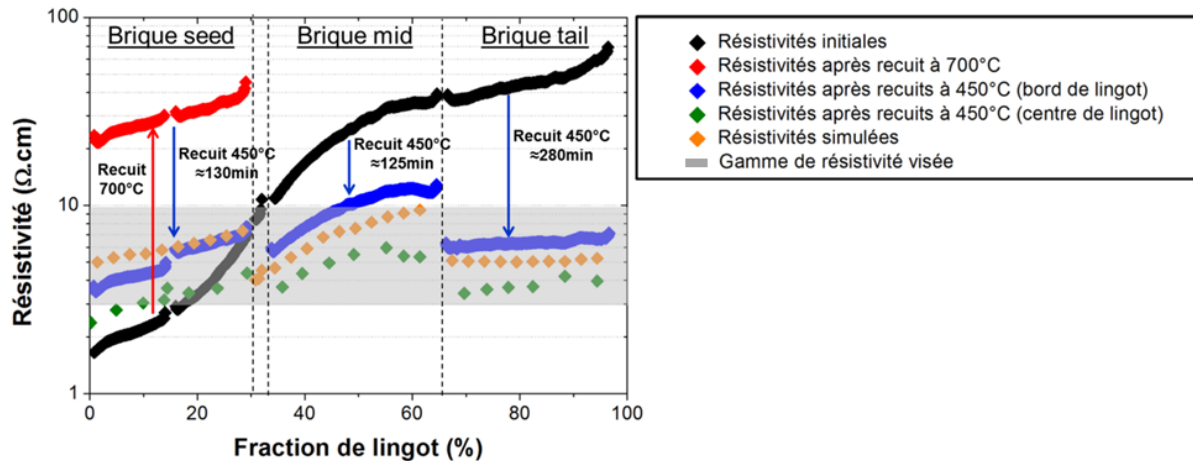
### VI.3.2.b Ajustement de la résistivité

Afin d'obtenir des valeurs de résistivité dans la gamme 3-10Ω.cm, la brique seed (=seed1+seed2) du lingot a d'abord été recuite à 700°C (Figure VI-22.a) afin de détruire les DT et augmenter la résistivité. Contrairement à ce qui a été obtenu à l'échelle de la plaquette avec des résistivités très élevées après un recuit à 700°C, celles atteintes sur la hauteur de la brique seed sont comprises entre 20Ω.cm et 40Ω.cm (Figure VI-23). Ces valeurs, relativement basses de résistivité, proviennent d'un dopage qui a été généré lors du refroidissement du lingot et donc de l'inertie thermique importante du silicium. Cette génération est d'autant plus importante que les [O<sub>i</sub>] sont élevées dans cette partie du lingot.



**Figure VI-22 : Profils de température des recuits pour l'ajustement des résistivités. A) recuit à 700°C pour la destruction des DT sur la brique seed et b) recuits à 450°C pour la génération des DT sur les 3 briques.**

Les durées de recuits de génération à 450°C pour les briques seed, mid et tail étaient respectivement de 130, 125 et 280 minutes (Figure VI-22.b). Celles pour les briques seed et mid sont proches à cause de la combinaison entre [O<sub>i</sub>] et de résistivités différentes (plus élevées dans la brique seed). Au contraire, lorsque l'on compare les briques mid et tail, la durée est plus que doublée en lien avec une [O<sub>i</sub>] inférieure pour la partie tail.



**Figure VI-23 :** Variation de la résistivité du lingot en fonction des différentes étapes d'ajustement avec les résistivités initiales (◆), les résistivités de la brique seed après le recuit de destruction des DT (◆), les valeurs simulées de résistivités avec durée optimale (◆). Les valeurs de résistivités au bord (◆) et au centre (◆) du lingot après les recuits de génération.

Finalement, une première mesure en bord de lingot montre une résistivité du silicium sur sa longueur légèrement supérieure aux prévisions (**Figure VI-23**). Ceci pourrait s'expliquer par une sur estimation des  $[O_i]$  en bord de lingot.

En ce qui concerne le recuit de la brique seed, contrairement à ce qui est proposé par la littérature [Stein1986], la cinétique de génération à 450°C n'est pas ralentie après la destruction des DT. A 700°C, non seulement les DT sont supprimés mais également les germes permettant leur formation. Dans notre cas, ces germes ont pu être régénérés durant la rampe de descente en température qui est relativement longue ; le passage entre les températures de génération des DT est supérieur à une heure (Figure VI-22.a)

Avec ce premier test d'ajustement de la résistivité à l'échelle du lingot, les mesures montrent des résultats très prometteurs et une possibilité de contrôler la résistivité sur l'ensemble d'un lingot. Afin de valider l'efficacité de l'étape de dopage et son impact sur la qualité du silicium, le lingot a été découpé en plaquettes

### VI.3.3 Caractérisation du silicium dopé aux DT

Dans un premier temps,  $\rho$  a été mesurée sur des plaquettes prélevées régulièrement sur l'ensemble du lingot, puis, des mesures des durées de vie des porteurs de charge, sur des plaquettes jumelles, ont été réalisées afin d'évaluer les propriétés électriques du matériau.

#### VI.3.3.a Mesure de résistivité et oxygène interstitiel

$\rho$ , [DT] et  $[O_i]$  ont été mesurées et extraites par la méthode OXYMAP sur la diagonale des plaquettes (Figure VI-24) grâce à l'équipement éponyme de la société *AET Solar Tech*. Ce type de caractérisation a permis d'avoir accès à des informations sur l'homogénéité des différents paramètres.

Lorsque l'on compare la résistivité mesurée dans le §VI.3.2.b et les mesures réalisées avec l'équipement oxymap, un écart important de résistivité est obtenu entre le centre et le bord du lingot. Les premières valeurs obtenues correspondent à une distance d'environ 15mm



avec le bord du lingot et ne reflètent pas la valeur moyenne du silicium. Les valeurs en centre du lingot (qui sont minimales) sont comparées aux valeurs simulées dans la Figure VI-23. Elles sont inférieures à celles souhaitées. Cet écart est dû à une sous-estimation de  $\rho$  et  $[O_i]$ , au centre des briques, qui a engendré une sur-estimation de la durée de recuit. Néanmoins, une proportion importante du lingot (90%) est dans la gamme de résistivité utilisable pour la fabrication de cellules solaires (FL=10-100%). Sur l'ensemble du lingot, une inhomogénéité latérale de  $[O_i]$  induit une inhomogénéité de génération de DT importante et donc de résistivité.

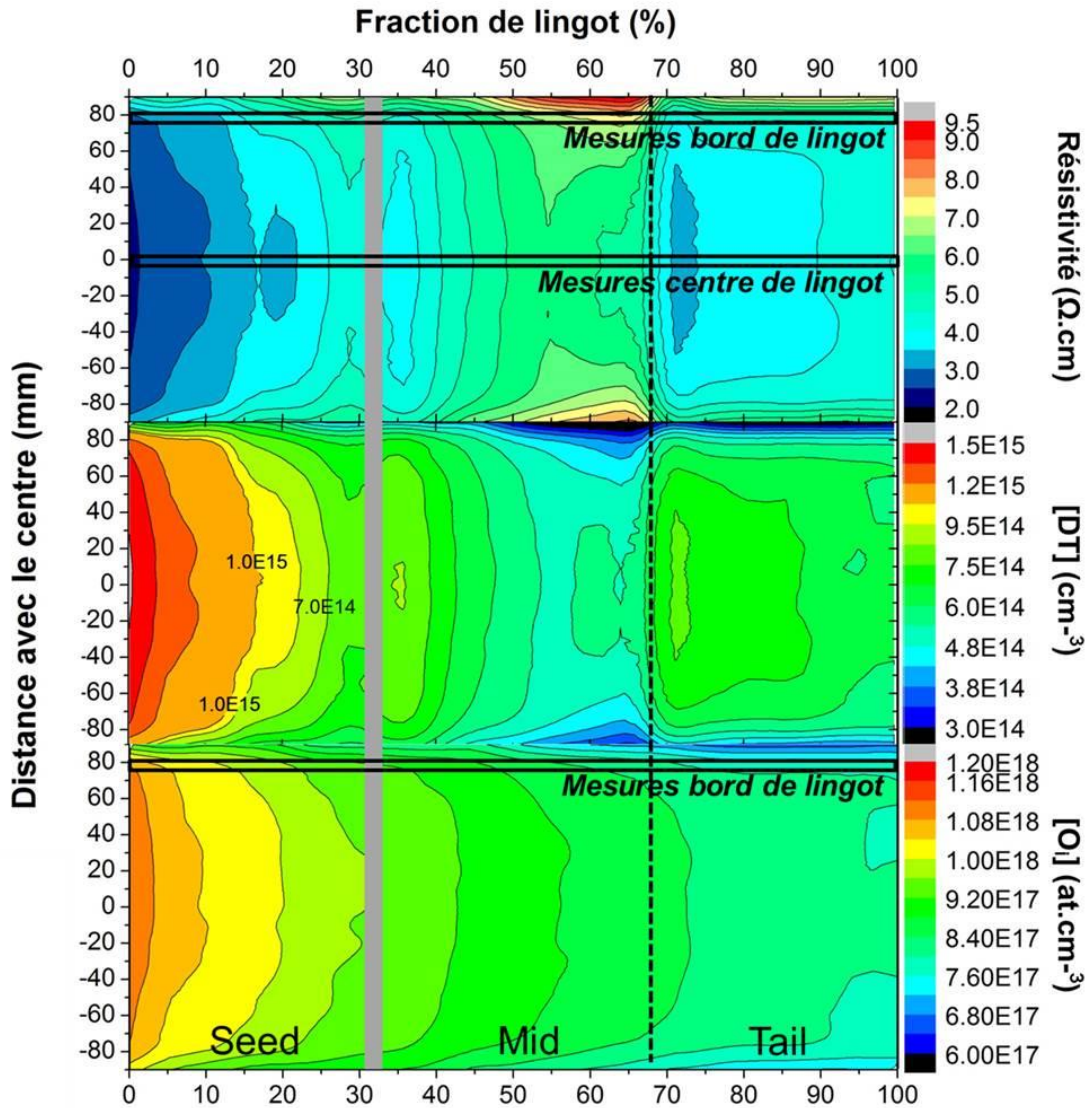


Figure VI-24 : caractérisation du lingot Cz-DT 3 réalisée par la méthode OXYMAP en termes de (de haut en bas)  $\rho$ ,  $[DT]$  et  $[O_i]$ . Les mesures ont été réalisées sur la diagonale des plaquettes.

Les différentes options qui s'offrent à nous, pour mieux contrôler la cinétique de génération de DT à l'échelle d'un lingot, sont discutées dans les perspectives de cette étude (§VI.5.).

Pour ce lingot, des comportements de la variation latérale de  $[O_i]$  et de dopage similaire à celui des plaquettes des lingots Cz-DT 1 et 2 (Figure VI-7) ont été observés.

VI.3.3.b Mesures de durée de vie effective et influence de la génération à l'échelle du lingot

Afin d'évaluer la durée de vie volumique du matériau, la même méthode que dans le paragraphe VI.2.2.a. a été utilisée. Dans la Figure VI-25, les mesures réalisées au centre des plaquettes après la passivation des surfaces sont présentées.

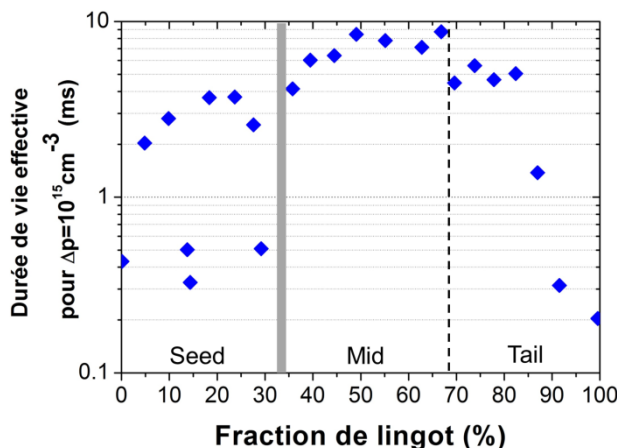


Figure VI-25 : mesures de la durée de vie effective en centre de plaquettes avec la technique tr-PCD

Le comportement de  $\tau_{\text{eff}}$  des 3 briques est différent et est résumé dans le tableau suivant :

Tableau VI-5 : Comportement de la durée de vie effective en centre de plaquette sur la hauteur du lingot

Brique	Comportement $\tau_{\text{eff}}$ en centre de plaquette
Seed	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Faible</b> <math>\tau_{\text{eff}}</math> aux extrémités de seed 1 et 2 (0,3-0,5ms)</li> <li>• En centre de brique <math>\nearrow \tau_{\text{eff}}</math> de <b>1 à 4ms</b> lié à <math>\searrow [DT]</math> (<math>\approx \nearrow \rho</math>)</li> </ul>
Mid	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\tau_{\text{eff}} &gt; 4\text{ms}</math> sur l'ensemble de la brique</li> <li>• <math>\tau_{\text{eff}}</math> max à 9ms (limitation surfacique de la <math>\tau_{\text{eff}}</math>)</li> </ul>
Tail	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entre 70 et 85%, <math>4\text{ms} &lt; \tau_{\text{eff}} &lt; 5\text{ms}</math></li> <li>• Entre 85% et 100% chute importante de la <math>\tau_{\text{eff}}</math> (<math>&lt; 0,3\text{ms}</math>)</li> </ul>

Trois enseignements peuvent être tirés de ces premières mesures :

- un mauvais contrôle du dopage (génération trop importante) empêche d'atteindre des durées de vie élevées (FL=5-15%)
- lorsque le dopage est constant, il est possible de stabiliser la durée de vie (FL=70-85%)
- il est possible d'atteindre des durées de vie très élevées (FL=40-70%)

A ce stade, seule la portion 15-85% du lingot (80%) convient aux spécificités pour l'obtention de haut rendement de conversion. Les faibles durées de vie des porteurs de charges observées aux extrémités des briques seed et en fin de lingot sont expliquées dans la suite.

Pour compléter ces mesures, des cartographies ont été réalisées, par  $\mu$ -PCD, sur ces plaquettes afin d'observer l'homogénéité latérale de la durée de vie. Les mesures sont



présentées dans la Figure VI-26 avec en a) une cartographie complète du bord du lingot réalisée avant la découpe en plaquettes et en b) les cartographies des plaquettes pour différentes fractions de lingots. Seules, les mesures représentatives de résultats marquants sont présentées. Les cartographies S1,2,3,4,5 et 6 correspondent à la brique seed, M1 et 2 à la brique mid et T1,2 et 3 à la brique tail. Ces cartographies permettent de révéler des défauts non visibles avec les mesures en centre de plaquettes par la méthode tr-PCD.

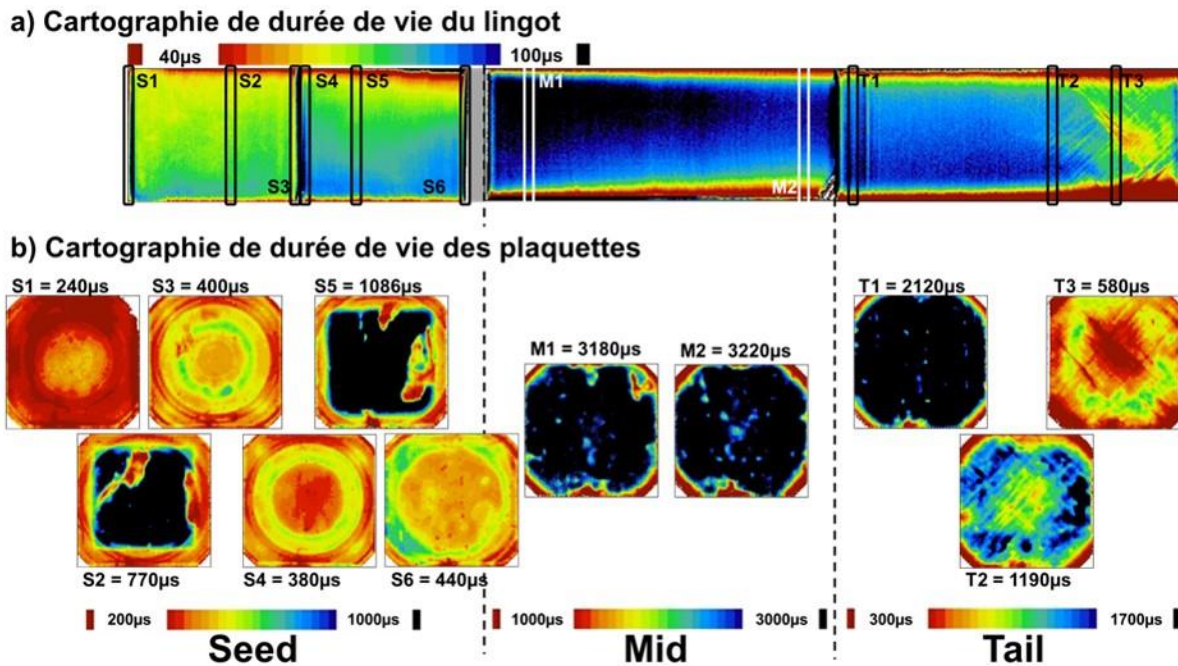


Figure VI-26 : cartographies de  $\tau_{eff}$  par la méthode  $\mu$ W-PCD : a) du côté 1 du lingot Cz-DT 3 et b) de plaquettes passivées provenant de différentes fractions de lingot.

La description de l'homogénéité de durée de vie des porteurs de charge est présentée dans le tableau suivant :

Tableau VI-6: Comportement de la  $\tau_{eff}$  sur l'ensemble des plaquettes pour les différentes briques

Brique	Homogénéité de $\tau_{eff}$ sur les plaquettes
Seed	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Extrémité de brique</u>: <math>\tau_{eff}</math> <b>faible</b> sur l'ensemble des plaquettes et <b>motifs en forme d'anneaux</b></li> <li>• <u>Centre de brique</u> : <math>\tau_{eff}</math> <b>faible</b> sur les bords : <b>motifs en forme de carré</b> / <math>\tau_{eff}</math> <b>élevée au centre</b></li> </ul>
Brique	Homogénéité de $\tau_{eff}$ sur les plaquettes
Mid	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\tau_{eff}</math> <b>élevée</b> sur l'ensemble de la <u>plaquette</u></li> <li>• Tâche au centre lié à des défauts de passivation surfacique</li> <li>• <math>\tau_{eff}</math> <b>faible</b> <u>en coins de plaquettes</u></li> </ul>
Tail	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>67-85%</b> comportement <b>similaire à la brique mid</b></li> <li>• <b>85-100%</b> formation de <b>dislocations</b> qui réduisent <math>\tau_{eff}</math></li> </ul>

Les motifs révélés par les cartographies de durées de vie des porteurs de charges de la brique Seed, notamment ceux en carrés, correspondent à des impuretés qui auraient diffusé dans le silicium par le bord des briques. Les motifs en forme d’anneaux sont la signature de défauts liés à l’oxygène [Haunschild2012]. Ils sont particulièrement visibles dans les zones à faible durée de vie ce qui laisse penser que les impuretés diffusées ont décoré ces anneaux. La diffusion d’impuretés métalliques sera confirmée dans le paragraphe VI.3.3.c . Ces défauts ne sont pas présents dans le reste du lingot, et ont donc été générés lors du recuit à 700°C. En effet, seule la brique seed a subi ce recuit.

Pour les dernières parties du lingot cristallisées, les cartographies révèlent la propagation de dislocation, ce qui dégrade fortement la durée de vie volumique (comme pour le silicium mono-like, voir §V.4.4).

### VI.3.3.c Mesures de contaminations métalliques

Afin de vérifier la présence d’impuretés métalliques dans la brique seed, des mesures par spectrométrie de masse par torche à plasma (ou ICP-MS pour *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) ont été réalisées pour différentes hauteurs de lingot et à différentes positions sur les plaquettes (coin et centre). Les plaquettes correspondant à l’extrémité (S1) et au milieu (S2) de la brique seed ont été analysées ainsi qu’une plaquette de la brique mid (M1) et de la brique tail (T1). Les résultats de ces analyses sont présentés dans la Figure VI-27. Seuls quelques éléments connus pour avoir un impact important sur les recombinaisons des porteurs de charge dans le volume (Fe et Cu) et ceux présents dans l’INOX (Cr et Ni) sont montrés (d’autres éléments ont également été analysés mais ont des concentrations inférieures à la limite de détection). On peut également voir les limites de détection des éléments recalculées pour chaque mesure.

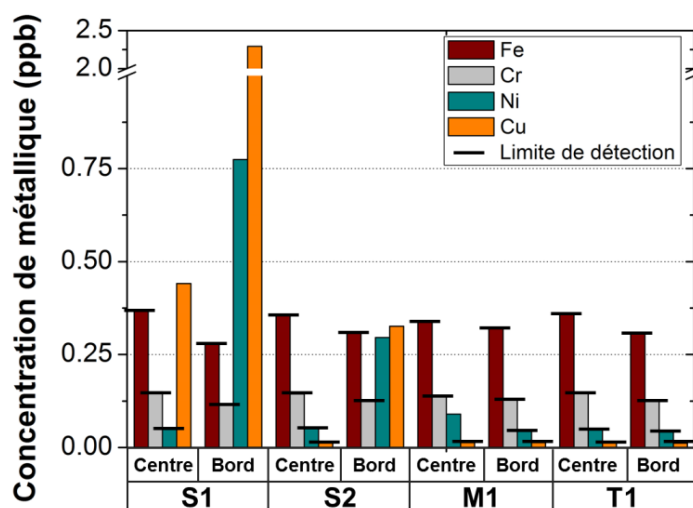


Figure VI-27 : Mesures ICP-MS de plaquettes provenant de différentes fractions du lingot Cz-DT 3. Seuls les concentrations en Fer (Fe), Chrome (Cr), Nickel (Ni) et Cuivre (Cu) sont montrées.

Sur l'ensemble des plaquettes, le fer et le chrome n'ont pas été détectés par la mesure ICP-MS. Cela ne veut pas dire qu'ils sont absents mais en concentrations inférieures à la limite de détection de la méthode.

La plaquette S1, qui se situe à l'extrémité de la brique seed 1, présente des concentrations importantes de Cu aussi bien au centre qu'au milieu de la plaquette. Elle contient également une quantité importante de Ni en bord de plaquette. Les mesures effectuées sur les bords de plaquette sont surestimées et ne correspondent pas exactement aux quantités réelles, mais leur présence en forte quantité est réelle. Des concentrations importantes de Ni et de Cu sont également présentes dans le bord de la plaquette S2 mais pas au centre.

En ce qui concerne les plaquettes provenant des briques mid et tail, les concentrations en Ni et Cu sont inférieures à la limite de détection.

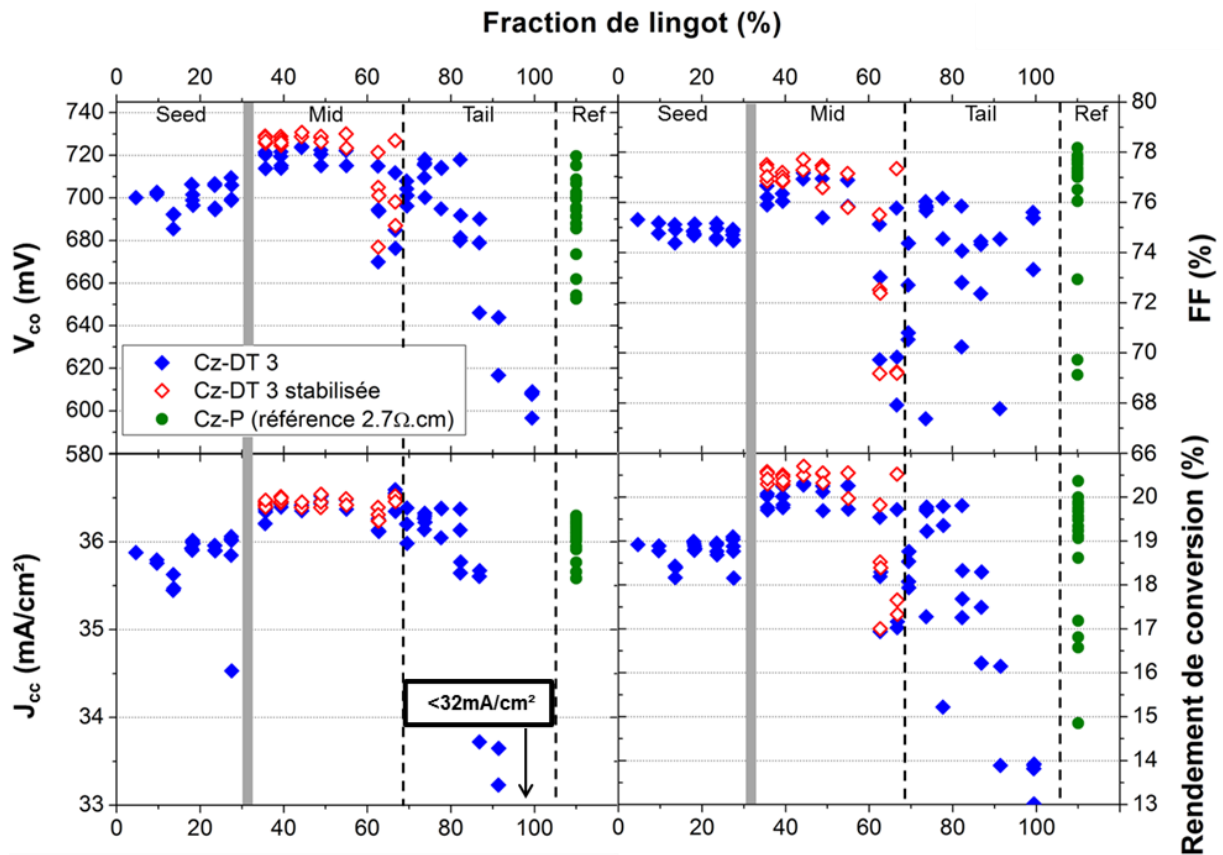
La présence de forte contamination en Ni et Cu uniquement dans les bords de la brique seed confirme la diffusion des impuretés durant le recuit à 700°C. Le Ni proviendrait essentiellement du tube en INOX tandis que le Cu proviendrait de matériaux recuits dans le four avant cette étude. La présence de ces impuretés en quantité importante sur les bords des briques explique le comportement en double cloche de la durée de vie du silicium pour la brique seed lorsque la mesure est réalisée au centre des plaquettes (Figure VI-25) ainsi que les motifs carrés visibles sur les cartographies de durée de vie des plaquettes S2 et 5 dans la Figure VI-26.b.

A noter, la présence de Fe, comme présumé dans la partie VI.2.3 pour expliquer la chute de durée de vie dans les coins des plaquettes M1 et T1, n'est pas confirmée par ces mesures.

### **VI.3.4 Performances Photovoltaïques des cellules solaires SHJ**

Pour la fabrication des cellules solaires, l'intégration des plaquettes du lingot Cz-DT 3 au procédé de fabrication est beaucoup plus simple que celles provenant des lingots Cz-DT 1 et 2 puisque aucune étape supplémentaire est nécessaire. Le procédé utilisé est également le procédé industriel II et les plaquettes de référence utilisées ont cette fois une résistivité de  $2.7\Omega.cm$  pour une durée de vie de 3ms (à  $\Delta p=10^{15}cm^{-3}$ ). La totalité des cellules a été réalisée sur deux passages successifs du procédé, le nombre de plaquettes par dépôts étant limité à 56. Les paramètres PV obtenus après mesures I(V) des cellules sont présentés dans la Figure VI-28.

Les performances PV des cellules, provenant de la brique mid, ont également été améliorées, comme décrit dans le paragraphe VI.2.4.d afin de déterminer le potentiel maximal du matériau.



**Figure VI-28 : Paramètres PV des cellules solaires provenant du lingot Cz-DT 3 avant (◆) et après stabilisation des couches (◇). Les cellules de références sont représentées en ● (2.7Ω.cm , 3ms).**

Dans premier temps, afin de commenter les variations de paramètres que l'on peut obtenir avec le procédé utilisé, un échantillonnage de plaquettes des références est montré dans la Figure VI-28. Deux facteurs favorisant la variation de performances dans cette étude peuvent être cités:

- une inhomogénéité des propriétés électriques des dépôts d'a-Si :H provenant de la position des plaquettes sur les plateaux peut entraîner une variation de la qualité de passivation et donc de  $V_{co}$  et FF. Dans notre cas, des gammes de  $V_{co}$  comprises entre 685 et 720mV et de FF compris entre 76 et 78% ont été obtenues. Ce même comportement est possible avec les couches de OTC qui vont faire varier principalement le  $J_{cc}$  (35.5 à 36.5mA/cm<sup>2</sup>) mais également le FF et le  $V_{co}$  puisque les performances des couches sont interdépendantes [Favre2013] ;
- La qualité de l'ouverture de jonction après la métallisation a également un rôle important. Si cette étape est mal réalisée, un court-circuit peut subsister entre les faces avant et arrière, ce qui induit une augmentation des pertes résistives et perte de FF (ici, FF<76%).

Ces variations sont visibles avec les plaquettes de référence et sont liées à la qualité de procédés de fabrication des cellules et pas celui des plaquettes. Elles sont ici accentuées pour

les plaquettes de référence, puisque la plupart a été positionnée dans les zones des plateaux révélant des instabilités des propriétés électriques de couches. A final, le procédé utilisé révèle une variation de rendement de conversion de 18.5 à 20.5% qui peut chuter à 15% si d'autres problèmes de procédés surviennent. Les meilleures performances PV standards avec les plaquettes de référence sont :  $V_{oc}=715\text{mV}$ ,  $FF=78\%$ ,  $J_{sc}=36.5\text{mA/cm}^2$  et  $\eta=20.4\%$ .

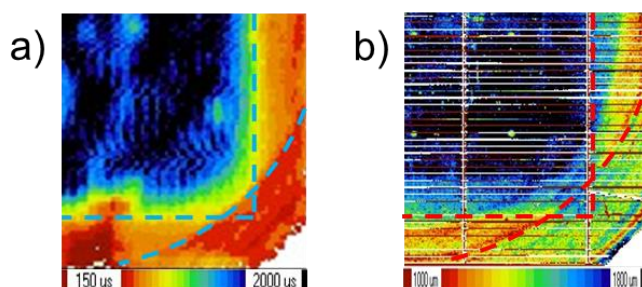
Pour les plaquettes provenant du lingot Cz-DT 3, la variation de performances liées aux procédés de fabrication a été minimisée en prenant soin de placer les plaquettes dans les zones des plateaux où les propriétés électriques des couches sont stabilisées. Ceci permet d'observer essentiellement l'influence des plaquettes sur les performances PV.

Le comportement des différents paramètres PV sont compilés dans le tableau suivant :

**Tableau VI-7 : comportement de paramètres PV sur l'ensemble du lingot CZ-DT 3**

	Seed	Mid	Tail
$V_{co}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible mais <math>\nearrow</math> avec la hauteur</li> <li>700 à 710mV</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Légèrement &gt; référence</li> <li><math>\approx 720\text{mV}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>67-85% : idem brique mid</li> <li>85-100% : <math>\downarrow</math></li> </ul>
$J_{cc}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Même comportement de <math>V_{co}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Même gamme que les références</li> <li><math>36,5\text{mA/cm}^2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>67-85% : idem brique mid</li> <li>85-100% : <math>\downarrow</math></li> </ul>
FF	<ul style="list-style-type: none"> <li>FF chute</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>-1% par rapport au référence</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Stable mais autour de 76%</li> <li>85-100% : <math>\downarrow</math></li> </ul>
$\eta$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Stable autour de 19%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>20.4% en moyenne</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>67-85% : autour de 20%</li> <li>85-100% : <math>\downarrow</math></li> </ul>

A. Dans la brique seed, le  $V_{co}$  et  $J_{cc}$  augmentent avec l'augmentation de la durée de vie volumique des plaquettes. Les défauts, liés à la durée de vie, limitent également la longueur de diffusion des porteurs de charge dans la cellule finie (Figure VI-29). Le FF chute sous l'effet combiné de faibles durées de vie et de l'augmentation de la résistivité (Figure VI-24).



**Figure VI-29 : Correspondance entre a) mesures de durée de vie de plaquette passivée et b) la longueur de diffusion des porteurs de charge mesurés sur une cellule. Les mesures correspondent à la hauteur S2.**



- B. Les rendements de conversion des cellules utilisant des plaquettes de la brique mid sont similaires à ceux des références mais avec des compromis FF et  $V_{co}$  différents. La perte de FF n'est toujours pas expliquée.

Après l'amélioration de la passivation des empilements de couches, les  $V_{co}$  des cellules atteignent 730mV et des FF proche de 78% ont été obtenus, ce qui révèle d'excellentes propriétés électriques du matériau. Finalement, un rendement de conversion maximal de 20.7% a été obtenu.

La stabilité des performances PV dans le temps a également été évaluée avec le vieillissement d'une cellule à 60°C sous un éclairage de 0.5sun. Le monitoring de  $V_{co}$  dans le temps est présenté dans la Figure VI-30 et ne montre pas chute de performance après plus de 10 jours. La qualité du silicium cristallin dopé aux DT ne présente donc pas de phénomène de dégradation sous éclairage.

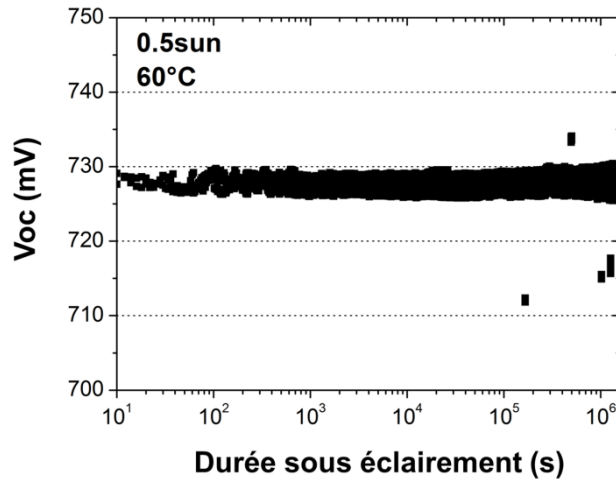


Figure VI-30 : Monitoring de la  $V_{co}$  à 60°C sous 0,5sun d'une cellule dopée aux DT après stabilisation des couches

- C. Dans la brique tail. Dans la fraction de lingot 70-85%, les performances en termes de  $V_{co}$  et de  $J_{cc}$  sont équivalentes à celles de la brique Mid. Cependant, on observe un FF relativement faible autour de 76%. Dans la dernière partie de la brique (85-100%), l'ensemble des paramètres chute.

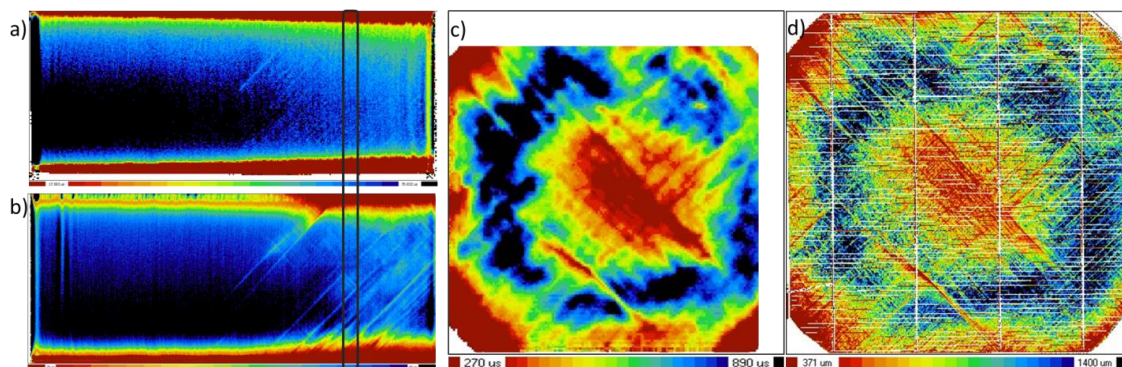


Figure VI-31 : Propagation des dislocations dans la brique tail; cartographie de durée de vie du lingot a) sur la face 1 a) avant et b) après le recuit d'ajustement et cartographie de c) durée de vie sur plaquette passivée et d) de longueurs de diffusion sur cellule pour la hauteur T3

Ce dernier point s'explique par la propagation de dislocations dans le lingot, générées par des contraintes trop élevées lors de la cristallisation (Figure VI-31.a et b). L'activité recombinante de ces dislocations limite la durée de vie et la longueur des diffusions des porteurs de charge dans le silicium ce qui impacte fortement les performances PV (Figure VI-31.c et d). L'activité recombinante de ces dislocations était déjà visible après la cristallisation du lingot mais a pu être aggravée lors des recuits. Il est assez difficile de confirmer s'il y a une augmentation de l'activité recombinante des dislocations après génération des DT avec les mesures de durée de vie  $\mu$ W-PCD réalisées directement sur brique, puisque à la fois l'état de surface et la résistivité du matériau sont différents avant et après le recuit et influencent les mesures.

### **VI.3.5 Conclusion intermédiaire 2 : Bilan de l'ajustement du dopage sur lingot**

Dans cette partie, nous rapportons les premiers résultats d'un lingot uniquement dopé par de DT. **La résistivité a été contrôlée sur l'ensemble du lingot, des durées de vie de porteurs de charge très élevées ont été obtenues (9ms) ainsi que des rendements de conversion comparables à ceux obtenus sur des plaquettes provenant de l'industrie. Un rendement maximal de 20.7% a même été obtenu avec le même procédé industriel.**

Ce premier ajustement du dopage à l'échelle du lingot est donc très prometteur et a permis de définir les besoins pour l'ajustement de prochains lingots Cz dits intrinsèques. Un bilan peut être fait répondant aux trois problématiques traitées dans ce travail de thèse : contrôle de la résistivité, contrôle de la durée de vie du matériau et contrôle des performances photovoltaïques.

Le contrôle de la  $\rho$  est possible de manière précise avec la génération des DT. Une calibration du four de recuit est préalablement nécessaire afin de quantifier l'inertie thermique du silicium. Cette dernière va dépendre de la masse de silicium et également de la taille du tube de recuit ainsi que de la puissance de chauffe disponible. Le calcul de la durée des recuits nécessite tout de même une connaissance approfondie du dopage initiale et de la  $[O_i]$ . Une sous-estimation de ces deux paramètres aux centres des plaquettes a conduit à une sur-génération des DT. Pour améliorer ces calculs l'utilisation d'un lingot Cz où la  $[O_i]$  ne varie pas latéralement permettrait de faciliter l'estimation des durées de recuit.

Les mesures sur slab seront alors équivalentes aux mesures au centre du lingot. Des recettes permettant cela sont en cours de validation au laboratoire . Pour la durée de vie, l'utilisation d'un tube de recuit propre et en quartz est nécessaire pour éviter la diffusion d'impuretés dans le silicium. Un meilleur contrôle de la résistivité par l'utilisation d'un lingot avec des faibles  $[DT_{ini}]$  permet également de supprimer les recuits à haute température de destruction des DT, supprimant ainsi une source de diffusion d'impuretés. Lorsque que ces conditions sont réunies, nos résultats préliminaires semblent démontrer la possibilité d'obtenir des durées de vie très élevées (>9ms).

En ce qui concerne les performances PV des cellules, l'intégration des plaquettes lorsque que le dopage est réalisé sur le lingot est similaire aux plaquettes commerciales. Des rendements similaires à ceux des références ont été obtenus et ceci malgré un écart de FF important. Si cet écart est amené à être réduit, le dopage aux DT permettrait d'obtenir des rendements de conversion supérieurs à celui des références et proches de 21%. Dans le paragraphe suivant, l'origine de cette perte de FF est discutée.

## VI.4 Impact des propriétés électriques du matériau sur le FF

La  $J_{sc}$  et la  $V_{co}$  étant équivalentes voire supérieures à celles des cellules de référence, nous allons consacrer cette dernière partie à l'origine de la perte de FF que l'on a pu observer sur l'ensemble des cellules produites à partir des lingots Cz-DT. Il est important de bien étudier le comportement du FF, car les conditions de fonctionnement réelles des cellules sont situées au point maximal de puissance ( $P_{max}$ ) qui définit en partie le FF (voir équation IV-11). Nous avons tenté de définir quel type de mécanisme le limite. Les pertes liées à ce paramètre peuvent être dues à des résistances séries élevées et/ou parallèles faibles mais également à des densités de courant de saturation de la diode 1 ( $j_{01}$ ) faibles ou de la diode 2 ( $j_{02}$ ) élevées (voir Figure IV-8). Ces paramètres ont été extraits du modèle à deux diodes principalement grâce à deux méthodes : l'ajustement de courbes  $I(V)$  sous obscurité et la méthode développée par Khanna *et al.* Les plaquettes utilisées pour cette analyse proviennent du lingot Cz-DT 2.

### VI.4.1 Analyse des paramètres du modèle à deux diodes

#### VI.4.1.a Résistance parallèle ( $R_p$ )

Le comportement de la  $R_p$  en fonction du type de dopage et de la résistivité ont été observés par deux méthodes :

- Mesure pseudo- $I(V)$  donnant accès à un pseudo-FF (*Sinton Suns-Voc*) (Figure VI-32.a). Cette mesure permet d'obtenir une valeur de FF locale, qui s'affranchit des pertes résistives liées à des  $R_s$  ce qui permet de contrôler la « qualité » de la  $R_p$ . Les valeurs obtenues sont dans la même gamme pour les cellules avec une résistivité comprise entre 2 et  $5\Omega.cm$  ( $\approx 83\%$ ) voire supérieure avec des valeurs pouvant atteindre 84%. Pour la cellule à  $1.4\Omega.cm$ , une mauvaise qualité de diffusion des porteurs charge ou des recombinaisons dans la zone de charge d'espace pourraient induire la chute de pFF. Pour des résistivités supérieures à  $7\Omega.cm$ , nous pouvons également observer une chute avec pour conséquence une perte de FF.
- L'ajustement des courbes expérimentales  $I(V)$  sous obscurité en utilisant l'équation IV-13. Les valeurs extraites (Figure VI-32.b), pour toutes les cellules mesurées (Cz-DT et Cz-P) sont supérieures à  $10000\Omega$ . Pour ces valeurs, le FF n'est pas ou très peu affecté par la  $R_p$ .



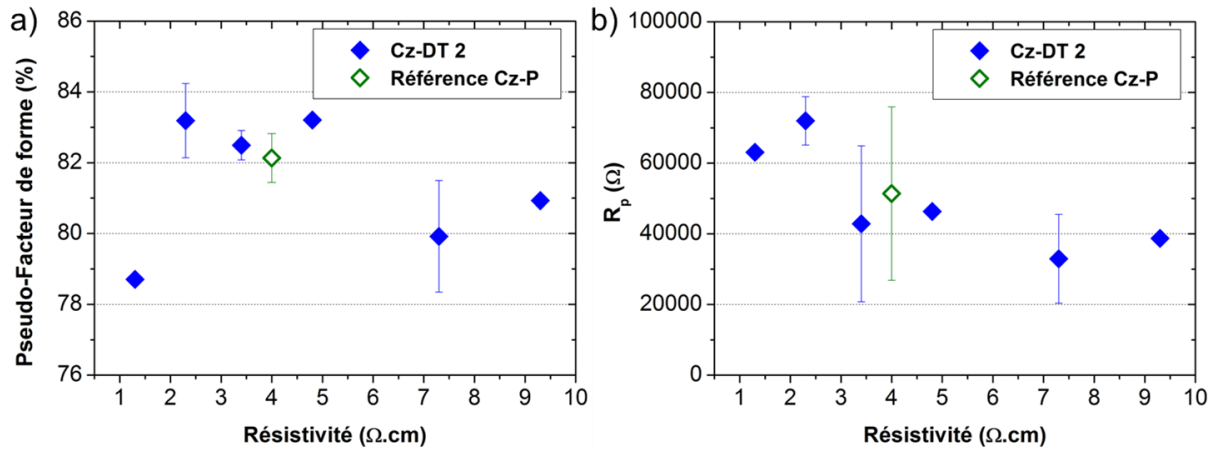


Figure VI-32 : a) pseudo-FF obtenue par mesure de pseudo-I(V) et b)  $R_p$  extraits de courbes I(V) sous obscurité en fonction de la résistivité.

Avec ces deux méthodes, l'impact de la  $R_p$  sur la chute de FF pour les cellules Cz-DT est à exclure car elle est soit équivalente aux références (mesures I(V) sous obscurité) soit son influence n'est pas visible (mesures pseudo-FF).

#### VI.4.1.b Résistance Série ( $R_s$ )

Les mesures de résistance série extraites des mesures I(V) sous obscurité ( $R_{s-obs}$ ) et I(V) sous éclaircissement ( $R_{s-ecl}$ ) [Psych2007] ont été comparées. Les mesures sous obscurité ne prennent en compte que le transport vertical des charges entre les métallisations de la face arrière et celle de la face avant des cellules. Celles sous éclaircissement incluent le transport latéral des charges générées vers les métallisations. Ces mesures de  $R_s$  sont présentées dans la Figure VI-33 :

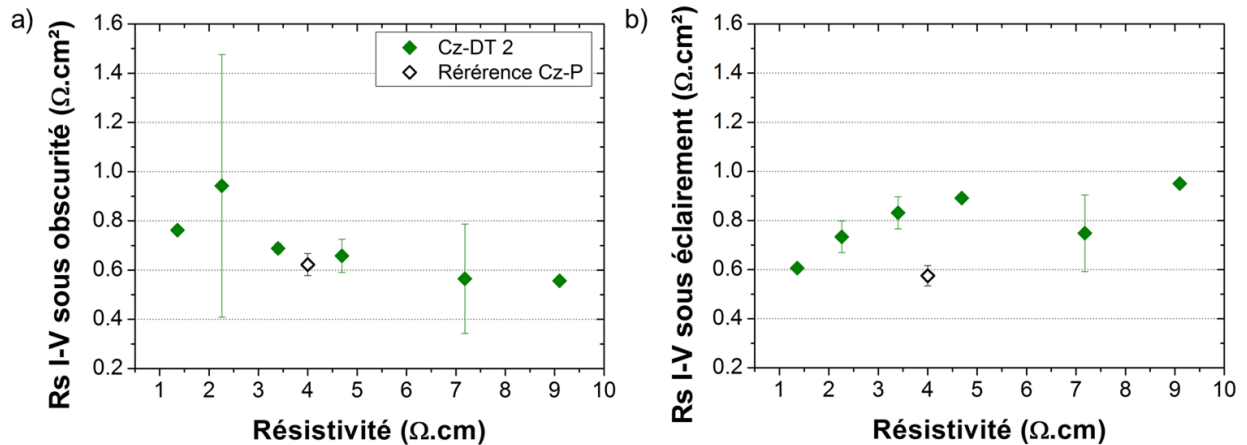


Figure VI-33 :  $R_s$  extraites par différentes méthodes pour les lingots Cz-DT 2 en fonction de la résistivité du silicium cristallin: a) I(V) sous obscurité et b) sous éclaircissement.

Pour les valeurs extraites sous obscurité (Figure VI-343.a), sont dans la même gamme pour les cellules dopées aux DT et la référence. Elles semblent tout de même diminuer avec l'augmentation de la résistivité des plaquettes.

Pour la  $R_{s-ecl}$  (Figure VI-33.b), les valeurs des cellules du Cz-DT 2 sont plus élevées que celles de la référence et augmente avec la résistivité.

La  $R_{s-obs}$  n'étant pas différente des celle des références, le transport vertical des charges ne sembleraient pas jouer de rôle sur le FF, tandis, qu'un écart de  $R_{s-ecl}$  indiquerait des pertes résistives liées à leur transport latéral.

#### VI.4.1.c Paramètre de diode

Comme pour la  $R_p$  et la  $R_s$  sous obscurité,  $J_{01}$  et  $J_{02}$  sont extraits à partir de l'ajustement des courbes  $I(V)$  sous obscurité, en utilisant l'équation IV-3, tout comme les facteurs d'idéalité correspondants ( $n_1$  et  $n_2$ ). Les résultats sont présentés dans la Figure VI-34

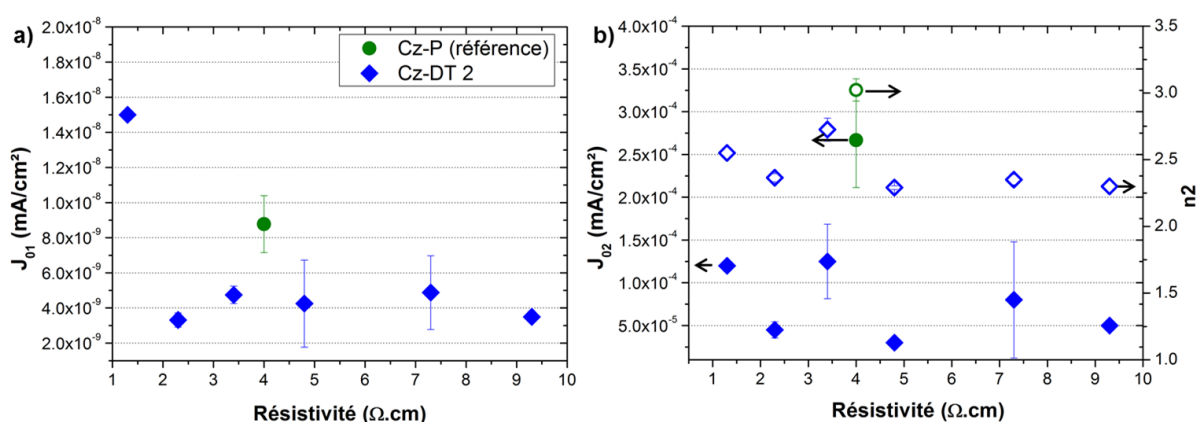


Figure VI-34 : Valeurs de a)  $J_{01}$  et b)  $J_{02}$  extraites des mesures d' $I(V)$  sous obscurité.

Le  $n_1$  est fixe et égale pour toutes les cellules. Le  $j_{01}$  des cellules dopées au DT est inférieure à celui des cellules des références pour  $\rho > 2 \Omega \cdot \text{cm}$  (Figure VI-34.a). C'est ce qui pourrait expliquer le léger gain en  $V_{co}$  observé sur ces plaquettes [Schulze2010a] ainsi que des valeurs de pseudo-FF légèrement supérieures. La valeur élevée pour de  $j_{01}$  pour la cellule à  $1.4 \Omega \cdot \text{cm}$  confirme la perte de pseudo-FF observée dans le §VI.4.1.a.

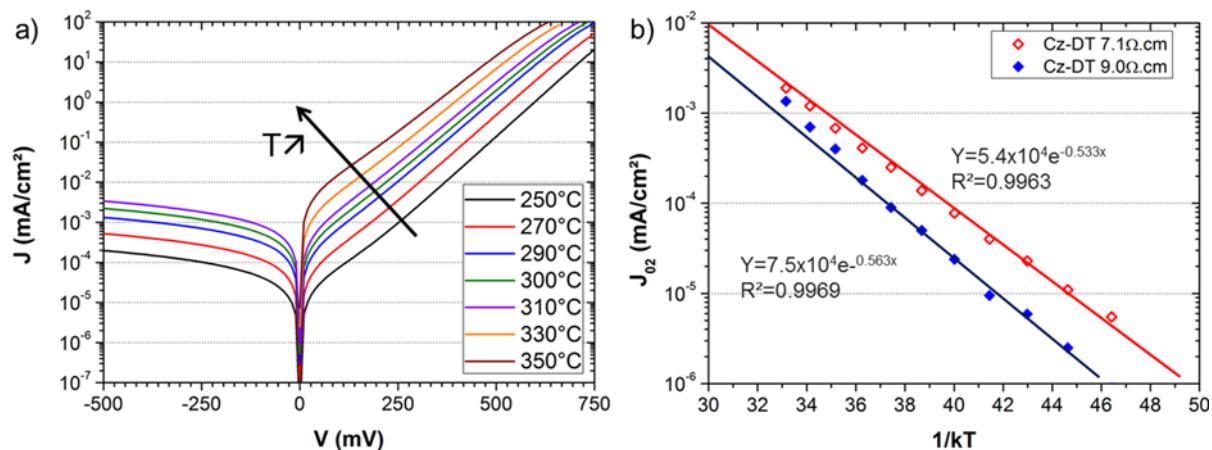
En ce qui concerne les valeurs extraites pour la diode 2, les  $n_2$  semblent chuter légèrement avec l'augmentation de la résistivité des cellules dopées aux DT et sont nettement inférieures à celles extraites pour les cellules de référence.

Pour les  $J_{02}$ , elles chutent également avec l'augmentation de la résistivité et sont également inférieures celles mesurée sur les références.

Les deux tendances observées s'opposent en ce qui concerne leur impact sur le FF. Une  $J_{02}$  plus faible favorise FF élevé [Nos2016] tandis qu'un  $n_2$  faible le fait chuter. Dans ce cas-ci, ce serait le  $n_2$  qui dominerait le comportement du FF et induirait les pertes [Muñoz2008].

Afin de déterminer l'influence de la diode 2 sur les pertes de FF, des mesures d' $I(V)$  sous obscurité en température ont été réalisées sur des cellules dopées aux DT associées à des résistivités de 7.1 et 9.0  $\Omega \cdot \text{cm}$  (Figure VI-35.a) ainsi que sur des références. Des échantillons

de petites tailles ( $1\text{cm}^2$ ) ont été découpés dans les cellules en leur centre afin de correspondre à la taille du bâti de mesure de qui permet de s'affranchir de l'inhomogénéité compositionnelle du c-Si.



**Figure VI-35 :** a) mesures  $I(V)$  sous obscurité à différentes températures pour l'échantillon à  $7.1\ \Omega\cdot\text{cm}$  et a)  $J_{02}$  en fonction de  $1/kT$  servant à extraire les énergies d'activation.

Grâce à ces mesures, il est possible de déterminer quel mécanisme de transport des porteurs de charge contrôle le courant [Marsal1996, Schulze2010a]. Pour cela,  $J_{02}$  est tracée en fonction de  $1/kT$  afin d'extraire une énergie d'activation (Figure VI-35.b). Dans notre cas, les valeurs obtenues sont respectivement de 0.563 et 0.533eV. Ces valeurs correspondent au gap du silicium divisé par deux. Dans ce cas précis, Marsal *et al.* décrivent la source des limitations du  $j_{02}$  comme étant des recombinaisons dans la zone de charge d'espace [Marsal1996]. Ce même comportement est observé pour des cellules dopées au phosphore. Les recombinaisons dominantes proviennent de défauts aux interfaces c-Si/a-Si:H et celles liées aux DT ne sont pas visibles (voir VI.1.4)

A ce stade, il est difficile de déterminer quel(s) paramètre(s) influence(nt) majoritairement le FF. Pour compléter ces premiers résultats, une autre méthode de caractérisation du FF est nécessaire.

#### VI.4.1.d Répartition des pertes de FF : méthode de Khanna

La méthode choisie pour approfondir l'analyse des pertes de FF est celle de Khanna *et al.* [Khanna2013]. Elle permet de répartir l'origine des pertes en fonction des quatre paramètres de diodes suivant :  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $J_{01}$  et  $J_{02}$  en fixant  $n_1=1$  et  $n_2=2$ . Ce dernier point permet de qualifier les diodes uniquement par rapport à leur  $j_0$ .

Pour y parvenir, elle combine à la fois les mesures  $I(V)$  sous éclaircissement et sous obscurité et de pseudo-courbe  $I(V)$ . La répartition des différentes pertes ainsi que le comportement du FF en fonction de la résistivité sont montrés sans la Figure VI-36.

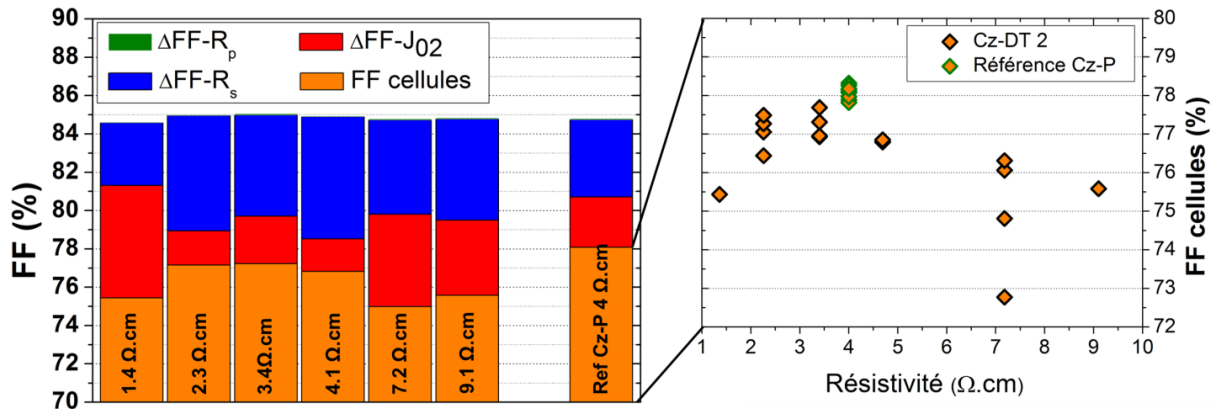


Figure VI-36 : répartition des pertes de FF d'après la méthode de Khanna [Khanna2013] pour les différents paramètres de diode.

Dans ce graphique, les valeurs maximales de FF pouvant être atteintes avec les couches déposées sont représentées. Elles correspondent à une limitation du FF uniquement liée à la qualité de diffusion des porteurs de charge est donc la  $j_{01}$ . Ces valeurs sont dans la même gamme pour toutes les cellules, ce qui signifie les propriétés électriques des couches d'a-Si:H pour former la jonction p/n sont équivalentes.

Les pertes liées à la résistance parallèle sont très faibles et très peu visibles sur le graphique ( $<0.05\%$ ) ce qui confirme les résultats obtenus dans le §VI.4.1.a. avec des valeurs de  $R_p$  élevées.

Les pertes sont donc dues aux  $J_{02}$  et aux  $R_s$  avec des compromis différents suivant la résistivité des plaquettes. Pour distinguer leur comportement, les différentes pertes ont été tracées en fonction de la résistivité (Figure VI-37) pour le lingot Cz-DT 2.

Des valeurs élevées de  $J_{02}$  sont visibles pour les résistivités de  $1,4\Omega.cm$ . Cette hausse du  $J_{02}$  provient de recombinaisons importantes dans la zone de charge d'espace lié au caractère recombinant des DT lorsqu'ils sont en concentration importante (§VI.2.3). Pour la suite, nous nous concentrerons uniquement sur les résistivités du c-Si supérieures.

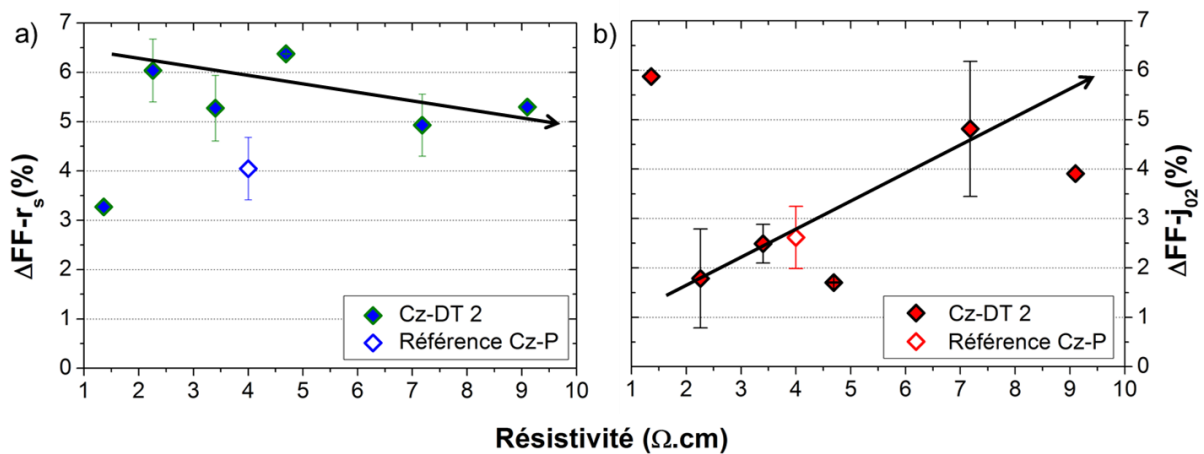


Figure VI-37 : influence de la résistivité du c-Si sur les différentes pertes de FF lié à la  $R_s$  et au  $J_{02}$  obtenues d'après la méthode Khanna

En ce qui concerne, les résistivités comprises entre  $2,3\Omega\cdot\text{cm}$  et  $9,1\Omega\cdot\text{cm}$ , des comportements différents sont obtenus si l'on regarde les paramètres  $J_{02}$  et  $R_s$  :

- Pour le  $J_{02}$ , Une augmentation de la résistivité est corrélée à une augmentation des pertes de  $\Delta FF-J_{02}$ . Les valeurs obtenues pour les références s'intègrent parfaitement à la tendance, ce qui laisse penser que seule la résistivité influence ce paramètre. Le changement de résistivité du silicium cristallin modifierait les niveaux de Fermi ainsi que la barrière de potentiel ( $\Delta E_v$ ) ce qui provoquerait une augmentation des recombinaisons aux interfaces. Cependant, des simulations réalisées à l'aide d'AFORS:HET ne montrent pas de modification des hauteurs de barrière pour la gamme de résistivité étudiée ( $1-10\Omega\cdot\text{cm}$ ) et ne confirme pas cette hypothèse;
- En ce qui concerne la  $R_s$ , un comportement inverse est observé. Une augmentation de la résistivité de silicium cristallin engendre une diminution de la perte  $\Delta FF-R_s$ . Ce comportement n'est pour l'heure pas expliqué. Malgré cette diminution, les pertes liées à la  $R_s$  restent supérieures à celles des références ce qui pourrait expliquer des valeurs de FF plus faibles en cellule.

Le comportement de ces deux paramètres justifie donc la variation du FF en forme de cloche (figure VI-36).

### *VI.4.1.e Conclusion analyse du modèle à deux diodes*

Suite à ces analyses, nous pouvons, dans un premier temps, affirmer que l'écart de FF ne provient pas de la  $R_p$  et de la  $j_{01}$  (excepté pour la cellule à  $1.4\Omega\cdot\text{cm}$ ). Ceci signifie que la qualité de l'ouverture de jonction est la même pour toutes les cellules et les propriétés électriques des couches sont identiques (= procédé de fabrication des cellules équivalent).

Ce dernier point a également été confirmé par une analyse locale du  $J_{02}$  qui présente un comportement similaire pour les cellules dopées aux DT et les références.

Cependant, lorsque la  $J_{02}$  est analysée sur l'ensemble des plaquettes nous pouvons observer des comportements différents en fonction du dopage des plaquettes. La  $J_{02}$  et le  $n_2$  sont inférieurs tous les deux à ceux des références mais l'influence du  $n_2$  semble plus importante et favoriserait les pertes de FF. Également, des  $R_s$  plus élevées ( $R_{s-ecl}$  et  $\Delta FF-R_s$ ) sont observées pour les plaquettes dopées aux DT et pourraient être en grande partie responsable des pertes de FF.

L'analyse des différents paramètres est répertoriée dans le tableau VI-8.

Les différences de comportement sont uniquement visibles lorsque les mesures sont réalisées en pleine plaque et/ou sous éclairage, ce qui laisse penser que les pertes résistives proviennent du transport latéral des charges. Elles pourraient provenir d'une inhomogénéité de propriétés électriques des plaquettes Cz-DT.

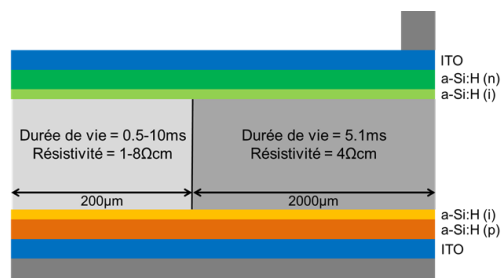
**Tableau VI-8 : analyse des pertes liées au FF**

Paramètres	Analyse modèle deux diodes	Méthode de Khanna
n1	Constante	= 1
j <sub>01</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Constante ;</li> <li>➤ Inférieure aux réf.</li> <li>→ pourrait expliquer le gain de V<sub>co</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ N'est pas à l'origine des pertes de FF</li> </ul>
n2	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <b>inférieure aux réf.</b></li> <li>→ <b>explique la perte de FF ?</b></li> </ul>	= 2
j <sub>02</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ inférieure aux réf.</li> <li>→ traduit des FF plus élevés</li> <li>→ Compétition avec n2</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <b>Augmente avec la résistivité</b></li> <li>➤ Correspond aux références</li> <li>→ <b>lié au dopage ?</b></li> </ul>
R <sub>p</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Elevée</li> <li>→ pas d'influence</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ → pas d'influence</li> </ul>
R <sub>s</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Sous obscurité ≈ réf</li> <li>→ pas d'influence sur le transport vertical des charge</li> <li>➤ <b>Sous éclaircissement supérieure réf.</b></li> <li>→ Influence sur le <b>transport latéral des charges ?</b></li> <li>→ <b>Origine de la perte de FF ?</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Supérieure aux ref</li> <li>➤ <b>se réduit avec l'augmentation de la résistivité</b></li> <li>➤ → <b>Origine de la perte de FF ?</b></li> </ul>

### VI.4.2 Simulation inhomogénéité latérale

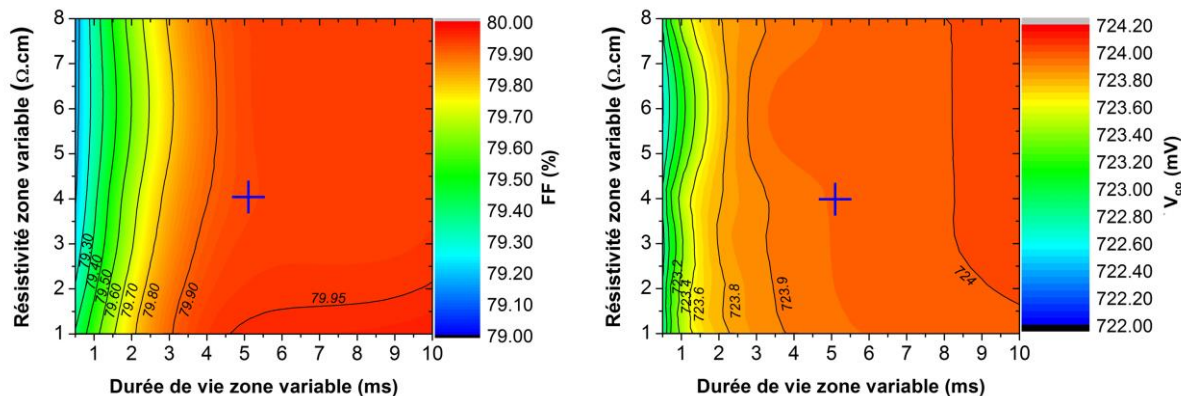
Afin d'évaluer l'influence de l'inhomogénéité radiale de résistivité et de durée de vie volumique, des simulations ont été réalisées avec SILVACO permettant de réaliser une représentation 2D d'une cellule SHJ, ce que ne peut pas faire AFORS:HET. La structure de cellule est représentée dans la Figure VI-38 [Varache2014].

Le silicium cristallin est simulé en deux zones : la première a une longueur de 2mm avec une résistivité fixée à 4Ω.cm et une durée de vie volumique de 5,1ms (à Δp=10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>) : elle représente le centre des cellules où les propriétés électriques du silicium sont stables et non limitantes pour les performances PV ; et la deuxième zone, plus petite (0,2mm de longueur), pour laquelle la résistivité varie 1Ω.cm à 8Ω.cm et la durée de vie de 0,1ms à 10ms ; elle représente le pourtour des plaquettes (Figure VI-38):



**Figure VI-38 : Schéma de la structure de cellule utilisée pour la simulation SILVACO.**

Les résultats de la simulation sont reportés dans la Figure VI-39 et plus précisément le FF et le  $V_{co}$ . La croix au centre des figures représente un silicium homogène sur l'ensemble de sa surface. La résistivité de la zone modifiée augmente lorsque l'on se déplace vers le haut des graphiques et se réduit vers le bas. La durée de vie du silicium est plus élevée vers la droite et plus faible vers la gauche.



**Figure VI-39 : Résultats obtenus d'après la simulation SILVACO avec (à gauche) le FF et (à droite) le  $V_{co}$ . Les croix bleues représentent un matériau homogène.**

La première information que l'on peut retirer de cette simulation est que lorsque la durée de vie est élevée 5,1ms, la résistivité n'a quasiment pas d'impact sur le FF et le  $V_{co}$ . En revanche, lorsque la durée de vie chute, les deux paramètres chutent également. Cet effet est toutefois beaucoup plus important pour le FF qui va perdre jusqu'à 1 point en présence de zone fortement dégradée (<0,5ms). Une augmentation du dopage n'atténuera pas cette perte de FF. En ce qui concerne la  $V_{co}$ , dans le contexte de cette simulation très peu de variations sont observées avec au maximum une perte de 1mV.

Le faible impact de la variation des propriétés électriques de c-Si sur la  $V_{co}$  semble indiquer que c'est la valeur moyenne de la durée de vie volumique qui domine ce paramètre. Le FF est beaucoup plus sensible à cette variation, qui pourrait créer des pertes résistives. A noter, que pour une proportion de zone défectueuse plus importante, l'amplitude et l'impact sur les différents paramètres sont plus forts. Des simulations, allant dans ce sens, ont été réalisées mais étant moins complètes que celles montrées dans la Figure VI-39, elles ne sont pas présentées ici.

### VI.4.3 Suppression de la zone défectueuse

Afin de confirmer que l'inhomogénéité latérale des propriétés électriques du c-Si est à l'origine des pertes de FF, on se propose ici de la réduire en diminuant la taille des cellules. Un comparatif a alors été réalisé entre les plaquettes dopées aux DT et les références.

Pour cela, des cellules solaires dopées aux DT provenant du lingot Cz-DT 2 avec des résistivités de 2,3 et 3,4 $\Omega$ .cm ainsi que des références ont été utilisées. Ces cellules ont été découpées, grâce à des tirs laser, puis clivées, afin d'obtenir différentes dimensions (Figure VI-40.a). La diminution de la taille des cellules permet de réduire les zones défectueuses du



matériau : les défauts faisant chuter la durée de vie volumique (Figure VI-13) sont réduits puis supprimés avec les découpes à 140x140cm<sup>2</sup> et 125x125cm<sup>2</sup> puis la résistivité du c-Si est homogène à partir de 100x100cm<sup>2</sup>. Cette découpe des cellules n'est pas sans conséquence sur les performances PV notamment sur le courant qui est fortement influencé par l'ombrage des métallisations (figure 38.b), les cellules passant de 4 à 2 busbars (BB) (Figure VI-40).

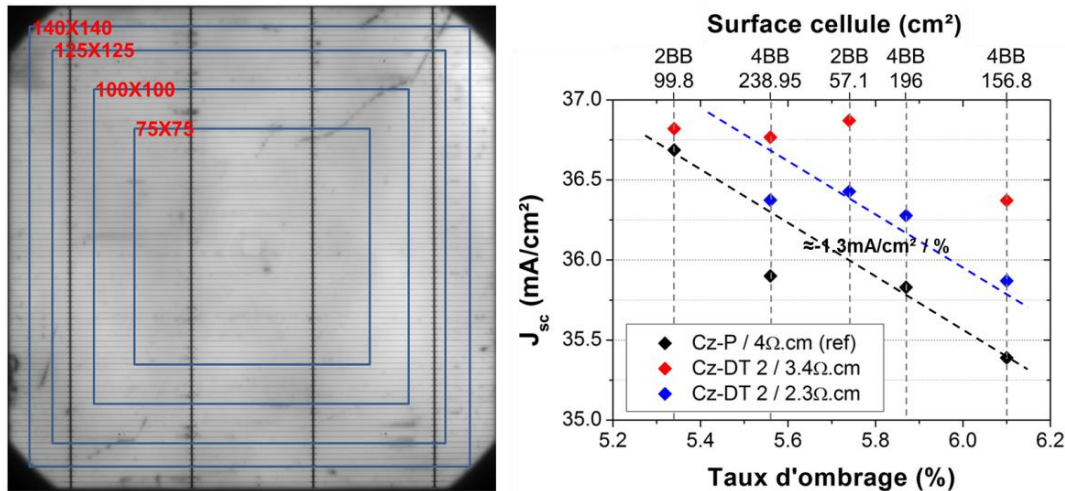


Figure VI-40 : Résultats de l'étude sur la suppression de la variation de résistivité latérale : (à gauche) surfaces utilisées pour l'étude ; (à droite) variation de la  $J_{sc}$  en fonction du taux d'ombrage.

Comme présenté dans la Figure VI-41, la  $V_{co}$  est très stable sur l'ensemble de la plaquette, ce qui est cohérent avec la simulation réalisée précédemment. Une durée de vie volumique moyenne du silicium, lorsqu'elle est suffisamment élevée, semble compensée les variations locales des zones avec des durées de vie du c-Si est faible.

Quant au comportement du FF, pour les trois cellules, il augmente lors de la première découpe. Ceci pourrait être lié à une amélioration de la qualité d'isolation de la face avant et arrière de la cellule et n'est pas forcément influencé par les propriétés électriques du c-Si. Lorsque la taille des plaquettes est réduite deux comportements différents apparaissent :

- Référence Cz-P : diminution du FF en continu avec la diminution de la dimension des cellules solaires
- Cz-DT : augmentation du FF jusqu'à la dimension 125x125cm<sup>2</sup> puis chute de FF en continu.

Le comportement des références nous incite à penser que l'architecture de cellule, et plus précisément la métallisation, est optimisée pour un matériau homogène pour de dimension 156PSQ et la réduction peut engendrer des pertes résistives. La seconde est que, pour la même architecture de cellule, les pertes liées à la diminution de la taille des cellules sont largement compensées par un phénomène inconnu jusqu'à la dimension 125x125cm<sup>2</sup> PSQ pour ensuite rejoindre les valeurs de référence. Ce comportement concorde parfaitement avec la réduction d'inhomogénéité du c-Si est laisse à penser que le gain de FF provient de là.



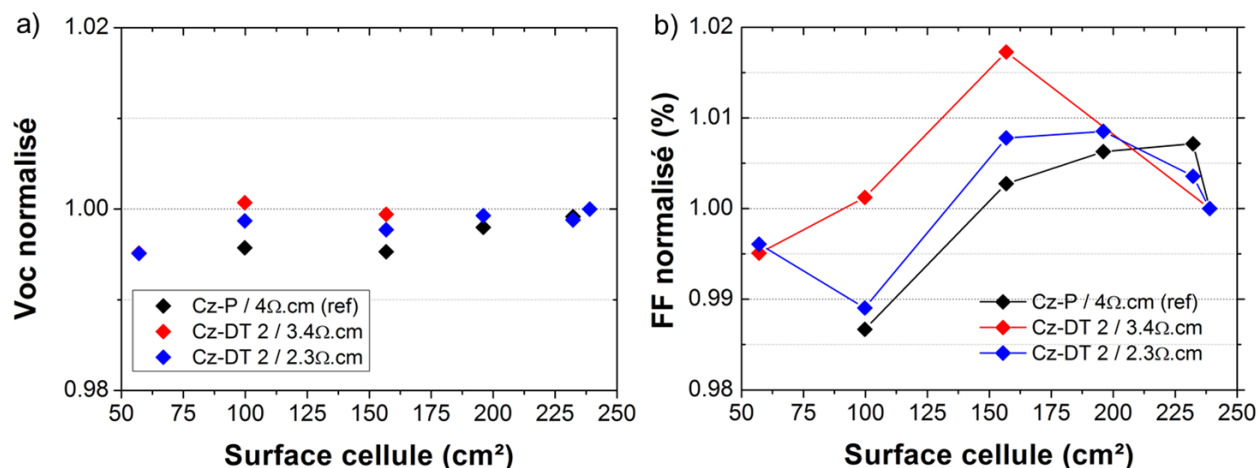


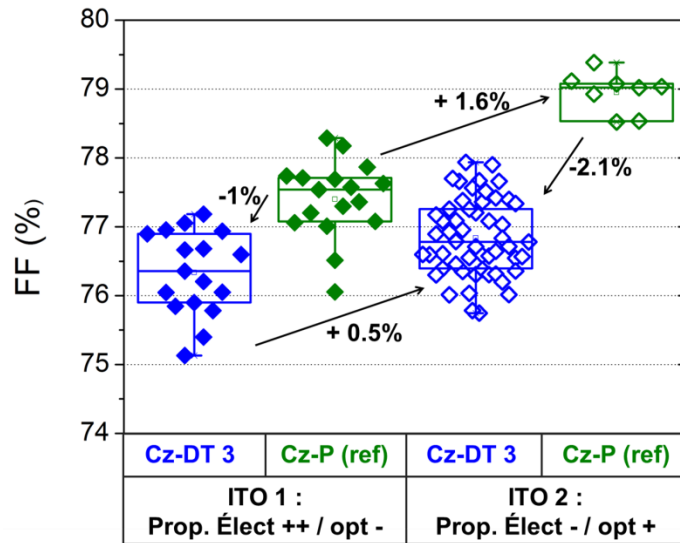
Figure VI-41 : Résultats de l'étude sur la suppression de la variation de résistivité latérale : variation (à gauche) de la  $V_{co}$  et (à droite) du FF en fonction de la surface des cellules.

Il est assez difficile, ici, d'isoler un seul phénomène avec ce type de mesure mais un comportement différent est tout de même observé en les plaquettes dopées aux DT et au phosphore. Une analyse approfondie (du type Khanna) couplée avec un échantillon statistique de plaquettes plus étoffé devra être menée afin de confirmer cette hypothèse.

#### VI.4.4 Influence de la structure de cellules sur le FF

Le lien entre l'architecture de cellule et l'inhomogénéité du matériau a également pu être observé avec l'utilisation de deux OTC ayant des propriétés électriques différentes. Un comparatif des performances PV a été mené en utilisant un OTC provenant du *procédé industriel II* (ITO 1) et un autre, modifié, auquel a été ajouté un détournement du bord de plaque lors de son dépôt (ITO 2). Le détournement du dépôt permet d'améliorer l'isolation de la face avant et arrière de la cellule par rapport au clivage et de maximiser le FF. En effet, l'ITO est le principal responsable de la conduction entre les faces avant et arrière, lors des dépôts PVD, liée un dépôt du matériau sur le bord des plaquettes. Cette méthode d'isolation permet d'éviter la déposition sur les bords et donc d'augmenter la résistivité parallèle. De plus, elle a l'avantage de permettre la conservation des propriétés de passivation de l'a-Si:H. Les plaquettes utilisées proviennent de la brique mid du lingot Cz-DT 3. Les plaquettes de référence sont identiques à celles utilisées dans le paragraphe VI.3.

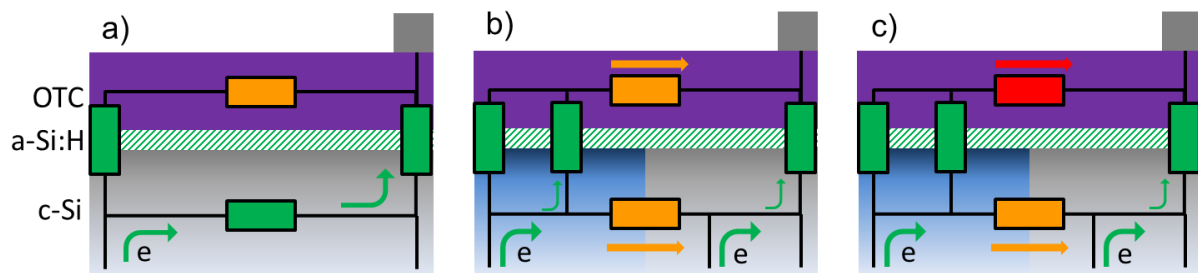
Les propriétés électriques/optiques des OTC sont également différentes, l'ITO1 présente des propriétés électriques de transport des charges favorisées au dépend des propriétés optiques. Tandis que l'ITO2 présente des propriétés inversées : très performant optiquement et moins efficace électriquement. Les variations de FF obtenues avec les différents procédés sur les deux types de plaquette sont répertoriées dans la Figure VI-42.



**Figure VI-42 : Comparatif de FF entre des cellules utilisant des plaquettes du lingot Cz-DT 3 et des plaquettes de référence dopées au phosphore avec deux qualités d'ITO différentes.**

Pour des plaquettes de référence (homogènes) aussi bien en résistivité qu'en durée de vie l'utilisation de l'ITO2 par rapport à l'ITO1 permet un gain de FF important de près de +1.6% et d'atteindre des valeurs très élevées de l'ordre de 79%. L'effet conjugué de l'amélioration de l'ITO pour ces plaquettes et du détournage permet de lever un levier important dans l'optique d'augmenter le rendement de conversion. Ce gain est très limité avec l'utilisation de plaquettes dopées aux DT atteignant seulement +0.5%. Il est probablement dû à une amélioration de l'isolation des deux faces, phénomène déjà vu avec le clivage des plaquettes, et qui est bénéfique pour tout type de plaquette. Cependant, l'écart entre les plaquettes dopées aux DT et les références s'agrandit passant de 1% à 2.1% absolu. Ce phénomène laisse à penser que le deuxième OTC joue un rôle non négligeable lorsque le silicium cristallin est inhomogène. Nous pouvons faire l'hypothèse que nous sommes en présence de 3 comportements différents :

- Le silicium cristallin est homogène et le transport latéral des porteurs de charge y est favorisé : FF élevé (Figure VI-43.a) ;
- Le silicium cristallin est inhomogène et la conductivité latérale du OTC est bonne mais moins que dans un c-Si homogène. Le transport latéral se produit à la fois dans le c-Si et dans le OTC : FF moyen (Figure VI-43.b) ;
- Le silicium cristallin est inhomogène et la conductivité latérale du OTC médiocre. Le transport latéral se produit uniquement dans le c-Si mais est, de fait, réduite : FF faible (Figure VI-43.c).



*Figure VI-43 : schémas résumant l'hypothèse de transfert de charges : a) c-Si inhomogène et OTC électriquement bon ; b) c-Si inhomogène et OTC électriquement bon et c) c-Si inhomogène et OTC électriquement mauvais.*

Cette hypothèse sera à vérifier théoriquement par la simulation et expérimentalement en modifiant volontairement les propriétés des OTC.

Un doute peu également subsisté concernant l'influence de l'inhomogénéité latérale du dopage sur les performances PV. En effet, les cellules solaires SHJ fonctionnent à des niveaux d'injection des porteurs de charge élevés ( $\approx 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ), ce qui est largement supérieur à la concentration de dopant contenu dans le c-Si ( $n > n_0$ ). La résistivité sous éclairage doit être finalement nivelée sur l'ensemble des plaquettes en réduisant fortement l'inhomogénéité latérale de résistivité. Pour tenter de valider cette contre-hypothèse, des mesures I(V) sous faible intensité ont également été réalisées mais ne révèlent pas de tendance claire.

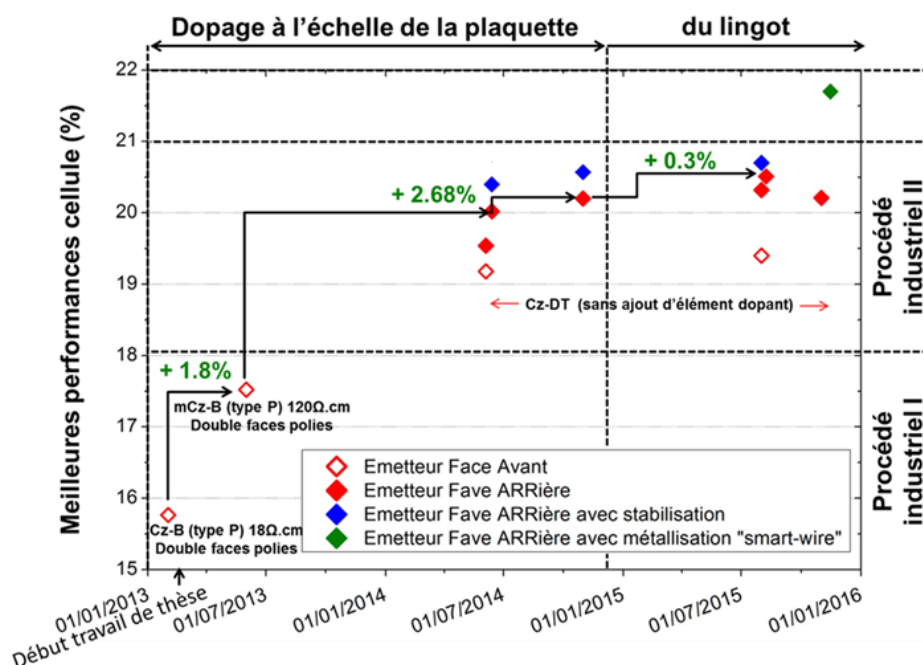
## VI.5 Conclusions chapitre VI et perspectives

Dans ce chapitre une nouvelle technique de dopage a été utilisée pour contrôler les propriétés du silicium. Les impuretés dopantes standards, telle que le phosphore, ont été remplacées par des donneurs thermiques générés à partir de l' $O_i$ , naturellement présent dans les lingots de silicium Cz et des recuits à  $450^\circ\text{C}$ . Ces DT sont considérés comme des défauts dans l'industrie photovoltaïque puisqu'ils peuvent être générés durant la cristallisation de lingot Cz, décaler la résistivité du c-Si (activité dopante) et induire des recombinaisons des porteurs de charge (activité recombinante). Dans notre étude, l'activité dopante des DT a été utilisée à notre avantage en les générant volontairement. L'évolution des rendements de conversion obtenus dans cette étude est présentée dans la Figure VI-44.

Dans un premier temps, l'ajustement du dopage a été réalisé à l'échelle de plaquette afin de valider sa comptabilité avec l'architecture de cellule solaire SHJ utilisée. Des durées de vie de porteurs de charge supérieures à 3ms ont été obtenues pour des résistivités de  $3\Omega\cdot\text{cm}$ . Une valeur maximale de **10ms** a même été mesurée pour des résistivités de  $9\Omega\cdot\text{cm}$ . Dans cette gamme de résistivité (équivalente à [DT]  $2 \times 10^{14}$  et  $7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ), le c-Si n'influence pas les rendements de conversion et un maximum de **20.5%** a été obtenu.

La technique de dopage a été transférée à l'échelle du lingot afin de stabiliser les propriétés électriques du silicium et les performances photovoltaïques pour finalement augmenter le rendement matière des lingots Cz. Pour ce **premier test de lingot dopé aux DT**, des durées de vie des porteurs de charge de **9 ms** ont été atteintes et des rendements de **20.4%**

ont été obtenus. Ce rendement est équivalent à celui des cellules de référence dopées au Phosphore. Cependant, ces très bons résultats n'ont été obtenus que sur **50% de la hauteur de lingot**, mais les différents points bloquant pour une augmentation de la proportion de lingot utilisable pour les hauts rendements ont été identifiés.



**Figure VI-44 : Evolution des rendements de conversion en fonction des apports technologiques concernant le dopage du silicium par la génération de DT. Nous pouvons visualiser le type de matériau utilisé pour la fabrication des cellules, le procédé de génération du dopage et le procédé de fabrication des cellules.**

Un dernier résultat utilisant la technique de **métallisation smart-wire** développée par Meyer-Burger [Söderström2013][Faes2014], a même permis d'augmenter significativement les rendements de conversion pour atteindre une valeur maximale de **21.7%** (mesure Meyer-Burger).

Les rendements de conversion atteints, avec **des plaquettes dopées aux DT**, sont **équivalents** à ceux qui ont pu être obtenus sur **des plaquettes dopées au phosphore**, voire légèrement supérieures. Des **compromis différents de  $V_{co}$  et FF** ont été observés avec les deux types de plaquettes et notamment un **+5mV de  $V_{oc}$  et -1% de FF** (absolu) pour les plaquettes Cz-DT. Ces pertes FF seraient liées à une inhomogénéité latérale des propriétés électriques du matériau. Le **déblocage de ce dernier verrou** pourrait permettre d'atteindre **des rendements de conversion de 21%** avec un procédé de fabrication des cellules solaires similaire.

L'étude de l'impact de l'inhomogénéité latérale des propriétés électriques sur les performances PV et notamment sur le FF devra encore être approfondie. La méthode de Khanna est un très bon outil pour déterminer la provenance de pertes liées au FF. Des matériaux avec des propriétés électriques différentes, notamment en variation latérale de résistivité, pourrait être étudiés afin d'améliorer les connaissances sur le sujet.

Pour les prochaines études sur le dopage des lingots Cz par la génération des donneurs thermiques et dans le but d'obtenir une proportion plus importante de matériaux compatibles avec la fabrication de cellules solaires à haut rendement, plusieurs éléments devront être améliorés :

**Tableau IV-9 : consigne matériau pour un dopage aux DT permettant d'obtenir des rendements de conversion élevés.**

Utilisation d'un lingot Cz sans défaut cristallin	↗ Durée de vie volumique / bas de lingot	
Utilisation d'un four avec un tube en quartz	Réduire les risques de contaminations	↗ Durée de vie volumique
[O <sub>i</sub> ] réduite	Eviter une génération des DT trop importante pendant la cristallisation	↗ Durée de vie volumique / haut de lingot
	Suppression d'une étape à 700°C	↘ Coût
[O <sub>i</sub> ] homogène radialement	Amélioration des prédictions de recuit et suppression de la surgénération des DT	↗ Durée de vie volumique
	Suppression de la variation latérale de résistivité	↗ FF
[O <sub>i</sub> ] homogène sur la longueur du lingot	Réduire le nombre de recuit	↘ Coût

L'architecture de cellule pourra également être modifiée afin de limiter les pertes résistives liées au transport latéral des charges. Pour ce faire un OTC, avec une conductivité plus élevée pourra être utilisé afin de favoriser ce transport. Egalement, une modification des grilles de métallisation pourrait être réalisée afin de diminuer la distance à parcourir par les porteurs de charge pour qu'ils soient plus facilement nkc collectés. Un compromis entre ces deux paramètres en fonction du silicium cristallin pourrait permettre d'obtenir des rendements de conversion élevés et stabilisés avec l'utilisation de lingot entier de silicium. Il permettrait également de s'affranchir de la variabilité matériau lié à l'utilisation de plaquettes provenant de différents fournisseurs.

Comme dans cette étude, le dopage aux DT peut être également utilisé pour définir les spécifications du silicium cristallin nécessaire pour obtenir des performances photovoltaïques élevées. Les besoins étant différents d'une technologie de cellules SHJ à l'autre, ils doivent être définis expérimentalement.

D'un point de vue industriel, cette technique de dopage est très intéressante pour ajuster finement et précisément les propriétés électriques du silicium cristallin aux besoins des fabricants de cellules utilisant des procédés à basse température ( $T < 250^{\circ}\text{C}$ ). L'ajustement pouvant se faire facilement selon les spécifications des fabricants de cellules.

Néanmoins, un calcul de coût entre le dopage au phosphore et aux DT devra être effectué prenant en compte à la fois la suppression des dopants dans la charge de silicium, les recuits sur lingot et le gain de production global.



## **Conclusion et perspectives**

Dans les années 90, Panasonic a proposé un nouveau concept d'architecture de cellule solaire à haut rendement, en rupture technologique avec celle proposée à l'époque, en utilisant du silicium amorphe hydrogéné pour former la jonction p/n : la technologie de cellule solaire silicium à hétérojonction (SHJ). La différence de « bandgap » entre les deux matériaux et les excellentes propriétés de passivation des défauts surfaciques du silicium amorphe permettent d'obtenir des rendements de conversion très élevés pour des records supérieurs à 25% actuellement. De plus, elle a l'avantage d'utiliser des procédés basse température ce qui réduit le budget thermique du procédé de fabrication des cellules. Cependant, à cause des excellentes propriétés de passivation du silicium amorphe cette technologie nécessite l'utilisation de silicium cristallin d'excellente qualité. En effet, la limitation des performances photovoltaïques, qui pour les autres technologies provient essentiellement des recombinaisons des porteurs de charge aux interfaces, est reportée ici, en partie, vers des recombinaisons dans le silicium cristallin. L'amélioration de ces propriétés électrique est donc nécessaire afin de poursuivre le développement de la technologie SHJ et continuer à augmenter les rendements de conversion. Cependant le coût des plaquettes de silicium est élevé et correspond à une proportion importante de celui des panneaux photovoltaïques. Le but de ce travail de thèse a été :

- d'évaluer les performances de matériaux ayant des coûts de fabrication moins élevés (mono-like) ou permettant d'augmenter la productivité de matériau existant (dopage par les donneurs thermiques) ;
- définir des spécifications pour la production de cellules solaires haut rendement (en termes de durée de vie volumique et résistivité) ;
- estimer l'influence des défauts potentiellement présents dans le silicium cristallin (zone multicristalline, dislocation, impureté métalliques, inhomogénéités,...).

Le premier chapitre est consacré au silicium cristallin. Les étapes des procédés standards de fabrication des plaquettes de silicium ont été décrites en partant de la purification du silicium, puis la cristallisation des lingots et enfin la découpe en plaquettes. Une description partielle des défauts pouvant être contenus dans le silicium cristallin a également été réalisée ainsi que de leur influence sur les propriétés électriques du matériau.

Le deuxième chapitre est dédié à description de la technologie de cellules solaires SHJ. Dans un premier temps, les propriétés électriques du silicium amorphe hydrogéné ont été exposées. Puis les étapes de fabrication des cellules ont été présentées ainsi que les procédés utilisés dans ce travail de thèse. Les architectures avec l'émetteur en face avant ou arrière ont été comparées afin de justifier le changement de procédé de fabrication des cellules durant ce travail thèse.



Le troisième chapitre rentre dans le cœur du sujet en traitant de l'influence des propriétés électriques du silicium cristallin sur les performances photovoltaïques des cellules solaires SHJ. Le choix d'un dopage de type-n est justifié. Les différents types de silicium cristallins testés ont été répertoriés ainsi que leur contrainte d'utilisation. Enfin, l'impact de l'épaisseur des plaquettes a été évoqué.

Le quatrième chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales qui ont été utilisées durant ce travail de thèse, comprenant une description précise de la méthode de détermination de la concentration en oxygène interstitiel et de la méthode mise en place à partir de la mesure de la passivation des défauts surfaciques permettant de déterminer la durée de vie volumique du silicium cristallin.

Dans le cinquième chapitre, le silicium mono-like est étudié. Deux lingots ont été étudiés produits par des méthodes de cristallisation différentes, utilisant, pour l'un, un front de solidification concave et convexe pour l'autre. Les durées de vie volumiques dans ces deux matériaux étant trop faibles (maximum à 750 $\mu$ s), une étape de « guérison » a dû être optimisée et ajoutée au procédé de fabrication des cellules. La diffusion de phosphore, a été sélectionnée pour améliorer la qualité du matériau. Avec cette étape, une proportion non négligeable d'impuretés métalliques a été retirée du silicium cristallin par effet getter. Ceci a permis d'augmenter la durée de vie volumique du silicium mono-like pour atteindre des valeurs supérieures à 1ms. Cependant, son efficacité reste limitée à cause de présence de dislocations, de quantités importantes d'impuretés métalliques et/ou de diffuseurs lents.

Des rendements de 20%, équivalents à nos références, ont été atteints avec un procédé de fabrication industriel mais sur seulement 30% du lingot avec le procédé de cristallisation convexe. Dans les autres parties, une concentration trop élevée d'impuretés métalliques et une génération de dislocations trop importante a réduit drastiquement les performances PV des cellules, essentiellement la  $V_{co}$  et le FF.

Pour le lingot avec un front de solidification concave, des zones multicristallines se sont formées réduisant l'efficacité de l'étape de texturation, impactant fortement le  $J_{cc}$  de la cellule. De plus, l'uniformité de l'épaisseur des couches déposées a été dégradée ce qui a pu induire des pertes de passivation surfacique. La présence d'une zone multicristalline ajoutée à la contamination métallique et aux dislocations réduit globalement les performances du lingot complet. Cette méthode de cristallisation n'est donc pas identifiée comme étant la plus efficace pour obtenir une qualité de matériau suffisante pour les hauts rendements de conversion.

Lorsque les conditions sont réunies (silicium 100% monocristallin, durée de vie volumique moyenne de plus de 1ms) les rendements sont de 20% et atteignent même une valeur record de 21.6% pour ce type de matériau avec un procédé haut rendement.

Dans le sixième et dernier chapitre, c'est le dopage du silicium par les donneurs thermiques (DT) qui a été étudié. Cette technique innovante a de nombreux avantages, par rapport au dopage traditionnel au phosphore, dont celui de ne pas utiliser d'impuretés dopantes mais l'oxygène déjà présent dans le silicium. Elle permet de contrôler les propriétés

électriques du silicium cristallin en termes de résistivité tout en obtenant des durées de vie élevées. L'objectif principal est d'augmenter la proportion de lingot Cz utilisable pour l'obtention de haut rendement de conversion qui est de l'ordre de 70-80% pour un lingot standard dopé au phosphore.

Dans un premier temps, les DT ont été générés dans une large de gamme de résistivité (1-10 $\Omega$ .cm) à l'aide de recuit à 450°C, à l'échelle de la plaquette. Ces plaquettes proviennent de lingots Cz intrinsèques. Des durées de vie volumiques de 10ms ont été obtenues avec ce type de dopage. De plus, des rendements de conversion équivalents à ceux obtenus avec des plaquettes de bonnes qualités dopées au phosphore ont été atteints. Les spécifications matériaux ont été définies pour ne pas limiter les performances PV des cellules : [DT]<7x10<sup>14</sup>cm<sup>-3</sup>; durée de vie volumique>3ms et résistivités comprises entre 3 et 10 $\Omega$ .cm.

Par la suite, pour la première fois, un lingot a été entièrement et uniquement dopé par des DT en tenant compte des spécifications précédemment définies. Le transfert de technique de dopage a permis de contrôler la résistivité dans la gamme souhaitée, même si un sur-dopage a été concédé en début de lingot. Malgré cela, 90% possède une résistivité dans la gamme ciblée Malheureusement, une contamination du lingot par des impuretés métalliques, dû à un four de recuit inapproprié, et la génération de dislocations durant la cristallisation ont réduit la durée de vie volumique du silicium sur près de 50% du lingot. Finalement, dans les 50% restant, des rendements de conversion supérieure à 20% ont été obtenus avec un record à 20.7%. L'utilisation d'un procédé de métallisation smart-wire à même permis d'atteindre 21.7% de rendement.

Cependant, il subsiste un écart notable en ce qui concerne le FF des cellules utilisant des plaquettes dopées aux DT et celle dopées au phosphore. Bien que la perte de FF soit compensé par un gain de  $V_{co}$ , nous nous sommes attardé sur le sujet. En effet, la suppression de cet écart permettrait d'atteindre de rendement de l'ordre de 21% avec ce matériau. Son origine n'est pas formellement identifiée, pour le moment, mais une résistance série plus élevée est mesurée. Cette dernière pourrait être lié à une inhomogénéité radiale résistivité due la variation latérale de concentration en  $O_i$  et donc de dopage.

L'étude de l'influence du silicium cristallin pour les cellules SHJ reste encore un large domaine de recherche. De nombreux éléments qui peuvent avoir un impact sur la qualité et la performance du silicium et la cellule PV n'ont pas été étudiés dans ce travail (carbone, l'oxygène en tant qu'impureté ou la présence de lacune et de silicium en positions auto-interstitiels...).

En ce qui concerne le mono-like, bien que l'amélioration de la technique de cristallisation soit nécessaire, des étapes de guérison spécifiques doivent être mises en place. Le gettering des impuretés est relativement très efficace mais mérite d'être optimisé afin d'extraire un maximum d'impuretés métalliques notamment dans les zones fortement contaminées. La passivation des dislocations est le point le plus critique et mérite une attention toute particulière, notamment par des méthodes d'hydrogénation du matériau.

Un calcul de coût comprenant : la cristallisation ; l'intégration d'un ou des étapes de guérison ; et la variation de rendement de conversion, devra être réalisé afin de viabiliser

l'utilisation de cette technologie pour une production de cellules solaires SHJ à l'échelle industrielle.

Pour le dopage du silicium par les DT, les différents points bloquant pour le dopage d'un lingot complet avec des performances très élevées ont été identifiées. La cristallisation du lingot en lui-même qui ne doit pas présenter de dislocations (comme pour le mono-like). Le tube du four de recuit doit être quartz et propre pour limiter la diffusion d'impuretés. En plus, la caractérisation du lingot avant recuit doit être affinée pour contrôler au mieux la génération de DT. Avec cette méthode des proportions de lingot, pour l'obtention de rendements élevés, supérieures à 90% devraient être obtenues. Les 10% restant provenant de limitations liés aux impuretés métalliques et à des défauts provenant de l'oxygène ou du silicium lui-même [Letty2016].

L'influence de la variation latérale de dopage n'est pas encore très claire. Lorsque les durées de vie sont suffisamment élevées pour ne pas limiter le FF et le  $V_{co}$  (et dans un second ordre le  $J_{cc}$ ), l'inhomogénéité radiale de résistivité semble induire une résistance série supplémentaire. Des expériences assez simples pourraient être mise en place avec une réduction partielle de la zone inhomogène (par découpe, par exemple) des cellules solaires et une caractérisation profonde permettant d'avoir accès aux différents paramètres du modèle à deux diodes [Khanna2013]. Une comparaison avec un matériau de référence devrait permettre de déterminer si la chute de FF provient de la variation de résistivité. Si c'est le cas, un effort particulier, au niveau de la cristallisation des lingots Cz, devra être fait pour homogénéiser latéralement la concentration en  $O_i$ .

Enfin, l'évolution de l'architecture SHJ, notamment l'amélioration de la passivation des surfaces, demande également une amélioration des propriétés électriques du silicium cristallin. Comme c'est le cas dans ce travail avec une spécification matériau passant de 1ms à 3ms avec l'évolution de procédé industriel I et le II. Les spécifications matériau sont donc amenées à évoluer également. Le dopage du silicium par les DT permettrait de calibrer ces spécifications matériau pour une ligne de production de cellules solaires en termes de durée de vie volumique et également d'avoir accès facilement à des durées de vie supérieures à l'échelle d'un lingot (contre une hausse de la résistivité). Le dopage aux DT est donc très prometteur et profitable à la technologie SHJ.





## **Bibliographie**

- [Adachi2015] D. Adachi, J. L. Hernández, K. Yamamoto, *Impact of carrier recombination on fill factor for large area heterojunction crystalline silicon solar cell with 25.1% efficiency*, Applied Physics Letters (2015) 107, 233506, doi: 10.1063/1.4937224
- [ADEME2015] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, **Vers un mix électrique 100% renouvelable en 2050** (2015)
- [AETtechnologies2015] <http://www.aet-technologies.fr/lang-fr/photovoltaique-solaire>
- [Algasinger2013] M.l Algasinger , J. Paye , F.Werner , J. Schmidt , M. S. Brandt , M.Stutzmann, S. Koynov, *Improved Black Silicon for Photovoltaic Applications*, advanced energy material (2013) 3, pp.1068-1074 DOI : 10.1002/aenm.201201038
- [Alpuim2001] P. Alpuim, V. Chu, J.P. Conde, *Doping of amorphous and microcrystalline silicon films deposited at low substrate temperatures by hot-wire chemical vapor deposition*, Journal of Vacuum Science and Technology, Part A: Vacuum, Surfaces and Films (2001), 19, pp.2328-2334, DOI : 10.1116/1.1385910
- [Altermatt2005] P.P. Altermatt, F. Geelhaar, T. Trupke, X. Dai, A. Neisser, E. Daub, *Injection dependence of spontaneous radiative recombination in c-Si: experiment, theoretical analysis, and simulation*, Proceedings of the 5th International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices (2005) **2005**, pp.47-48, DOI: 10.1109/NUSOD.2005.151812
- [Amaral de Oliveira2014] V. Amaral de Oliveira, M. Tsoutsouva, T. Lafford, E. Pihan, F. Barou, C. Cayron, D. Camel, *Sub-Grain Boundaries Sources And Effects in Large Mono-Like Silicon Ingots For PV*, proceeding of 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2014) pp.793-797, DOI : 10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.1.52
- [Anderson1962] R. L. Anderson, *Experiments on Ge-GaAs heterojunction*, Solid-state Electronics (1962) 5, pp.341-351, DOI :10.1016/0038-1101(62)90115-6
- [Angermann2000] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, M. Rebien, *Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates*, Materials Science and Engineering (2000) B73, pp.178–183, DOI : 10.1016/S0921-5107(99)00457-2
- [Angermann2008] H. Angermann, J. Rappich, L. Korte, I. Sieber, E. Conrad, M. Schmidt, K. Hübener, J. Polte, J. Haunschild, *Wet-chemical passivation of atomically flat and structured silicon substrates for solar cell application*, Applied Surface Science (2008) 254, pp.3615–3625, DOI : 10.1016/j.apsusc.2007.10.099
- [Angermann2009] H. Angermann, S. Uredat, J.-T. Zettler, *Surface texturization and interface passivation of mono- and polycrystalline silicon substrates : evaluation of the et chemical treatments by UV-NIR-reflectance*, proceeding of the 24<sup>th</sup> EU-PVSEC, Hambourg, Germany (2009)pp.1954-1957, DOI :10.4229/24thEUPVSEC2009-2CV.5.69
- [Angermann2014] H. Angermann, *Conditioning of Si-interfaces by wet-chemical oxidation: Electronic interface properties study by surface photovoltage measurements*, Applied Surface Science (2014) 312, pp.3-16, DOI :10.1016/j.apsusc.2014.05.087

- [Anselmo1993] A. Anselmo, V. Prasad, J. Koziol, K. P. Gupta, *Numerical and experimental study of a solid pellet feed continuous Czochralski growth process for silicon single crystals*, Journal of Crystal Growth (1993) 131, pp. 247-264, DOI: 10.1016/0022-0248(93)90420-2
- [Arnberg2012] L. Arnberg, M. Di Sabatino, E. J. Øvrelid, *State-of-the-art growth of silicon for PV applications*, Journal of Crystal Growth (2012) 360, pp.56–60, DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2012.03.024
- [Arora1982] N. D. Arora, J. R. Hauser, D. J. Roulston, *electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature*, IEEE, transactions on electron devices (1982) 29, 2, pp.292-295, DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698
- [Batzner2014] D. L. Bätzner, L. Andreetta, W. Frammelsberger, D. Lachenal, B. Legradic, J. Meixenberger, P. Papet, B. Strahm, G. Wahli, *Status of heterojunction technology development at Meyer Burger*, presented at the nPV workshop, 's-Hertogenbosch, Netherlands (2014)
- [Bätzner2015] D.L. Bätzner, L. Andreetta, W. Frammelsberger, R. Kramer, D. Lachenal, D. Legradic, J. Meixenberger, P. Papet, F. Rigoletti, B. Strahm, G. Wahli, *Silicon specification for high efficiency HJT*, proceeding of the 31<sup>st</sup> EU-PVSEC, Hambourg (2015) pp.1042-1045, DOI : 10.4229/EUPVSEC20152015-3BO.6.5
- [Batzner2015-2] D.L. Bätzner, D. Habermann, L. Andreetta, W. Frammelsberger, R. Kramer, D. Lachenal, B. Legradic, J. Meixenberger, P. Papet, B. Strahm, G. Wahli, *Heterojunction Solar Cells on p-Type Mono-Si Wafers and the Flexibility of HJT Processing*, proceeding of the 31<sup>st</sup> EU-PVSEC, Hambourg, Germany (2015) pp.788-790, DOI : 10.4229/EUPVSEC20152015-2AV.3.33
- [Becquerel1839] E. Becquerel, *mémoires sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* (1839) 01/07, pp.561-567, <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2968p>
- [Bertoni2011] M.I. Bertoni, S. Hudelson, B.K. Newman, D.P. Fenning, H.F.W. Dekkers, E. Cornagliotti, A. Zuschlag, G. Micard, G. Hahn, G. Coletti, B. Lai, T. Buonassisi, *Influence of defect type on hydrogen passivation efficacy in multicrystalline silicon solar cells*, Progress in photovoltaics : research and applications (2011) 19, pp.187-191
- [Bivour2014] M. Bivour, S. Schröer, M. Hermle, S. W. Glunz, *Silicon heterojunction rear emitter solar cells: Less restrictions on the optoelectrical properties of front side TCOs*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2014) 122, pp.120–129, DOI : /10.1016/j.solmat.2013.11.029
- [Blakers1989] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, *22.8% efficient silicon solar cell*, Applied Physics Letters (1989) 55, pp1363-1365, DOI : [10.1063/1.101596](https://doi.org/10.1063/1.101596)
- [Blevin2014] T. Blévin, A. Lanterne, B. Grange, R. Cabal, J.P. Vilot, Y. Veschetti, *Development of industrial processes for the fabrication of high efficiency n-type PERT cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells (2014) 131, pp.24-29, DOI : 10.1016/j.solmat.2014.06.022
- [Borghesi1995] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella, *Oxygen precipitation in silicon*, Journal of Applied Physics (1995) 77, pp.4169-4244, doi: 10.1063/1.359479

[Bruizzi2006] M. Bruzzi, D. Menichelli, M. Scaringella, J.o Härkönen, E. Tuovinen, Z. Li, ***Thermal donors formation via isothermal annealing in magnetic Czochralski high resistivity silicon***, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (2006) 99, 093706 , DOI: 10.1063/1.2192307

[Bruizzi2006] Mara Bruzzi\_ David Menichelli, and Monica Scaringella, Jaakko Härkönen and Esa Tuovinen, Zheng Li, ***Thermal donors formation via isothermal annealing in magnetic Czochralski high resistivity silicon***, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (2006) 99, 093706 , DOI: 10.1063/1.2192307

[Cabal2014] R.Cabal, B.Gränge, L.Bounaas, R.Monna, N.Plassat, E.Pihan, Y.Veschetti, ***20% PERT technology adapted to N-type mono-like silicon : simplified processed and narrowed efficiency distribution***, proceeding of the 29st EU-PVSEC (2014) pp.648-652, DOI : 10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.4.3

[Carlberg1982] T. Carlberg, T. B. King, A. F. Witt, ***Dynamic oxygen equilibrium in silicon melts during crystal growth by the Czochralski Technique***, journal of electrochemical society (1982) 189, 1, pp.189-193.

[Carruthers1968] J. R. Carruthers, K. Nassau, ***Non mixing Cells due to Crucible Rotation during Czochralski Crystal Growth***, Journal of Applied Physics (1968) 39, pp.5205-5214, DOI: 10.1063/1.1655943

[Cazcarra1980] Cazcarra V, Zunino P, ***Influence of oxygen on silicon resistivity***, Journal of Apply. Physics (1980) 51, pp. 4206-4211

[Cazcarra1980] V. Cazcarra, P. Zunino, ***Influence of oxygen on silicon resistivity***, journal of applied physics (1980) 51, pp.4206-4211, doi: 10.1063/1.328278

[Ceccaroli2011] B. Cecceroli, O. Lohne, ***Solar grade silicon feedstock***, in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> edition (ed A. Luque, S. Hegedus), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2011) pp.161-163, DOI: 10.1002/9780470974704

[Ceccaroli2012] B. Cecceroli, S. Pizzini, ***Processes***, in Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications (ed S. Pizzini), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, DOI: 10.1002/9781118312193.ch2

[Chang2014] Y.-H. Chang, S.-J. Su, P.-S. Huang, L.-W. Cheng, ***Investigation of Electrical Properties on Industrial PERC Mono-like Si Solar cell***, proceeding of the 40<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)(2014) pp.2960-2962, DOI: 10.1109/PVSC.2014.6925552

[Chapin1954] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, ***A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power***, Journal of Applied Physics (1954) 25, pp.676-677 ; doi: 10.1063/1.1721711

[Chen1996] B. Shen, J. Jablonski, T. Sekiguchi, K. Sumino, ***Influences of Cu and Fe impurities on oxygen precipitation in Czochralski-grown silicon***, Japanese journal of applied physics (1996) 35, pp.4187-4194,

[Chen2011] J. C. Chen, Y. Y. Teng, W. T. Wun, C. W. Lu, H. Chen, C. Y. Chen, W. C. Lan, ***Numerical simulation of oxygen transport during the CZ silicon crystal growth process***, Journal of Crystal Growth (2011) 318, pp.318–323, DOI:10.1016/j.jcrysgro.2010.11.145



- [Cho2014] E. Cho, Y. Ok, K. Ryu, B. Rounsaville, A. D. Upadhyaya, V. Upadhyaya, A. Rohatgi, ***Comparison of POCl<sub>3</sub> Diffusion with Phosphorus Ion Implantation for Czochralski and Quasi-mono Silicon Solar Cells***, proceeding of the 40<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (2014) pp.2966-2968, DOI : 10.1109/PVSC.2014.6925554
- [Choi2013] H. J. Choi, M. I. Bertoni, J. Hofstetter, D. P. Fenning, D. M. Powell, S. Castellanos, and T. Buonassisi, ***Dislocation Density Reduction During Impurity Gettering in Multicrystalline Silicon***, IEEE journal of photovoltaics (2013) 3,1,pp.189-198, DOI : 0.1109/JPHOTOV.2012.2219851
- [Claybourn1988] M. Claybourn, R. C. Newman, ***Thermal donor formation and the loss of oxygen from solution in silicon heated at 450°C***, Applied physics letters (1988) 92, pp.2139-2141, DOI : 10.1063/1.99557
- [COP1998] Conférence des Parties à la Convention, ***Protocole de Tokyo à la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques*** (1998)
- [COP2015] Conférence des Parties à la Convention, <http://www.cop21.gouv.fr/>
- [Danel2011] A. Danel, F. Jay, S. Harrison, C. Arnal, G. D'Alonzo, N. Nguyen, A.S. Ozanne, P.E. Hickel, D. Muñoz, P.J. Ribeyron, ***Surface passivation of c-Si textured wafers for a-Si:H/c-Si Heterojunction solar cells: correlation between lifetime tests and cell performance of a pilot line***, Proceedings of the 26th EU PVSEC, Hambourg (2011), pp.2260-2263, DOI : 10.4229/26thEUPVSEC2011-2CV.4.43
- [Danel2015] A. Danel S.Harrison, B. Martel, C. Roux, K. Aumaille, A.S. Ozanne, M. Vanddenbossche N. Rey, F. Medlege, B. Novel, B. Commault, P. Lefillastre, R. Varache, P. Carroy, S. Bancel, F. Ozanne, D. Heslinga, P.J. Ribeyron, ***Recent progress of CEA-INES heterojunction solar cells pilot line***, proceeding of the 31<sup>st</sup> EU-PVSEC, Hamburg, Germany (2015) pp.279-283, DOI : 10.4229/EUPVSEC20152015-2BP.1.4
- [Davis1980] J.R. Davis, A. Rohatgi, R.H. Hopkins, P.D Blais, P. Rai-Choudhury, J.R. McCormick, H.C. Mollenkopf, ***Impurities in silicon solar cells***, Electron Devices, IEEE Transactions (1980) 24, 4, pp.677-687, DOI : 10.1109/T-ED.1980.19922
- [Descoedres2013] A. Descoedres, Z. C. Holman, L. Barraud, S. Morel, S. De Wolf, C. Ballif, ***>21% Efficient Silicon Heterojunction Solar Cells on n- and p-Type Wafers Compared***, IEEE journal of photovoltaics (2013) 3, 1, pp.83-89, DOI : 10.1109/JPHOTOV.2012.2209407
- [Dewolf2009] S. De Wolf, M. Kondo, ***Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination***, journal of applied physics (2009) 105, 103707, DOI : 10.1063/1.3129578
- [Dubois2007] D. Dubois, O. Palais, P.J. Ribeyron, N. Enjalbert, M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, ***Effect of intentional bulk contamination with iron on multicrystalline silicon solar cell properties***, Journal of Applied Physics (2007) **102**, 083525, DOI : 10.1063/1.2799057
- [Dubois2009] S. Dubois, N. Enjalbert, F. Warchol, S. Martinuzzi, ***Is impurity gettering or passivation by hydrogen the improvement key of mc-Si solar cells during processing steps?***, Materials Science and Engineering B (2009) 159, pp.239-241, DOI : 10.1016/j.mseb.2008.10.055

[Einhaus2012] R. Einhaus, J. Kraiem, J. Degoulange, O. Nichiporuk, M. Forster, P. Papet, Y. Andrault, D. Grosset-Bourbange, F. Cocco, **19% Efficiency heterojunction Solar Cells on Cz wafers from non-blended Upgraded Metallurgical Silicon**, proceeding of the IEEE PVSC conference, Austin, USA (2012) pp.3234-3237, DOI : 10.1109/PVSC.2012.6318266

[Emtsev1984] V. V. Emtsev, Y. N. Daluda, P. Gaworzewski, K. Schmalz, **Electrical Properties of Thermal Donors Formed in CZ-Si during Heat Treatment at 450°C**, physica status solidi (a) (1984) 85,2, pp.575-584, DOI : 10.1002/pssa.2210850232

[Ervik2014]T. Ervik, G.Stokkan, T. Buonassisi, Ø.Mjos, O.Lohne, **Dislocation formation in seeds for quasi-monocrystalline silicon for solar cells**, Acta Materialia (2014) 67, pp.199–206,DOI : 10.1016/j.actamat.2013.12.010

[Faes2014] A. Faes, M. Despeisse, J. Levrat, J. Champlaud, N. Badel, M. Kiaee, T. Söderström, Y. Yao, R. Grischke, M. Gragert, J. Ufheil, P. Papet, B. Strahm, B. Cattaneo, J. Cattin, Y. Baumgartner, A. Hessler-Wyser, C. Ballif, **SmartWire Solar Cell Interconnection Technology**, proceeding of the 28<sup>th</sup> EU-PVSE, Amsterdam (2014) pp.2555-2561, DOI : 10.4229/EUPVSEC20142014-5DO.16.3

[Favre2013] W. Favre, C. Cignus, N. Nguyen, R. Lachaume, R. Cabal, D. Muñoz, **Influence of the transparent conductive oxide layer deposition step on electrical properties of silicon heterojunction solar cells**, Applied physics letters (2013) 102, 18, pp.181118 ,DOI : 10.1063/1.4804985

[Fuhs1974] W. Fuhs and K. Niemann and J. Stuke, **Heterojunctions of amorphous silicon and silicon single crystals**, American Institute of Physics Conference Proceedings (1974) 20, pp.345-350.

[Fujirawa2006] H. Fujiwara, M. Kondo, **Interface Structure in a-Si:H/c-Si Heterojunction Solar Cells Characterized by Optical Diagnosis Technique**, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (2006) 2, pp.1443-1448, DOI: 10.1109/WCPEC.2006.279724

[Fuller1955] C.S. Fuller,J.A. Ditzenbercer, N.B. Hannay, E. Buehler, **Resistivity changes in silicon single crystals induced by heat treatment**, Acta mtellurgica (1955) 3, 1, pp.97-99, DOI : 10.1016/0001-6160(55)90021-3

[Fuller1957] C.S. Fuller, R.A. Logan, Effect of Heat **Treatment upon the Electrical Properties of Silicon Crystals**, Journal of applied physics (1957) 28, 12, pp. 1427-1436, DOI : 10.1063/1.1722672

[Gaworzewski1987] P. Gaworzewski, G. Ritter, **On the out-diffusion of oxygen from silicon**, Physica status solidi a (1981) 67, pp.511-516

[Geiker2011] J. Geilker, W. Kwapil, S. Rein, **Light-induced degradation in compensated p- and n-type Czochralski silicon wafers**, Journal of Applied Physics (2011) 109, 053718 ; DOI: 10.1063/1.3552302

[Geissbühler2015] J. Geissbühler, J. Werner, S. Martin de Nicolas, L. Barraud, A. Hessler-Wyser, M. Despeisse, S. Nicolay, A. Tomasi, B. Niesen, S. De Wolf, C. Ballif, **22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector**, Applied Physics Letters (2015) 107, 081601 DOI: 10.1063/1.4928747

[Geerligs2004] L.J. Geerlings, D. Macdonald, *Dynamics of light-induced FeB pair dissociation in crystalline silicon*, applied physics letters (2004) 85, 22, pp.5227-5229, DOI: 10.1063/1.1823587

[Glunz2001] S.W. Glunz\*, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch, W. Wettling, *Degradation of carrier lifetime in Cz silicon solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2001) 65 ,pp.219-229, DOI : 10.1016/S0927-0248(00)00098-2

[Goodrich2013] Alan Goodrich, Peter Hacke, Qi Wang, Bhushan Sopori, Robert Margolis, Ted L. James, Michael Woodhouse, *A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2013) 114, pp.110–135, DOI : [10.1016/j.solmat.2013.01.030](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.030)

[Gosele1982] U. Gosele, *Oxygen Diffusion and Thermal Donor Formation in Silicon*, Applied physics A (1982) 28, pp.79-92

[Gösele1982] U. Gösele, T.Y. Tan, *Oxygen diffusion and thermal donor formation in silicon*, Applied physics A (1982) 28, pp.79-92, DOI : 10.1007/BF00617135

[Gotz1992] W. Götz, G. Pensl, W. Zulehner, *Observation of five additional thermal donor species TD12 to TD16 and of regrowth of thermal donors at initial stages of the new oxygen donor formation in Czochralski-grown silicon*, Physical review B (1992) 46, 7 pp. 4312-4315, DOI : 10.1103/PhysRevB.46.4312

[Green1990] M. A. Green, W. Blakers, J. Zhao, J. Milne, A.M. Wang, X. Dai, *Characterization of 23% efficient solar cells*, IEEE Transactions on Electron Devices (1990) 37,2 ,pp.331-336, DOI : 10.1109/16.46361

[Gribov2003] B. G. Gribov, K. V. Zinoviev, *Preparation of high-purity silicon for solar cells*, Inorganic Materials (2003) 39, 7, pp. 653–662, DOI: 10.1023/A:1024553420534

[Hall1952] R.N. Hall, *Electron-Hole Recombination in Germanium*, physical review, (1952) 87, 2, pp.387, DOI: 10.1103/PhysRev.87.387

[Hallam2014] B. Hallam, S. Wang, A. Wenham, P. Hamer, C. Chan, M. Abbott, S. Wenham, *Hydrogen passivation for highly defected commercial grade N-type Cz wafers and oxygen precipitates*, Proceeding of the 30<sup>th</sup> EU-PVSEC (2014) pp.608-611, DOI : 10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.2.6

[Hallberg1996] T. Hallberg, J. L. Lindström, *Infrared vibrational bands related to the thermal donors in silicon*, Journal of Applied Physics (1996) 79, pp.7570-7581; doi: 10.1063/1.362413

[Hansen2004] N. Hansen, X. Huang, R. Ueji, N. Tsuji, *Structure and strength after large strain deformation*, Materials Science and Engineering A 387–389 (2004) pp.191–194, DOI : 10.1016/j.msea.2004.02.078

[Hansen2005] N. Hansen, *boundary strengthening in undeformed and deformed polycrystals*, Materials Science and Engineering A 409 (2005) pp.39–45, DOI : 10.1016/j.msea.2005.04.061

[Haunschild2010] J. Haunschild, M. Glatthaar, M. Demant, J. Nievendick, M. Motzko, S. Rein, E.R. Weber, *Quality control of as-cut multicrystalline silicon wafers using photoluminescence imaging*

- for solar cell production*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2010) 94, pp.2007–2012, DOI : 10.1016/j.solmat.2010.06.003
- [Haunschild2012] J. Haunschild, J. Broisch, I. Reiss, S. Rein, *Cz-Si wafers in solar cell production: Efficiency-limiting defects and material quality control*, Photovoltaics international (2012) 15, pp.50-59
- [Hernandez2012] J. L. Hernandez, K. Yoshikawa, A. Feltrin, N. Menou, N. Valckx, E. Van Assche, D. Schroos, K. Vandersmissen, H. Philipsen, J. Poortmans, D. Adachi, M. Yoshimi, T. Uto, H. Uzu, T. Kuchiyama, C. Allebe, N. Nakanishi, T. Terashita, T. Fujimoto, G. Koizumi, K. Yamamoto, *High Efficiency Silver-Free Heterojunction Silicon Solar Cell*, Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51, 10NA04, DOI : 0.1143/JJAP.51.10NA04
- [Hu2012] Dongli Hu, Tao Zhang ; Liang He ; Hongrong Chen ; Dejing Zhong ; Sheng Cao ; Jianting Gao ; Yuepeng Wan, *The characteristics of sub-grains in the mono-like silicon crystals grown with directional solidification method*, proceeding of the 38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (2012) pp. 2735-2738, DOI : 10.1109/PVSC.2012.6318159
- [IRENA2015] International Renewable Energy Agency, *Renewable power generation costs in 2014* (2015)
- [IRTPV2015] SEMI group, *International Technology Roadmap for Photovoltaic*, sixth edition (2015), <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2015/>
- [Jay2012] F.Jay, D.Muñoz, N.Enjalbert, G.D'Alonzo, J.Stendera, S.Dubois, D.Ponthenier, A.Jouini, P.J.Ribeyron, *20.2% efficiency with a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells on mono-like substrates*, proceeding of the 27<sup>st</sup> EU-PVSEC (2012) pp.652-654, DOI : 10.4229/27thEUPVSEC2012-2BO.6.3
- [Jay2014] F.Jay, D.Muñoz, T.Desrues, E.Pihan, V.Amaral de Oliveira, N.Enjalbert, A.Jouini, *Advanced process for n-type mono-like silicon a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells with 21.5% efficiency*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2014) 130 pp.690–695, DOI : 10.1016/j.solmat.2014.02.025
- [Johnson2001] W. H. Johnson, *sheet resistance measurements of interconnect films*, in handbook of silicon semiconductor metrology, Marcel dekker, Inc. (2001) pp.166-188
- [Joonwichien2014] S. Joonwichien, I Takahashi, S. Matsushima, N. Usami, *Enhanced phosphorus gettering of impurities in multicrystalline silicon at low temperature*, Energy Procedia ( 2014 ) 55, pp.203 – 210, DOI : 10.1016/j.egypro.2014.08.119
- [Jouini2012] A. Jouini, D. Ponthenier, H. Lignier, N. Enjalbert, B. Marie, B. Drevet, E. Pihan, C. Cayron, T. Lafford, D. Camel, *Improved multicrystalline silicon ingot crystal quality through seed growth for high efficiency solar cells*, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS (2012) 20, pp.735–746, DOI : 10.1002/pip.1221
- [Jouini2013] A. Jouini, F. Jay, Y. Veschetti, E. Pihan, D. Camel, *Mono-like silicon Advanced crystallization combined with PERT or HET solar cell technology*, presented at the 7<sup>th</sup> crystalline silicon solar cells, Tokyo (2013)

- [Kaden2012] T. Kaden, K. Petter, R. Bakowskie, Y. Ludwig, R. Lantzsch, D. Raschke, S. Rupp, T. Spiess, *Analysis of mono-cast silicon wafers and solar cells on industrial scale*, Energy Procedia (2012) 27, pp.103 – 108, DOI : 10.1016/j.egypro.2012.07.036
- [Kaiser1957] W. Kaiser, *Electrical and Optical Properties of Heat-Treated Silicon* Physical review (1957) 105, 6, pp.1751-1757, DOI : 10.1103/PhysRev.105.1751
- [Kaiser1985] W. Kaiser, H. Frish, H. Reiss, *Mechanism of the Formation of donor States in heat-treated silicon*, physical review (1958) 112, 5, pp.1546-1554, DOI : 10.1103/PhysRev.112.1546
- [Kang1989] J. S. Kang D. K. Schroder, *Gettering in silicon*, Journal of applied physics, (1989)65, pp.2974-2985, DOI: 10.1063/1.342714
- [Kegel2013] J. Kegel, H. Angermann, U. Stürzebecher, B. Stegemann, *IPA-free texturization of n-Type Si wafers: correlation of optical, electronic and morphological surface properties*, Energy procedia (2013) 38, pp.833-842, 10.1016/j.egypro.2013.07.353
- [Keller1983] W. Keller and K. Wiinstel, *Thermal Donors in Silicon" Consistent Interpretation of Hall-Effect and Capacitance Transient Spectroscopy*, Applied Physics A (1983) 31, pp. 9-12, DOI : 10.1007/BF00617181
- [Kerr2002] M. J. Kerr, A. Cuevas, *General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon*, Journal of Applied Physics (2002) 91, 2473; DOI: 10.1063/1.1432476
- [Kerr2002b] M. J. Kerr, A. Cuevas, *Recombination at the interface between silicon and stoichiometric plasma silicon nitride*, Semiconductor science technology (2002) 1 , pp.166-172, DOI : 10.1063/1.1432476
- [Khanna2013] A. Khanna, T. Mueller, R. A. Stangl, B. Hoex, P.K. Basu, A.G Aberle, *A Fill Factor Loss Analysis Method for Silicon Wafer Solar Cells*, IEEE journal of photovoltaics (2013) 3, 4, pp.1170-1177, DOI : 10.1109/JPHOTOV.2013.2270348
- [Kiefer2015] F. Kiefer R. Peibst, T. Ohrdes, T. Dullweber, J. Krügener, H. J. Osten, C. Schöllhorn, A. Grohe , R. Brendel, *Influence of the boron emitter profile on VOC and JSC losses in fully ion implanted n-type PERT solar cells*, Physical Status Solidi A, (2015) 2 , 212, pp.291-297, DOI : 10.1002/pssa.201431118
- [Kim2008] S.-K. Kim, J. C. Lee, S.-J.Park, Y.-J. Kim, K. H. Yoon, *Effect of hydrogen dilution on intrinsic a-Si:H layer between emitter and Si wafer in silicon heterojunction solar cell*, Solar Energy Materials and Solar Cells (2008) 92, pp.298-301, DOI : 10.1016/j.solmat.2007.09.007
- [Kimerling1981] L. C. Kimerling and J. L. Benton, *Oxygen-related donor states in silicon*, Applied Physics Letters (1981) 39, pp.410-412, doi: 10.1063/1.92755
- [Kimura2014] K. Kimura, M. Takahashi, H. Kobayashi, *Metal Removal and Defect Passivation Performed on Si Wafers for Solar Cell Use by HCN Treatments*, ECS Journal of Solid State Science and Technology, (2014) 3, 2, pp.Q11-Q15, DOI : 10.1149/2.007402jss
- [Kobayashi2013] E. Kobayashi, N. Nakamura, K. Hashimoto, Y. Watabe, *Rear-Emitter Silicon Heterojunction Solar Cells with Efficiencies above 22%*, proceeding of the 28<sup>th</sup> EU-PVSEC conference (2013) pp.691-693, DOI: 10.4229/28thEUPVSEC2013-2BP.1.3

- [Kobayashi2015] E. Kobayashi, Y. Watabe, R. Hao, T. S. Ravi, *High efficiency heterojunction solar cells on n-type kerfless mono crystalline silicon wafers by epitaxial growth*, Applied Physics Letters (2015) 106, 223504, DOI: 10.1063/1.4922196
- [Korte2008] L. Korte, M. Schmidt, *Investigation of gap states in phosphorous-doped ultra-thin a-Si:H by near-UV photoelectron spectroscopy*, journal of non-crystalline solids (2008) 354, pp.2138-2143, DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2007.09.010
- [Kramkowska2009] M. Kramkowska, I. Zubeł, *Silicon anisotropic etching in KOH and TMAH with modified surface tension*, Procedia Chemistry (2009) 1, pp.774–777, DOI : 10.1016/j.proche.2009.07.193
- [Kuo2015] C.-W. Kuo, T.-M. Kuan, L.-G. Wu, C.C. Huang, H.-Y. Peng, C.-Y. Yu, *High Performance Mono-Like Silicon Solar Cells and Modules by Using Industrial Mass Production Technology*, proceeding of the 31st EU-PVSEC (2015) pp944-946, DOI : 10.4229/EUPVSEC20152015-2CV.4.13
- [Kutsukake2013] K. Kutsukake, N. Usami, Y. Ohno, Y. Tokumoto, I. Yonenaga, *Mono-Like Silicon Growth Using Functional Grain Boundaries to Limit Area of Multicrystalline Grains*, IEEE journal of photovoltaics (2013) pp.2156-3381, DOI: 0.1109/JPHOTOV.2013.2281730
- [Kvande2009] R. Kvande, L. Arnberg, C. Martin, *Influence of crucible and coating quality on the properties of multicrystalline silicon for solar cells*, Journal of Crystal Growth (2009) 311, pp.765–768, DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.152
- [Lanterne2013] A. Lanterne, S. Gall, Y. Veschetti, R. Cabal, M. Coig, F. Milési, A. Tauzin, *High efficiency fully implanted and co-annealed bifacial n-type solar cells*, Energy Procedia 38 (2013) 38, pp. 283 – 288, DOI : 10.1016/j.egypro.2013.07.279
- [Larionova2010] Y. Larionova, V. Mertens, N.-P. Harder, R. Brendel, *Surface passivation of n -type Czochralski silicon substrates by thermal- SiO<sub>2</sub> /plasma-enhanced chemical vapor deposition SiN stacks*, Applied Physics Letters (2010) 96, 032105; DOI: 10.1063/1.3291681
- [Lee1988] S.T. Lee, P. Fellingner, S. Chen, *Enhanced and wafer dependent oxygen diffusion in CZ Si at 500–700°C*, Journal of Applied Physics (1988) 63, pp.1924-1927 DOI: 10.1063/1.339894
- [Lee2013] C.-M. Lee, S.-P. Chang, S.-J. Chang, C.-I. Wu, *p-Type Quasi-Mono Silicon Solar Cell Fabricated by Ion Implantation*, international Journal of Photoenergy (2013) 2013, pp.171390-171398, DOI : 10.1155/2013/171390
- [Leendertz2011] C. Leendertz, N. Mingirulli, T. F. Schulze, J. P. Kleider, B. Rech, L. Korte, *Discerning passivation mechanisms at a Si:H/c Si interfaces by means of photoconductance measurements*, Applied physics letter (2011) 98, 202108, DOI : 10.1063/1.3590254
- [Letty2016] E. Letty, *Identification of Lifetime-Limiting Defects in As-received and Heat Treated Seed-end Czochralski Wafers*, will be presented at Silicon PV, chambéry (2016)
- [Li2007] T.A. Li, F.W. Chen, A. Cuevas, J.E. Cotter, *thermal stability of microwave PECVD hydrogenated amorphous silicon as surface passivation for N-type heterojunction solar*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (2007)

- [Libal2005] J. Libal, R. Petres, R. Kopecek, G. Hahn, K. Wambach, P. Fath, **N-type multicrystalline silicon solar cells with  $BBr_3$ -diffused front junction**, proceeding of the 31<sup>st</sup> IEEE PVSC conference (2005) pp.1209-1212, DOI :10.1109/PVSC.2005.1488356
- [Lin1983] W. Lin, D. W. Hill, **Oxygen segregation in Czochralski silicon growth**, Journal of Applied Physics (1983) 54, 1082 (1983); doi: 10.1063/1.332115
- [Lin1994] W. Lin, **the incorporation of oxygen into silicon crystals**, in oxygen in silicon (ed F. Shimura), Academic press INC. (2004), pp. 9-52
- [Lindroos2016] J. Lindroos, H. Savin, **Review of light-induced degradation in crystalline silicon solar cells**, Solar Energy Materials & Solar Cells (2016) 147, pp.115–126, DOI : j.solmat.2015.11.047
- [Londos1993] C. A. Londos, M. J. Binns, A. R. Brown, S. A. McQuaid, R. C. Newman, **Effect of oxygen concentration on the kinetics of thermal donor formation in silicon at temperatures between 350 and 500°C**, Applied physics letters (1993) 62, pp.1525-1526, DOI : 10.1063/1.108628
- [Macdonald2004] D. Macdonald, L. J. Geerligs, **Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p -and n -type crystalline silicon**, Applied Physics Letters (2004) 85, pp.4061-4063, doi: 10.1063/1.1812833
- [Machida1998] N. Machida, Y. Suzuki, K. Abe, N. Ono, M. Kida, Y. Shimizu, **The effects of argon gas flow rate and furnace pressure on oxygen concentration in Czochralski-grown silicon crystals**, Journal of Crystal Growth (1998) 186, pp.362-368
- [Maeda2003] S. Maeda, K. Terashima, **Macroscopic Uniformity of Oxygen concentration in Czochralski Silicon Crystals Closely Related to Evaporation of SiO from the Free Surface of Melts**, Journal of The Electrochemical Society (2003) 150, 5, pp.G319-G326, DOI: 10.1149/1.1566023
- [Mandelkorn1962] J. Mandelkorn, C. McAfee, J. Kesperis, L. Schwartz, W. Pharo, **Phosphorous-Diffused Silicon Solar Cells**, Journal of the electrochemical society (1962) 109, 4, pp.313-318, doi: 10.1149/1.2425407
- [Marsal1996] L. F. Marsal, J. Pallarès, X. Correig, J. Calderer, R. Alcubilla, **Electrical characterization of n-amorphous/p-crystalline silicon heterojunctions**, journal of applied physics (1996) 79, pp. 8496-8497, DOI : [10.1063/1.362526](https://doi.org/10.1063/1.362526)
- [Martel2015] B. Martel, J. Veirman, M. Tomassini, M. Cascant, J. Le Perchec, R. Cabal, A. Danel, N. Enjalbert, C. Picoulet, X. Brun, **Influence of the wafer position within a N-Type monocrystalline ingot on the conversion efficiency : a comparative study between different cells architectures**, presented at NPW workshop, Konstanz (2015)
- [Maruyama2006] E. Maruyama, A. Terakawa, M. Taguchi, Y. Yoshimine, D. Ide, T. Baba, M. Shima, H. Sakata, M. Tanaka, **Sanyo's Challenges to the Development of High-efficiency HIT Solar Cells and the Expansion of HIT Business**, proceeding of the 4<sup>th</sup> IEEE PVSC, Waikoloa, USA (2006) pp.1455-1460, DOI : 10.1109/WCPEC.2006.279743

- [Mathiot1987] D. Mathiot, *Thermal donor formation in silicon: a new kinetic model based on self-interstitial aggregation*, Applied physics letters (1987) 51, pp.904-906, doi: 10.1063/1.98796
- [Matsuura1984] H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, K. Tanaka, Journal of applied physics (1984) 55, pp.1012-1019, DOI :10.1063/1.333193
- [Michl2013] B. Michl, M. Kasemann, W. Warta, M. C. Schubert, *Wafer thickness optimization for silicon solar cells of heterogeneous material quality*, Physica Status Solidi RRL (2013) 7, No. 11, pp.955–958, DOI : 10.1002/pssr.201308090
- [Mishima2011] T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata, E. Maruyama, *Development status of high-efficiency HIT solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2011) 95, pp.18–21, DOI : 10.1016/j.solmat.2010.04.030
- [Moller1999] H. J. Möller, L. Long, M. Werner, D. Yang, *Oxygen and Carbon Precipitation in Multicrystalline Solar Silicon*, Physica status solidi a : applications and material science (1999) 171, 175–189, DOI: 10.1002/(SICI)1521-396X(199901)171:1<175::AID-PSSA175>3.0.CO;2-Q
- [Muñoz2008] D. Muñoz, *Silicon heterojunction solar cells obtained by hot-wire CVD*, PhD thesis (2008)
- [Munoz2009] D. Munoz, A.S. Ozanne, A. Vandeneynde, F. Souche, C. Denis, T. Desrues, P.-J. Ribeyron, *Progress in scaling-up silicon heterojunction solar cells: 16% efficiency obtained on 125 PSQ monocrystalline silicon*, proceeding of the 34<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Philadelphia, USA (2009) pp.1894-1898, DOI : 10.1109/PVSC.2009.5411119
- [Munoz2010] D. Muñoz, A.S. Ozanne, S. Harrison, A. Danel, F. Souche, C. Denis, A. Favier, T. Desrues, S. Martin de Nicolás, N. Nguyen, P.E. Hickel, P. Mur, T. Salvetat, H. Moriceau, Y. Le-Tiec, M. S. Kang, K. M. Kim, R. Janin, C. Pesenti, D. Blin, T. Nolan, I. Kashkoush, P.J. Ribeyron, *Towards high efficiency on full wafer a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells : 19.6 % on 148cm<sup>2</sup>*, proceeding of the 35<sup>th</sup> IEEE PVSC, Honolulu, USA (2010) pp.39-43, DOI : 10.1109/PVSC.2010.5614179
- [Munoz2011] D. Muñoz, T. Desrues, A.-S. Ozanne, N. Nguyen, S. de Vecchi, F. Souche, S. Martin de Nicolás, C. Denis, P.-J. Ribeyron, *Progress on High Efficiency Standard and Interdigitated Back Contact Silicon Heterojunction Solar Cells*, Proceeding of the 26<sup>th</sup> EU-PVSEC (2011) pp.861-864, DOI : 10.4229/26thEUPVSEC2011-2AO.2.3
- [Munoz2012] D. Muñoz, T. Desrues, A.S. Ozanne, S. de Vecchi, S. Martín de Nicolás, F. Jay, F. Souche, N. Nguyen, C. Denis, C. Arnal, G d'Alonzo, J. Coignus, W. Favre, T. Blevin, A. Valla, F. Ozanne, T. Salvetat, P.J. Ribeyron, *Key aspects on development of high efficiency heterojunction and IBC heterojunction solar cells : toward 22% efficiency on industrial size*, Presented at the 26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany (2012) pp.576-579, DOI : 10.4229/27thEUPVSEC2012-2AO.2.
- [Munoz2013] D. Muñoz, F. Ozanne, T. Salvetat, N. Enjalbert, G. Fortin, E. Pihan, F. Jay, A. Jouini, P.J. Ribeyron, *Strategies of cost reduction and high performance on a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells: 21% efficiency on monolike substrate*, proceeding of the 39<sup>th</sup> IEEE PVSC conference, Tampa (USA) (2013) pp.3071-3073, DOI : 10.1109/PVSC.2013.6745109



- [Murphy2014] J.D. Murphy, R.E. McGuire, K. Bothe, V.V. Voronkov, R.J. Falster, *Minority carrier lifetime in silicon photovoltaics: The effect of oxygen precipitation*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2014) 120, pp.402-411, DOI : 10.1016/j.solmat.2013.06.018
- [Najid2013] N. Najid, J. Veirman, J. STendenra, F. Jay, R. Monna, *Recombination properties of oxygen-related thermal donors in high efficiency Czochralski n-type silicon*, presented at nPV workshop (2013) Chambery
- [Nakamura2012] N. Nakamura, E. Kobayashi, Y. Watabe, *Dependence of Properties for Silicon Heterojunction Solar Cells on Wafer Position in Ingot*, proceeding of the 27<sup>th</sup> EU-PVSEC (2012) pp.1566-1569, DOI : 10.4229/27thEUPVSEC2012-2BV.6.29
- [Nos2016] O. Nos, W.Favre, F.Jay, F.Ozanne, A.Valla, J.Alvarez, D.Muñoz, P.J.Ribeyron, *Quality control method based on photoluminescence imaging for the performance prediction of c-Si/a-Si:H heterojunction solar cells in industrial production lines*, Solar EnergyMaterials&SolarCells(2016) 144, pp.210–220, DOI : 10.1016/j.solmat.2015.09.009
- [O'mara1985] W. C. O'Mara, J. E. Parker, Paul Butler, Arnon Gat, *Investigation of short time donor annihilation in silicon*, Applied physics letters (1985) 46, pp.299-301, DOI : 10.1063/1.95665
- [Observ'ER2013] Observ'ER, *La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde* (2013)
- [Okuda1983] K. Okuda, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *Amorphous Si/Polycrystalline Si Stacked Solar Cell Having More Than 12% Conversion Efficiency*, Japanese journal of applied physics (1983) 22, 9, pp.L605-L607, DOI : 10.1143/JJAP.22.L605
- [OMS2015] Organisation Mondiale pour la Santé, *Economic cost of the health impact of air pollution in Europe* , [http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0004/276772/Economic-cost-health-impact-air-pollution-en.pdf](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0004/276772/Economic-cost-health-impact-air-pollution-en.pdf)
- [Page2011] M.R. Page, E. Iwaniczko, Y.-Q. Xu, L. Roybal, F. Hasoon, Q. Wang, R.S. Crandall, *Amorphous/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells with Varying i-Layer Thickness*, Thin Solid Films (2011) 519, pp.4527-30, DOI : 10.1016/j.tsf.2011.01.293
- [Pajot1983] B. Pajot , H. Compain, J. Lerouille, B. Clerjaud, *Spectroscopic studies of 450°C thermal donors in silicon*, Physica B+C (1983) 117-118, pp.110-112, DOI : [10.1016/0378-4363\(83\)90455-2](https://doi.org/10.1016/0378-4363(83)90455-2)
- [Pensl1989] G. Pensl, M. Schulz , K. Hölzlein, W. Bergholz, J. L. Hutchison, *New Oxygen Donors in Silicon*, Applied Physics A : solids and surfaces (1989) A 48, pp.49-57, DOI : 10.1007/BF00617763
- [Pihan2013] E. Pihan, G. Fortin, D. Camel, N. Plassat, D. Chavrier, J. Champlaud, S. Bailly, N. Enjalbert, A. Jouini, *Recent development on seeded growth in pilot and industrial size furnaces*, proceeding of the 6<sup>th</sup> international workshop Crystalline Silicon for Solar Cells (2013)
- [Pihan2014] A. Jouini, D. Camel, E. Pihan, Y. Veschetti, F. Jay, V. A. Oliveira, ECM greentech, *Status and industrial future of mono-like silicon crystals grown by directional solidification for high efficiency solar cells*, presented at the 6<sup>th</sup> International Workshop on Crystal Growth Technology, berlin (2014)

- [Prajapati2009] V. Prajapati, E. Cornagliotti, R. Russell, J. M. Fernandez, R. F. Clark, N. Stoddard, P. Choulat, J. John, *High efficiency industrial silicon solar cells on silicon mono<sup>2</sup> cast material using dielectric passivation and local BSF*, proceeding of the 24<sup>st</sup> EU-PVSEC (2009)
- [Pysch2007] D. Pyscha, A. Mettea, S.W. Glunz, *A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2007) 91, pp.1698–1706, DOI : 10.1016/j.solmat.2007.05.026
- [Ribeyron2008] P.-J. Ribeyron, T. Desrues, A. Vandeneynde, F. Souche, A.-S. Ozanne, M. Labrune, P. Roca i Cabarrocas, R. Chouffot, J.P. Kleider, *Silicon Heterojunction Solar Cells: Surface Passivation Quality on Large Area N Type and P Type Monocrystalline Silicon*, proceeding of the 23<sup>rd</sup> EU-PVSEC, Valencia, Spain (2008) pp/1441-1444, DOI : 10.4229/23rdEUPVSEC2008-2CV.4.35
- [Ribeyron2015] P.J. Ribeyron, Key *optimization routes for silicon heterojunction technology at the pilot line level*, presented at the 5<sup>th</sup> nPV workshop, Konstanz, Germany (2015)
- [Richter2012] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, A. Cuevas, *Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon*, PHYSICAL REVIEW B (2012) 86, 165202, DOI: 10.1103/PhysRevB.86.165202
- [Roca I Cabarrocas2012] P. Roca I Cabarrocas, *Deposition technique and process involved in the growth of amorphous and microcrystalline silicon thin films*, in Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells, Springer (2012) pp.131-160, DOI :10.1007/978-3-642-22275-7\_5
- [Rodriguez2004] H. Rodriguez, I.Guerreo, W.Koch, A. L. Endrös, D. Franke, C. Häßler, J. P. kalejs, H.J. Möller, *Bulk crystal growth and wafering for PV*, in handbook of photovoltaic science and engineering, 2<sup>en</sup> edition( ed A. Luque, S. Hegedus), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2004), pp.218-264
- [Rola2011] K. P. Rola, I. Zubel, *Study on etching anisotropy of Si(hkl) planes in solutions with different KOH and isopropyl alcohol concentrations*, Materials Science-Poland ( 2011) 29,4, pp. 278-284, DOI: 10.2478/s13536-011-0047-z
- [Rothhardt2013] P. Rothhardt, R. Keding, A. Wolf, D. Biro, *Co-diffusion from solid sources for bifacial n-type Solar Cells*, status Solidi RRL (2013) 7,9 pp.1-4, DOI : 10.1002/pssr.201308055
- [Rounsaville2012] B. Rounsaville, I. B. Cooper, K. Tate, M. Kadish, A. Das, A. Rohatgi, *Analysis of Cast Mono-crystalline Ingot Characteristics with Applications to Solar Cells*, proceeding of the 38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (2012) pp.3009-3014, DOI : 10.1109/PVSC.2012.6318217
- [Scheil1942] E. Scheil, *Z. Metallk.* (1942) 34, 70

- [Schmidt2001] J. Schmidt, M. Kerr, *Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 64, 1-4, pp.595-591, DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00145-8
- [Schulze2010a] T. F. Schulze \_ L. Korte, E. Conrad, M. Schmidt, B. Rech, Journal of applied physics (2010) 107, 023711, DOI : 10.1063/1.3267316
- [Schulze2010b] T. F. Schulze, H. N. Beushausen, C. Leendertz, A. Dobrich, B. Rech, and L. Korte, *Interplay of amorphous silicon disorder and hydrogen content with interface defects in amorphous/crystalline silicon heterojunctions*, Applied physics letters (2010) 96, 252102, DOI : 10.1063/1.3455900
- [Schutz-Kuchly2010] T. Schutz-Kuchly, J. Veirman, S. Dubois, D. R. Heslinga, *Light-Induced-Degradation effects in boron-phosphorus compensated n -type Czochralski silicon*, Applied Physics Letters (2010) 96, 093505 ; doi: 10.1063/1.3334724
- [Schwab2013] C. Schwab J. Haunschild, M. Graf, C. Wufka, A. Wolf, D. Biro, R. Preu, Evaluation of cast mono silicon material for thermal oxide passivated solar cells,energy procedia (2013) 38, pp.611-617, DOI : 10.1016/j.egypro.2013.07.324
- [Schwartz1960]B. Schwartz, H. Robbins, *Chemical Etching of Silicon II. The System HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, and HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>*, journal of electrochemical society (1960) 2; 108, pp.108-111, DOI :10.1149/1.2427617
- [Scott2014] S.M. Scott, J. Hofstetter. ,A.E Morishige, T. Buonassisi, **Sacrificial high-temperature phosphorus diffusion gettering process for lifetime improvement of multicrystalline silicon wafers**, proceeding of the 40<sup>th</sup> IEEE photovoltaic specialist conference (2014) pp.3014-3016, DOI : 10.1109/PVSC.2014.6925568
- [Secco1972] F. Secco d' Aragona, *Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon*, Journal of electrochemical society: solid-state science and technology (1972) 119, 7, pp.948-951, DOI :10.1149/1.2404374
- [Sevenig2011] F. Sevening, L. Breitenstein, A. Oltersdorf, K. Zimmermann, M. Hermle, *Investigation on the impact of metallic surface contaminations on minority carrier lifetime of a-Si:H passivated crystalline silicon*, energy procedia (2011) 8, pp.288-293, DOI : 10.1016/j.egypro.2011.06.138
- [Sheoran2008] M. Sheoran, D. S. Kim, A. Rohatgi, H.F.W. Dekkers, G. Beaucarne, M. Young, S. Asher, *Hydrogen diffusion in silicon from PECVD silicon nitride*, proceeding of 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2008) pp.1-4, DOI: 10.1109/PVSC.2008.4922638
- [Shimura1989] F. Shimura, *Crystals defects* in, semiconductor silicon crystal technology, Academic press, INC. (1989) pp.54-77, DOI: 10.1016/B978-0-12-640045-8.50007-0
- [Shimura2007] F. Shimura, *Single-crystal silicon : growth and properties*, in handbook of electronic and photonic material, Springer, (2007) pp. 266-267, DOI: 10.1007/978-0-387-29185-7\_13
- [Shockley1952] W. Shockley, W. T. Read, physical review, (1952) 87, 5, pp.835-842 DOI: 10.1103/PhysRev.87.835

- [Shultz2008] O. Schultz, A. Mette, M. Hermle, S. W. Glunz, *Thermal Oxidation for Crystalline Silicon Solar Cells Exceeding 19% Efficiency Applying Industrially Feasible Process Technology*, Progress in photovoltaics ; research and applications (2008) 16, pp.317-324, DOI : 10.1002/pip.814
- [Sinton1996] R. A. Sinton, A. Cuevas, *Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data*, applied physics letter (1996) 69, pp.2510-2512, DOI :10.1063/1.117723
- [Smits1957] F. M. Smits, *Measurement the of Sheet Resistivities Four-Point Probe*, The bell system technical journal (1958) 37, 3, pp.711-718, DOI :10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x
- [Söderström2013] T. Söderström, P. Papet, J. Ufheil, *Smart wire connection technology*, proceeding of the 28<sup>th</sup> EU-PVSEC, Paris (2013) pp.495-499, DOI : 10.4229/28thEUPVSEC2013-1CV.2.17
- [Sopori1984] B. L. Sopori, *A New Defect Etch for Polycrystalline Silicon*, Journal of electrochemical society: solid-state science and technology (1982) 131, 3, pp.667-672, DOI :10.1149/1.2115670
- [Sopori1996] B.L. Sopori, L. Jastrzebski, T.Tan, *A comparison of gettering in single- and multicrystalline silicon for solar cells*, Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE (1996) pp.1996, DOI : 10.1109/PVSC.1996.564206
- [Stein1986] H.J. Stein, S.K. Hahn, S.C. Shatas , *Rapid thermal annealing and regrowth of thermal donors in silicon*, journal of apply physics (1986) 59, pp.3495 , DOI : 10.1063/1.336820
- [Stephens1994] A. W. Stephens, A. G. Aberle, M. A. Green, *Surface recombination velocity measurements at the silicon–silicon dioxide interface by microwave-detected photoconductance decay*, Journal of Applied Physics (1994) 76, 363 ; DOI: 10.1063/1.357082
- [Stoddard2008] N. Stoddard, B. Wu, I. Witting, M. Wagener, Y. Park, G. Rozgonyi, R. Clark, *Casting Single Crystal Silicon: Novel Defect Profiles from BP Solar's Mono<sup>2</sup> Wafers*, Solid State Phenomena (2008) 131-133, pp 1-8, DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.131-133.1
- [Stoddard2009] N. Stoddard, R. Sidhu, J. Creager, S. Dey, B. Kinsey, L. Maisano, C. Phillips, R. Clark, J. Zahler, *Evaluating BP solar's mono<sup>2</sup> material : lifetime and cell material*, 34<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2009) pp.1163-1168, DOI: 10.1109/PVSC.2009.5411225
- [Street1991] R.A. Street, *hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge solid state science series (1991)
- [Sun2012] B.Sun, J. Sheng, S. Yuan, C. Zhang, Z. Feng, Q. Huang, *Industrially Feasible Casting-Mono Crystalline Solar Cells with PECVD AlOx/SiNx Rear Passivation Stack towards 19.6% Efficiency*, proceeding of the 38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (2012) pp.1125-1128, DOI : 10.1109/PVSC.2012.6317800
- [Sze1968] S. M. Sze, J. C. Irvin, *resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300°K*, Solid-State Electronics (1968) 11, pp. 599-602, DOI : 10.1016/0038-1101(68)90012-9
- [Tagushi2014] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, E. Maruyama, *24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer*, IEEE journal of photovoltaics (2014) 4, 1, pp.96-99, DOI : 10.1109/JPHOTOV.2013.2282737
- [Takahashi2015] I. Takahashi, S. Joonwichien, T. Iwata, N. Usami, *Seed manipulation for artificially controlled defect technique in new growth method for quasi-monocrystalline Si ingot based on casting*, Applied Physics Express (2015) 8, 105501, DOI : 10.7567/APEX.8.105501

- [Tan2008] J. Tan, A. Cuevas, D. Macdonald, T. Trupke, R. Bardos, K. Roth, *On the Electronic Improvement of Multi-Crystalline Silicon via Gettering and Hydrogenation*, (2008) 16 pp.129–134, DOI : 10.1002/pip.775
- [Tanaka1992] M. Tanaka, M. Taguchio, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, Y. Kuwano, *development of new a-Si/c-Si heterojunction solar cells : ACH-HIT (artificial junction-heterojunction with intrinsic thin layer)*, Japanese journal of applied physics (1992), 31, pp.3518-3522, DOI : 10.1143/JJAP.31.3518.
- [Thorstensen2014] J. Thorstensen, S. E. Foss , J. Gjessing, *Light-trapping properties of patch textures created using laser assisted texturing*, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS (2013) 22, pp.993-1000, DOI : 10.1002/pip.2335
- [Tohoda2012] S.Tohoda, D. Fujishima, A. Yano, A. Ogane, K. Matsuyama, Y. Nakamura, N. Tokuoka, H. Kanno, T. Kinoshita, H. Sakata, M. Taguchi, E. Maruyama, *Future directions for higher-efficiency HIT solar cells using a Thin Silicon Wafer*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2012) 358, pp.2219–2222, DOI : 10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.025
- [Tokuda1989] Y. Tokuda, N. Kobayashi, A. Usami, A. Inoue, A. Imura, *Thermal donor annihilation and defect production in n-type silicon by rapid thermal annealing*, Journal of applied physics (1989) 66, pp.3651-3655, DOI : [10.1063/1.344076](https://doi.org/10.1063/1.344076)
- [Tokuda1993] Y. Tokuda, M. Katayama, T. Hattori, *Depth profiles of thermal donors formed at 450°C in oxygen-rich n-type silicon*, semiconductor science technology (1993) 8, pp. 163-166
- [Tomassini2016] M. Tomassini, J. Veirman, R. Varache, S. Dubois, Y. Hu, Ø. Nielsen: *Recombination activity associated with thermal donor generation in monocrystalline silicon and effect on the conversion efficiency of heterojunction solar cells* (2016) article in press
- [Trupke2003] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, R. Corkish, *Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon*, Journal of Applied Physics (2003) **94**, pp.4930-4937; DOI: 10.1063/1.1610231
- [Tsunomura2009] Y.Tsunomura, Y.Yoshimine, M.Taguchi, T. Baba, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama, M. Tanaka, *Twenty-two percent efficiency HIT solar cell*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2009) 93, pp.670–673, DOI : 10.1016/j.solmat.2008.02.037
- [Tucci2004] M.Tucci, M. della Noce, E. Bobeico, F. Roca, G. de Cesare, F. Palma, *Comparison of amorphous/crystalline heterojunction solar cells based on n- and p-type crystalline silicon*, Thin Solid Films (2004) 451 –452 , pp.355–360, doi:10.1016/j.tsf.2003.11.012
- [Tucci2011] M. Tucci, L. Serenelli, S. De Iulii, M. Izzi, C. Summonte, M. Canino, M. Allegrezza, M. Rosa, G. De Cesare, D. Caputo, *Heterojunction solar cells on multicrystalline silicon: surface treatments*, physica status solidi c (2011) 8, 3, pp.928-931, DOI : 10.1002/pssc.201000258
- [Turmagambetov2014] T. Turmagambetov, S. Dubois , J.-P. Garandet, B. Martel, N. Enjalbert, J. Veirman, E. Pihan, *Influence of copper contamination on the illuminated forward and dark reverse current-voltage characteristics of multicrystalline p-type silicon solar cells*, Physica status solidi c, (2014) 11, No. 11–12, pp.1697–1702, DOI : 10.1002/pssc.201400036

[Ulyashin2002] A. Ulyashin, M. Scherff, R. Hussein, M. Gao, R. Job, W. R. Fahrner, ***Comparison of multicrystalline silicon surfaces after wet chemical etching and hydrogen plasma treatment: application to heterojunction solar cells***, Solar Energy Materials & Solar Cells (2002) 74, pp.195–201, DOI : 10.1016/S0927-0248(02)00064-8

[Vähänissi2013] V. Vähänissi, M. Yli-Koski, A. Haarahiltunen, H. Talvitie, Y. Bao, H. Savin, ***Significant minority carrier lifetime improvement in red edge zone in n-type multicrystalline silicon***, Solar Energy Materials & Solar Cells (2013) 114, pp.54–58, DOI : 10.1016/j.solmat.2013.02.026

[Varache2014] R. Varache, A. Danel, D. Muñoz, S. Harrison, C. Roux, P.J. Ribeyron, Silicon heterojunction solar cells sensitivity to bulk c-Si properties: comparison of front and rear emitter structures, presented at the 30<sup>th</sup> EU-PVSEC conference (2014)

[Varache2015] R. Varache, C. Leendertz, M.E. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz and L. Korte, ***Investigation of selective junctions using a newly developed tunnel current model for solar cell applications***, Sol. En. Mat. & Sol. Cells (2015) 141, pp.14-23, DOI : 10.1016/j.solmat.2015.05.014

[Varache2015] R. Varache, F. Jay, J. Veirman, B. Martel, M. Tomassini, S. Dubois, D. Muñoz, P.J. Ribeyron, ***Recent developments on thermal donor engineering in crystalline silicon - Integration in silicon heterojunction cells***, proceeding of the 25<sup>th</sup> workshop on crystalline silicon solar cells & modules : materials and processes, USA, Keystone (2015) pp.29-36

[Varache2015] R. Varache, O.I. Nos Aguila, A. Valla, N. Nguyen, D. Muñoz, ***Role of the front electron collector in rear emitter silicon heterojunction solar cells***, IEEE Journal of PV (2015) 5,3, pp.711-717, DOI : 10.1109/JPHOTOV.2015.2400226

[Veirman2011] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, M. Lemiti, ***A fast and easily implemented method for interstitial oxygen concentration mapping through the activation of thermal donors in silicon***, Energy procedia (2011) 8, pp.41-46, DOI : 10.1016/j.egypro.2011.06.099

[Veirman2011b] J. Veirman, ***Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique***, PhD thesis

[Veirman2012] J. Veirman, S. Dubois, S. Butté, N. Enjalbert, ***Oxygen mappings in silicon: from ultra-thin wafers to ingots***, proceeding of the 6<sup>th</sup> international workshop on crystalline silicon solar cells (CSSC6), Aix les Bains, France (2012)

[Veirman2013] J. Veirman, J-C. Helleboid, F. Tanay, R. Peyronnet, S. Dubois, N. Enjalbert, ***Mapping of oxygen-related defects in silicon for high efficiency solar cells : application to the prediction of LID losses***, proceeding of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, Germany (2013) pp.902-906; DOI : 10.4229/28thEUPVSEC2013-2CO.1.6

[Veschetti2011] Y. Veschetti, R. Cabal, P. Brand, V. Sanzone, G. Raymond, A. Bettinelli, ***High Efficiency on Boron Emitter n-Type Cz Silicon Solar Cells With Industrial Process***, IEEE journal of photovoltaics (2011) 1, 2, pp.118-122, DOI : 10.1109/JPHOTOV.2011.2167958

[Veschetti2013] . Veschetti, S. Manuel, V. Sanzone, R. Monna, G. Fortin, E. Pihan, P. Lefillastre, B. Novel, A. Jouini, ***Potential of n-Type Mono-Like Silicon Using PERT Cell Technology***, proceeding of the 28st EU-PVSEC (2013) pp.727-730, DOI : 10.4229/28thEUPVSEC2013-2AO.1.4

- [Wada1984] K. Wada, *Unified model for formation kinetics of oxygen thermal donors in silicon*, Physical review B (1984) 30, 10, pp. 5884-5895, DOI : 10.1103/PhysRevB.30.5884
- [Wagner1989] P. Wagner, J. Hage, *Thermal Double Donors in Silicon*, Applied physics A (1989) 49, pp.123-138, DOI : 10.1007/BF00616290
- [Wakisaka1991] K. Wakisaka, M.Taguchi, T. Sawada, M. Tanaka, T. Matsuyama, T. Matsuoka, S.Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, Y. Kuwano, Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE (1991) 2 pp.887-892, DOI : 10.1109/PVSC.1991.169337
- [Wang2010] Q. Wang, M. R. Page, E. Iwaniczko, Yueqin Xu, L. Roybal, R. Bauer, B. To, H.-C. Yuan, A. Duda, F. Hasoon, Y. F. Yan, D. Levi, D. Meier, Howard M. Branz, and T. H. Wang, *Efficient heterojunction solar cells on p -type crystal silicon wafers*, Applied Physics Letters (2010) 96, 013507, DOI: 10.1063/1.3284650
- [Weber1983] .R. Weber, *Transition metal in silicon*, Applied physics A, (1983) 30, pp.1-22, DOI :10.1007/BF00617708
- [Wenham2015] A. Wenham, B. Hallam, L. Song, S. Wang, M. Abbott, C. Chan, P. Hamer, A. Azmi, A. Barnett, S.R. Wenham, *Efficiency Enhancement for Screen Printed Solar Cells on Quasi-Mono Wafers through Hydrogen Passivation of Dislocations*, Proceeding of the 31<sup>st</sup> EU-PVSEC (2015) pp.688-692, DOI : 10.4229/EUPVSEC20152015-2AV.2.28
- [Wijaranakula1991] W. Wijaranakula, *Formation kinetics of oxygen thermal donors in silicon*, Applied Physics letters (1991) 59, pp.1608-1609, DOI:10.1063/1.106245
- [Woditsch2002] P. Woditsch, W. Koch,*Solar grade silicon feedstock supply for PV Industry*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2002) 72, pp.11–26, DOI: 10.1016/S0927-0248(01)00146-5
- [Wright1977] M. Wright Jenkins, *A New Preferential Etch for Defects in Silicon Crystals*, Journal of electrochemical society: solid-state science and technology (1977) 124, 5, pp.757-762, DOI :10.1149/1.2133401
- [Yamamoto2015] K.Yamamoto<sup>1</sup>, D. Adachi<sup>1</sup>, H. Uzu<sup>1</sup>, M. Ichikawa<sup>1</sup>, T. Terashita, T. Meguro, N. Nakanishi<sup>1</sup>, M. Yoshimi, J. L. Hernández, *High-efficiency heterojunction crystalline Si solar cell and optical splitting structure fabricated by applying thin-film Si technology*, Japanese Journal of Applied Physics (2015) 54, 08KD15, DOI : 10.7567/JJAP.54.08KD15
- [Yang1982]K. H. Yang, *An Etch for Delineation of Defects in Silicon*, Journal of electrochemical society: solid-state science and technology (1982) 131, 5, pp.1140-1145, DOI :10.1149/1.2115767
- [Yang2013] C.-H. Yang, J.-C. Pu, Y.-W. Chang, L.-S Liao, S.-K. Tzeng, W.-P. Chen, Y.-C. Chen, *19.4% Quasi-mono Cells By Conventional Screen Printing Technology*, proceeding of the 39<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) (2013) pp. 181-183, DOI : 10.1109/PVSC.2013.6744125
- [Yatsurugi1973] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo, T. Nozaki, *Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon*, Journal of electrochemical society (1973) 120, 7, pp.975-979

[Yin2013] W. Yin, X. Wang, F. Zhang, L. Zhang, **19.6% Cast Mono-MWT Solar Cells and 268 W Modules**, IEEE journal of photovoltaics (2013) 3, 2, pp.697-701, DOI : 10.1109/JPHOTOV.2013.2239357

[Zhao2002] J. Zhao, A. Wang, P. P. Altermatt, M. A. Green, **High efficienct PERT cells on N-type silicon substrates**, proceeding on the 29<sup>th</sup> IEEE PVSC condence (2002) pp.218-221, DOI: [10.1109/PVSC.2002.1190495](https://doi.org/10.1109/PVSC.2002.1190495)

[Zhao2014] J. Zhao, A. Waltinger, M. Leonhardt, S. Burkhardt, J. Krause, **n-Type Mono Crystalline Ingot Characterization for Silicon Heterojunction Technology in Roth&Rau's Pilot Line**, 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2014) pp.535-578, DOI : 10.4229/EUPVSEC20142014-2CO.4.6

[Ziegler2012] J. Ziegler, A. Montesdeoca-Santana, D. Platt, S. Hohage, R. Guerrero-Lemus, D. Borchert, **Influences of p- and n-Doped Czochralski Base Material on the Performance of Silicon Based Heterojunction Solar Cells**, Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51, 10NA03, doi : 10.1143/JJAP.51.10NA03

[Zubel2012] I. Zubel, F. Granek, K. Rola., K. Banaszczyk, **Texturization of Si(1 0 0) substrates using tension active compounds**, Applied Surface Science (2012) 258, pp.9067– 9072, DOI : 0.1016/j.apsusc.2012.05.164

[Shaffner1994]T.J. Shaffner, D.K. Schroder, **Characterization techniques for oxygen in silicon**, in oxygen in silicon (ed F. Shimura), Academic press INC. (2004), pp. 53-94





## ANNEXE I : performances de cellules solaires SHJ

Référence	Institut	silicium cristallin				structure de cellule			performance photovoltaïque			
		Cristallisation	Dopage	$\rho$ ( $\Omega$ .cm)	ep ( $\mu$ m)	émetteur	empilement de couches	S ( $cm^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
[Tanaka1992]	Sanyo	Cz	n			FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/n/Al	1,0	614	37,9	77,6	18,1
[Sawada1994]	Sanyo	Cz	n	1.35-2.25	500	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/n/Al	1,0	638	37,9	77,5	18,7
[Taguchi2000]	Sanyo	Cz	n	1		FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	101,0	701,7	36,7	77,9	20,1
[Ulyashin2002]	Univ. de Hagen	mc-Si	p	1-2		FAV	métal/ITO/n(p)c-Si/Al	39,0	582	27,6	75,4	12,1
[Tanaka2003]	Sanyo	Cz	n	1		FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	100,0	717	38,6	77	21,3
[Tucci2004]	ENEA	Cz	n	1	250	FAV	ZnO/p/i/(n)c-Si/i/n/Ag	4,0	574	31,4	65	11,9
[Tucci2004]	ENEA	Cz	p	1	350	FAV	ZnO/n/i/(p)c-Si/i/Al	4,0	602	38,2	69,5	16,0
[Taguchi2005]	Sanyo	Cz	n			FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	100,3	712	38,3	78,7	21,5
[Maruyama2006]	Sanyo	Cz	n			FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	100,4	718	38,4	79	21,8
[Ribeyron2008]	INES	FZ	p	14-22	300	FAV	TCO/n/i/(p)c-Si/i/p/TCO	25,0	668	32,9	73,7	16,2
[Ribeyron2008]	INES	FZ	n	2-5	300	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	25,0	620	33,5	76,2	15,8
[Tsunomura2009]	Sanyo	Cz	n			FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	100,5	725	38,9	79,1	22,3
[Munoz2009]	INES	FZ	p	5-10	300	FAV	TCO/n/i/(p)c-Si/i/p/TCO	148,5	619	34,6	75,1	16,1
[Munoz2009]	INES	FZ	n	2-5	300	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	148,5	636	33,9	74,4	16,0
[Inoue2010]	Sanyo	Cz	n		98	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	100,3	743	38,8	79,1	22,8
[Munoz2010]	INES	FZ	n	1-5	150	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	148,5	718	35,6	76,7	19,6
[Wang2010]	NREL	Cz	p			FAV	ITO/n/i/(p)c-Si/i/n/ITO	0,8	678	36,2	78,6	19,3
[Wang2010]	NREL	FZ	p	1-4	220-300	FAV	ITO/n/i/(p)c-Si/i/n/ITO	0,9	670	36,7	75,56	18,8
[Mishima2011]	Sanyo	Cz	n		200	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	100,4	729	39,5	80	23,0
[Munoz2011]	INES	FZ	n	1-5	150	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	148,0	720	35,5	78,3	20,4
[Munoz2011]	INES	FZ	n	1-5	150	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	105,0	732	36,9	78,3	21,0
[Tucci2011]	ENEA	mc-Si	p	1	200	FAV	Ag/ITO/CrSi/n/i(p)Si/i/p/CrSi/ITO/Ag		624	26,2	76,63	12,5
[Tucci2011]	ENEA	mc-Si	n	1	200	FAV	Ag/ITO/CrSi/p/i(n)Si/i/n/CrSi/ITO/Ag		526	31,9	46,63	12,4
[Einhaus2011]	Apollon solar / R&R	UMG-Cz	n	1-0,2	180	FAV	TCO/p/i/(n) c-Si/i/n/TCO	149,0	725	35,0	74,7	19,0
[Munoz2012]	INES	FZ	n	1-5	150	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	103,0	733	38,7	78,5	22,2
[Munoz2012]	INES	FZ	n	1-5	150	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	103,0	730	36,9	78	21,0
[Ziegler2012]	Fraunhofer ISE	Cz	n	2-3	525	FAV	Ag/ITO/p/i/(n)c-Si/i/n/ITO/Ag	100,0	614	31,3	64,7	12,4
[Ziegler2012]	Fraunhofer ISE	Cz	p	2-3	240	FAV	Ag/ITO/n/i/(p)c-Si/i/p/ITO/Ag	100,0	686	31,6	72,6	15,8
[Hernandez2012]	KANEKA	Cz	n	1-4	100-160	FAV	Cu/TCO/p/i/n-Si/i/n/TCO	239,0	729	38,3	79,1	22,1
[Nakamura2012]	Choshu	Cz-Si	n	1-2				244,0	733,3	36,9	78	21,1
[Munoz2013]	INES	FZ	n	1-5	150	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	103,0	730	38,7	78,8	22,3
[Descocudres2013]	EPFL	FZ	n	4	230	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	149,0	732	36,3	78,2	20,0
[Descocudres2013]	EPFL	Cz	n	4	230	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	149,0	728	35,0	73,4	18,7
[Descocudres2013]	EPFL	Cz	p	4	230	FAV	TCO/n/i/(p)c-Si/i/p/TCO	149,0	689	36,3	67,7	16,9
[Descocudres2013]	EPFL	Cz	n	4	230	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	4,0	731	36,9	77,1	20,8
[Descocudres2013]	EPFL	Cz	p	4	230	FAV	TCO/n/i/(p)c-Si/i/p/TCO	4,0	679	36,2	70,6	17,3
[Kobayashi2013]	Chochu	Cz-Si	n	1-2		FAR	metal/WO/p/i/n(c-Si)/i/n/WO/metal	243,5	733	37,2	81,8	22,3
[Taguchi2014]	Panasonic	Cz	n		98	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	101,8	750	39,5	83,2	24,7
[Taguchi2014]	Panasonic	Cz	n		151	FAV	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO	101,8	744	39,8	83,2	24,6
[Zhao2014]	MB	Cz	n	4-5	180	FAR	ITO/n/i/(n)c-Si/i/p/ITO	239,0	739	36,4	80,6	21,7
[Zhao2014]	MB	Cz	n	4-5	180	FAR	ITO/n/i/(n)c-Si/i/p/ITO + smart wire	239,0	738	38,7	79,4	22,7
[Danel2015]	INES	Cz	n	3-4	170	FAR	TCO/p/i/(n)c-Si/i/n/TCO					22,2
[Ribeyron2015]	INES	Cz	n	3-4	170	FAR	ITO/p/i/(n)c-Si/i/n/IOH	229,0	734,6	38,1	81,5	22,8
[Ribeyron2015]	INES	Cz	n	3-4	170	FAR	ITO/p/i/(n)c-Si/i/n/ITO	229,0	731,5	37,7	81,6	22,5
[Geissbühler2015]	EPFL/CSEM	FZ	n	4	230	FAR	Cu/IOH/ITO/MoOx(n)c-Si/i/n/ITO/Ag	3,9	725,4	38,6	80,36	22,5
[Batzner2015-2]	MB	Cz	p	2,9	190	FAR	ITO/p/i/(p)c-Si/i/n/ITO	239,0	708	37,8	76,2	20,4
[Batzner2015-2]	MB	Cz	n	1,8	190	FAR	ITO/n/i/(n)c-Si/i/p/ITO	239,0	741	37,8	80,8	22,6
[yamamoto2015]	KANEKA	Cz	n	1-4	100-160	FAV	Cu/TCO/p/i/n-Si/i/n/TCO	239,1	739,1	39,9	80,75	23,8
[Adashi2015]	KANEKA	Cz	n	1-4	100-160	FAV	Cu/TCO/p/i/n-Si/i/n/TCO	239,0	741	40,1	82,5	24,5
[Adashi2015]	KANEKA	Cz	n	1-4	100-160	FAV	Cu/TCO/p/i/n-Si/i/n/TCO+détourage	151,9	738	40,8	83,5	25,1
[Kobayashi2015]	Choshu	api-Si	n	2	130	FAR	metal/ICO/p/i/n(c-Si)/i/n/ICO/metal	253,4	735	38,6	79,1	22,5
[Kobayashi2015]	Choshu	Cz-Si	n	2	130	FAR	metal/ICO/p/i/n(c-Si)/i/n/ICO/metal	243,4	745	38,8	83,2	24,1

■ Méthodes de cristallisation autres que Cz ou FZ

■ Comparatif de dopage p et n

■ Epaisseur de plaquette fine



## Liste des publications

F. Jay, D. Muñoz, T. Desrues, E. Pihan, V. Amaral de Oliveira, N. Enjalbert, N. Nguyen, G. Fortin, A. Jouini, *Advanced process for n-type mono-like silicon a-si :H /c-si heterounction solar cells with 21.5% efficiency*, Solar Energy Materials & Solar Cells (2014) 130, pp.690–695, DOI : [10.1016/j.solmat.2014.02.025](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.02.025)

F. Jay, Jordi Veirman, Nora Najid, Delfina Muñoz, Sébastien Dubois, Anis Jouini, *Exclusively thermal donor-doped Cz wafers for silicon heterojunction solar cell technology*, energy procedia (2014) 55, pp.533–538, DOI: [10.1016/j.egypro.2014.08.020](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.08.020)

F. Jay, J. Veirman, M. Tomassini, R. Peyronnet-Dremière, A. Danel, M.Cascant C. Denis, J. Stadler, J-C. Helleboid, D. Muñoz, S. Dubois, A. Jouini, *>10ms carrier lifetimes on thermal donor-doped cz wafers: application to heterojunction solar cells*, proceeding of the 30<sup>th</sup> EU-PVSEC, Amsterdam (2014) pp.798-803, DOI : [10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.1.53](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.1.53)

F. Jay, B.Martel, M. Tomassini, R. Peyronnet-Dremière, J. Stadler, J. Veirman, X.Brun, D. Muñoz, C. Roux, A. Jouini, *High quality thermal donor doped Czochralski silicon ingot for industrial heterojunction solar cell*, proceeding of 31<sup>th</sup> EU-PVSEC, Hambourg (2015) pp.316-321, DOI : [10.4229/EUPVSEC20152015-2BO.3.3](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20152015-2BO.3.3)

---

A. Danel, F. Jay, S. Harrison, C. Arnal, G. D'Alonzo, N. Nguyen, A.S. Ozanne, P.E. Hickel, D. Muñoz, P.J. Ribeyron, *Surface passivation of c-Si textured wafers for a-Si:H/c-Si Heterojunction solar cells: correlation between lifetime tests and cell performance of a pilot line*, Proceedings of the 26<sup>th</sup> EU PVSEC, Hambourg (2011), pp.2260-2263, DOI : [10.4229/26thEUPVSEC2011-2CV.4.43](https://doi.org/10.4229/26thEUPVSEC2011-2CV.4.43)

F. Jay, D. Muñoz, N. Enjalbert, G. D'Alonzo, J. Stendera, S. Dubois, D. Ponthenier, A. Jouini, P.J. Ribeyron, *20.2% efficiency with a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells on mono-like substrates*, proceeding of the 27<sup>th</sup> EU-PVSEC, Paris (2012) pp.652-654, DOI : [10.4229/27thEUPVSEC2012-2BO.6.3](https://doi.org/10.4229/27thEUPVSEC2012-2BO.6.3)

A. Jouini, F. Jay, Y. Veschetti, E. Pihan, D. Camel, *Mono-like silicon advanced crystallization combined with PERT or HET solar cell technology*, presented at the 7<sup>th</sup> Crystalline Silicon Solar Cells, Japan (2013)

D. Muñoz, F. Ozanne, T. Salvetat, N. Enjalbert, G. Fortin, E. Pihan, F. Jay, A. Jouini, P.J. Ribeyron, *Strategies of cost reduction and high performance on a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells: 21% efficiency on monolike substrate*, 39<sup>th</sup> IEEE PVSC, USA, Tampa (2013), pp.3071-3073, DOI : [10.1109/PVSC.2013.6745109](https://doi.org/10.1109/PVSC.2013.6745109)

R. Varache, F. Jay, J. Veirman, B. Martel, M. Tomassini, S. Dubois, D. Muñoz, P.J. Ribeyron, ***Recent developments on thermal donor engineering in crystalline silicon - Integration in silicon heterojunction cells***, proceeding of the 25<sup>th</sup> workshop on crystalline silicon solar cells & modules : materials and processes, USA, Keystone (2015) pp.29-36

O. Nos, F. Ozanne, F. Jay, A. Valla, J. A. Alvarez W. Favre, D. Muñoz, P. J. Ribeyron, ***Quality control method based on photoluminescence imaging for the performance prediction of c-Si / a-Si:H heterojunction solar cells in industrial production lines***, Solar Energy Materials & Solar Cells (2016) 144, pp.210–220, DOI : 10.1016/j.solmat.2015.09.009

M. A. Jensen, V. LaSalvia, A. E. Morishige, K. Nakajima, Y. Veschetti, F. Jay, A. Jouini, A. Youssef, P. Stradins, T. Buonassisi, ***Solar cell efficiency and high temperature processing of n-type silicon grown by the noncontact crucible method***, proceeding of PV silicon (2016)

K. Nakajima, S. Ono, R. Murai, Y. Kaneko, S. Castellanos, M. Kivambe, M. A. Jensen, T. Buonassisi, F. Jay, Y. Veschetti, , A. Jouini, ***Growth and characteristics of silicon ingots for solar cells with the large diameter and diameter ratio using a small crucible by Noncontact Crucible Method***, E-MRS (2016)



---

# **Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïque à haut rendement - Cas du silicium Mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium**

## **Résumé :**

Ce travail de thèse a pour but de comprendre l'impact des propriétés électriques du silicium cristallin sur les performances des cellules solaires Silicium à HétéroJonction (SHJ) et de déterminer des spécifications matériaux nécessaires en termes de durée de vie des porteurs de charge et de résistivité.

Dans une première partie de cette thèse, le potentiel du silicium mono-like a été évalué pour la fabrication de cellules solaires SHJ. La forte productivité de cette technique permet de réduire considérablement les coûts de fabrication des plaquettes. Des rendements de conversion de 20% équivalents à ceux des matériaux du marché ont été obtenus ainsi qu'un rendement de 21.6% avec l'utilisation d'un procédé de fabrication de cellules haut rendements. Ces valeurs ont été obtenues pour des durées de vie volumiques moyennes sur les plaquettes supérieures à 1ms. Les principales limitations de la qualité du matériau mono-like ont été identifiées. D'abord, la présence de zones multicristallines sur certaines plaquettes rend le matériau incompatible avec le procédé SHJ notamment en ce qui concerne les étapes de texturation des surfaces et ensuite l'uniformité en épaisseur des couches déposées. Ce type de défauts fait chuter en premier lieu la  $J_{cc}$ , puis la  $V_{co}$  et le FF et finalement le rendement de conversion. De plus, la présence de contamination et la génération de dislocations aux extrémités du lingot font également chuter la durée de vie volumique et les paramètres photovoltaïques des cellules. Finalement, seulement 30% de la hauteur de lingot a pu être utilisé pour des hauts rendements de conversion.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude et l'optimisation, avec la technologie SHJ, d'une technique de dopage innovante remplaçant celles utilisant des impuretés dopantes, telle que le phosphore, en générant des donneurs thermiques dans le substrat silicium cristallin. Cette méthode de dopage présente l'avantage d'utiliser l'oxygène naturellement présent dans le silicium en transformant en dopant par des recuits à 450°C. Cette technique est uniquement valable avec un procédé basse température tel que celui utilisé dans ce travail de thèse et permettrait de contrôler les propriétés électriques du silicium sur l'ensemble d'un lingot Cz afin d'augmenter le rendement matière. La compatibilité du silicium cristallin dopé par des DT a été validée pour une gamme de résistivité de 3-10Ω.cm et durées de vie volumique de 3-10ms. La limite d'utilisation des DT pour l'obtention de hauts rendements correspond à une concentration inférieure à  $7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  (3Ω.cm, 3ms). La technique de dopage a été transférée avec succès à l'échelle du lingot et a permis d'obtenir de rendement de 20.7% avec un procédé industriel et même de 21.7% avec une métallisation « *smart-wire* ». Une perte de FF a été observée par rapport aux références, liées à une résistance série élevée dont l'origine n'a pas encore été confirmée mais dont la source la plus probable serait l'inhomogénéité radiale de résistivité générée par le dopage.

**Mots clés :** silicium cristallin, cellule solaire à hétérojonction, mono-like, dopage par donneurs thermique, analyse du FF

---

## **New crystalline silicon substrates for high efficiency solar cells – cases of mono-like and oxygen related thermal donors doping for silicon heterojunction solar cells**

### **Abstract :**

This study aims to understand the electrical properties impact of the crystalline Silicon on the HeteroJunction (SHJ) solar cells performances and define the required material specifications in terms of minority carrier lifetime and bulk resistivity.

In the first part of this work, the potential of the mono-like silicon was evaluated for SHJ solar cells production. The high productivity of the crystallization method allows to significantly reduce the material cost. 20% efficiencies comparable to reference wafers were obtained for industrial process and had reached 21.6% values have been reached with a high efficiency process. Values above 1ms bulk lifetime were mandatory to obtain these results. The main limitations of the material properties were identified. First, the presence of multicrystalline zones on the material is incompatible with the SHJ process especially regarding the texturization step and then layers thickness' uniformity. This defects drive down, at the first order, the  $J_{sc}$  and then the  $V_{oc}$  and FF. Moreover, the metallic contamination and the dislocations generation at the ingots ends induce also a bulk lifetime degradation and PV performances drop. Finally, only 30% of the ingot height was usable to obtain high solar cell efficiencies.

In the second part of this work, an innovative doping method, replacing the ones which use doping impurities, such as phosphorus, by generating thermal donors (TD) was studied. The advantages of this doping method are to use the oxygen naturally content in the silicon to generate the doping after 450°C annealing. This method is only possible if low temperature solar cell process is performed such the one used in this work. It could control the electrical properties of the crystalline silicon throughout a complete Cz ingot and increase the material yield. For a resistivity range of 3-10Ω.cm and bulk lifetime between 3 and 10ms, the TD doped material is compatible with SHJ technology. The maximum TD concentration for a SHJ application was estimated to  $7 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ . The doping method was successfully transferred to the ingot scale and allowed reaching 20.7% efficiency with an industrial process and 21.7% with the "smart-wire" improved metallization. A FF loss was observed compared to the references, related to high series resistances. The origin has not been confirmed yet, but the most likely source would be the radial resistivity inhomogeneity generated by doping on silicon bulk.

**Keywords :** crystalline silicon, heterojunction solar cells, mono-like, thermal donors doping, fill factor analysis