



**HAL**  
open science

# Procédés innovants adaptés aux cellules photovoltaïques PERC en couches minces de silicium cristallin

Félix Gérenton

► **To cite this version:**

Félix Gérenton. Procédés innovants adaptés aux cellules photovoltaïques PERC en couches minces de silicium cristallin. Electronique. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEI143 . tel-01698984

**HAL Id: tel-01698984**

**<https://theses.hal.science/tel-01698984v1>**

Submitted on 1 Feb 2018

**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.



# INSA

N°d'ordre NNT : 2016LYSEI143

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**INSA de Lyon**

**Ecole Doctorale ED 160**  
**Electronique, Electrotechnique, Matériaux**

**Spécialité/ discipline de doctorat :**  
Electronique, Micro et Nano-électronique, Optique et Laser

Soutenue publiquement le 16/12/2016,  
par : **Félix Gérenton**

---

## **Procédés innovants adaptés aux cellules photovoltaïques PERC en couches minces de silicium cristallin**

---

Devant le jury composé de :

Bsiesy, Ahmad Professeur LPN – Université Grenoble - Alpes **Président**

Palais, Olivier Professeur IMN2P – Université d'Aix-Marseille **Rapporteur**

Veschetti, Yannick Ingénieur HDR CEA INES **Rapporteur**

Bsiesy, Ahmad Professeur LPN – Université Grenoble - Alpes **Examineur**

Parola, Stéphanie Maître de conférences IES – Université de Montpellier **Examinatrice**

Lemiti, Mustapha Professeur INL – INSA de Lyon **Directeur de thèse**

Mandorlo, Fabien Maître de conférences INL – INSA de Lyon **Co-encadrant de thèse**

Straboni, Alain PDG S'tile, Poitiers **Invité**



## Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>  Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> etage <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a> Insa : R. GOURDON	<b>M. Stéphane DANIELE</b> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a>  Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN <a href="mailto:Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr">Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr</a>	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>  Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : H. CHARLES <a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Fabrice CORDEY</b> CNRS UMR 5276 Lab. de géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode 2 rue Raphaël Dubois 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 <a href="mailto:cordey@univ-lyon1.fr">cordey@univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</b> <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a>  Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : M. LAGARDE <a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b> INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 <a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<b>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</b> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a>  Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> etage <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Sylvie CALABRETTO</b> LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 <a href="mailto:Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr">Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<b>MATERIAUX DE LYON</b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a>  Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b> INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b>MECANIQUE,ENERGETIQUE,GENIE CIVIL,ACOUSTIQUE</b> <a href="http://mega.universite-lyon.fr">http://mega.universite-lyon.fr</a>  Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Philippe BOISSE</b> INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b> <a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a>  Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04 78 69 72 76 <a href="mailto:viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr">viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</a>	<b>M. Christian MONTES</b> Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 <a href="mailto:Christian.montes@univ-lyon2.fr">Christian.montes@univ-lyon2.fr</a>

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



# Résumé

Le coût de fabrication des modules photovoltaïques est un point critique pour implanter l'énergie solaire dans le mix énergétique. L'un des moyens d'abaisser ce coût est la réduction de l'épaisseur de silicium utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Il est techniquement possible de produire des cellules photovoltaïques en silicium cristallin d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur seulement, bien que cela représente un défi à la fois pour le procédé de fabrication de telles cellules et pour leur optimisation. Celle-ci est différente des cellules d'épaisseur conventionnelle notamment par le besoin d'un piégeage optique et d'une passivation de surface de haut niveau. Cet aspect sera étudié au travers de deux structures : un réflecteur en face arrière de la cellule, et un procédé de texturisation innovant pour limiter la gravure du silicium de la cellule, déjà mince. Enfin, l'implantation du réflecteur dans des cellules photovoltaïques sera traitée.

L'optimisation du réflecteur considéré pour des cellules minces en silicium cristallin a montré de très bonnes propriétés réfléchissantes et de passivation de surface, ainsi qu'une compatibilité avec l'ensemble des étapes du procédé de fabrication. Ensuite, la texturisation avancée développée dans ce travail a montré un gain potentiel important en photogénération pour des cellules de faible épaisseur. La caractérisation de ces structures a montré des performances optiques et électriques comparables à l'état-de-l'art. Enfin, la fabrication de cellules photovoltaïques d'épaisseur standard utilisant le procédé développé pour les cellules minces a montré le gain du réflecteur développé pour la face arrière par rapport à une structure classique de cellule. De plus, la réalisation de ces cellules avec le procédé destiné aux cellules minces a permis d'établir que les étapes non-standard du procédé sont compatibles avec l'obtention de cellules photovoltaïques performantes.



# Abstract

The cost of fabrication of photovoltaic modules is a critical figure for settling solar power into the energy mix. One way to lower this cost is to decrease silicon use in photovoltaic cells. It is technically possible to produce crystalline silicon solar cells only a few dozens of microns thick, although this represents a challenge both for their fabrication process and their optimization. This last one is different from cells of standard thickness, especially by the need of high level light trapping and surface passivation. Two structures will be studied in order to fulfill these aspects : a reflector on the rear side of the cell, and an innovative texturing process used to limit the etching of the already thin silicon absorber. Eventually, the implementation of the rear side reflector into photovoltaic cells will be discussed.

The rear side reflector optimized for thin-film crystalline silicon solar cells has shown very good passivating and reflecting properties, as well as compatibility with the overall fabrication process. Moreover, the advanced texturation process developed in this work has shown a large potential gain in photogeneration for thin solar cells. These structures have been characterized and have shown a reflectivity and a passivation level coherent with the state-of-the-art. Finally, solar cells of standard thickness have been fabricated with the thin solar cells process, and have shown an improvement from the rear side reflector in comparison with a standard cell structure. Moreover, making these cells with the thin cells process has shown that the non-standard steps of this process are compatible with high-performance solar cells fabrication.





# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Cellules photovoltaïques en couche mince de silicium cristallin : Etat de l'art</b>	<b>5</b>
1.1 Contexte et motivations . . . . .	5
1.1.1 Le coût du photovoltaïque . . . . .	5
1.1.2 La limite des cellules photovoltaïques en silicium par procédés classiques . . . . .	7
1.1.3 L'approche <i>kerfless</i> . . . . .	8
1.2 Éléments de théorie . . . . .	10
1.2.1 Aspects optiques . . . . .	10
1.2.1.1 Cellules minces : pertes par absorption . . . . .	10
1.2.1.2 Amélioration de l'absorption par le piégeage optique	12
1.2.1.3 Importance de la réflectivité interne . . . . .	14
1.2.2 Aspects électriques . . . . .	15
1.2.2.1 Les pertes par recombinaison . . . . .	15
1.2.2.2 Importance des recombinaisons pour les cellules minces . . . . .	17
1.2.2.3 Impact du dopage . . . . .	19
1.2.2.4 Effet de l'épaisseur sur le $V_{oc}$ . . . . .	20
1.3 Architectures de cellule . . . . .	21
1.3.1 La cellule Al-BSF . . . . .	21
1.3.2 La cellule PERC . . . . .	23
1.3.3 La cellule IBC . . . . .	24

1.3.4	La cellule HIT . . . . .	25
1.3.5	Discussion . . . . .	26
1.4	Procédés de fabrication . . . . .	26
1.4.1	Cellules minces par report de couches . . . . .	26
1.4.1.1	Principe . . . . .	27
1.4.1.2	Méthodes de détachement de couches minces sans croissance . . . . .	27
1.4.1.3	Méthodes par croissance de silicium sur couche fragile	29
1.4.1.4	Discussion . . . . .	35
1.4.2	Éléments innovants apportés par l'approche des couches minces	36
1.4.2.1	Le dopage <i>in situ</i> . . . . .	36
1.4.2.2	Le silicium poreux . . . . .	37
1.4.3	Réalisations de cellules TFcSi . . . . .	38
1.4.3.1	Contraintes liées aux couches minces et solutions technologiques . . . . .	38
1.4.3.2	Exemples de réalisations . . . . .	41
1.5	La cellule photovoltaïque TFcSi à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon . . . . .	44
1.5.1	Description de la cellule . . . . .	44
1.5.2	Procédé de fabrication . . . . .	46
1.5.3	Verrous technologiques . . . . .	48
1.5.3.1	Réflecteur en face arrière . . . . .	48
1.5.3.2	Nanostructuration en face avant . . . . .	48
1.6	Conclusion . . . . .	49
<b>2</b>	<b>Optimisation de la face arrière</b>	<b>51</b>
2.1	Problématique . . . . .	51
2.1.1	Passivation de surface et réflectivité . . . . .	51
2.1.1.1	Rappel sur la passivation de surface . . . . .	52
2.1.1.2	Rappel sur l'optique des couches minces . . . . .	52
2.1.1.3	Couches de passivation adaptées au réflecteur en face arrière . . . . .	55
2.1.2	Contraintes pour la réalisation de cellules minces PERC . . . . .	58
2.1.2.1	Ablation localisée par laser . . . . .	58
2.1.2.2	Collage sur substrat de report . . . . .	62
2.1.2.3	Contamination par le substrat de report . . . . .	63
2.2	Solution proposée pour le réflecteur . . . . .	63
2.3	Moyens utilisés . . . . .	65
2.3.1	Dépôt par PECVD . . . . .	65
2.3.2	Ablation diélectrique par laser . . . . .	66

2.4	Dépôt d'oxyde substoechiométrique et caractérisation . . . . .	67
2.4.1	Paramètres de dépôt . . . . .	67
2.4.2	Caractérisation optique . . . . .	68
2.5	Ablation de l'oxyde substoechiométrique par laser . . . . .	71
2.5.1	Profondeur d'ablation de couches de $\text{SiO}_x$ . . . . .	71
2.5.2	Endommagement du substrat en silicium par le laser . . . . .	74
2.5.3	Résistivité de contact . . . . .	76
2.6	Passivation de surface par l'empilement $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$ . . . . .	79
2.6.1	Passivation après dépôt et recuit à basse température . . . . .	80
2.6.2	Passivation après recuit à haute température . . . . .	80
2.7	Ablation de l'empilement optimisé . . . . .	83
2.8	Réflectivité interne de l'empilement . . . . .	84
2.9	Conclusion . . . . .	87
<b>3</b>	<b>Optimisation de la face avant</b>	<b>89</b>
3.1	Problématique . . . . .	89
3.1.1	Procédé classique de texturisation . . . . .	89
3.1.2	Limitation du gain optique apporté par la texturisation . . . . .	90
3.1.3	Texturisation innovante par nanostructuration . . . . .	91
3.2	Moyens utilisés . . . . .	94
3.2.1	Texturisation classique . . . . .	94
3.2.2	Nanostructuration . . . . .	95
3.2.2.1	Lithographie par interférences laser . . . . .	95
3.2.2.2	Lithographie par nanoimpression . . . . .	98
3.2.2.3	Transfert du motif . . . . .	101
3.2.2.4	Synthèse . . . . .	101
3.3	Pertes après texturisation : confirmation expérimentale . . . . .	102
3.4	Réflectance et influence sur le $J_{sc}$ . . . . .	103
3.5	Passivation de la face avant . . . . .	106
3.6	Conclusion . . . . .	107
<b>4</b>	<b>Fabrication de cellules photovoltaïques</b>	<b>109</b>
4.1	Etude préliminaire : optimisation de la distance entre les contacts arrière . . . . .	109
4.1.1	Réseaux de contacts en face arrière . . . . .	109
4.1.2	Moyens de simulation . . . . .	111
4.1.3	Résultats . . . . .	112
4.2	Fabrication de cellules photovoltaïques sur substrats standards et amincis . . . . .	115
4.2.1	Procédé de référence . . . . .	115
4.2.2	Modification du procédé pour des substrats amincis . . . . .	117

## TABLE DES MATIÈRES

---

4.2.3	Présentation des différents lots . . . . .	117
4.3	Caractérisation des cellules . . . . .	118
4.3.1	Cellules épaisses . . . . .	119
4.3.1.1	Performances électriques . . . . .	119
4.3.1.2	Etude des pertes résistives . . . . .	122
4.3.1.3	Performances du réflecteur dans une cellule épaisse	127
4.3.2	Cellules minces . . . . .	128
4.4	Conclusion . . . . .	129
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>133</b>
<b>Annexes</b>		<b>139</b>
<b>A Cellules reportées sur silicium fritté</b>		<b>141</b>
A.1	L'entreprise S'tile et sa technologie . . . . .	141
A.2	Le silicium fritté . . . . .	142
<b>B Mesures de résistivité de contact</b>		<b>143</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>145</b>
<b>Publications de l'auteur</b>		<b>159</b>

# Introduction

L'entrée de notre civilisation dans l'ère industrielle au début du XIXe siècle a marqué le début d'une croissance jamais interrompue des besoins en énergie jusqu'à aujourd'hui. En l'espace de 40 ans, la consommation énergétique mondiale a doublé, entraînant mécaniquement une augmentation similaire de la production d'énergie : en 1973, 6.1 milliards de tonnes d'équivalent pétrole (TEP) ont été produits, contre 13.5 milliards en 2013. Encore aujourd'hui, la majeure partie de cette énergie provient de sources fossiles : en 2013, le charbon, le pétrole et le gaz naturel constituaient à eux seuls 81.4% de la production énergétique mondiale, et 99.4% des 32.2 milliards de tonnes de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) émis dans l'atmosphère cette année [1].

Cette dépendance énergétique aux combustibles fossiles est problématique pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ces ressources sont par définition limitées à l'échelle de la planète, et l'augmentation de la consommation énergétique mondiale précipite le tarissement de ces sources d'énergie. Notre consommation énergétique ne peut donc pas se poursuivre sur le long terme en gardant ce fonctionnement basé sur des sources non renouvelables. De plus, l'extraction, la transformation et l'utilisation de ces ressources sont bien connues pour perturber l'équilibre naturel de la planète. L'exemple le plus connu (mais loin d'être unique) est le réchauffement climatique, dû notamment à l'émissions de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone. Afin d'en limiter les effets sur la biosphère, le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) recommande de maintenir ce réchauffement sous les 2 °C par rapport à la période pré-industrielle (valeur largement sujette à débats et potentiellement sur-estimée), ce qui serait réalisable en limitant les émissions totales de CO<sub>2</sub> depuis la révolution industrielle à 2900 milliards de tonnes [2]. Les deux tiers de ce quota ayant déjà été émis, il ne nous reste qu'un crédit d'un tiers d'émissions avant de transformer la planète de manière radicale et irréversible, tant pour la nature dans son ensemble (modification des écosystèmes) que pour l'Homme (impact sur l'agriculture, migrations climatiques...).

Toutefois, notre consommation effrénée d'énergie d'origine fossile n'est pas une fatalité : la sobriété énergétique (consommer moins), l'efficacité énergétique (consom-

mer mieux) et les énergies alternatives (utiliser des énergies non-fossiles) sont autant de leviers qui modifient efficacement la production et l'utilisation de l'énergie.

L'emploi de ces solutions dépend en grande partie de volontés politiques et individuelles, mais également parfois d'un besoin d'innovation. Pour comprendre cela, le cas de l'énergie solaire est particulièrement éloquent : à chaque instant, la surface de la Terre reçoit environ 90 PW de puissance provenant du Soleil, alors que la puissance consommée par l'Humanité se situe autour de 15 TW, soit 6000 fois moins [3]. Bien sûr, toute cette énergie solaire n'est pas directement exploitable, mais même en tenant compte de l'énergie solaire nécessaire à l'équilibre thermodynamique de la planète et celle rayonnant sur des zones inaccessibles, l'énergie effectivement disponible pour la consommation humaine reste très largement supérieure à nos besoins. En 2014, environ 150 GW d'énergie provenait du photovoltaïque [4]. Cette valeur est en nette progression depuis plusieurs années mais reste très minoritaire dans le mix énergétique. Cette faible exploitation d'une ressource aussi abondante s'explique par son coût, point extrêmement critique pour le choix d'investir dans une ressource énergétique plutôt que dans une autre. Le prix de l'électricité est fixé par l'ensemble des sources d'énergie déjà présentes sur le réseau, et par conséquent, une nouvelle ressource ne pourra s'installer de façon pérenne que si son coût permet la parité avec le réseau. A titre d'exemple, pour que les nouvelles installations photovoltaïques atteignent cette parité, le Département de l'Energie des Etats-Unis préconise un coût par kilowatt-heure (kWh) de \$0.06/kWh, alors qu'il est aujourd'hui entre \$0.07 et \$0.13/kWh. Si cette valeur est atteinte, l'énergie photovoltaïque pourrait alors produire 14% de l'électricité des Etats-Unis d'ici à 2030, contre 0.4% en 2014 [5]. Ici, le verrou est bien le prix des installations photovoltaïques, qui peut diminuer par l'amélioration de la technologie : simplifier les procédés de fabrication, utiliser des matériaux moins coûteux et en quantité moindre, ou améliorer le rendement du système sont autant de possibilités d'innovations technologiques pour faire baisser le coût de l'électricité photovoltaïque et aider son implémentation.

Le coût du photovoltaïque vient d'une part de l'environnement de l'installation (ensoleillement notamment), et d'autre part des différents éléments du système et de leur exploitation : rattachement au réseau, éléments de puissance (onduleurs), montage de l'installation, coût du terrain, et finalement modules photovoltaïques. Pour la technologie photovoltaïque basée sur le silicium, qui aujourd'hui domine largement le marché, le coût du module photovoltaïque est de loin le plus important : en 2015, il constituait en moyenne 55% du coût total du système en Europe [6]. En réduire le coût de fabrication permet donc d'influencer significativement le coût global du système et de déployer davantage d'installations, comme en témoigne la courbe d'apprentissage du photovoltaïque, représentant le prix moyen de vente des modules en fonction du volume cumulé des ventes pour chaque année

(Fig. 0.1). Ainsi, la parité avec le réseau pour l'énergie photovoltaïque pourrait être obtenue avec, entre autres, un coût de fabrication pour les modules de \$0.40/Wp (\$ par watt-crête) [5].

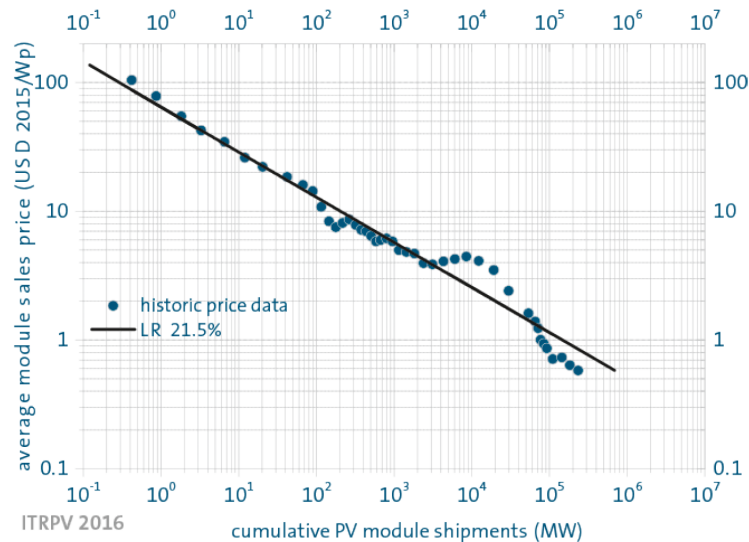


FIGURE 0.1 – Courbe d'apprentissage du photovoltaïque. Source : [6].

De nombreux paramètres de fabrication d'un module photovoltaïque ont été identifiées comme des sources de baisse de coût de fabrication, à l'échelle de la cellule et du module entier [7] : coût et quantité des matériaux utilisés, électricité utilisée, consommables... De ce constat, différents scénarios peuvent être établis pour atteindre le coût de fabrication préconisé pour la parité réseau en ciblant certains de ces paramètres.

Ce travail de thèse se concentre sur l'un des aspects préconisés pour la réduction des coûts de production des cellules photovoltaïques en silicium : la réduction de la quantité silicium nécessaire à une cellule, qui se traduit par l'épaisseur de silicium des wafers utilisés, située aujourd'hui autour de 180  $\mu\text{m}$  [6, 7]. La diminution de l'épaisseur de silicium peut causer une baisse du rendement de conversion de la cellule à cause du volume de silicium réduit pour absorber l'énergie solaire et la convertir en énergie électrique. Or, le coût de fabrication d'un module photovoltaïque (exprimé par watt-crête) est très sensible au rendement de conversion du module [7], et par conséquent, une baisse de l'épaisseur de silicium ne doit pas se traduire par une baisse du rendement de conversion. Toutefois, jusqu'à une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$ , le rendement n'est pas affecté à condition de réaliser des cellules photovoltaïques optimisées pour ces épaisseurs [8]. Par ailleurs, utiliser une épaisseur de silicium aussi réduite permet un impact très net sur le coût de fabrication d'un module, comme le montre un scénario prédisant un passage de \$1.29/Wp en



2012 à \$0.52/Wp en 2020 en utilisant notamment des wafers de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [7].

L'objectif de cette thèse est de présenter plusieurs améliorations technologiques possibles pour des cellules photovoltaïques en silicium d'une épaisseur voisine de 40  $\mu\text{m}$ , permettant de maintenir un rendement de conversion élevé pour ces cellules malgré une épaisseur de silicium réduite pour l'absorption lumineuse. Une fois ces améliorations potentielles identifiées, celles-ci seront étudiées expérimentalement, ainsi que leur effet sur des cellules photovoltaïques d'épaisseur réduite.

Le chapitre 1 permettra de détailler l'état-de-l'art sur les cellules photovoltaïques d'épaisseur réduites, de cibler plusieurs points d'amélioration possibles, et d'établir une structure de cellule photovoltaïque de faible épaisseur compatible avec l'objectif de coût de fabrication réduit et présentant un potentiel de haut rendement de conversion. Les deux principales améliorations identifiées feront chacune l'objet des chapitres 2 et 3.

Dans le chapitre 2, l'amélioration du traitement de la face arrière de la cellule (opposée à la face éclairée) sera étudiée pour permettre de convertir en puissance électrique davantage de lumière non absorbée en traversant l'épaisseur réduite de silicium. Pour cela, les couches diélectriques déposées pour assurer la passivation de la surface de silicium, limitant les pertes électriques, seront également optimisées pour réfléchir au maximum la lumière atteignant la face arrière et limiter ainsi les pertes optiques. De plus, ces couches seront aussi optimisées pour assurer une compatibilité avec le procédé de fabrication de cellule photovoltaïque développé dans le chapitre 1.

Dans le chapitre 3, l'amélioration de la face éclairée de la cellule sera traitée en utilisant un procédé alternatif à la texturisation chimique utilisée classiquement pour les cellules en silicium. Ce procédé permet une faible réflexion du rayonnement solaire incident, tout en éliminant le gaspillage du silicium comme c'est le cas avec le procédé standard.

Enfin, le chapitre 4 conclura cette étude avec la réalisation et la caractérisation de cellules photovoltaïques incluant certains de ces éléments, afin de vérifier leur efficacité. En particulier, les performances de ces cellules seront mesurées et comparées à des cellules fabriquées par un procédé plus conventionnel.

# Chapitre 1

## Cellules photovoltaïques en couche mince de silicium cristallin : Etat de l'art

Ce premier chapitre s'intéresse à la mise en contexte de ce travail de thèse. En particulier, la technologie photovoltaïque étudiée et utilisée comme fil conducteur de cette thèse est développée d'un point de vue économique et industriel, afin de comprendre les motivations premières qui animent la recherche autour de cette thématique. Ensuite, théorie et technologie de fabrication sont explicitées, avant de conclure sur la description de la cellule photovoltaïque telle qu'imaginée à l'INL, qui servira de base à ce travail.

### 1.1 Contexte et motivations

#### 1.1.1 Le coût du photovoltaïque

Le prix de fabrication d'un module photovoltaïque en silicium peut être analysé en séparant le coût du silicium utilisé, celui de la fabrication de la cellule, et celui de la mise en module des cellules individuelles. Aujourd'hui, le coût du silicium dans un module basé sur le silicium multicristallin représente 33 % du prix total du module, et 65% de celui d'une cellule d'après la feuille de route de l'industrie photovoltaïque, l'*International Technology Roadmap for Photovoltaic* (ITRPV) [6]. Ainsi, le seul matériau silicium utilisé dans la fabrication de modules photovoltaïques représente une part très élevée du coût de fabrication, même si cette part a diminué au cours des 10 dernières années (Fig. 1.1). De ce constat est né au cours des années 1980 l'intérêt pour la réduction du silicium utilisé pour la fabrication des cellules. Cette réduction de la consommation de matériau passe nécessairement

par une réduction de l'épaisseur de silicium dans la cellule, qui constitue la couche active, c'est-à-dire absorbant le rayonnement solaire et convertissant son énergie sous forme de porteurs de charges électriques acheminés vers le circuit électrique relié à la cellule. La problématique est alors double : trouver les solutions techniques permettant la réduction de l'épaisseur de silicium tout en conservant le coût réduit de fabrication ; et maintenir dans ces conditions un rendement de conversion proche de celui d'une cellule photovoltaïque d'épaisseur standard, voire meilleur. Ce second objectif est indispensable pour obtenir une baisse effective du prix de l'électricité produite par une installation photovoltaïque.

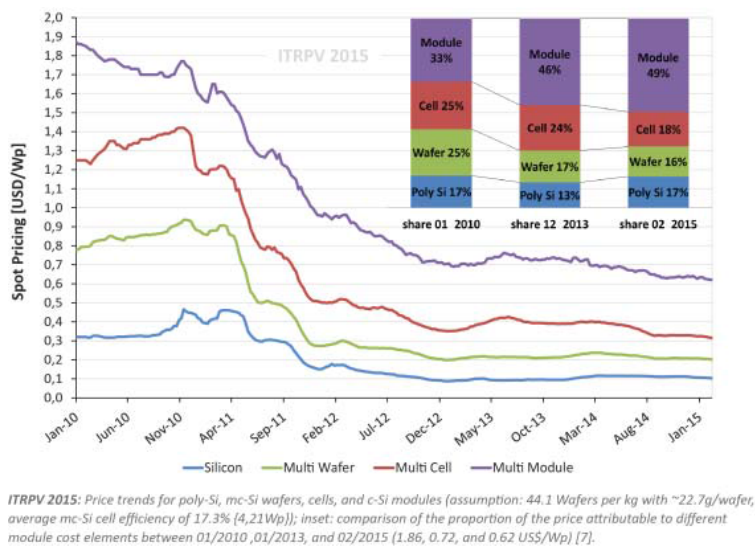


FIGURE 1.1 – Evolution et répartition du coût des cellules photovoltaïques en Si multicristallin. Source : [6]

Ce double objectif de coût et d'efficacité énergétique se retrouve dans une valeur largement étudiée pour établir l'intérêt d'une technologie photovoltaïque : le coût par watt-crête (€/Wp ou \$/Wp), qui correspond au coût nécessaire pour délivrer un watt de puissance électrique, quantifiable à plusieurs échelles. On peut par exemple définir le coût par watt-crête d'une cellule photovoltaïque, c'est-à-dire le coût pour produire cette cellule normalisé par la puissance qu'elle délivre à son point de fonctionnement optimal ; ou celui d'un module photovoltaïque qui inclut les coûts propres à la mise en modules de cellules photovoltaïques ; ou encore le celui d'un système, qui inclut les éléments externes, tels que les éléments mécaniques, les composants électriques de puissance ou le coût de l'installation. Cette valeur permet de mesurer la rentabilité d'une technologie pour un industriel, et a également un impact direct sur le prix de l'électricité et sur le temps de retour énergétique (temps nécessaire pour produire autant d'énergie que consommé pour la

fabrication du système) [5, 6, 9]. Ceci rend cette valeur primordiale pour l'objectif d'aligner le coût des énergies renouvelables sur celui des énergies traditionnelles.

Concernant la recherche de solutions à la fabrication de cellules amincies, deux approches sont actuellement privilégiées : l'amélioration du procédé de sciage de wafers afin d'obtenir des plaquettes plus minces, et l'approche dite *kerfless*, qui vise à transférer des couches minces de silicium sans passer par une étape de sciage pour chaque wafer. Chacune de ces approches seront développées dans les prochaines parties. L'aspect du coût sera analysé par le coût par wafer plutôt que le coût par watt-crête en raison de la grande variété de procédés de fabrication de cellule possibles après la fabrication de wafers. Le coût par wafer n'est donc qu'une composante du coût par watt-crête d'une cellule, mais a une grande importance sur le coût final (Fig. 1.1).

### 1.1.2 La limite des cellules photovoltaïques en silicium par procédés classiques

La réduction de l'épaisseur est une problématique complètement d'actualité pour l'industrie photovoltaïque : le récent développement des scies à fils diamantés permet d'obtenir des wafers d'épaisseur réduite à partir d'un lingot de silicium, diminuant le prix du wafer. Ceci facilite de surcroît le recyclage des chutes de découpe, appelées pertes kerf (*kerfloss*), ce qui permet encore des économies dans la production. Cette technique semble d'après les récentes projections [6] promise à un brillant avenir industriel, jusqu'à devenir la technologie la plus utilisée pour la découpe de wafers monocristallins d'ici à 2018.

La réduction du coût de production des wafers peut être évaluée par une modélisation complexe faisant intervenir le changement des outils de sciage, le recyclage des pertes kerf, les consommables, etc. Différents coûts ont été évalués, par exemple par Goodrich *et al.* [10], où une prédiction a été réalisée en supposant notamment l'utilisation de lingots de plus petit diamètre pour limiter la casse des wafers ; et Louwen *et al.* [9] où le modèle est plus simple. Cette dernière prédiction est représentée en Fig. 1.2. Un wafer de 80  $\mu\text{m}$  coûterait ainsi \$0.77 à produire contre \$1.03 pour le standard actuel de 180  $\mu\text{m}$ . L'analyse de [10] donne même un coût de \$0.63.

La réduction de l'épaisseur des wafers par des procédés standard permet donc une diminution des coûts importante malgré le coût engendré par le passage à de nouveaux outils de sciage. Cependant, cette approche présente plusieurs limites. Premièrement, les prédictions de l'ITRPV montrent une évolution très lente de l'industrie vers des wafers plus minces, avec un passage à 140  $\mu\text{m}$  prévu pour 2026 (Fig. 1.2). Ensuite, l'épaisseur des wafers obtenus par sciage est limitée par la casse lors de la manipulation à cause de la fragilité accrue des wafers. Pour cette

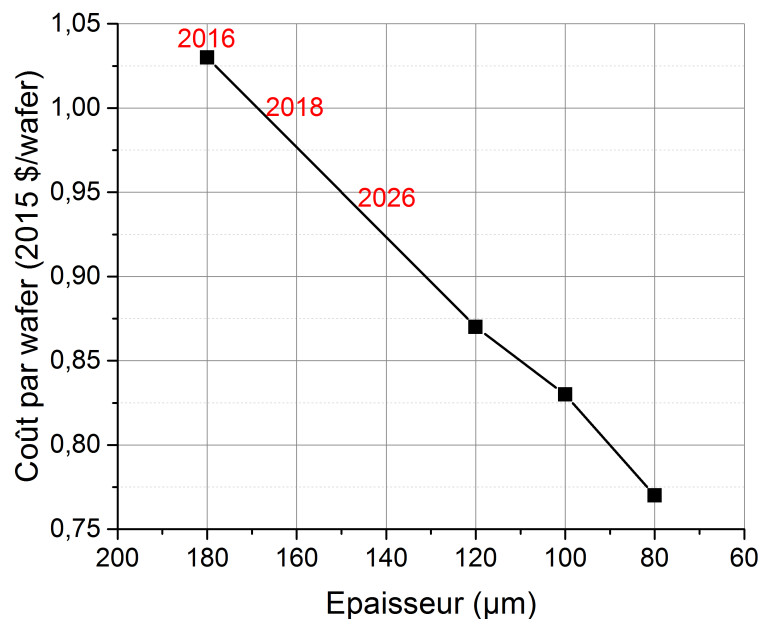


FIGURE 1.2 – Coût par wafer selon l'épaisseur, sous les hypothèses décrites en [9]. Données d'après [9]. En rouge : année attendue pour la production industrielle de cellules de l'épaisseur donnée, d'après [6].

raison, il paraît *a priori* difficile d'aller vers une épaisseur inférieure à 80  $\mu\text{m}$  [10]. Enfin, les pertes kerf ne dépendent que de la technologie de scie employée, et donc réduisant de manière significative l'épaisseur des wafers, les pertes kerf peuvent devenir aussi importantes, voire plus, que le silicium utilisé pour le wafer (Fig. 1.3), ce qui réduit considérablement l'intérêt économique de ces wafers, à moins de recycler efficacement et à faible coût le silicium des pertes kerf.

En conséquence, des technologies de production de wafers et de cellules photovoltaïques en rupture avec la technologie dominante actuelle, basée sur le sciage de lingots à des épaisseurs de plus en plus fines, doivent être explorées afin de poursuivre la réduction de l'épaisseur de silicium et des coûts de production.

### 1.1.3 L'approche *kerfless*

Les méthodes de fabrication dites *kerfless* regroupent tous les procédés évitant le sciage direct d'un lingot de silicium et ne générant donc pas de pertes kerf (Fig. 1.3). De nombreuses approches existent, qui peuvent se baser sur des wafers CZ épais à réutiliser, du silicium en phase liquide, ou autre [11]. Chacune de ces approches peut produire des couches minces de silicium cristallin reportées sur un substrat étranger épais afin d'en permettre la manipulation sans risque de casse,

ou des wafers autosupportés. Certains procédés *kerfless* seront décrits en section 1.4.

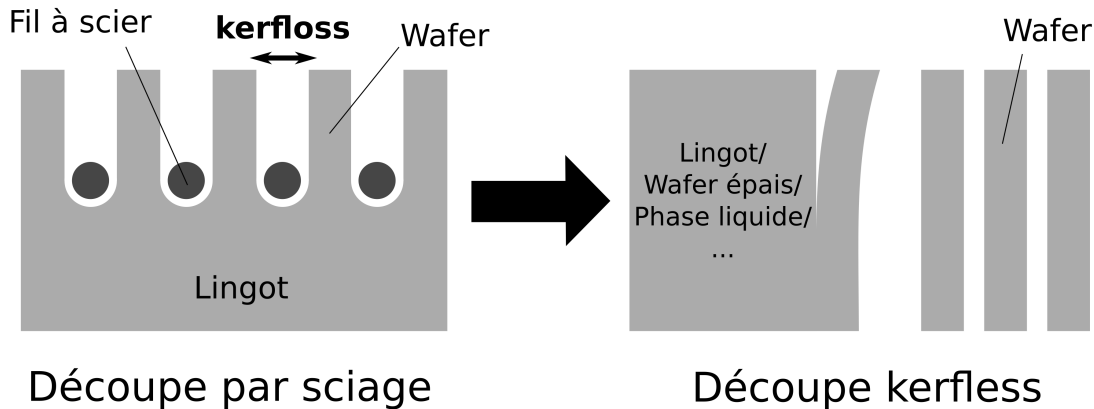


FIGURE 1.3 – Principes de la découpe standard de wafers et de l’approche kerless.

Afin d’être économiquement intéressant, un procédé *kerfless* doit être moins coûteux que le sciage de lingots, avoir une cadence de production semblable et produire des wafers de bonne qualité. Ce dernier aspect sera discuté en section 1.4. L’aspect du coût de fabrication sera illustré ici avec l’exemple des couches minces produites par épitaxie, qui sont aussi au centre de ce travail de thèse. Ce procédé est basé sur la croissance par voie chimique d’une couche mince de silicium monocristallin utilisée comme wafer sur un wafer épais, détachée avant réutilisation du wafer épais pour la fabrication d’un nouveau wafer mince. La description détaillée est donnée en partie 1.4.1.

De la même façon que pour les wafers standards, le coût de production de wafers dits épitaxiés peut être évalué par l’analyse des moyens mis en oeuvre pour ce procédé. Ainsi, Bearda *et al.* [12] estiment qu’un wafer de 80  $\mu\text{m}$  d’épaisseur produit par cette technique pourrait coûter \$0.34 à fabriquer (contre au moins \$0.63 pour un wafer de même épaisseur obtenu par sciage); et que le coût d’un wafer de 40  $\mu\text{m}$  (irréalisable par sciage de lingot) descendrait à \$0.27. On notera que ces coûts supposent une forte réutilisation (30 cycles) du wafer utilisé comme base à la production des wafers minces, bien qu’une réutilisation plus faible permette tout de même des économies par rapport aux wafers sciés.

En conclusion, cet exemple des wafers épitaxiés montre l’intérêt des procédés *kerfless*, avec un coût de production potentiellement très réduit. Ces procédés sont cependant peu matures technologiquement en comparaison au sciage, et par conséquent de nombreux défis technologiques sont à affronter avant de pouvoir rivaliser avec la production traditionnelle de wafers. Cette approche est confirmée par l’ITRPV comme étant une solution à long terme, avec une part de marché ne

dépassant pas les 5% jusqu'à l'horizon de la prédiction en 2026 [6]. Ce travail de thèse sera centré sur l'exploration de solutions technologiques pour atteindre des rendements de conversions élevés sur des cellules photovoltaïques en silicium monocristallin basées sur des wafers obtenus par un procédé *kerfless*. Les sections suivantes de ce chapitre serviront à poser les problématiques soulevées par le développement de telles cellules.

## 1.2 Éléments de théorie

Le fonctionnement théorique d'une cellule photovoltaïque en silicium est largement décrit dans la littérature. Il est établi que l'épaisseur de la partie active en silicium a un effet notable sur différents aspects du fonctionnement de la cellule, parfois totalement indépendants, notamment les aspects optiques et électriques. Cet effet dû à l'épaisseur se traduit également en termes de rendement de conversion et mérite à ce titre une attention particulière pour tout travail portant sur les cellules minces. Cette partie a pour but de synthétiser les informations relatives à l'effet de l'épaisseur sur la cellule, présentées de manière éparsée dans la littérature.

### 1.2.1 Aspects optiques

#### 1.2.1.1 Cellules minces : pertes par absorption

Le silicium cristallin est un matériau dispersif, fortement absorbant de l'ultraviolet jusqu'au vert. A partir du rouge, la lumière peut parcourir plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ , soit l'épaisseur typique d'un wafer utilisé pour la fabrication de cellules, avant d'être significativement absorbée [13]. Plus précisément, on peut considérer la longueur d'absorption du silicium  $L_\alpha$  donnée par :

$$L_\alpha = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (1.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde considérée, et  $k$  est la partie imaginaire de l'indice de réfraction du matériau, aussi appelé coefficient d'extinction, qui caractérise la décroissance de l'intensité lumineuse dans le matériau. En représentant la longueur d'absorption en fonction de la longueur d'onde (Fig. 1.4), on s'aperçoit qu'à partir d'une longueur d'onde de 500 nm environ, il faut plus de 1  $\mu\text{m}$  de silicium pour absorber le rayonnement incident. Et à partir de 750 nm, il faut déjà plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  de silicium pour réaliser cette absorption. Ce qui signifie que pour des couches minces de silicium de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  et en-dessous, une partie importante du rayonnement solaire ne sera pas absorbée, et donc pas convertie en énergie électrique (Fig. 1.4).

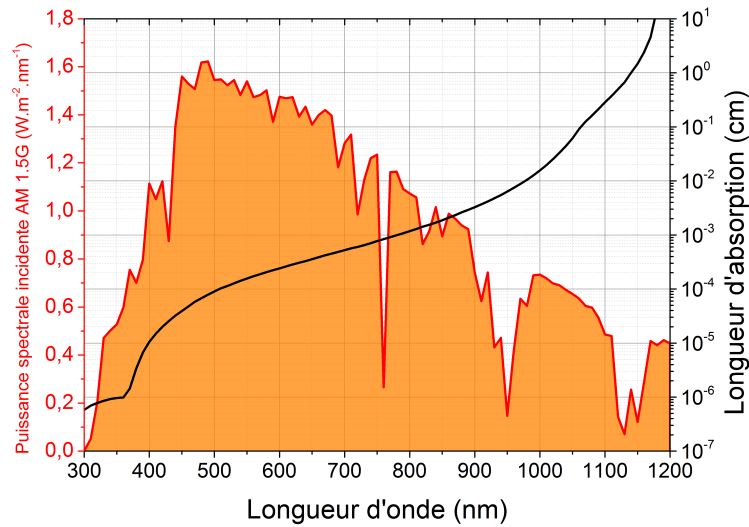


FIGURE 1.4 – En rouge : puissance spectrale du rayonnement solaire selon la norme AM 1.5G. En noir : longueur d’absorption du silicium cristallin en fonction de la longueur d’onde

Ainsi, il est possible d’évaluer les pertes d’absorption lors de la réduction de l’épaisseur de la cellule en considérant la densité de courant photogénéré  $j_{ph}$ , qui correspond à la densité de courant de court-circuit théorique obtenue si tous les photons absorbés sont collectés [14] :

$$j_{ph} = \frac{q}{hc} \int_0^{\lambda_g} \lambda A(W_{eff}, \lambda) I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda \quad (1.2)$$

Avec :

$q$  la charge élémentaire

$h$  la constante de Planck

$c$  la vitesse de la lumière dans le vide

$\lambda_g = \frac{hc}{E_g}$  la longueur d’onde associée au gap, où  $E_g$  est l’énergie de gap du silicium

$W_{eff} = \frac{V_c}{A_c}$  l’épaisseur effective de la cellule, avec  $V_c$  le volume de la cellule et  $A_c$  la surface macroscopique de la cellule

$A(W_{eff}, \lambda)$  l’absorption optique dans la cellule à la longueur d’onde  $\lambda$ , soit le rapport entre énergie absorbée et énergie incidente dans la cellule

$I_{AM1.5G}$  la puissance spectrale du rayonnement solaire AM 1.5G



Si on considère la cellule optiquement parfaite, avec  $A(W_{eff}, \lambda) = 1$  (cas irréaliste, sauf avec une cellule d'épaisseur infinie), alors on obtient la densité de courant photogénéré maximale envisageable pour le silicium :  $j_{ph} = 45.2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

On se place à présent dans le cas d'une couche de silicium d'épaisseur  $W_{eff}$ , plane et sans aucune réflexion sur les deux faces, éclairée en incidence normale. Ce cas correspond à une cellule photovoltaïque sans réflectivité sur la face avant (transmission de toute la lumière incidente dans l'absorbeur) et la face arrière (perte de toute la lumière non absorbée en traversant l'absorbeur), et sans texturation en face avant (les rayons gardent leur incidence normale dans la cellule). L'application de la loi de Beer-Lambert donne alors :

$$A(W_{eff}, \lambda) = 1 - \exp(-\alpha_s(\lambda)W_{eff}) \quad (1.3)$$

avec  $\alpha_s = \frac{1}{L_\alpha}$  le coefficient d'absorption du silicium. On s'aperçoit alors que la valeur de  $j_{ph}$  diminue drastiquement avec l'amincissement de la cellule : à  $180 \mu\text{m}$  d'épaisseur (standard industriel actuel), on obtient  $38.9 \text{ mA.cm}^{-2}$ , soit une valeur déjà inférieure de 14% au cas de l'absorption totale ; et pour une épaisseur de  $40 \mu\text{m}$  (épaisseur souvent utilisée pour des prototypes de cellules en couches minces) la valeur chute à  $34.9 \text{ mA.cm}^{-2}$ , puis à  $23.3 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour une cellule de  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces pertes auront des conséquences directes sur le rendement de conversion de la cellule, qui est limité par la densité de courant de court-circuit  $j_{sc}$ , dont la valeur est toujours inférieure à  $j_{ph}$  ( $j_{sc} = j_{ph}$  dans le cas idéal d'une cellule sans pertes électriques).

### 1.2.1.2 Amélioration de l'absorption par le piégeage optique

Les pertes par absorption incomplète du rayonnement solaire peuvent être réduites en augmentant la distance parcourue par un rayon incident à l'intérieur de la cellule, en ajoutant la possibilité de réflexions internes et d'inclinaison des rayons. C'est le principe du piégeage optique, où les photons entrant dans la cellule sont réfléchis intérieurement jusqu'à absorption et photogénération de porteurs de charge. Différents procédés permettent d'arriver à ce résultat : réflecteur sur la face arrière de la cellule, couche antireflet sur la face avant, et texturation pyramidale ou aléatoire sur l'une des faces ou les deux (Fig. 1.5).

On peut alors calculer à nouveau  $j_{ph}$  en introduisant la longueur de chemin optique  $\bar{l}$  qui correspond au libre parcours moyen d'un photon dans la cellule. Dans le cas précédent, on avait  $\bar{l} = W_{eff}$ , mais dans le cas du piégeage optique, sa valeur augmente. On peut alors généraliser l'équation 1.3 :

$$A(W_{eff}, \lambda) = 1 - \exp(-\alpha_s(\lambda)\bar{l}) \quad (1.4)$$

$\bar{l}$  peut être calculé en fonction de la géométrie et des propriétés de la cellule,

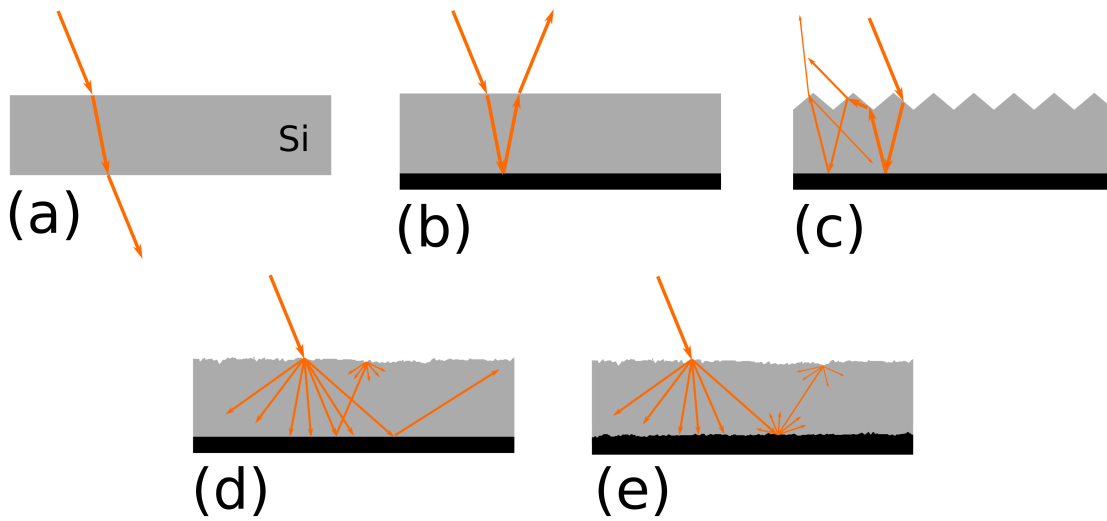


FIGURE 1.5 – Représentation de différentes situations de piégeage optique : (a) Absence de piégeage optique, (b) Réflecteur en face arrière, (c) Réflecteur et texturation pyramidale, (d) Texturisation lambertienne sur une face et (e) sur deux faces

telles que la valeur de la réflectivité en face arrière ou la géométrie de la texturation de surface. Toutefois, cette valeur a une limite supérieure dans le cadre de l'optique géométrique, démontrée par Yablonovitch [15] :

$$\bar{l}_{max} = 4n^2 W_{eff} \quad (1.5)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du silicium.

Cette limite permet une amélioration conséquente de  $j_{ph}$ , mais reste un cas théorique. Dans le cas d'une cellule réelle, le facteur d'amélioration du chemin optique peut être calculé numériquement ou mesuré expérimentalement. Par exemple, le cas d'une texturation par des pyramides régulières donne un facteur d'amélioration d'au minimum 12 et pouvant monter jusqu'à 43 [16], soit une valeur très proche du maximum de  $4n^2=46$  en prenant  $n=3.4$ . Il est possible de se rapprocher encore de cette limite en rendant les faces avant et arrière de la cellule rugueuses, ce qui crée des surfaces dites lambertiennes, qui rendent aléatoire la direction de réflexion interne de la lumière (Fig. 1.5d-e).

Le calcul de  $j_{ph}$  d'après Eq. 1.2 et Eq. 1.4 est représenté en Fig. 1.6 pour une épaisseur de cellule de 1  $\mu\text{m}$  à 1 mm, et pour différents facteurs d'amélioration de 1 à  $4n^2$ . L'efficacité du piégeage optique apparaît alors : en diminuant l'épaisseur de la cellule, l'écart de  $j_{ph}$  entre l'absence de piégeage optique et un piégeage idéal est de plus en plus prononcé ; et une amélioration du piégeage, même bien en-

dessous du cas limite de  $4n^2$ , permet une nette amélioration de  $j_{ph}$ . Par exemple, en prenant une épaisseur de cellule  $W_{eff} = 10 \mu\text{m}$ ,  $j_{ph}$  vaut  $28.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  sans piégeage optique,  $40.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec un piégeage idéal, et  $37.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour un facteur d'amélioration de 10, déjà inférieur à la valeur minimale de 12 évoquée ci-dessus dans le cas de cellules texturées par des pyramides aléatoires. Il est également remarquable que même dans le cas de cellules d'épaisseur standard, l'absence de piégeage optique conduit à une valeur de  $j_{ph}$  réduite.

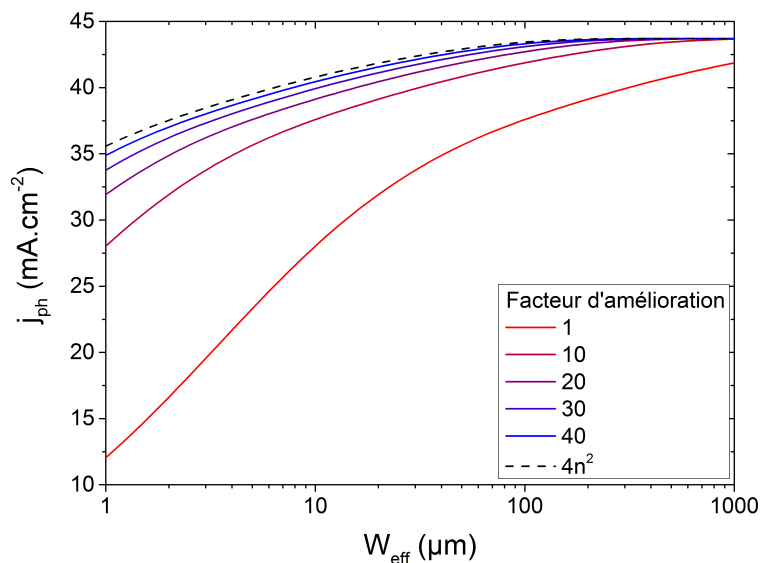


FIGURE 1.6 – Calcul de la densité de courant photogénéré  $j_{ph}$  en fonction de l'épaisseur  $W_{eff}$  de la cellule, pour différentes valeurs de facteur d'amélioration du piégeage optique, de 1 (absence de piégeage optique) à  $4n^2$  (limite théorique).

### 1.2.1.3 Importance de la réflectivité interne

Si le choix de la texturisation a une grande importance sur la valeur finale de  $j_{ph}$ , les valeurs de réflectivité interne aux interfaces entre partie active de la cellule (absorbeur en silicium) et couches mortes (couche diélectriques ou métalliques) sont également des facteurs d'amélioration de la photogénération, y compris sur des cellules d'épaisseur standard. Le travail de simulation réalisé par Kray *et al.* [17] a permis de montrer, en faisant varier la réflectivité interne  $R_b$  en face arrière de 85% à 99%, une relation linéaire entre  $R_b$  et  $j_{ph}$ , plus ou moins importante selon l'épaisseur de la cellule : cette dépendance  $\frac{\partial j_{ph}}{\partial R_b}$  vaut, dans le cadre de leur modèle de simulation,  $0.068 \text{ mA}/\text{cm}^2/\%_{\text{abs}}$  pour  $W_{eff}$  à  $250 \mu\text{m}$  et  $0.128 \text{ mA}/\text{cm}^2/\%_{\text{abs}}$

pour  $W_{eff}$  à 50  $\mu\text{m}$ . Une réflectivité interne détériorée peut donc avoir des conséquences importantes en termes de photogénération, et encore plus dans le cas de cellules minces, où l'on peut perdre plusieurs  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  en diminuant la réflectivité interne de 10 ou 20% sur la seule face arrière. Il est donc nécessaire pour concevoir une cellule mince de non seulement choisir avec soin la texturisation, mais également de s'assurer de la meilleure réflectivité interne possible, afin d'optimiser la photogénération.

## 1.2.2 Aspects électriques

### 1.2.2.1 Les pertes par recombinaison

Dans tout semi-conducteur, les porteurs de charges libres (électrons et trous) sont soumis au phénomène de recombinaison, qui se traduit par l'assemblage d'une paire électron-trou et la libération de l'énergie associée à cette paire sous une autre forme. Différents mécanismes de recombinaison sont considérés pour l'étude de cellules solaires :

**Recombinaison radiative** : Il s'agit du phénomène inverse à la photogénération : une paire électron-trou se recombine pour générer un photon d'énergie égale à celle du gap du matériau. Pour un gap indirect comme le silicium, l'intervention d'un phonon est nécessaire pour permettre la recombinaison. Ce type de recombinaison est contrebalancé par le mécanisme de recyclage de photons, qui consiste en l'absorption d'une partie des photons radiatifs émis et la régénération de paires électron-trou.

**Recombinaison Auger** : Mécanisme à trois particules, où l'énergie d'une paire électron-trou recombinée est transférée à une troisième charge (électron ou trou), puis dissipée par thermalisation.

**Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH)** : Recombinaison assistée par un défaut (impureté, dislocation...) du matériau créant un niveau d'énergie discret à l'intérieur de la bande interdite du semi-conducteur. Les porteurs ont ainsi la possibilité de se relaxer vers ce niveau intermédiaire et de se recombiner sur ce niveau ou sur la bande de valence ou de conduction.

**Recombinaison de surface** : Cas particulier de la recombinaison SRH où les défauts favorisant la recombinaison sont des liaisons pendantes à la surface du semi-conducteur.

Ces différents modes de recombinaison sont représentés en Fig. 1.7. Il est à noter que les recombinaisons radiatives et Auger sont des recombinaisons intrinsèques, inévitables dans tout semi-conducteur. Les recombinaisons SRH et de surface peuvent être réduites en améliorant la qualité du matériau et de l'interface.

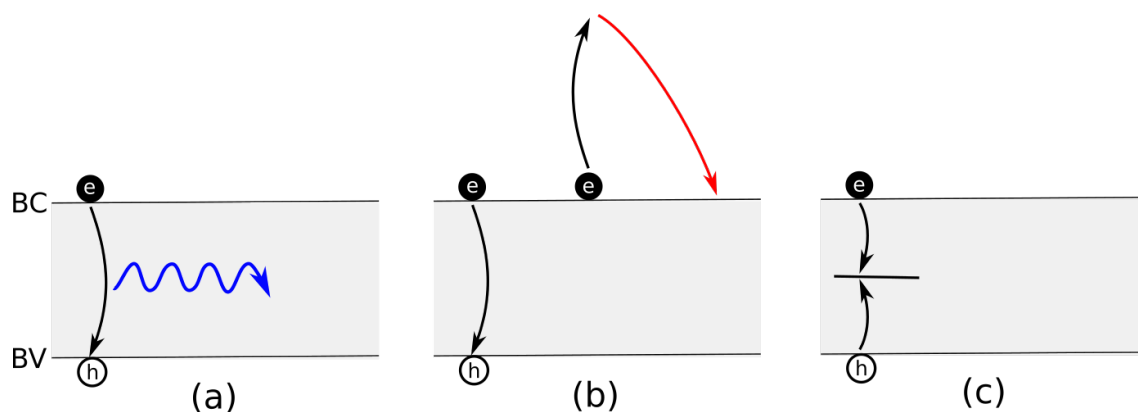


FIGURE 1.7 – Mécanismes de recombinaison. (a) Radiatif, la recombinaison crée un photon radiatif, en bleu. (b) Auger, la recombinaison excite un porteur qui thermalise (en rouge) pour retourner à son niveau d'énergie initial. (c) SRH, un niveau discret dans la bande interdite permet la relaxation d'une paire électron-trou. Le mécanisme de la recombinaison de surface correspond au cas (c). BV : bande de valence. BC : bande de conduction.

Afin de quantifier ces recombinaisons, la notion de durée de vie des porteurs minoritaires est introduite, qui correspond au temps moyen avant recombinaison d'une paire électron-trou. On peut la définir pour chaque type de recombinaison, et de manière globale avec :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{surf}} \quad (1.6)$$

avec  $\tau_{eff}$  la durée de vie effective au sein de l'échantillon,  $\tau_{rad}$ ,  $\tau_{auger}$ ,  $\tau_{SRH}$  et  $\tau_{surf}$  les durées de vie pour les recombinaisons radiatives, Auger, SRH et surfaciques respectivement. Toutefois, les recombinaisons de surface sont usuellement exprimées en termes de vitesse de recombinaison de surface  $S_{eff}$ , afin de rendre la mesure de la recombinaison de surface indépendante de l'épaisseur de l'échantillon :

$$\frac{1}{\tau_{surf}} = \frac{2S_{eff}}{W} \quad (1.7)$$

où  $W$  est l'épaisseur de l'échantillon considéré. De plus, il est souvent pratique de regrouper les recombinaisons se produisant dans le volume :

$$\frac{1}{\tau_{bulk}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (1.8)$$

Finalement :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S_{eff}}{W} \quad (1.9)$$

On notera que ce résultat est vérifié sous l'hypothèse d'une distribution uniforme des porteurs en volume et en surface. Pour plus de détails, se référer à [18].

### 1.2.2.2 Importance des recombinaisons pour les cellules minces

Dès lors que l'on prend en compte l'épaisseur d'une cellule photovoltaïque, il convient d'étudier séparément les effets des différentes recombinaisons sur les performances de la cellule (rendement de conversion). Chaque type de recombinaison sera étudié en détail dans cette partie.

Premièrement, la recombinaison radiative est, de façon générale, un effet négligeable devant les autres types de recombinaison, mais le devient encore davantage pour des cellules minces [19]. Son effet n'est donc pas considéré dans ce travail. En revanche, la probabilité de recyclage de photon radiatif diminue avec l'épaisseur, à cause de l'absorption réduite. Cette particularité pourrait s'avérer intéressante afin d'optimiser l'émission radiative de la cellule, qui permet d'améliorer la tension de circuit ouvert de la cellule ( $V_{oc}$ ) [20].

Ensuite, la recombinaison Auger est un phénomène dont la probabilité augmente dans le cas d'une densité élevée de porteurs minoritaires en excès (forte injection), se traduisant notamment par un niveau de dopage élevé. L'effet de ces recombinaisons n'est a priori pas modulé par l'épaisseur de cellule.

L'effet de la recombinaison SRH, proportionnelle à la densité de défauts du matériau, est moins significatif à plus faible épaisseur, comme montré par [8] : par exemple, une augmentation des recombinaisons SRH entraînant une chute de rendement théorique de 29 à 22% sur une cellule de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur fait chuter le rendement de 28 à 23% pour une cellule de 10  $\mu\text{m}$ , ce qui donne également une épaisseur optimale réduite sur un matériau dégradé. Cet effet peut se comprendre en traduisant la recombinaison SRH en terme de longueur de diffusion  $L_{SRH}$ , qui correspond à la distance moyenne parcourue par un porteur de charge avant recombinaison :

$$L_{SRH} = \sqrt{D \cdot \tau_{SRH}} \quad (1.10)$$

où  $D$  est la diffusivité des porteurs (électrons ou trous) dans le matériau, reliée à la mobilité des porteurs  $\mu$  par :

$$D = \frac{kT}{q} \mu \quad (1.11)$$

avec  $k$  la constante de Boltzmann,  $q$  la charge élémentaire et  $T$  la température, prise ici à 300 K. La mobilité peut s'exprimer en fonction du dopage du matériau

selon le modèle de Klaassen [21]. On peut donc calculer la mobilité d'un type de porteur dans du silicium dopé et plus ou moins dégradé, en faisant varier la durée de vie spécifique aux recombinaisons SRH  $\tau_{SRH}$ . Ainsi, en se plaçant dans le cas du silicium de type p et en prenant  $\tau_{SRH}$  entre 1  $\mu$ s et 10 ms pour les électrons (minoritaires dans le type p), et un dopage entre  $10^{14}$  et  $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ , on obtient les longueurs de diffusion des électrons calculées en Fig. 1.8. On remarque alors que la longueur de diffusion n'est inférieure à 100  $\mu$ m que dans le cas d'un matériau très détérioré par la recombinaison SRH, avec  $\tau_{SRH} < 10$   $\mu$ s, alors que les valeurs dans un silicium de qualité Czochralski (CZ) dopé au bore à un niveau autour de  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  donne des durées de vie de l'ordre de 100  $\mu$ s, et au-delà de 1 ms pour du silicium *float-zone* (FZ) [22]. On aura donc toujours une longueur de diffusion plusieurs fois, voire plusieurs dizaines de fois supérieure à l'épaisseur de la cellule dans le cas d'une cellule mince (10 à 50  $\mu$ m), ce qui implique une faible recombinaison des porteurs minoritaires dans l'épaisseur de la cellule donnée. En revanche, une cellule standard (180  $\mu$ m et plus) peut avoir une épaisseur comparable à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, ce qui se traduit par des recombinaisons dans le volume plus importantes. Ceci explique aussi la réduction de l'épaisseur de cellule optimale en termes de rendement dans le cas d'un matériau fortement dégradé : une cellule plus mince produira moins de recombinaisons SRH, ce qui peut se traduire par un rendement plus élevé si le piégeage optique est suffisamment efficace pour ne pas contrebalancer ce gain.

Enfin, la recombinaison de surface montre le comportement opposé à la recombinaison SRH volumique : dans une cellule mince, le rapport surface/volume augmente, et donc la part de porteurs recombinés par les défauts de surface augmente proportionnellement. Cet effet a été étudié pour la première fois par Green [23] en calculant analytiquement le rendement de conversion à différentes épaisseurs, en faisant varier le  $V_{oc}$  et en considérant une recombinaison volumique négligeable. Une étude de Kowalczewski et Andreani basée sur la simulation numérique par éléments finis [8] a permis d'étudier directement l'influence de la vitesse de recombinaison de surface sur le rendement, et ainsi d'y superposer l'effet des recombinaisons volumiques. Il en ressort que la recombinaison surfacique impacte de plus en plus le rendement avec l'amincissement de la cellule, et que la vitesse de recombinaison de surface doit être limitée à quelques dizaines de cm/s en face avant et quelques cm/s en face arrière pour conserver un rendement de conversion optimal avec une cellule mince.

En résumé, il ressort que le traitement des recombinaisons de porteurs minoritaires pour la réalisation de cellules minces demande une attention particulière, notamment à cause des recombinaisons SRH volumiques et surfaciques, qui agissent sur le rendement de conversion différemment des cellules d'épaisseur standard : les recombinaisons surfaciques deviennent les plus impactantes.

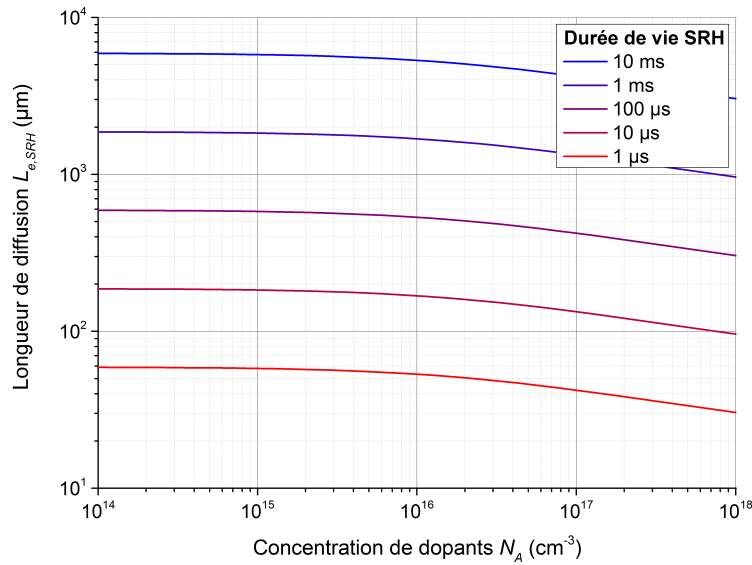


FIGURE 1.8 – Longueur de diffusion des électrons dans du silicium de type p, limité par les recombinaisons SRH uniquement, en fonction du dopage et pour différentes durées de vie des électrons.

### 1.2.2.3 Impact du dopage

Dans une cellule d'épaisseur standard formée par une jonction pn, l'absorbeur est le plus souvent dopé à un niveau  $N_A$  autour de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur vient d'un équilibre entre tous les paramètres externes de la cellule :  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , facteur de remplissage (FF), conduisant à un rendement optimal. En particulier, le  $V_{oc}$  est lui-même maximal à un dopage particulier, dû à l'équilibre entre, d'une part, les recombinaisons qui dégradent le  $V_{oc}$  *via* la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, et d'autre part la différence entre les quasi-niveaux de Fermi de la jonction pn, qui crée une tension induite qui agit directement sur le  $V_{oc}$ . Ainsi, la réduction de l'épaisseur de cellule conduisant à un meilleur transport des porteurs minoritaires comme expliqué en 1.2.2.2, on peut émettre l'hypothèse que la diminution du  $V_{oc}$  à fort dopage est moins importante, ce qui finalement implique un  $V_{oc}$  maximal à un dopage plus élevé. Le travail de simulation présenté en [8] appuie cette hypothèse en montrant un  $V_{oc}$  optimal à un dopage de plus en plus élevé à mesure que l'on réduit l'épaisseur de cellule.

De plus, le FF augmente directement avec le dopage, quelle que soit l'épaisseur de cellule, à cause de la diminution de la résistance interne de la cellule. Ainsi, l'augmentation du dopage à plus faible épaisseur, possible grâce au  $V_{oc}$  qui devient alors favorable à ce changement de dopage, permet aussi d'améliorer le FF. Ici aussi, la simulation numérique appuie ce raisonnement [8].



En conclusion, le choix d'un dopage adapté lors de la conception d'une cellule mince en silicium permet des gains significatifs de rendement, et doit être fait au même titre que le choix d'un schéma de piégeage optique par exemple.

#### 1.2.2.4 Effet de l'épaisseur sur le $V_{oc}$

Dans la partie 1.2.2.3, on a vu que la réduction de l'épaisseur rendait les recombinaisons moins impactantes sur le  $V_{oc}$ . Cela se traduit donc par une variation du dopage optimal pour le  $V_{oc}$ , mais également par une augmentation du  $V_{oc}$  indépendante du dopage. Pour étudier cet effet, on considère l'équation du  $V_{oc}$  démontrée par Green dans le cas de la faible injection (une équation similaire existe pour la forte injection) [24] :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{j_{ph} N_A \tau_{eff}}{q n_i^2 W}\right) \quad (1.12)$$

avec  $n_i$  la densité de porteurs intrinsèque. Cette équation contient donc un terme  $\frac{1}{W}$  qui peut donc impliquer une augmentation du  $V_{oc}$  théorique avec la réduction de l'épaisseur. En considérant une cellule parfaite limitée uniquement par les recombinaisons Auger, on peut aller jusqu'à simplifier l'expression pour une cellule de type p vérifiant  $W \ll L_{e,Auger}$  ( $L_{e,Auger}$  est la longueur de diffusion des électrons) à :

$$V_{oc} = 716 \text{ mV} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{L_{e,Auger}}{W}\right) \quad (1.13)$$

Dans ce cas de figure, il est clair que la réduction de l'épaisseur a un effet directement bénéfique sur le  $V_{oc}$ . Toutefois, dans le cas d'une cellule réelle,  $\tau_{eff}$  est donné par l'équation 1.9 qui permet de séparer l'expression des recombinaisons entre le cas des recombinaisons volumiques prédominantes impliquant :

$$\tau_{eff} \approx \tau_{bulk} \quad (1.14)$$

et le cas des recombinaisons surfaciques prédominantes impliquant :

$$\tau_{eff} \approx \frac{W}{2S_{eff}} \quad (1.15)$$

Dans le premier cas, l'effet de l'épaisseur sur le  $V_{oc}$  reste vérifié, mais dans le deuxième cas, la dépendance de la recombinaison de surface à l'épaisseur permet de réécrire l'équation 1.12 :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{j_{sc}^* N_A}{2q n_i^2 S_{eff}}\right) \quad (1.16)$$

Le  $V_{oc}$  devient alors indépendant de l'épaisseur si la cellule est limitée par les recombinaisons de surface. Dans un cas intermédiaire où les recombinaisons volumiques et surfaciques cohabitent, le gain potentiel de  $V_{oc}$  par la réduction de l'épaisseur existera toujours mais sera modéré par la recombinaison de surface.

Pour déterminer si ce gain potentiel de  $V_{oc}$  peut être observé sur une cellule réelle, on peut se placer dans le cas d'un rapport de 10 entre  $\tau_{surf}$  et  $\tau_{bulk}$  et considérer que ce rapport permet de négliger les recombinaisons surfaciques devant les recombinaisons volumiques. Si on fixe par exemple  $\tau_{bulk}$  à 350  $\mu$ s et  $W$  à 40  $\mu$ m (valeurs tirées du cas réel décrit dans [25]), alors  $\tau_{surf}$  devra être d'au moins 3500 ms, et donc  $S_{eff}$  devra valoir au maximum 0.7 cm/s. Cette valeur est très basse au vu des standards actuels de passivation de surface, en particulier sur type p. Il semble donc difficile d'atteindre ces conditions, et s'il est théoriquement possible d'augmenter le  $V_{oc}$  en diminuant l'épaisseur de la cellule, une passivation de surface de très haut niveau est absolument nécessaire pour observer cet effet en pratique.

## 1.3 Architectures de cellule

Les cellules photovoltaïques en silicium doivent être optimisées en fonction de nombreux paramètres physiques et technologiques, éventuellement antagonistes vis-à-vis des performances : réflectivité, passivation des interfaces, résistance de contact, coût de fabrication par exemple. Favoriser certains de ces paramètres conduit à différentes architectures de cellules, dont la pertinence peut être évaluée à partir de paramètres externes, notamment le rendement de conversion, le coût de fabrication, la facilité d'intégration en module, ou encore le temps de retour énergétique. Ces dernières décennies, une large gamme d'architectures innovantes a été explorée dans le domaine de la recherche, conduisant à des innovations industrielles. Dans le cas des cellules minces de silicium cristallin, l'utilisation de ces architectures peut entraîner des difficultés supplémentaires, pour des raisons à la fois technologiques (compatibilité avec le procédé de fabrication) et économiques (compatibilité avec le bas coût du procédé des cellules minces). Certaines de ces architectures seront décrites dans cette partie afin de mettre en évidence les meilleures options pour concevoir une cellule mince intéressante du point de vue du rendement de conversion et du coût de fabrication. Cette comparaison n'est pas exhaustive, mais elle reprend les architectures les plus utilisées dans l'industrie photovoltaïque et les plus étudiées dans la littérature.

### 1.3.1 La cellule Al-BSF

La cellule Al-BSF (Fig. 1.9) est la forme de cellule la plus simple encore utilisée [26]. En face avant, elle est texturisée, comporte un émetteur n+ dopé au phosphore (pour des cellules de type p), une couche antireflet et des contacts sérigraphiés. En face arrière, une pâte d'aluminium est sérigraphiée sur toute la surface, et la cellule subit un recuit à haute température (*firing*) qui permet l'inter-diffusion de

l'aluminium et du silicium et forme une couche eutectique à l'interface. L'intérêt est à la fois de former un contact ohmique peu résistif, et de d'utiliser l'aluminium diffusé en face arrière de l'absorbeur en silicium comme une source de dopants de type p, créant une zone dopée p+ qui, par différence de potentiel électrochimique avec l'absorbeur moins dopé, va repousser les porteurs minoritaires loin de l'interface Al-Si afin de limiter les recombinaisons surfaciques. Cette région est souvent nommée *Back Surface Field* (BSF), bien que cette appellation soit sujette à débats à cause du mécanisme de répulsion des porteurs minoritaires qui ne viendrait pas nécessairement d'un champ électrique [27].

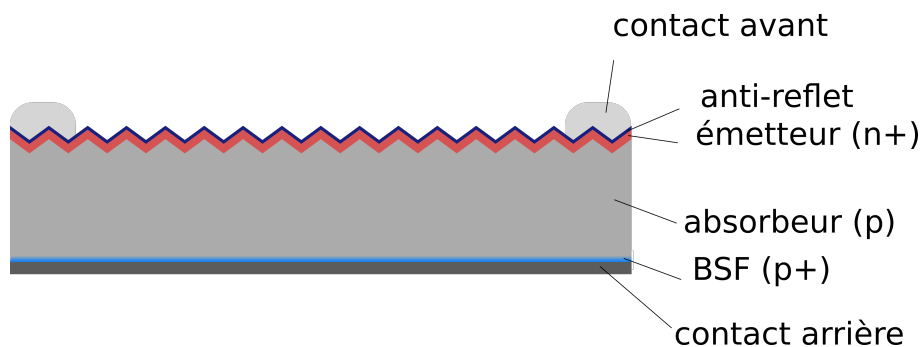


FIGURE 1.9 – Cellule Al-BSF

Cette forme de cellule est aujourd'hui encore la plus utilisée dans l'industrie, bien que cette tendance soit à la baisse [6]. Son intérêt principal est son bas coût de production et le faible nombre d'étapes du procédé de fabrication. Cependant, ses performances sont moindres que les technologies concurrentes sur silicium, à cause d'une recombinaison surfacique élevée et d'une réflectivité imparfaite en face arrière [28].

Dans le cas des cellules TFcSi, cette technologie est comptable avec l'objectif de bas coût des couches minces de silicium, mais se heurte au problème de la recombinaison surfacique, évoqué en 1.2.2.2. De plus, pour des cellules d'épaisseur standard, la recombinaison de surface est limitée par le BSF, car les porteurs sont très majoritairement générés en-dehors de celui-ci. Dans le cas des cellules minces, une photogénération non négligeable peut se produire dans le BSF, avec des porteurs photogénérés qui ne sont pas bloqués par la barrière de potentiel du BSF et qui peuvent donc se recombiner à l'interface Al-Si ou dans le volume du BSF.

Un autre problème avec cette architecture est la courbure des cellules sous l'effet du firing en raison de la différence de dilatation thermique entre l'aluminium et le silicium (effet de *bowing*), qui est de plus en plus important avec l'amincissement de la cellule [29].

### 1.3.2 La cellule PERC

L'architecture *Passivated Emitter and Rear Cell* (PERC, Fig. 1.10) [30] a permis une avancée considérable dans la course au rendement des cellules en silicium. Le progrès apporté par cette solution est l'amélioration conjointe de la passivation et de la réflectivité en face arrière par l'interposition d'une couche diélectrique entre l'absorbeur en silicium et le contact en aluminium, ouverte localement pour permettre un contact électrique ponctuel entre la partie active de la cellule et le contact arrière. Les diélectriques les plus utilisés pour le photovoltaïque ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{AlO}_x$ ) ont en effet des propriétés passivantes bien supérieures aux métaux ; et permettent, grâce à leur contraste d'indice optique avec le silicium, d'améliorer la réflectivité de la lumière. Un autre point fort de cette architecture est la grande proximité de son procédé de fabrication avec celui de la cellule Al-BSF [28] : les premières étapes (polissage, texturisation, dépôt de couche antireflet) sont identiques, et seules deux principales étapes sont ajoutées dans le procédé PERC : le dépôt d'un empilement diélectrique (ou la croissance d'oxyde thermique) en face arrière, et l'ouverture localisée des diélectriques, par voie chimique ou à l'aide d'un laser. Les étapes suivantes (sérigraphie, *firing*) sont également identiques dans les formes simples de cellules PERC. Ce procédé permet des coûts de production assez proches de ceux des cellules Al-BSF, avec un coût par watt-crête additionnel estimé à +6% à l'échelle de la cellule, et +2% à l'échelle du module [31].

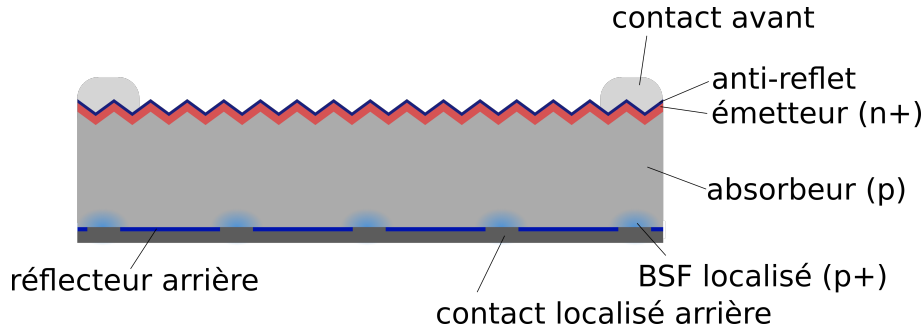


FIGURE 1.10 – Cellule PERC, dans sa déclinaison PERL (*Passivated Emitter Rear Locally diffused*) où le BSF est localisé au niveau des contacts.

Cette architecture améliore donc deux points critiques pour les cellules minces : la passivation de surface et la réflectivité interne. De plus, le surcoût de cette technologie devient faible à l'échelle de la cellule et du module, ce qui la rend adaptée à l'objectif de bas coût des cellules TFcSi. En pratique, son efficacité a été prouvée : une cellule PERC de 43  $\mu\text{m}$  d'épaisseur fabriquée par croissance épitaxiale a permis d'obtenir un rendement de 19.1% [32].

### 1.3.3 La cellule IBC

La cellule à contacts arrière interdigités (*Interdigitated Back Contacts*, IBC, Fig. 1.11) [33] se différencie par son placement de tous les contacts, de l'émetteur et du BSF en face arrière ; avec en face avant une région sur-dopée du même type que l'absorbeur (*Front Surface Field*, FSF), qui joue le même rôle que le BSF. L'intérêt est d'augmenter à la fois le  $J_{sc}$  en diminuant les pertes d'ombrage dues au masquage de la cellule par les contacts en face avant, et le FF en augmentant la fraction de surface contactée grâce à l'absence de contacts en face avant, qui permet d'éviter le compromis entre problèmes d'ombrage et pertes résistives. Le procédé de fabrication, en particulier pour des cellules à hautes performances, est plus compliqué que pour les cellules Al-BSF et PERC, et peut nécessiter plusieurs étapes de gravure (avec photolithographie ou procédé laser) et des étapes d'implantation ionique pour la formation de l'émetteur et du BSF afin de réduire les pertes électriques par rapport à la diffusion [34, 10].

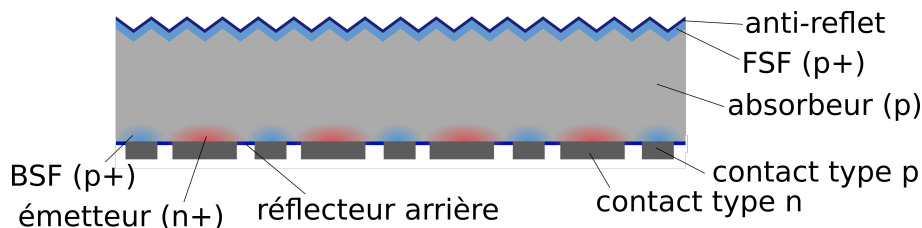


FIGURE 1.11 – Cellule IBC

Ces cellules sont plus chères à produire, mais ont également un rendement de conversion plus élevé, ce qui évite de les pénaliser du point de vue du prix du watt-crête [10]. Le coût de production n'est donc pas nécessairement un inconvénient pour l'adaptation de cette technologies aux cellules minces. En revanche, le fait d'avoir tous les contacts en face arrière rend la cellule très exigeante en termes de durée de vie du matériau [35], ce qui va à l'encontre de l'avantage des cellules minces à tolérer du silicium de plus faible qualité, comme expliqué en 1.2.2.2. Il est donc plus difficile de produire une cellule mince IBC à hautes performances, bien que ce ne soit pas impossible, la possibilité de produire des couches minces de silicium avec des longueurs de diffusions très supérieures à l'épaisseur de la couche ayant été démontrée [25]. En outre, la structure IBC possède l'avantage de permettre le transfert du substrat silicium sur un superstrat en verre très tôt dans le procédé grâce à l'absence de contacts électriques en face avant, ce qui peut être un moyen élégant de produire des modules à partir de cellules TFcSi tout en limitant la casse des cellules minces, très fragiles si elles ne sont pas supportées [36, 37, 38, 39].

### 1.3.4 La cellule HIT

Les cellules à hétérojonction (*Heterojunction with Intrinsic Thin layer*, HIT, Fig. 1.12) font le choix d'inclure l'émetteur et le BSF dans une couche de silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) dopée, séparée de l'absorbeur en silicium cristallin par une couche très mince d'a-Si intrinsèque. Cette solution permet à la fois de profiter de la très bonne passivation de surface offerte par le silicium amorphe intrinsèque, d'améliorer le  $V_{oc}$  grâce à un décalage des niveaux de Fermi plus important dans l'hétérojonction que dans une homojonction pn, et d'éviter la diffusion ou l'implantation de l'émetteur, procédés à haut budget thermique, en déposant l'a-Si dopé à une température autour de 200 °C. En revanche, cette architecture a l'inconvénient d'avoir une absorption parasite de la lumière dans le silicium amorphe où les recombinaisons sont plus importantes, et de nécessiter l'utilisation d'un oxyde transparent conducteur (TCO) pour compenser la forte résistance du silicium amorphe qui pénalise le transport latéral des charges vers les contacts.

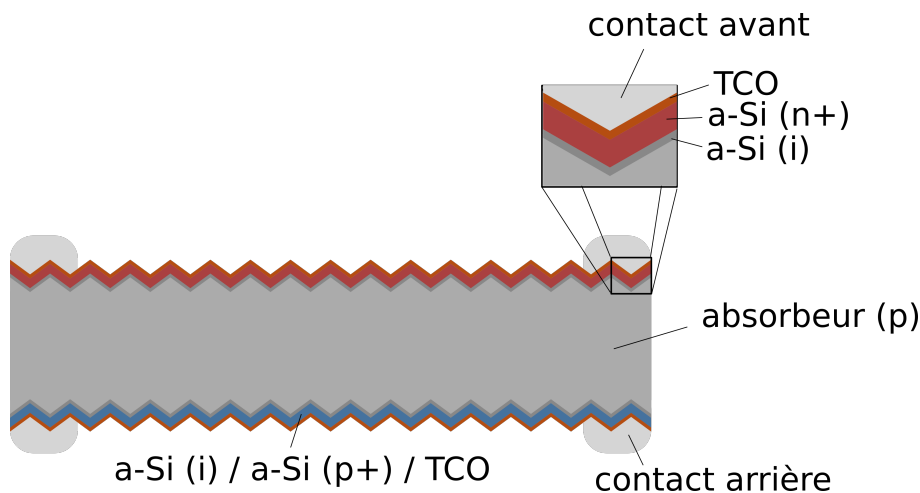


FIGURE 1.12 – Cellule HIT

Cette technologie présente plusieurs avantages pour les cellules minces : excellente passivation de surface, critique avec l'amincissement de la cellule (voir partie 1.2.2.2) ; compatibilité avec le transfert de couches minces sur substrats intolérants aux hautes températures (verre) [40] ; et coût de production du même ordre que les cellules IBC. Il est en revanche nécessaire d'utiliser des techniques de métallisation avancées (électrodéposition) pour conserver un coût de fabrication compétitif [10]. L'architecture HIT s'est en pratique avérée très efficace pour prévenir des pertes liées à l'amincissement des wafers : l'entreprise Sanyo a obtenu un rendement de 24.7% pour un wafer de 98  $\mu\text{m}$ , contre 24.6% sur un wafer de 151  $\mu\text{m}$  avec le même procédé [41].

### 1.3.5 Discussion

Différentes architectures parmi les plus utilisées ont été analysées dans le cadre des couches minces. En termes de coût de fabrication rapporté au watt-crête, dans le cas de cellules à l'état de l'art d'épaisseurs standard, la compétition entre les différentes architectures est serrée, et ne permet pas de discerner une architecture clairement plus avantageuse de ce point de vue [10]. En revanche, le passage de ces architectures à la technologie des couches minces peut changer cette situation : les cellules Al-BSF ont un coût de fabrication par cellule faible comparé aux autres architectures, mais sont très défavorables en termes de rendement lors du passage à une faible épaisseur. Compte tenu de la faible différence de coût avec l'architecture PERC notamment, il semble difficile d'envisager une cellule mince Al-BSF compétitive.

Les architectures PERC, IBC et HIT sont, en revanche, plus difficiles à départager, chacune ayant des avantages. D'abord, les cellules PERC bénéficient d'un procédé de fabrication simple et à bas coût comparé aux deux autres, et peuvent permettre des rendements de conversion élevés. Ensuite, les cellules IBC sont plus exigeantes en termes de qualité de matériau et plus chères à produire, mais peuvent bénéficier d'une mise en module très simple et intégrée dans le procédé de fabrication de la cellule, ce qui pourrait permettre de diminuer le coût de fabrication du module. Enfin, les cellules HIT sont également plus chères à produire que les cellules PERC, mais ont à leur avantage un rendement de conversion extrêmement robuste à l'amincissement. En conséquence, aucune de ces trois architectures n'est à privilégier ou à rejeter *a priori*, et seule la preuve de rendement de cellules et de modules, ainsi que des études de coût complètes, permettront de se prononcer sur la meilleure architecture pour les cellules TFCs, en termes de rendement et de prix du watt-crête.

## 1.4 Procédés de fabrication

Cette partie s'attachera à détailler les différentes possibilités de fabrication de cellules minces, de l'obtention de couches minces de silicium cristallin à bas coût jusqu'à la cellule complète.

### 1.4.1 Cellules minces par report de couches

Obtenir des couches minces de silicium monocristallin est plus complexe que de fabriquer des wafers standard, qui sont obtenus par sciage, et limités aujourd'hui à une épaisseur minimale de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Le passage à des épaisseurs de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  requiert l'utilisation de méthodes alternatives (*kerfless*,

cf. 1.1.3), qui peuvent être basées essentiellement sur le dépôt sur un substrat étranger de silicium amorphe ou microcristallin, recristallisé par la suite [42], ou sur le report d'une épaisseur faible de silicium monocristallin extraite d'un substrat de silicium standard sur un substrat étranger. La première méthode permet de s'affranchir complètement de substrats monocristallins épais, mais le silicium recristallisé obtenu est composé de grains monocristallins de grande taille, ce qui donne un matériau de qualité moindre. La deuxième méthode nécessite un substrat monocristallin obtenu par des procédés classiques, mais permet de produire une couche mince monocristalline, et autorise la réutilisation du substrat originel plusieurs fois. Cette dernière, qui est celle employée dans ce travail de thèse, sera l'objet de cette partie.

#### 1.4.1.1 Principe

Le report de couches minces de silicium existe dans de nombreuses versions qui seront développées dans les prochaines parties. S'il est difficile de les décrire de façon unifiée, certains éléments sont communs à tous ces procédés, et permettent une compréhension du principe général (Fig. 1.13). Tout d'abord, ces procédés partent tous d'un wafer monocristallin d'épaisseur standard (plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ) fabriqué par un procédé classique, comme le procédé de Czochralski suivi du sciage. Ce wafer source peut être utilisé soit directement, en extrayant une couche mince de silicium, soit comme germe pour une croissance monocristalline ou une recristallisation. Dans tous les cas, il est nécessaire de créer une zone fragile qui servira par la suite au détachement de la couche mince. Le wafer source est ensuite reporté sur un substrat étranger qui servira de support mécanique pour la couche mince, et/ou d'aide au détachement. Puis, le wafer source et la couche mince reportée sont détachés le long de la zone fragile créée préalablement. On obtient donc d'un côté la couche mince reportée, qui va ensuite subir les étapes suivantes de fabrication d'une cellule complète; et de l'autre le wafer source, qui peut être réutilisé pour un nouveau cycle de fabrication de couches minces.

On notera que certains procédés utilisent un ordre différent, notamment en procédant au détachement avant le report, avec l'inconvénient d'avoir à manipuler des couches minces non supportées par un substrat, donc très fragiles.

#### 1.4.1.2 Méthodes de détachement de couches minces sans croissance

Il est possible d'obtenir des couches minces de silicium monocristallin détachées d'un wafer standard sans croissance de silicium, étape généralement coûteuse. Trois approches sont présentées ici.



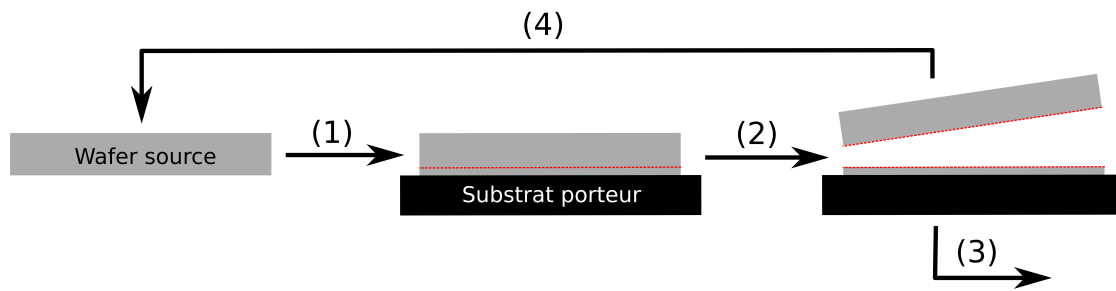


FIGURE 1.13 – Principe général du report de couches minces de silicium monocristallin. (1) Création d'une zone fragilisée (pointillés rouges) et report sur substrat porteur. (2) Détachement de la couche mince reportée et du wafer source au niveau de la zone fragilisée. (3) Suite du procédé de fabrication de la cellule mince. (4) Réutilisation du wafer source.

### **Détachement par implantation ionique**

Cette méthode consiste à implanter des ions légers, hydrogène notamment, à une profondeur contrôlée afin de créer une zone fragile pour le détachement. La méthode Polymax par exemple permet de produire des couches d'épaisseur entre 20 et 150  $\mu\text{m}$  [43], avec une durée de vie initialement très faible mais une possibilité d'amélioration au-delà de 300  $\mu\text{s}$  avec une étape de gravure et recuit à haute température [44].

### **Procédé Epifree**

Ce procédé exploite la particularité du silicium poreux à minimiser son énergie de surface à haute température [45], en refermant les pores en surface et en formant ainsi une fine couche monocristalline soutenue par la couche poreuse [46], qu'il est possible d'utiliser comme zone fragilisée pour le détachement. Une première tentative d'utiliser ce procédé a permis de produire des couches utilisables mais n'a donné lieu à aucun résultat de rendement [47]. Cette idée a été ensuite reprise en créant des macropores par un procédé de lithographie, qui se referment sous haute température (1100  $^{\circ}\text{C}$ ) en laissant une couche vide en-dessous de la couche monocristalline (Fig. 1.14) [48]. Des couches minces ont été produites avec cette méthode à partir de substrats jusqu'à 200 mm de diamètre [49]. Ce procédé est limité par la très faible épaisseur des couches produites, seulement 1 ou 2  $\mu\text{m}$  [48], qui nécessitent un piégeage optique très performant. Toutefois, des cellules de 1  $\mu\text{m}$  affichant un rendement de 4.6% ont été réalisées sans piégeage optique [50], démontrant un certain potentiel avec l'ajout d'un schéma de piégeage optique ne

compromettant pas les performances électriques de la cellule.

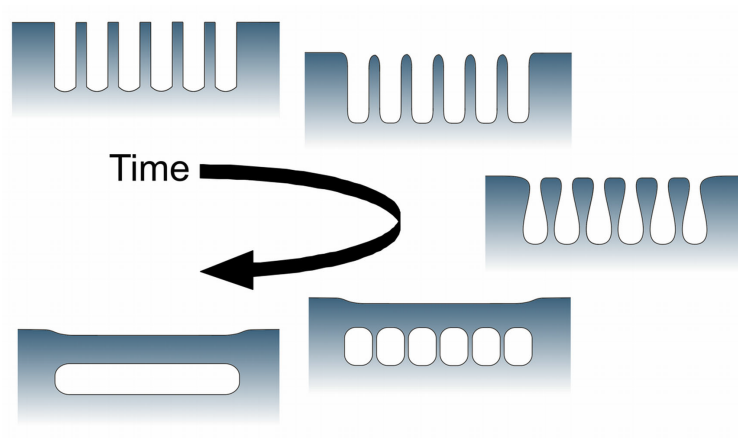


FIGURE 1.14 – Procédé Epifree. Source : [48]

#### **Détachement par contrainte mécanique**

Un autre moyen de détacher une couche de silicium d'un substrat monocristallin est d'appliquer une forte contrainte mécanique au wafer à l'aide d'une couche d'un matériau différent en surface. Notamment, le procédé SLiM-cut (*Stressed-induced Lift-off Method*) utilise une couche d'aluminium sérigraphié avec un coefficient de dilatation thermique très différent de celui du silicium, induisant ainsi une contrainte mécanique importante au substrat pendant le refroidissement après un recuit à haute température, permettant le détachement d'une couche. Ici, la zone fragile où le détachement se produit est déterminée implicitement comme l'épaisseur du wafer où la contrainte mécanique devient supérieure à la limite de fracture du matériau [51].

Ce procédé est aujourd'hui amélioré en ajoutant une encoche au laser sur la tranche du wafer pour initier la propagation de la découpe, et en chauffant le substrat localement pour provoquer une exfoliation progressive, mieux contrôlée (Fig. 1.15). Il est possible d'obtenir ainsi des couches d'une épaisseur minimale de 50  $\mu\text{m}$ , avec une durée de vie proche de 400  $\mu\text{s}$ , suffisante compte tenu de l'épaisseur de la cellule. On peut également intégrer ce procédé dans une cellule PERC [52].

#### **1.4.1.3 Méthodes par croissance de silicium sur couche fragile**

L'alternative au détachement de couches minces issues directement d'un substrat source est la croissance de silicium monocristallin sur une zone fragile : la couche mince ainsi produite ne provient donc pas directement du substrat source,

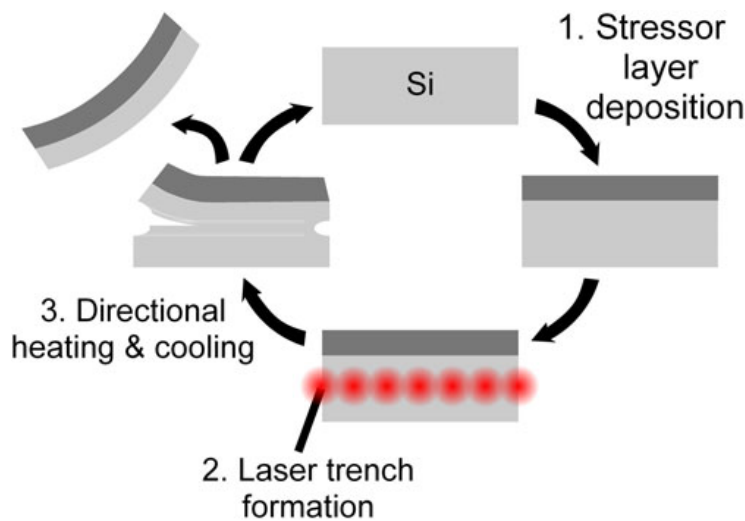


FIGURE 1.15 – Détachement par contrainte mécanique développé à l'ISFH.  
Source : [52]

mais d'une croissance cristalline ; et le substrat sert uniquement de germe à la croissance. Il s'agit de l'approche la plus étudiée et la plus établie aujourd'hui [53]. Les intérêts de cette méthode sont notamment la grande flexibilité de l'épaisseur de la couche active, modulable de  $1 \mu\text{m}$  jusqu'aux épaisseurs des wafers standard, la grande qualité des couches obtenues par cette méthode, et les nombreuses possibilités de procédé pour la fabrication de la cellule, dont un aperçu sera donné ultérieurement. Les deux étapes-clés du procédé sont la formation d'une couche fragile et la croissance de silicium monocristallin sur cette couche. Ces étapes, avec le report sur substrat, peuvent être réalisés dans différents ordres, donnant différents procédés de report de couches.

### **Couche fragile**

L'approche la plus largement utilisée aujourd'hui pour réaliser une couche fragile pour le report est sans conteste l'utilisation de silicium poreux. Il possède en effet de nombreux avantages : simplicité du procédé de fabrication avec peu d'étapes, détachement aisé de la couche reportée, croissance de silicium de haute qualité. Sa fabrication est réalisée par anodisation électrochimique à partir d'une solution d'acide fluorhydrique (HF) et d'éthanol. Une double couche est réalisée, composée d'une couche enterrée à forte porosité (HP) destinée à faciliter le détachement de la couche mince, et d'une couche en surface à faible porosité (LP) utilisée comme germe pour la croissance. Après recuit à haute température ( $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), le silicium poreux se restructure : la couche LP se recristallise en surface et réduit encore sa

porosité et la couche HP augmente sa porosité (Fig. 1.16). Plus de détails sur le procédé de porosification sont donnés au chapitre 4.



FIGURE 1.16 – Procédé de fabrication de silicium poreux pour le report de couches. L’anodisation électrochimique crée la double couche poreuse, avec une couche à faible porosité (LP) au-dessus d’une couche à forte porosité (HP). Le recuit à haute température recristallise la couche LP en surface et restructure les deux couches.

Cette version du procédé impliquant une double couche de silicium poreux permet la croissance de couches monocristallines, mais peut être optimisée pour deux paramètres : le taux de détachement de la couche mince et la qualité de la couche, mesurée par la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Pour faciliter le détachement, la couche HP doit être la plus poreuse possible après recuit, pouvant éventuellement n’être composée que de piliers de silicium. Ceux-ci permettent un taux de détachement de près de 100% s’ils sont suffisamment petits et espacés. Cependant, obtenir ce résultat nécessite une couche LP plus épaisse, qui peut transmettre plus de défauts en surface, conduisant à des défauts pendant la croissance de silicium, et donc à une couche de qualité moindre. Il est possible de produire des couches de haute qualité sans compromettre le taux de détachement en introduisant une couche très faiblement poreuse et mince en surface pour permettre la recristallisation d’une couche germe sans défauts, tout en utilisant les couches LP et HP pour obtenir un détachement efficace [25]. On se rend donc compte que cette étape est critique et nécessite une attention particulière pour réaliser des cellules TFcSi de haute performance.

Certains procédés ne font pas appel au silicium poreux, comme les procédés VEST (*Via-hole Etching for Separation of Thin films*) [54] et Epilift [55]. Le premier se fait par dépôt de silicium polycristallin sur oxyde, puis d’une recristallisation pour permettre la croissance. Le détachement se fait en gravant localement le silicium pour permettre la gravure de l’oxyde. Le deuxième est réalisé en créant un réseau carré dans une couche d’oxyde qui va permettre une croissance épitaxiale locale au niveau des ouvertures, puis latérale jusqu’à ce que les lignes de silicium ainsi créées se rejoignent. Dans la suite de ce travail, seul le procédé basé sur le silicium poreux sera considéré.

### Croissance monocristalline

Une fois la couche fragile et le germe de croissance créés, la croissance de la couche mince active est effectuée. La technique ayant permis les meilleurs résultats à ce jour est l'épithaxie en phase vapeur (VPE). Celle-ci est basée sur un gaz en sursaturation en contact avec un solide cristallin, qui va chercher à réduire sa pression partielle pour se retrouver à l'équilibre thermodynamique en condensant sur le solide. Ainsi, un ensemble de réactions, dans le gaz et à la surface du solide, va se produire, conduisant à une croissance cristalline en surface du solide (Fig. 1.17) [56]. En pratique, la croissance du silicium se fait en introduisant les gaz précurseurs (dichloro- ou trichlorosilane notamment) dans la chambre de réaction avec un flux assez important pour provoquer la sursaturation, et en chauffant à haute température le substrat de silicium pour accélérer la réaction.

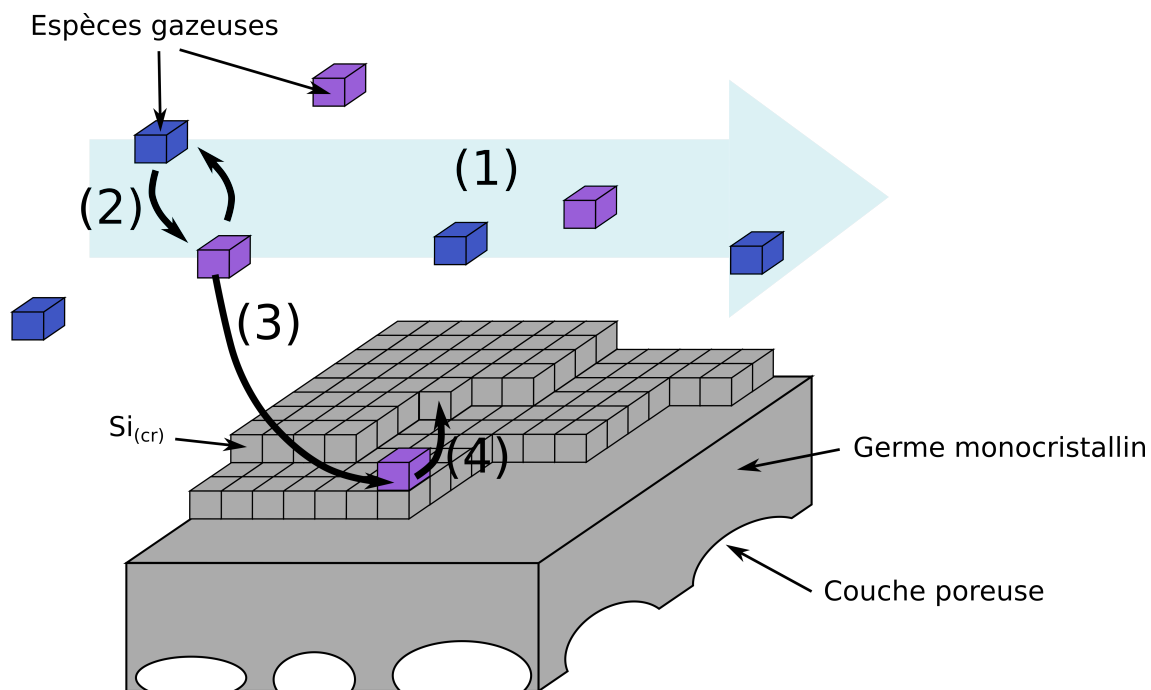


FIGURE 1.17 – Principe simplifié de croissance de silicium par épithaxie en phase vapeur. (1) Transport d'espèces gazeuses. (2) Réactions en phase gazeuse. (3) Adsorption d'espèces en surface. (4) Réactions en phase cristalline.

Les avantages de la VPE pour la fabrication de couches minces de silicium sont la grande vitesse de dépôt (jusqu'à plusieurs  $\mu\text{m}/\text{min}$ ), la très bonne qualité du matériau produit, la possibilité d'introduire des dopants pendant la croissance, et de combiner la recristallisation du silicium poreux et la croissance de silicium par

VPE.

En particulier, la durée de vie des porteurs minoritaires dans des couches reportées a fait l'objet de plusieurs études, montrant des valeurs satisfaisantes au vu des épaisseurs visées : sur type p, Powell *et al.* atteignent plus de 340  $\mu\text{s}$  sur 95  $\mu\text{m}$  [57], suivi de  $\sim 350$   $\mu\text{s}$  sur  $\sim 50$   $\mu\text{m}$  par Radhakrishnan *et al.* [25] ; et sur type n, une couche épaisse (130  $\mu\text{m}$ ) a donné une durée de vie de 3.5 ms [58], montrant la grande qualité intrinsèque du silicium produit par croissance épitaxiale, en tout cas sur type n.

Enfin, la croissance par VPE arrive à une maturation suffisante pour le transfert de la technologie à l'industrie, avec plusieurs prototypes de réacteurs industriels permettant une production à haut débit. Notamment, le réacteur ProConCVD du Fraunhofer ISE, basé sur un déplacement des wafers en continu, permet d'atteindre un débit de 1400 wafers/h et un coût pour la croissance de couches minces évalué à 5€ct/Wp [59, 60]. Le réacteur de la société Crystal Solar, qui fonctionne par chargement/déchargement de lots de 24 wafers, réalise un cycle en 55 minutes [61].

On notera que d'autres techniques de croissance ont été explorées, et notamment l'épitaxie en phase liquide (LPE) [62], dans le procédé Epilift par exemple, et le dépôt assisté par ions (IAD) [14]. Ces techniques ont toutefois été moins largement étudiées que la VPE et ont produit des couches de qualité moindre [63].

### **Procédés de report de couches**

Dans le cas de la croissance sur silicium poreux, de nombreux procédés ont été développés pour aboutir à une cellule mince reportée sur un substrat étranger. Solanki *et al.* suggèrent de classer ces procédés en fonction de l'ordre des étapes [63]. En effet, si tous ces procédés doivent commencer par la formation de silicium poreux, ils diffèrent ensuite dans l'ordre de la croissance de la couche active, du report et du détachement, et de la réalisation des éléments passifs (couches de passivation, contacts) et éventuellement du dopage de la cellule. Trois catégories se dégagent ainsi, comme illustré en Fig. 1.18.

La première catégorie commence par la croissance épitaxiale directement après la fabrication de la couche poreuse, suivi de la fabrication d'une face de la cellule (avant ou arrière suivant les procédés), puis le report et le détachement avant d'achever la fabrication de la cellule. Le procédé SPS [53] sera utilisé pour illustrer cette catégorie. Ce dernier consiste à reporter sur un substrat plastique souple la couche obtenue par croissance sur silicium poreux après fabrication des éléments de la cellule de la face avant, et à détacher la couche en appliquant une contrainte mécanique en tension qui brise les liens de la couche fortement poreuse. Il reste ainsi la cellule reportée sur plastique en face avant, et la couche faiblement poreuse en face arrière, qui fournit du piégeage optique.

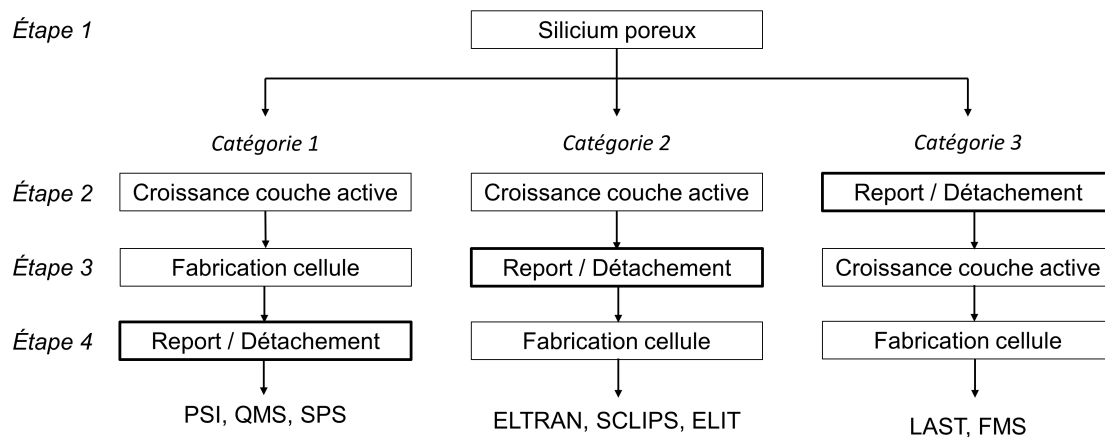


FIGURE 1.18 – Classement des différents procédés de report de couche mince

Dans la deuxième catégorie, la croissance est également réalisée directement après l'étape du silicium poreux, mais est suivie par le détachement avant la fabrication de la cellule. On utilisera ici le procédé ELIT comme exemple. Ce procédé développé à l'INL a consisté dans sa version originelle à reporter sur verre les couches minces, puis à réaliser le détachement avant de réaliser une architecture IBC en face arrière [36]. Dans une utilisation plus récente du procédé, c'est la face arrière qui est reportée sur substrat conducteur avant la réalisation de la face avant [56].

Dans la dernière catégorie, on réalise directement le détachement d'une couche de silicium poreux avant le report, la croissance et la réalisation de la cellule. Les procédés LAST et FMS se basent tous deux sur la possibilité de détacher une couche de silicium poreux en jouant sur les paramètres de l'anodisation [64]. Ensuite, la couche de silicium poreux autosupportée est attachée physiquement (procédé LAST) ou simplement supportée (procédé FMS) sur le substrat porteur avant la croissance [63]. Cette technique facilite notamment le transfert sur des substrats céramiques, particulièrement rugueux [65].

Dans toutes ces catégories, d'autres approches existent, décrites extensivement dans la littérature. On pourra par exemple se référer à [14, 53, 63] pour les détails de ces procédés. De nombreuses études réalisent également des cellules basées sur des variantes ou des mélanges d'approches, pas forcément identifiables comme un des procédés nommés en Fig. 1.18, ni parfois même classables dans une des trois catégories. La cellule détenant le record actuel dans un laboratoire académique avec 19.1% de rendement sur 43  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et une surface de 4  $\text{cm}^2$  en est un exemple [32].

#### 1.4.1.4 Discussion

Cette partie a permis de décrire plusieurs aspects de la fabrication de couches minces de silicium monocristallin et des cellules associées. Si de nombreuses techniques ont été explorées dans les dernières décennies, que ce soit au niveau de la croissance de couches, des méthodes détachement et de report ou du procédé de fabrication des cellules, les options toujours étudiées aujourd'hui sont beaucoup plus réduites : on voit notamment une large domination de l'utilisation du silicium poreux pour les procédés faisant appel à la croissance, et de la VPE pour la croissance en elle-même. Les méthodes ne nécessitant pas de croissance sont aussi entièrement d'actualité, bien qu'elles ne soient pas matures pour des substrats de grande taille.

Le succès des méthodes basées sur la croissance monocristalline sur silicium poreux par rapport aux méthodes de croissance sans silicium poreux peut s'expliquer par la relative simplicité du procédé : la fabrication de silicium poreux peut se faire rapidement sur des substrats de grande taille, et aucun traitement n'est nécessaire avant l'étape de croissance, qui peut être réalisée quasi-simultanément avec la recristallisation du silicium poreux en surface. En revanche, les méthodes sans croissance de silicium possèdent l'avantage d'un budget thermique extrêmement réduit, en particulier quand on les compare à la croissance par VPE. Ces méthodes ont prouvé leur efficacité pour produire des couches de silicium de bonne qualité, et doivent maintenant montrer leur intérêt économique à l'échelle industrielle. Si certaines y parviennent, il est alors envisageable qu'elles puissent supplanter les méthodes basées sur la croissance de silicium.

Malgré cela, la croissance monocristalline a toujours à son avantage un très large domaine d'épaisseurs de couche de silicium, du micromètre jusqu'à l'épaisseur des wafers standard. Cela permet notamment de couvrir un domaine d'épaisseurs qui n'est accessible par aucun procédé sans croissance à notre connaissance, entre 3 et 20  $\mu\text{m}$  environ (Fig. 1.19). Ces épaisseurs sont par ailleurs rendues particulièrement intéressantes par les récentes avancées dans le domaine du piégeage optique, qui permettent de compenser la faible épaisseur (voir 1.4.3).

Enfin, le classement des différents procédés de fabrication de cellule tel que proposé dans [63] semble aujourd'hui poser problème avec l'évolution des cellules TFcSi vers des dispositifs de plus en plus proches des cellules standard, disposant d'éléments passifs avancés (contacts, passivation, couches optiques) à la fois en face avant et en face arrière. Il devient ainsi difficile de ranger un procédé entre la première catégorie où la cellule est fabriquée avant le report sur substrat et la deuxième où c'est le contraire.



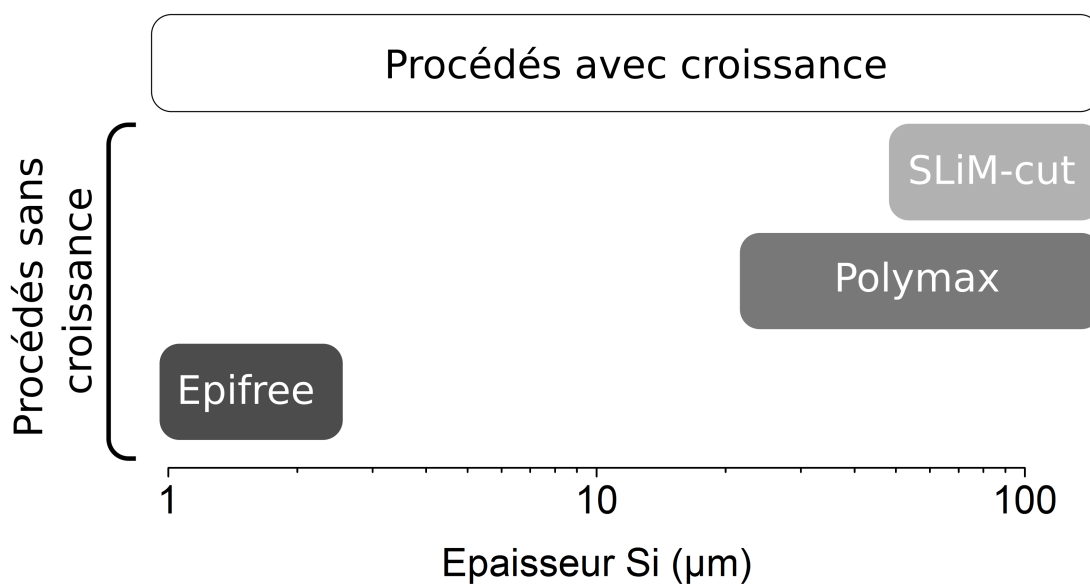


FIGURE 1.19 – Épaisseurs accessibles des couches actives en silicium pour différents procédés de détachement. L'implantation ionique et la contrainte mécanique sont représentés respectivement par les procédés Polymax et SLiM-cut.

## 1.4.2 Éléments innovants apportés par l'approche des couches minces

Le procédé de fabrication des cellules TFcSi est contraignant par bien des aspects tels que l'utilisation d'équipements non standards, la difficulté de produire des couches minces avec un débit important, ou encore la fragilité des cellules. Cependant, ces procédés de fabrication discutés en partie 1.4.1 peuvent aussi devenir des opportunités de développement d'éléments originaux pour améliorer le rendement de la cellule ou réduire le coût de fabrication. Deux exemples seront présentés dans cette partie afin de donner un aperçu des possibilités de conception offertes par les procédés de fabrication de cellules en couches minces.

### 1.4.2.1 Le dopage *in situ*

L'émetteur et le BSF sont classiquement réalisés par diffusion thermique, implantation ionique, ou dépôt de silicium amorphe dopé dans les cas des cellules HIT. Ces procédés ont l'inconvénient d'être réalisés à haute température dans les deux premiers cas, et dans tous les cas rajoutent une étape de fabrication et né-

cessitent un équipement dédié (four de diffusion, implanteur, bâti de dépôt). Or, dans le cas de couches minces de silicium réalisées par croissance épitaxiale, cette étape supplémentaire peut être intégrée pendant la croissance de la couche, sans temps additionnel, en introduisant des précurseurs gazeux contenant les dopants voulus (bore ou phosphore) pendant une partie de la croissance. Il est ainsi possible de réaliser des régions d'épaisseur et de niveaux de dopage contrôlables, avec des frontières abruptes en dopage. En particulier, l'émetteur épitaxié s'est montré très efficace, à la fois pour réaliser des économies dans le procédé et pour améliorer le rendement des cellules : sur des cellules d'épaisseur standard, le remplacement de l'émetteur diffusé par un émetteur épitaxié permet de gagner 3% en coût de production [66]. On s'attend à avoir un gain encore plus élevé en comparant les deux types d'émetteur sur une cellule épitaxiée, étant donné que l'équipement d'épitaxie peut être utilisé pour réaliser l'absorbeur et l'émetteur en même temps. Concernant les gains en performance, la possibilité de jouer à la fois sur le dopage et sur la profondeur de l'émetteur permet des gains en rendement quantique considérables dans le bleu (là où les photons sont absorbés près de la face avant) grâce à l'amélioration de passivation induite par l'émetteur épitaxié [67]. Ce type d'émetteur a notamment permis de réaliser des cellules de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec un rendement supérieur à 16% [68].

On peut aussi exploiter la possibilité de doper *in situ* pour créer un champ électrique induit dans l'absorbeur de la cellule, en faisant un gradient de niveau de dopage, qui va créer un champ électrique  $E(x)$  dans l'absorbeur à la profondeur  $x$ , exprimé par :

$$E(x) = \frac{kT}{qN_A(x)} \frac{dN_A}{dx} \quad (1.17)$$

Ce champ électrique induit redirige les porteurs minoritaires directement vers la jonction, contrairement au cas classique où ils sont soumis à la diffusion et ont un libre parcours moyen plus long avant d'atteindre la jonction, ce qui augmente la probabilité de recombinaison. Cet effet est cependant contrebalancé par la diminution de la durée de vie des porteurs à cause de l'augmentation du niveau de dopage dans la zone de champ induit [56, 69]. Ainsi, le gain possible reste faible : il reste théoriquement inférieur à 1%<sub>abs</sub> et devient négligeable si la passivation de surface et le piégeage optique sont importants [70].

#### 1.4.2.2 Le silicium poreux

Le silicium poreux utilisé pour les procédés de fabrication de cellules minces par report de couche (voir partie 1.4.1.3) peut également couvrir d'autres fonctions, et notamment un rôle de miroir conducteur en face arrière destiné à améliorer la réflectivité interne en face arrière tout en assurant la conduction du courant vers le contact. Cette fonction se base sur le fait que l'indice de réfraction du

silicium poreux est inférieur à celui du silicium et dépend de la porosité. Ainsi, il est possible de fabriquer un miroir de Bragg en alternant des couches de porosité différentes. Ce procédé a l'avantage, par rapport à un réflecteur composé d'une seule couche, de réfléchir sur une bande spectrale plus large, et donc de réfléchir plus de photons au total. De plus, il est possible technologiquement de choisir l'épaisseur des couches poreuses, et donc d'optimiser le miroir en réflectivité à une longueur d'onde choisie [56, 71]. Il est également possible de superposer des réflecteurs optimisés à différentes longueurs d'onde afin d'élargir le rang spectral réfléchi [72].

Un autre avantage des réflecteurs en silicium poreux est leur capacité à absorber les impuretés métalliques, qui peuvent provenir par exemple du substrat utilisé pour le report, et à limiter ainsi la concentration de défauts profonds dans le volume de la cellule épitaxiée [73, 74].

Au final, cette technique permet de réaliser des cellules épitaxiées sur silicium poreux, avec un gain de rendement quantique largement amélioré dans le rouge, là où les photons non réfléchis sont perdus [56, 71, 72]. De plus, la dégradation des performances électriques causée par le silicium poreux, recombinaison pour les porteurs minoritaires, n'est pas forcément dissuasive, une perte de  $V_{oc}$  relativement faible ayant été déjà observée sur une cellule ayant au final permis un rendement supérieur à 15% sur une épaisseur de silicium épitaxié de 19  $\mu\text{m}$ , avec un gain en rendement proche de 1%<sub>abs</sub> [75]. Il est toutefois indispensable d'utiliser un BSF pour bloquer les recombinaisons des porteurs minoritaires autour du silicium poreux [74].

### 1.4.3 Réalisations de cellules TFcSi

#### 1.4.3.1 Contraintes liées aux couches minces et solutions technologiques

Cette partie reprend les conclusions des sections précédentes, sur la théorie des cellules TFcSi et les contraintes liées aux architectures de cellule et aux procédés spécifiques aux couches minces, en explicitant des solutions technologiques aux problèmes évoqués.

#### **Piégeage optique**

La partie 1.2.1 développe largement le problème de l'absorption réduite dans les couches minces. Il convient donc d'utiliser des solutions technologiques pour améliorer le piégeage optique et par conséquent l'absorption. Ce problème existe aussi (avec une importance réduite) sur les cellules d'épaisseur standard, et est résolu par l'emploi d'une texturisation en face avant suivi du dépôt d'une couche anti-reflet, et par un réflecteur en face arrière optimisé pour les grandes longueurs d'onde.

Sur des cellules minces, les pertes optiques sont plus importantes, et l'épaisseur de substrat consommé par le procédé de texturisation standard devient importante devant l'épaisseur totale du substrat. De plus, des photons de plus haute longueur d'onde traversent l'épaisseur de la cellule sans être absorbés, et doivent être réfléchis. Il est donc pertinent d'envisager des alternatives aux solutions classiques de piégeage optique. Ce sujet a fait l'objet d'un grand intérêt ces dernières années, avec de nombreux schémas innovants de piégeage optique en face avant et arrière, permettant théoriquement de dépasser la limite lambertienne de piégeage optique [76, 77, 78].

En face avant, l'inclusion d'éléments photoniques a permis un gain important en courant photogénéré. Par exemple, l'utilisation de diffuseurs de Mie gravés en surface de l'absorbeur ont permis d'atteindre une réflectivité normalisée de 1.3% [79]. Leur utilisation dans une cellule de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur donne un rendement théorique de 21.5% d'après des simulations numériques (en supposant une très bonne passivation de surface), soit un rendement comparable aux cellules d'épaisseur standard actuelles [80]. D'autres procédés basés sur des nanostructures photoniques en deux dimensions ont montré des performances optiques en incidence normale légèrement supérieures à celles d'une texturisation classique, et avec un comportement bien meilleur en incidence oblique et une profondeur de substrat gravé très réduite [81]. Sur des couches de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, on a pu observer expérimentalement un gain de +20% en  $J_{\text{sc}}$  [50]. De plus, ces éléments photoniques peuvent être fabriqués par nanoimpression [82], procédé de lithographie à bas coût, ce qui peut les rendre compatibles avec les objectifs des cellules en couches minces.

En face arrière, le piégeage optique peut être amélioré de façon simple en abaissant la longueur d'onde d'optimisation de la réflectivité interne [14]. Cette dernière correspond à un maximum de photons qui atteignent la face arrière avant d'être absorbés, et donc qui peuvent être réfléchis. Ainsi, pour une cellule plus mince, le réflecteur arrière devra être optimisé à une longueur d'onde inférieure. Une autre façon d'améliorer la réflectivité interne en face arrière, sans consommer une forte épaisseur de substrat par le procédé de texturisation classique, consiste à intégrer un réseau de diffraction, similairement aux concepts photoniques utilisés en face avant. La simulation de cette structure a montré un net gain en  $J_{\text{sc}}$ , avec +1.7  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans une cellule standard de 180  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [83]. Sur une cellule mince, les résultats de simulation sont encore plus spectaculaires, avec un gain de +5.1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ou +17% en relatif pour une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  [84].

### **Passivation de surface**

Les recombinaisons de surface sont critiques pour les cellules en couche mince (voir 1.2.2), d'où la nécessité d'utiliser des schémas de passivation avancés pour leur réalisation. On peut envisager par exemple la passivation par couches d'alumine

déposées en couches atomiques (*Atomic Layer Deposition*, ALD), dont l'emploi sur les deux faces de cellules de 43  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a conduit à un rendement de 19.1% [32]. Son autre avantage est sa grande conformité, qui permet de passiver également des surfaces structurées (texturisées par exemple). D'autres schémas de passivation sont possibles, par exemple l'utilisation de silicium amorphe pour former une cellule HIT.

De plus, les éléments de piégeage optique sont souvent fabriqués par gravure du silicium, qui peut être source de dégradation électrique de la surface. Cette dégradation est responsable du peu de résultats en rendement de conversion de cellules minces incluant des éléments photoniques pour le piégeage optique : par exemple, sur une cellule de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, le passage du  $J_{sc}$  de 12.8 à 15.4  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  en intégrant un cristal photonique bidimensionnel en face avant montre l'efficacité de la structure pour le piégeage optique ; mais le  $V_{oc}$  chute de 548 à 403 mV, et le FF de 66% à 56%, ce qui au final dégrade le rendement, qui passe de 4.6% à 3.5% [50]. Par conséquent, cette implémentation photonique est un handicap pour la cellule à ce stade d'optimisation à cause de pertes électriques supplémentaires. Cependant, il a été récemment montré que ces pertes électriques ne sont pas systématiques avec l'intervention de nanostructures photoniques, mais dépendent fortement du procédé de gravure utilisé [85]. Notamment, les structures réalisées par gravure plasma, comme utilisé dans l'exemple ci-dessus, endommagent fortement la passivation de surface. Au contraire, des structures photoniques formées de pyramides inversées et réalisées par gravure humide ont montré des performances électriques proches, voire indifférenciables, de surfaces planes. Un tel procédé de fabrication de nanostructures photoniques conciliant aspects optiques et électriques pourrait permettre de voir émerger des cellules minces à des rendements encore non atteints, sans consommer la partie active par le procédé standard de texturisation.

### **Contamination du substrat porteur**

Cette troisième contrainte pour la fabrication de cellules en couches minces est liée non pas à la physique de la cellule, mais au procédé de fabrication lui-même. En effet, les cellules minces doivent être reportées sur un substrat auto-supporté mécaniquement et bon marché pour être utilisables. Or, la contrainte de coût impose d'utiliser un matériau à bas coût potentiellement contaminant pour le silicium, notamment par des impuretés métalliques qui peuvent dégrader fortement les performances électriques de la cellule [86]. Ce problème peut être résolu soit en utilisant un substrat (ou superstrat) porteur d'un matériau peu contaminant, tel que du verre [39] ; soit en utilisant une couche barrière entre la cellule et le substrat porteur. On pourra par exemple utiliser un miroir en silicium poreux entre une cellule épitaxiée et un substrat en silicium de qualité métallurgique, qui jouera par ailleurs le rôle de réflecteur optique [73]. Une autre possibilité est d'interposer des

couches métalliques ou diélectriques entre cellule et substrat porteur, qui peuvent aussi être des couches de passivation, des couches optiques ou des contacts. Cette possibilité a permis d'obtenir une cellule de 18  $\mu\text{m}$  d'épaisseur reportée sur acier avec un rendement de 16.8% [87].

### 1.4.3.2 Exemples de réalisations

Cette partie rassemble quelques exemples de réalisations de cellules TFcSi ayant abouti à des rendements notables au vu de leur épaisseur, et intégrant les contraintes de conception propres aux couches minces.

#### Cellule de l'ISFH (43 $\mu\text{m}$ )

La cellule développée en 2011 par Petermann *et al.* à l'ISFH [32] détient le record actuel de rendement de conversion dans un laboratoire académique, avec 19.1% (le record absolu revient à l'entreprise Solexel avec 20.6% [88]). La couche active est réalisée par croissance épitaxiale sur silicium poreux, et intégrée dans une architecture PERC : la couche mince de type p détachée (non reportée) reçoit une texturisation alcaline qui conduit à la formation de pyramides de grande taille, un émetteur type n de 100  $\Omega/\text{sq}$ , puis une empilement  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$  en face arrière pour la passivation, ouvert localement par laser puis contacté avec de l'aluminium. En face avant, une couche très mince d' $\text{AlO}_x$  est déposée par ALD, puis les métallisations sont définies, créant des contacts tunnel, avant de déposer une couche de  $\text{SiN}_x$  antireflet (Fig. 1.20).

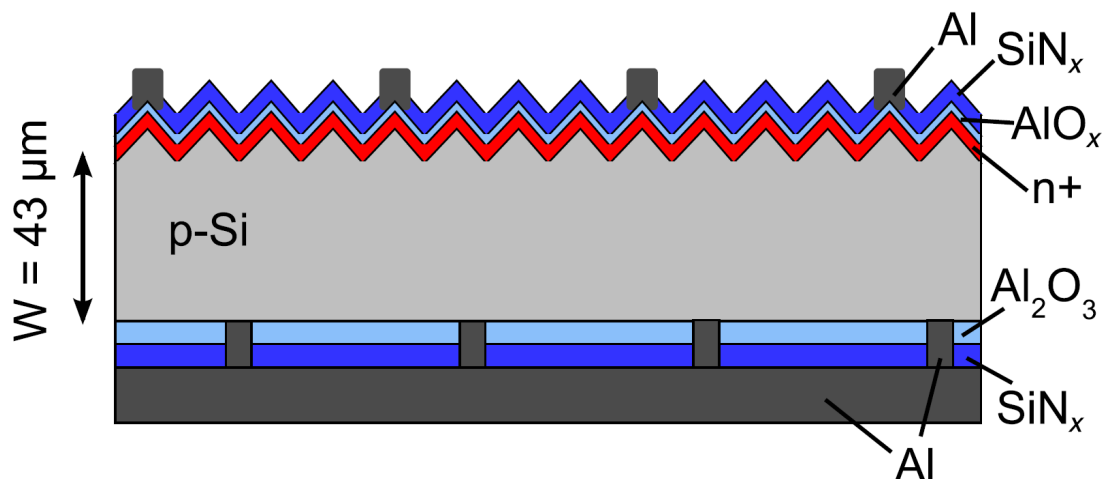


FIGURE 1.20 – Cellule TFcSi de l'ISFH. Source : [32]

On remarquera d'abord que le schéma de piégeage optique mis en place ne contient que des éléments utilisés couramment dans la plupart des cellules solaires en silicium : texturisation alcaline, couche antireflet et couche réfléchissante en face arrière. La valeur de  $J_{sc}$  obtenue étant de  $37.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , elle est relativement proche du maximum de courant photogénéré théorique donné en Fig. 1.6, autour de  $42 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Le piégeage optique est donc efficace pour l'épaisseur de  $43 \mu\text{m}$  de la cellule, malgré sa simplicité. De plus, la passivation de surface utilisant de l'alumine déposé par ALD et des contacts par effet tunnel est également performante comme en témoigne le  $V_{oc}$  à  $650 \text{ mV}$ .

Finalement, cette cellule montre le potentiel de la technologie TFcSi, avec procédé de fabrication et un rendement proches des standards industriels actuels.

### Cellule de l'UNSW (18 $\mu\text{m}$ )

Cette cellule, qui a permis d'obtenir un rendement de 16.8% sur  $18 \mu\text{m}$ , a la particularité d'être reportée sur un substrat en acier [87]. La couche active est également faite par épitaxie sur silicium poreux, en incluant le dopage de l'émetteur en face arrière et d'un FSF *in situ*. La face arrière est ensuite réalisée pour obtenir une cellule PERC, puis la cellule est reportée sur le substrat en acier par le biais d'un collage à base de métal, non détaillé. La cellule reportée est ensuite détachée du substrat source, puis la face avant est traitée avec la gravure du silicium poreux résiduel, une texturisation alcaline, le dépôt d'une couche antireflet, et la formation de contacts dopés par laser (Fig. 1.21).

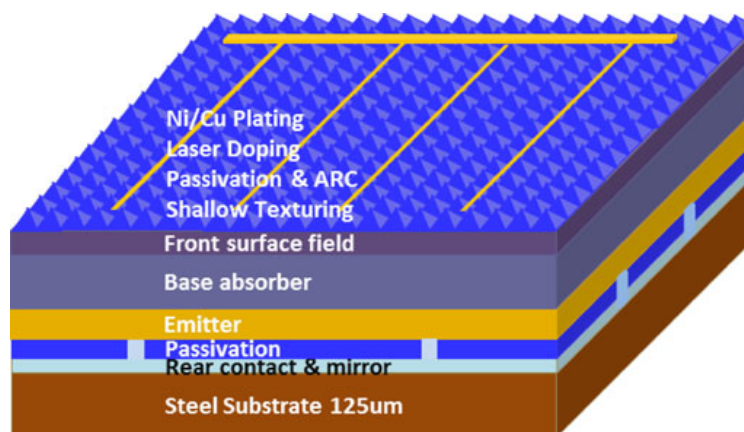


FIGURE 1.21 – Cellule TFcSi de l'UNSW, reportée sur acier. Source : [87]

Cette cellule montre la possibilité de transfert sur un substrat porteur contenant beaucoup d'impuretés métalliques, avec un rendement de conversion élevé au vu de l'épaisseur. On notera aussi la preuve de l'efficacité du dopage *in situ*, qui simplifie

grandement le procédé de fabrication (voir 1.4.2), et qui est ici utilisé pour former un émetteur situé en face arrière et un FSF, probablement pour éviter les courts-circuits après la texturisation de la face avant, qui est réalisée alors que l'émetteur est déjà en place. De plus, l'ajout de la texturisation a donné un gain en  $J_{sc}$  de  $+7.59 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , soit  $+28\%$ , sans compromettre le  $V_{oc}$ . Le schéma utilisé pour le piégeage optique est donc ici aussi très efficace, malgré sa simplicité et la faible épaisseur de la couche active.

### Cellule du projet européen PNV (1 $\mu\text{m}$ )

Cette cellule ultra-mince développée dans le cadre du projet européen PNV est l'un des rares exemples de cellules TFcSi fonctionnelles intégrant une nanostructure photonique pour le piégeage optique [81, 82]. Elle est fabriquée à partir de silicium poreux réorganisé pour former une couche monocristalline de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suivi d'une épitaxie de 250 nm de silicium p+ pour former un BSF, contacté directement par une couche d'aluminium. La face avant reçoit une nano-texturisation par une combinaison de lithographie par nanoimpression (NIL) et de RIE, suivi du procédé de cellule HIT (Fig. 1.22).

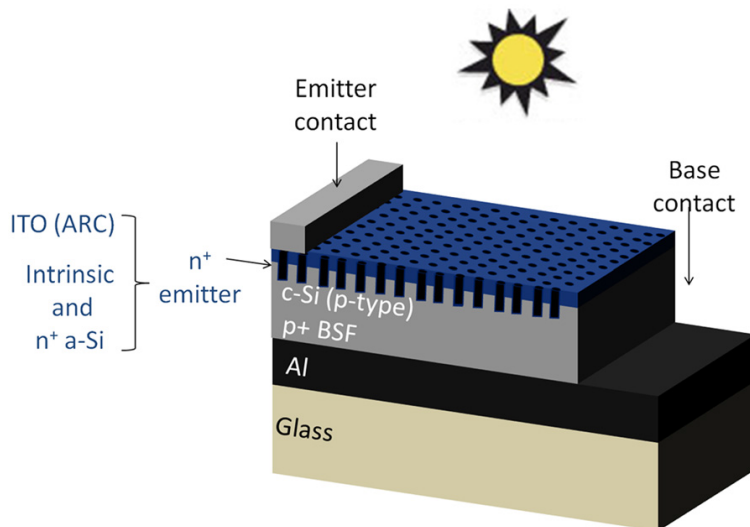


FIGURE 1.22 – Cellule ultra-mince TFcSi du projet européen PNV avec nanostructure photonique. Source : [82]

Le rendement obtenu s'élève à  $4.8\%$ , contre  $4.4\%$  pour une cellule sans texturisation soit un gain de  $+9\%$  apporté par la nanostructure photonique. Cet écart relativement faible au vu de la très petite épaisseur de cellule est à nuancer, le  $J_{sc}$  subissant un accroissement bien plus important, de  $12.5$  à  $15.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  soit  $+22\%$ . Le  $V_{oc}$  chute de  $471$  à  $435 \text{ mV}$  à cause de la forte recombinaison en surface



des nanostructures gravées par RIE, ce qui explique le gain réduit en rendement. Cette cellule montre donc bien le potentiel des nanostructures photoniques pour les couches ultra-minces, qui permettent d'avoir un piégeage optique efficace tout en évitant la texturisation classique qui consommerait un volume bien trop élevé de la cellule au regard de son épaisseur. On notera aussi que le rendement mesuré possède une importante marge de progression en allant vers des structures plus complexes (passivation et couche réfléchissante en face arrière) et des éléments photoniques moins destructeurs pour la durée de vie en face avant.

## 1.5 La cellule photovoltaïque TFcSi à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon

Cette dernière partie s'attache à décrire la cellule TFcSi envisagée à l'INL pour atteindre le haut rendement tout en gardant un procédé compatible avec l'objectif de bas coût des couches minces. La synthèse des informations des parties précédentes permettra de préciser les caractéristiques recherchées pour cette cellule, ainsi que le procédé de fabrication correspondant. Enfin, les points verrouillant la fabrication de cette cellule seront identifiés, et serviront de base à ce travail de thèse.

### 1.5.1 Description de la cellule

Les parties précédentes ont pu mettre en avant différents points critiques lors de la fabrication de cellules minces en silicium. Notamment, les besoins de piégeage optique et de passivation de surface sont primordiaux, tout comme un procédé de fabrication peu coûteux.

Tout d'abord, l'épaisseur choisie se situe autour de 40  $\mu\text{m}$ . En effet, cette épaisseur permet un courant photogénéré maximal proche des cellules épaisses [8] tout en étant plus de 4 fois plus mince ce qui permet une économie substantielle de silicium. Bien sûr, cette épaisseur ne correspond pas à un minimum démontré en termes de coût par watt-crête, d'autres épaisseurs auraient pu être considérées. Toutefois, les optimisations à réaliser sur une telle cellule peuvent être transposables à d'autres épaisseurs.

Nous avons fait le pari d'une cellule PERC pour le procédé relativement simple et peu coûteux que cette architecture implique, et les très bons rendements déjà établis dans d'autres groupes. De plus, on a déjà pu voir que cette architecture peut être favorable en termes de prix du watt-crête. Ce choix peut aussi être vu comme une première étape avant d'aller vers un procédé plus complexe tel qu'une cellule IBC.

La couche active sera réalisée par VPE sur une bicouche de silicium poreux avec le réacteur VPE de l'INL, qui produit des couches à une vitesse de  $1 \mu\text{m}/\text{min}$  environ [40, 56]. L'émetteur sera réalisé *in situ* afin simplifier le procédé.

Ensuite, on souhaite réaliser une nanostructuration de la face avant pour former des pyramides régulières inversées de petite taille ( $< 1 \mu\text{m}$ ) par gravure humide, en lieu et place de la texturisation standard créant des pyramides aléatoires d'une taille de plusieurs micromètres, et consommant jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres de silicium. Ce procédé permet non seulement d'obtenir un très bon piégeage optique et une bonne passivation de surface, mais évite aussi la consommation du substrat par la gravure humide, qui crée des pertes optiques dans les faibles épaisseurs, comme détaillé au chapitre 3.

Concernant la face arrière, nous faisons le choix d'un traitement constitué de couches diélectriques passivantes déposées en phase vapeur chimiquement assistée par plasma (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD), comme sur une cellule PERC classique, en y ajoutant une optimisation en réflectivité aux longueurs d'onde appropriées pour les cellules en couche mince. Ce choix est motivé par une volonté de proposer un coût de fabrication compétitif, en ajoutant le fait que des réalisations de cellules ont montré que ce choix d'un procédé simple en face arrière permet d'atteindre une photogénération très élevée [32]. L'ouverture des couches diélectriques devra se faire sans faire appel à la lithographie, procédé non compatible avec les exigences de coût. Le procédé le plus exploré dans la littérature, qui sera choisi ici, est l'ablation par laser, qui permet l'ouverture localisée à très grande vitesse (voir chapitre 2). On prendra le contact en face arrière avec de l'aluminium, utilisé classiquement dans la fabrication de cellules photovoltaïques.

Enfin, le report de la couche mince se fera sur un substrat épais de silicium fritté développé par l'entreprise S'TILE. Ce matériau possède l'avantage d'être très bon marché, conducteur et de supporter des températures élevées. Il est fabriqué à partir de poudres micrométriques de silicium assemblées en wafer par frittage à haute température et haute pression. Plus de détails sur l'entreprise S'TILE et son procédé de fabrication de silicium fritté seront donnés en annexe A. Par ailleurs, le report sur ce substrat nécessite un collage assurant une bonne tenue mécanique et un bon contact électrique entre le substrat porteur et le contact arrière de la cellule. Ce point sera développé au chapitre 2.

En conclusion, la cellule TFcSi ainsi imaginée et représentée en Fig. 1.23 fait le choix d'une architecture relativement simple tout en intégrant des éléments spécifiques aux cellules minces, avec notamment une emphase sur le piégeage optique. A notre connaissance, il n'a été testé sur des cellules de cet ordre d'épaisseur qu'au moyen d'une texturisation classique, malgré les avantages que pourrait avoir une nanostructuration y compris à des épaisseurs de plusieurs dizaines de micromètres. La passivation de surface n'est pas négligée pour autant grâce à l'utilisation de

l'architecture PERC et en faisant le choix d'une nanostructuration *a priori* peu limitante pour la passivation [85]. On notera que cette vision de la cellule TFcSi est la conséquence de nombreux compromis entre coût de fabrication et rendement de conversion, et n'est bien sûr pas la seule piste possible. Seules la fabrication de démonstrateurs de cellules conduisant à un haut rendement et l'analyse du coût de fabrication d'une telle cellule permettent de trancher sur la viabilité industrielle de la solution.

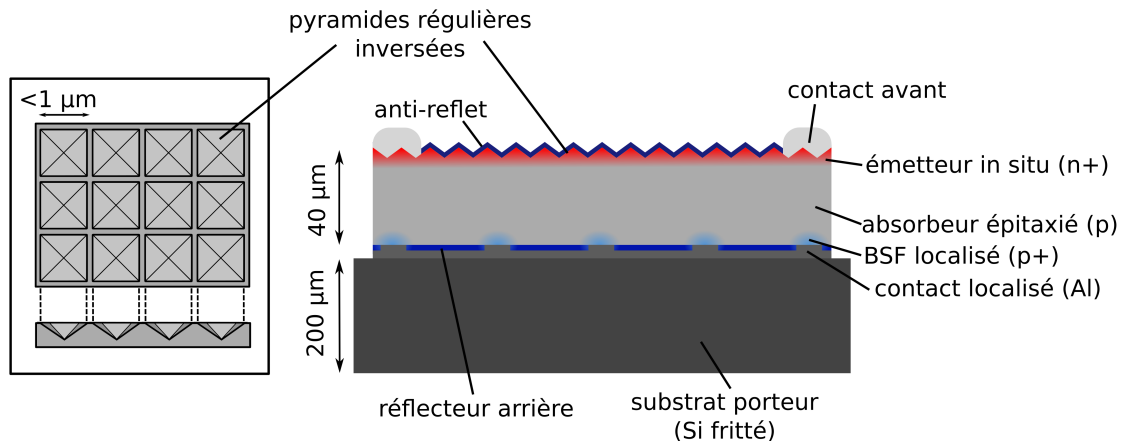


FIGURE 1.23 – Cellule TFcSi développée dans ce travail de thèse. En encart : pyramides régulières nanostructurées.

### 1.5.2 Procédé de fabrication

Le procédé envisagé pour la fabrication de la cellule est représenté en Fig. 1.24. Chaque étape est à présent détaillée :

1. Choix du wafer source
2. Porosification du wafer source en deux couches de porosités différentes (cf. 1.4.1.3)
3. Croissance épitaxiale incluant un émetteur n+ côté silicium poreux
4. Face arrière : nettoyage Piranha et dépôt du réflecteur diélectrique par PECVD
5. Face arrière : Ablation laser du réflecteur
6. Face arrière : Dépôt du contact arrière par évaporation (aluminium)
7. Report sur substrat porteur en silicium fritté par collage eutectique. L'étape de collage à haute température permet la diffusion de l'aluminium formant le BSF localisé p+

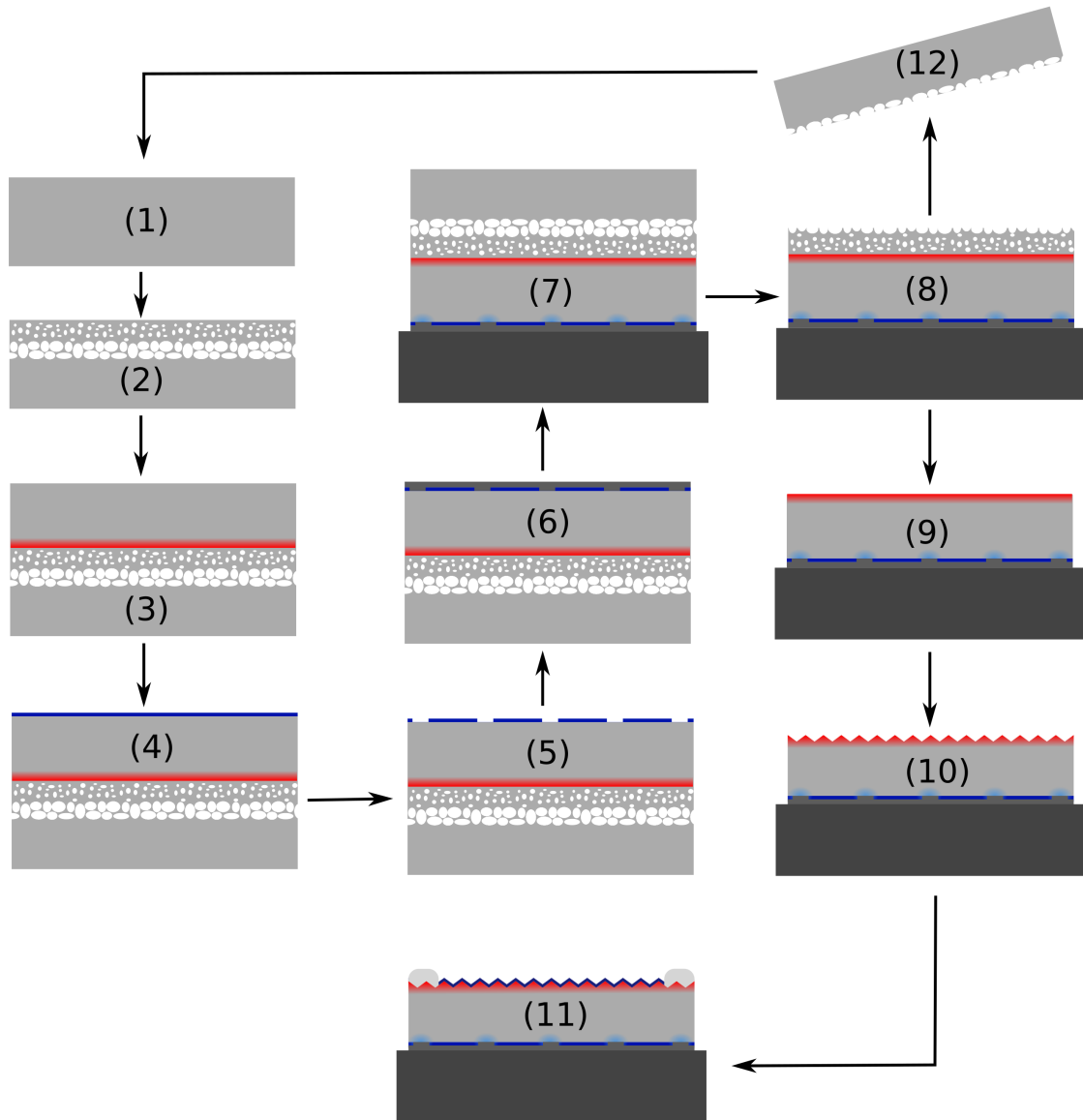


FIGURE 1.24 – Procédé de fabrication de la cellule envisagée.

8. Détachement de la cellule reportée et du wafer source par bain ultrasonique
9. Nettoyage chimique du silicium poreux résiduel sur la cellule
10. Face avant : nanotexturisation de la surface par NIL
11. Face avant : nettoyage Piranha, dépôt de la couche antireflet par PECVD et des contacts en face avant par évaporation
12. Nettoyage chimique du substrat source (silicium poreux résiduel) pour une nouvelle utilisation

Le nettoyage « Piranha » des étapes 4 et 11 consiste en une trempe de l'échantillon dans une solution d'acide fluorhydrique diluée (HF), puis dans une solution d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2/H_2SO_4$ ), puis à nouveau dans le HF. Ce nettoyage permet d'enlever les impuretés en surface du silicium avant le dépôt d'une couche de passivation et améliore grandement la durée de vie.

Pour des raisons techniques et pratiques, les cellules seront fabriquées dans ce travail de thèse à partir de wafers commerciaux de 40  $\mu m$  d'épaisseur pour simuler la croissance de la couche épitaxiée et réaliser différentes étapes de ce procédé.

### 1.5.3 Verrous technologiques

#### 1.5.3.1 Réflecteur en face arrière

Le réflecteur en face arrière réalisé dans les étapes 4, 5 et 6 du procédé de fabrication de la cellule doit réunir plusieurs qualités : réflectivité interne et niveau de passivation les plus élevés possibles, sans en délaissier un pour l'autre, compatibilité avec le reste du procédé de fabrication. Notamment, l'étape d'ablation laser est problématique car susceptible d'endommager le substrat en envoyant un rayonnement important, pouvant interagir avec le réseau cristallin du silicium en provoquant un changement de phase et en créant des défauts. Ce problème est d'autant plus critique que les cellules sont minces et donc sensibles aux dommages en surface. Ensuite, le collage eutectique nécessaire pour le report mécanique et électrique de la cellule sur le substrat fritté se réalise par définition à une température égale ou supérieure au point eutectique du système Al-Si, soit 580 °C. A une telle température, les propriétés passivantes des diélectriques sont susceptibles d'être modifiées. Le réflecteur doit donc être compatible en termes de passivation avec l'étape de collage. Ces points feront l'objet du chapitre 2, qui développera une solution visant à concilier tous ces aspects pour la réalisation d'un réflecteur diélectrique pour la face arrière des cellules TFcSi.

#### 1.5.3.2 Nanostructuration en face avant

La texturisation en face avant est un procédé ne comportant qu'une étape de gravure humide dans le cas classique de pyramides aléatoires, mais nécessite des

étapes de lithographie dans le cas d'une structuration régulière qui, si elles sont potentiellement compatibles avec les standards industriels, présentent tout de même une difficulté de mise en oeuvre et la mise en place d'un procédé de fabrication peu commun pour les cellules photovoltaïques en silicium. Ce procédé, ainsi que la caractérisation de nanostructures optiques et l'étude du gain potentiel d'une cellule de 40  $\mu\text{m}$  avec la nanostructuration seront présentés dans le chapitre 3.

## 1.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de développer les problématiques rencontrées pour la fabrication de cellules photovoltaïques en couches minces de silicium cristallin présentant un bas coût de fabrication et un haut rendement de conversion ; et d'esquisser l'architecture et le procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque pouvant répondre à ces critères.

En premier lieu, la motivation essentielle de l'utilisation de cellules d'épaisseur réduite a été décrite, à savoir de réduire les coûts de production de la cellule, et en conséquence du module et de l'installation photovoltaïque complète, afin d'implanter efficacement l'énergie photovoltaïque dans le paysage énergétique. Il a été montré que l'approche traditionnelle de production de wafers de silicium pour le photovoltaïque se heurte à long terme à une limite en terme de coût de fabrication, d'où le besoin de recourir à des méthodes innovantes pour produire des wafers d'épaisseur réduite, et donc de coût réduit.

Le fonctionnement théorique d'une cellule photovoltaïque en silicium cristallin d'épaisseur réduite à ensuite été décrit en mettant en avant les différences avec les cellules standards. Il en ressort un certain nombre d'adaptations à effectuer, et notamment un soin particulier à apporter au schéma de piégeage optique utilisé, à la passivation de surface et au choix du niveau de dopage.

La problématique suivante a été le choix d'une architecture de cellule photovoltaïque adaptée aux cellules en couches minces, à la fois d'un point de physique, technologique et économique. De nombreux avantages et inconvénients ont été relevés pour chaque technologie. Cependant, il apparaît préférable de privilégier une architecture apportant un bon niveau de passivation, excluant ainsi l'architecture Al-BSF. Une préférence claire n'a pas été trouvée parmi les architectures plus avancées PERC, IBC et HIT, chacune présentant de bons points pour les cellules en couches minces. Cependant, l'architecture PERC a été choisie pour ce travail pour sa plus grande simplicité de procédé de fabrication tout en apportant un bon niveau de passivation.

Ensuite, la description des procédés de fabrications de cellules en couches minces de silicium cristallin a permis de justifier le choix du procédé de détachement de couches épitaxiées sur silicium poreux, procédé par ailleurs dominant aujourd'hui

dans la recherche. Des exemples de réalisations de cellules ont été donnés.

Enfin, la cellule envisagée au cours de ce travail de thèse a été décrite, en plus de son procédé de fabrication, en prenant compte des contraintes énoncées dans les sections précédentes du chapitre. Les verrous technologiques à lever pour aboutir à cette cellule ont été identifiés, et feront l'objet des chapitres 2 pour la face arrière de la cellule, et 3 pour la face avant. Finalement, la réalisation de cellules sera décrite dans le chapitre 4.

# Chapitre 2

## Optimisation de la face arrière

Ce chapitre vise à développer une solution pour la face arrière de cellules prenant en compte l'ensemble des exigences décrites dans le chapitre 1 : passivation, réflectivité interne, compatibilité avec le procédé des cellules PERC et avec le procédé de report des cellules minces. Après avoir explicité cette solution pour la face arrière, elle sera réalisée, caractérisée et optimisée sur des structures de test afin de l'implémenter de manière optimale dans une cellule TFcSi.

### 2.1 Problématique

Dans cette section, les différentes exigences de la face arrière de la cellule étudiée sont détaillées. En particulier, il s'agit de répondre à un double cahier des charges : celui des cellules PERC et des cellules TFcSi. Les premières exigent une passivation de surface performante et la possibilité de pratiquer une ouverture locale des couches de passivation par laser en endommageant le substrat le moins possible. Les secondes nécessitent en plus une face arrière réfléchissante afin de piéger efficacement la lumière. En outre, pour notre procédé, ce miroir arrière doit être compatible avec l'étape de collage à haute température sur un substrat bas coût. Par ailleurs, celui-ci doit faire office de barrière à la diffusion des éventuelles impuretés métalliques contenues dans ce substrat bas coût. Ces différents aspects seront donc décrits séparément avant d'être unifiés dans une seule solution qui fera l'objet des sections suivantes.

#### 2.1.1 Passivation de surface et réflectivité

La passivation de surface du silicium monocristallin est très largement explorée dans la littérature [89]. Cependant, la conciliation entre passivation et réflectivité a été moins étudiée. Ces deux aspects et leur mise en commun sont présentés ici.



### 2.1.1.1 Rappel sur la passivation de surface

La passivation de surface regroupe l'ensemble des moyens mis en oeuvre pour prévenir la recombinaison des porteurs minoritaires à une interface de la couche active. Celles-ci sont dues à des liaisons pendantes aux interfaces à cause de la discontinuité du réseau cristallin, qui créent des centres de capture pour les porteurs minoritaires. La réduction de ces recombinaisons peut résulter de deux types de mécanisme :

**Passivation chimique par neutralisation des défauts d'interface :** Cet effet de passivation provient d'éléments venant combler les liaisons pendantes par affinité chimique, neutralisant ainsi le site de recombinaison. Par exemple, on peut utiliser de l'hydrogène provenant d'une couche diélectrique pour combler les liaisons pendantes. Cet effet est quantifié par la densité d'états d'interfaces ( $D_{it}$ , exprimée en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ). Des couches diélectriques telles que le nitrure de silicium amorphe hydrogéné ( $\text{a-SiN}_x \text{:H}$ , ou simplement  $\text{SiN}_x$ ) sont utilisées pour obtenir cet effet de passivation.

**Passivation par effet de champ :** Cet effet consiste, plutôt que de neutraliser les sites de recombinaison à l'interface, à repousser électriquement de l'interface les porteurs de charges susceptibles de se recombiner. Pour cela, l'effet exploite les charges électriques fixes présentes dans les couches diélectriques, qui vont induire une charge image de signe opposé dans le silicium et créer ainsi une courbure des bandes de conduction et de valence à l'interface avec le diélectrique. Deux régimes peuvent se produire et permettre la passivation par effet de champ selon le type de dopage du semi-conducteur et le signe des charges fixes : pour des charges fixes positives (respectivement négatives), un régime d'*accumulation* de porteurs majoritaires se produit à la surface du silicium de type n (respectivement p) en créant un champ répulsif pour repousser les minoritaires loin de l'interface recombinante. Pour du silicium de type p (respectivement n), les charges positives (respectivement négatives) créent un régime d'*inversion* si leur densité ( $Q_f$ , exprimé en  $\text{cm}^{-2}$ ) est suffisamment élevée pour créer une zone de charge d'espace, voire une inversion de population, où les porteurs minoritaires repoussent les majoritaires loin de l'interface, bloquant la recombinaison surfacique (Fig. 1.7). La figure 2.1 synthétise ces différents cas.

### 2.1.1.2 Rappel sur l'optique des couches minces

La réflectivité interne de la face arrière de la cellule doit être maximisée, comme expliqué en partie 1.2.1. Pour réaliser cette optimisation, on peut modéliser la face arrière de la cellule comme un empilement de couches minces entourées d'un milieu ambiant et d'un substrat semi-infinis, définies par leurs épaisseurs  $d_j$  et

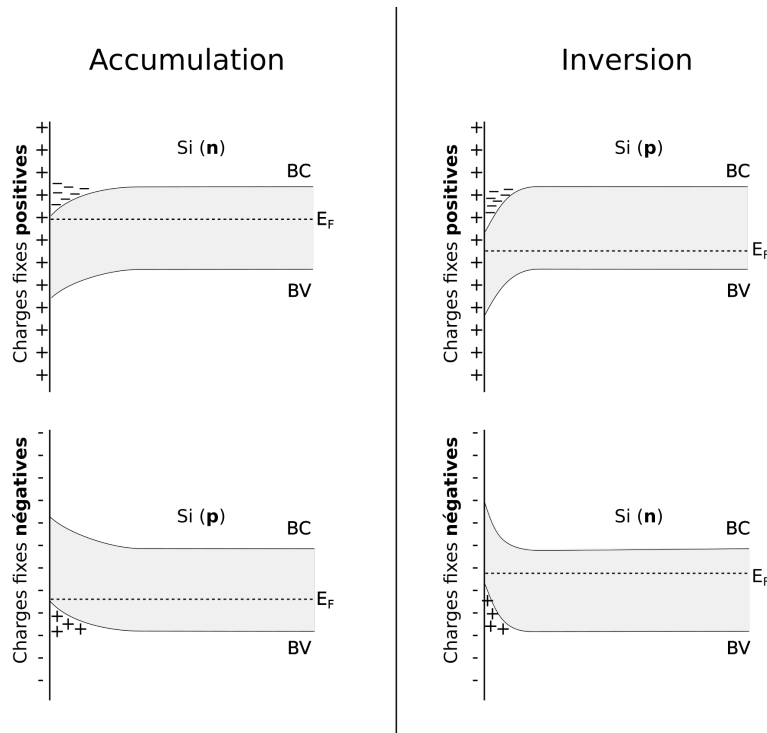


FIGURE 2.1 – Schéma de bande d’une structure diélectrique-semiconducteur sous l’effet de charges fixes dans le diélectrique. BC : bande de conduction. BV : bande de valence.  $E_F$  : niveau d’énergie de Fermi.

leurs indices optiques complexes

$$\mathbf{n}_j = n_j + i k_j \quad (2.1)$$

où  $n_j$  et  $k_j$  sont les parties réelles (indice de réfraction) et imaginaires (coefficient d’extinction) respectivement. On notera les indices optiques du milieu ambiant et du substrat  $\mathbf{n}_a$  et  $\mathbf{n}_s$ . La lumière traverse le milieu  $j$  avec un angle  $\theta_j$  par rapport à l’incidence normale. Les coefficients de transmission et de réflexion  $t_{ij}$  et  $r_{ij}$  à l’interface entre deux milieux  $i$  et  $j$  considérés semi-infinis sont alors données par la loi de Fresnel :

$$t_{ij}^s = \frac{2\mathbf{n}_i \cos \theta_i}{\mathbf{n}_i \cos \theta_i + \mathbf{n}_j \cos \theta_j} \quad (2.2)$$

$$t_{ij}^p = \frac{2\mathbf{n}_i \cos \theta_i}{\mathbf{n}_i \cos \theta_j + \mathbf{n}_j \cos \theta_i} \quad (2.3)$$

et :

$$r_{ij}^s = \frac{\mathbf{n}_i \cos \theta_i - \mathbf{n}_j \cos \theta_j}{\mathbf{n}_i \cos \theta_i + \mathbf{n}_j \cos \theta_j} \quad (2.4)$$

$$r_{ij}^p = \frac{\mathbf{n}_i \cos \theta_i - \mathbf{n}_j \cos \theta_j}{\mathbf{n}_i \cos \theta_j + \mathbf{n}_j \cos \theta_i} \quad (2.5)$$

Les notations  $s$  et  $p$  correspondent respectivement aux cas d'ondes transverses électriques (TE) et transverses magnétiques (TM).

L'angle d'incidence  $\theta_j$  dans la couche  $j$  est calculé à partir de l'angle d'incidence  $\theta_i$  de la couche  $i$  d'après la loi de Snell-Descartes :

$$\mathbf{n}_i \sin \theta_i = \mathbf{n}_j \sin \theta_j \quad (2.6)$$

On se place maintenant dans le cas d'une couche  $i$  incluse dans un empilement de  $N$  couches d'épaisseur finie entourées de milieux semi-infinis (Fig. 2.2). On souhaite calculer les coefficients de transmission  $t_i$  et de réflexion  $r_i$  d'une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  à l'interface entre la couche  $i$  et la couche suivante  $j$  de l'empilement. Les lois de l'optique ondulatoire donnent alors :

$$t_i = \frac{t_{ij} t_j e^{2i\beta_i}}{1 + r_{ij} r_i e^{2i\beta_i}} \quad (2.7)$$

$$r_i = \frac{r_{ij} + r_j e^{2i\beta_i}}{1 + r_{ij} r_j e^{2i\beta_i}} \quad (2.8)$$

avec :

$$\beta_i = \frac{2\pi d_i \mathbf{n}_i \cos \theta_i}{\lambda} \quad (2.9)$$

Ces équations sont valables quel que soit le mode de polarisation de la lumière (TE ou TM). On peut alors calculer le coefficient de réflexion  $r$  de l'empilement avec le substrat en calculant récursivement le coefficient de réflexion dans chaque couche, en partant de la couche  $N$  (directement en contact avec le substrat) et en remontant jusqu'au milieu ambiant. Finalement, la réflectivité de l'empilement sera donnée par :

$$R = |r|^2 \quad (2.10)$$

On peut également calculer la transmission de manière similaire. Cette méthode de calcul est implémentée dans le logiciel IMD, utilisé dans ce travail de thèse [90].

De cette manière, on arrive à calculer la réflectivité d'un empilement de couches pour chaque longueur d'onde et pour une polarisation donnée. On peut également remonter à la réflectivité d'une onde non polarisée en calculant séparément les réflectivités d'ondes polarisées TE et TM et en prenant leur moyenne. On obtient ainsi un spectre de réflectivité de l'empilement dans un milieu donné en fonction de la longueur d'onde.

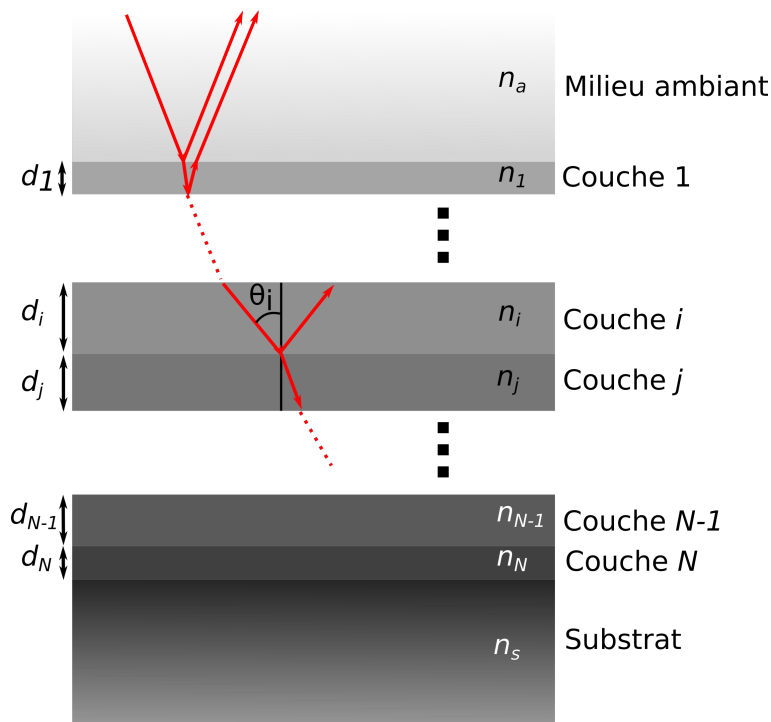


FIGURE 2.2 – Modèle d'un empilement de couches optiques pour le calcul de la réflectivité.

### 2.1.1.3 Couches de passivation adaptées au réflecteur en face arrière

La cellule TFcSi projetée, décrite en 1.5, doit répondre à des exigences élevées en terme de passivation de surface et de piégeage optique. Ces deux paramètres sont fortement influencés par la solution utilisée en face arrière de la cellule, qui doit offrir une réflectivité interne et une passivation de surface élevées. En particulier, une bonne passivation de surface ne peut s'obtenir qu'en utilisant une architecture avancée de cellule, comme l'architecture PERC choisie pour ce travail comme expliqué en 1.5.

Concilier l'aspect de la passivation avec la réflectivité interne peut s'avérer difficile, car les traitements de passivation en face arrière ne sont pas toujours optimisés pour l'aspect optique. De façon surprenante, très peu d'études traitent du problème de la réflectivité interne arrière pour les cellules en silicium cristallin, bien que ce point soit de plus en plus critique avec l'amincissement des wafers. Le traitement de face arrière le mieux connu répondant à ces deux impératifs est sans conteste l'utilisation d'oxyde thermique pour réaliser un système Si/SiO<sub>2</sub>/Al, avec l'aluminium utilisé comme contact [14, 17, 91]. Cette solution permet en effet d'une part une excellente passivation de surface grâce à une faible valeur de  $D_{it}$  [91].

D'autre part, une excellente réflectivité interne (au-delà de 95% de lumière réfléchie) peut être atteinte en ajustant convenablement l'épaisseur de l'oxyde [14, 17] (Fig. 2.3). Cette solution permet effectivement de satisfaire à la fois la passivation et la réflectivité de la face arrière.

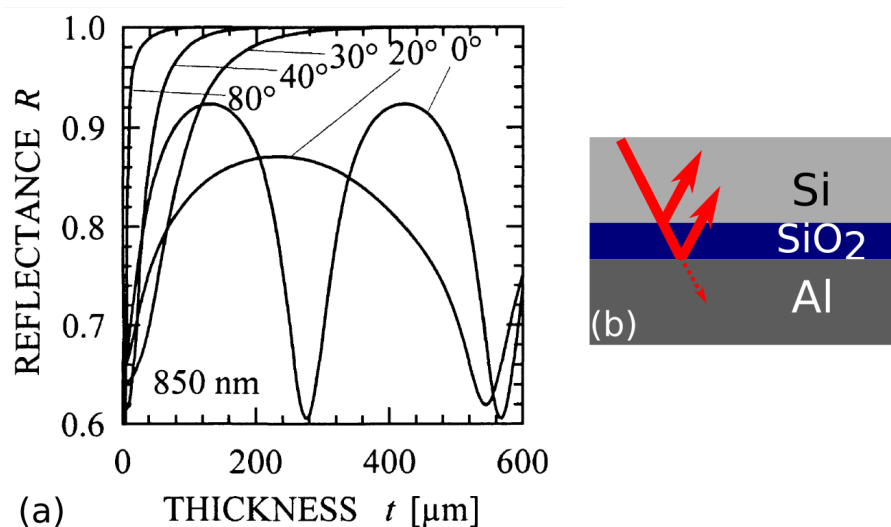


FIGURE 2.3 – (a) Réflectivité interne du système Si/SiO<sub>2</sub>/Al à une longueur d'onde de 850 nm en fonction de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub>, pour différents angles d'incidence. Source : [14]. (b) Représentation du système Si/SiO<sub>2</sub>/Al. En rouge : rayons incidents, réfléchis vers le Si, et transmis dans la couche Al.

Cependant, l'utilisation d'oxyde thermique présente plusieurs désavantages, notamment la contrainte d'un procédé à haute température ( $>1000$  °C) et la difficulté de réaliser un contact localisé pour former une structure de type PERC en face arrière sans recourir à un procédé lithographique coûteux. Ce deuxième point sera discuté en partie 2.1.2. Concernant le problème de la haute température, il est possible de remplacer l'oxyde thermique par un diélectrique déposé, par PECVD ou ALD par exemple. De nombreux exemples de couches diélectriques ou d'empilements de couches déposées à basse température ont prouvé leur efficacité pour la passivation de surface : par exemple le nitrure de silicium amorphe riche en silicium ( $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ) [92, 18], le silicium amorphe hydrogéné ( $\text{a-Si:H}$ ) [93], l'oxynitrure ( $\text{a-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ ) [94, 95], l'alumine déposée par ALD ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [96], ainsi que de nombreuses combinaisons de couches diélectriques telles que les empilements  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  [97, 98] ou  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$  [99] par exemple.

En outre, ces différentes couches peuvent présenter des avantages supplémentaires, tels que la passivation améliorée du silicium de type p en choisissant un

matériau avec des charges fixes adaptées, la stabilité de la passivation lors d'étapes thermiques, ou encore la limitation de l'effet de court-circuit qui survient en régime d'inversion (cf. 2.1.1.1). Ce dernier effet est une conséquence parasite des charges fixes créant une couche d'inversion à l'interface diélectrique-silicium dans le cas de la face arrière des cellules PERC : les charges contenues dans cette couche d'inversion circulent jusqu'aux contacts localisés et forment un courant parasite qui décroît le  $J_{sc}$  [100]. Ces effets sont à considérer lors du choix d'un schéma de passivation pour une cellule en fonctionnement.

Les solutions pour passiver la face arrière des cellules en silicium, éventuellement sans recourir à une étape d'oxidation à haute température, sont donc largement connues. En revanche, peu de ces solutions ont aujourd'hui prouvé leur efficacité à la fois pour la passivation et pour la réflectivité. Hofmann *et al.* [101] ont réalisé, à notre connaissance, l'une des rares publications proposant d'intégrer l'aspect de la réflectivité interne dans l'étude d'une couche de passivation, en s'intéressant à l'empilement Si/SiN<sub>x</sub>/SiO<sub>y</sub>. Cette étude a pu montrer que cet empilement bénéficie de la très bonne passivation du SiN<sub>x</sub> tout en étant stable face aux traitements thermiques et en offrant la même réflectivité qu'une couche d'oxyde thermique. De plus, la fabrication de cellules de 250 μm d'épaisseur avec cet empilement a permis de montrer une augmentation du  $J_{sc}$  de plus de 1 mA.cm<sup>-2</sup> par rapport à une cellule passivée en face arrière par une couche de SiN<sub>x</sub>, non optimisée pour l'optique, ce qui montre l'importance de la réflectivité en face arrière sur des dispositifs réels, y compris avec des épaisseurs de silicium importantes, comme cela a aussi été étudié par simulation numérique [17].

D'autres couches de passivation ont aussi été testées pour la réflectivité par Kray *et al.* [17], ainsi que le choix du métal utilisé pour le contact et faisant partie intégrante de la performance en réflectivité de la face arrière. Il en ressort une forte disparité selon les couches diélectriques et également selon le métal de contact, avec des valeurs de réflectivité bien supérieures pour les métaux nobles (argent, or), aussi montrée par [14].

De manière générale, les solutions les plus bénéfiques en termes de réflectivité interne intègrent des couches d'indice optique le plus bas possible, à une épaisseur correctement dimensionnée. Cela est simplement dû au fait que la réflectivité augmente avec le contraste d'indice entre le milieu ambiant et l'extérieur comme en témoignent les équations de Fresnel (Eq. 2.4 et 2.5), et qu'il est possible de créer des interférences constructives en réflexion avec une couche mince d'indice différent de celui du milieu ambiant en dimensionnant l'épaisseur de la couche (Eq. 2.8 et 2.9).

## 2.1.2 Contraintes pour la réalisation de cellules minces PERC

Des solutions existent pour concilier passivation et réflectivité comme montré dans la partie 2.1.1. Toutefois, elles ne remplissent pas nécessairement tous les critères pour être compatibles avec le procédé de fabrication d'une cellule PERC en couche mince. La partie 1.5.3 décrit les autres critères que la face arrière de la cellule doit satisfaire : la compatibilité avec le procédé d'ablation localisée par laser pour la formation des contacts électriques, et avec le collage à haute température sur substrat de report. En outre, pour le substrat de report en silicium fritté, le réflecteur arrière doit jouer le rôle de barrière de diffusion aux impuretés métalliques contenues dans ce substrat.

### 2.1.2.1 Ablation localisée par laser

La réalisation d'une cellule de type PERC nécessite d'ouvrir localement la face arrière pour contacter l'absorbeur avec le métal [30]. Sans contraintes de coût pour l'exploitation industrielle de ces cellules, cette étape serait facilement réalisable par photolithographie. Cependant, ces procédés sont coûteux en équipement et en consommables, et sont trop lents pour les cadences exigées par la production industrielle de cellules photovoltaïques. Un certain nombre de procédés alternatifs ont été envisagés, mais le plus étudié est de loin l'ablation par laser. Les avantages de ce procédé sont notamment la très grande vitesse du procédé, son coût réduit et son utilisation pour d'autres étapes de fabrication comme l'ouverture de jonctions [102].

L'ablation de matériaux par laser est due à diverses interactions entre le faisceau laser et le matériau. Les mécanismes en jeu sont très dépendants à la fois de la nature de la source laser et du matériau, mais peuvent être séparés entre les mécanismes d'ablation thermiques, photochimiques et photophysiques. Les mécanismes thermiques impliquent un changement d'état (sublimation) avec la température qui augmente à cause de la thermalisation des porteurs de charge dans le matériau. Les mécanismes photochimiques impliquent une dissociation du matériau par voie chimique (ionisation, dissociation de liaisons). Enfin, les mécanismes photophysiques combinent les deux aspects précédents [103].

Le procédé d'ablation exploite des lasers à impulsions, qui émettent de manière cyclique pendant une période courte pouvant aller de la femtoseconde à la microseconde. Le mécanisme d'ablation est très dépendant de la durée de cette impulsion et impacte directement le résultat. Une description succincte de ces mécanismes pour différentes durées d'impulsion et leur application à l'ouverture de diélectriques pour les cellules photovoltaïques en silicium est à présent donnée. Pour plus de détails sur les mécanismes d'ablation, on pourra se référer à [103].

### Laser quasi-continu

La durée de l'impulsion est de l'ordre de la milliseconde jusqu'au fonctionnement continu. Avec une telle durée d'exposition, le comportement du matériau peut être modélisé selon les lois classiques du transfert thermique [104]. Le matériau en contact avec le laser est fondu et vaporisé. Ce procédé est principalement utilisé pour la découpe de matériaux et n'est pas utilisé pour des applications photovoltaïques [103, 104].

### Laser nanoseconde

La durée de l'impulsion est de l'ordre de 100 ps à 100 ns. Ce temps est suffisamment long pour observer des effets thermiques classiques comme dans le cas des lasers quasi-continus, bien que le transfert thermique crée une zone évaporée plus restreinte [104]. D'autres effets thermiques sont également observables : notamment, la dilatation thermique du matériau peut causer une ablation dite explosive, due à la rupture mécanique du matériau plutôt qu'à l'évaporation [103, 105]. De plus, les effets photochimiques ne sont pas toujours négligeables devant les effets thermiques dans cette plage de durée d'impulsion [103]. La figure 2.4 synthétise ces différents mécanismes et leurs interactions [103, 105].

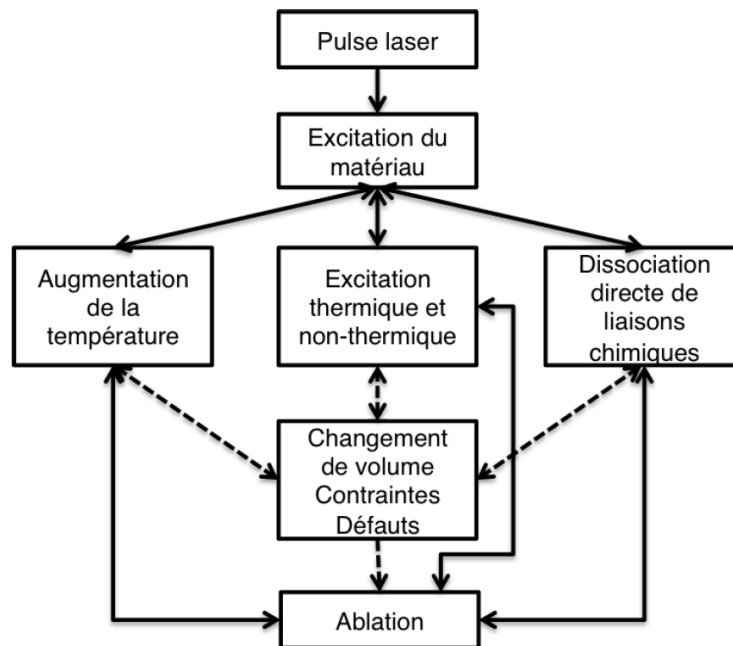


FIGURE 2.4 – Mécanismes d'ablation par laser nanoseconde. D'après [105].

Ces lasers sont largement utilisés dans le photovoltaïque pour l'ouverture de



couches antireflet de  $\text{SiN}_x$  en face avant [106] ou en couche de passivation en face arrière [107, 108]. Le mécanisme proposé pour décrire l'ablation dans ce régime est une combinaison de vaporisation et d'explosion de la couche de  $\text{SiN}_x$ . En effet, ce matériau est peu absorbant aux longueurs d'onde des lasers ns usuels (Nd :YAG à 1064 nm, 532 nm et 355 nm dans une certaine mesure) et l'énergie est donc absorbée par le réseau cristallin du silicium, ce qui provoque la fusion du matériau, induisant une pression de vapeur entre le silicium et le  $\text{SiN}_x$  susceptible de faire exploser la couche diélectrique. Le silicium va ensuite de resolidifier sous forme cristalline ou amorphe, permettant d'ouvrir uniquement la couche diélectrique avec un endommagement du silicium limité [105, 109, 110]. On parle d'ablation *indirecte* pour ce type de mécanisme d'ablation induit par la chauffe du matériau supportant la couche à ablater, par opposition à l'ablation *directe*, où l'énergie du laser est directement absorbée par la couche à ablater. Ce mécanisme d'ablation indirecte n'implique pas nécessairement un endommagement du substrat : en effet, il est possible d'ablater le  $\text{SiN}_x$  de cette manière avec une puissance de laser limitée, donnant lieu à une faible diminution de la durée de vie des porteurs minoritaires au voisinage de la zone ouverte [110, 111, 112].

Ainsi, s'il est possible d'ablater des couches de  $\text{SiN}_x$  à l'aide d'un laser ns, le cas des couches de  $\text{SiO}_x$  (thermique ou par PECVD) est plus délicat. En effet, la température nécessaire à l'ablation de la couche est plus élevée que pour le  $\text{SiN}_x$ , ce qui implique un endommagement plus important du silicium [110]. Le  $\text{SiO}_x$  est de plus quasi-transparent aux longueurs d'onde des lasers ns jusqu'au Nd :YAG triplé (355 nm), ce qui implique un mécanisme d'ablation indirect, d'autant plus favorable à la détérioration du substrat. Seul un laser ns excimer à fluorure de krypton (KrF) émettant à 248 nm a permis de mettre en évidence une ablation partielle d'une couche d'oxyde [112]. Une alternative pour permettre l'ablation du  $\text{SiO}_x$  est d'utiliser une couche tampon de a-Si pour absorber l'énergie du laser dans cette couche au lieu du substrat de silicium [113]. En revanche, l'ablation sélective d'une couche d'oxyde à l'aide d'un laser nanoseconde n'a toujours pas été démontrée.

### **Laser à impulsions ultracourtes**

Ce type de laser utilise des impulsions d'une durée de 1 fs à 100 ps. Avec cette échelle de temps, les phénomènes d'interaction laser-matière en jeu ne peuvent plus être traités de manière classique comme fait précédemment, et sont décrits par plusieurs effets non-linéaires [103]. L'énergie absorbée par le matériau permet de briser les liaisons du réseau au lieu d'être transférée au voisinage de la zone en interaction avec le laser [104]. De cette façon, le transfert thermique est très limité par rapport aux lasers ns, ce qui confine l'ablation dans une zone beaucoup plus restreinte. De plus, on réalise de cette façon une ablation avec une énergie de laser

inférieure.

Appliqué à l'ablation de couches minces diélectriques, ce type de laser permet une ablation directe de couches transparentes aux lasers ns comme le  $\text{SiO}_x$  ou le  $\text{SiN}_x$ . Dès lors, leur utilisation peut être très intéressante pour les couches de  $\text{SiO}_x$ , qui nécessitent une forte énergie pour être ablatées de façon indirecte, endommageant le substrat. Plusieurs études ont montré un endommagement du substrat très faible ou indétectable avec des laser ps ou fs [114, 115]. Les différents principes d'ablation de couches diélectriques sont résumés en Fig. 2.5 avec l'exemple du  $\text{SiO}_x$ .

Cependant, à l'échelle d'une cellule photovoltaïque complète, les lasers à impulsions ultracourtes présentent un inconvénient : le mécanisme d'ablation inclut la création d'une onde de choc et sa propagation dans le substrat [116], avec comme conséquence notable l'endommagement de la texturisation en face avant et de la passivation sur cette face, et peut même causer des court-circuits en endommageant l'émetteur [117]. Cet effet peut compliquer la fabrication de cellules avec ce type de lasers.

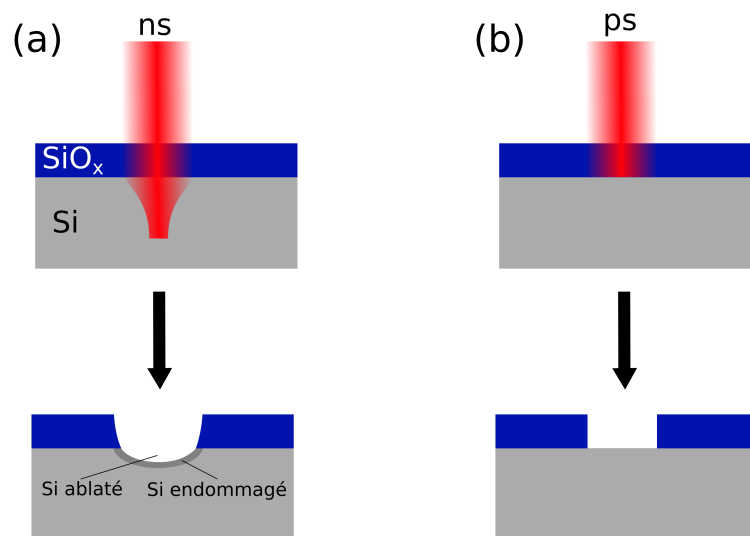


FIGURE 2.5 – Principes d'ablation laser ns et ultracourt (ps et en-dessous). (a) Laser ns : ablation indirecte, échauffement et vaporisation du silicium, ouverture du  $\text{SiO}_x$  par pression de vapeur et/ou transfert thermique. (b) Laser ps/fs : ablation directe du  $\text{SiO}_x$ , peu d'interaction avec le silicium.

### 2.1.2.2 Collage sur substrat de report

Pour réaliser le report de la cellule sur sa face arrière comme présenté en section 1.5, nous avons choisi un collage eutectique sur une plaque de silicium fritté. A ce stade, la face arrière de la cellule est couverte d'aluminium pour la prise de contact. On dépose également de l'aluminium sur le substrat de report en silicium fritté. La cellule et le substrat de report sont alors mis en contact, et une température supérieure au point eutectique du système Al-Si (580 °C) est appliquée pour former un collage entre la couche d'aluminium et le silicium fritté. Cette étape sert également à la formation d'un BSF localisé en face arrière de la cellule.

Le procédé de collage eutectique développé à l'INL dans le travail de thèse de Romain Champory consiste en un recuit thermique rapide (RTA, pour *Rapid Thermal Annealing*) à une température de 650 °C maintenue pendant 1 min. La température permet la formation d'une couche eutectique aux interfaces cellule/Al et Al/Si fritté, qui crée une soudure irréversible entre la cellule et la plaque de silicium fritté en refroidissant. Un exemple de collage eutectique entre deux wafers réalisés à l'INL est montré en Fig. 2.6.

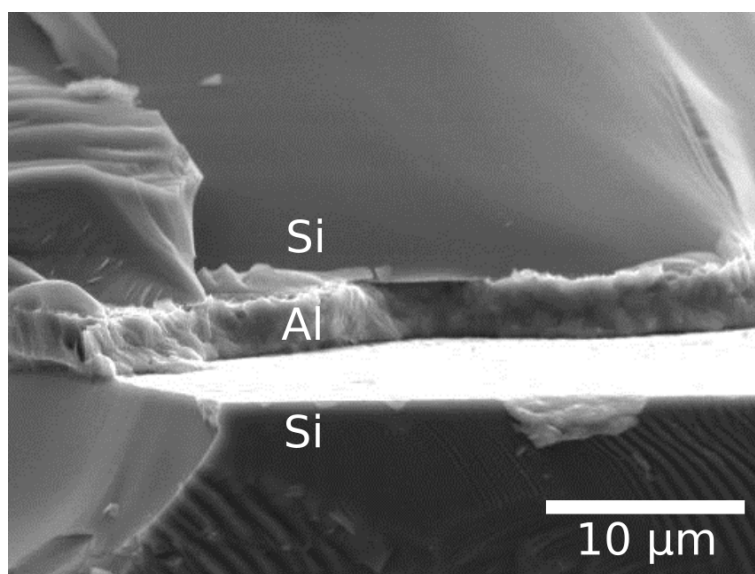


FIGURE 2.6 – Image de microscope électronique à balayage (MEB) à l'interface de deux wafers de silicium collés par une couche d'aluminium avec recuit RTA à 650 °C. Crédit : Romain Champory.

Cette étape est la seule réalisée à haute température dans le procédé final de fabrication de cellule, et est effectuée après le dépôt du réflecteur en face arrière. Or, certaines couches diélectriques de passivation sont connues pour leur mauvaise stabilité à haute température, et en particulier pour la diminution du niveau de

passivation [118]. Il convient donc de réaliser le réflecteur en face arrière en tenant compte de cette contrainte, avec la vérification du niveau de passivation obtenu après un recuit dans les mêmes conditions que le collage eutectique.

### 2.1.2.3 Contamination par le substrat de report

Le silicium fritté utilisé pour le report de la cellule étant fabriqué à partir de poudres de silicium de qualité métallurgique (cf. annexe A), le réflecteur arrière doit servir de barrière à la diffusion d'impuretés métalliques vers la zone active de la cellule. Des études réalisées en amont de ce travail de thèse, dans le cadre du projet FaSil, ont montré que des réflecteurs incluant une couche de  $\text{SiO}_x$  ou de  $\text{SiN}_x$  permettent effectivement de bloquer la diffusion d'impuretés vers le silicium épitaxié, y compris après un recuit. Par exemple, des mesures de spectrométrie de masse d'ions secondaire (SIMS) sur un réflecteur constitué d'une couche de  $\text{SiO}_x$  après un recuit par laser sont représentées en Fig. 2.7. Il apparaît que la concentration des contaminants métalliques (Al, Fe, Cu, Cr) chute de plusieurs ordres de grandeurs entre le substrat de report (Si fritté) et la couche de Si épitaxié.

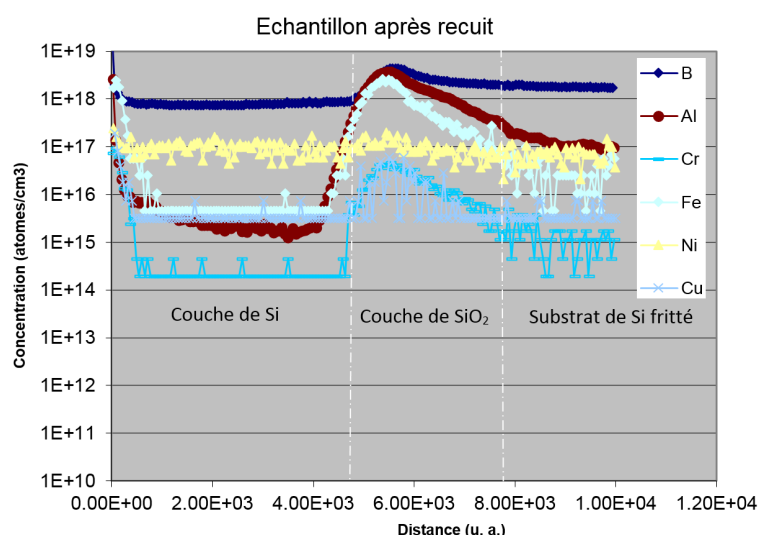


FIGURE 2.7 – Concentration d'impuretés dans un empilement Si/ $\text{SiO}_x$ /Si fritté obtenu par mesure SIMS (projet FaSil).

## 2.2 Solution proposée pour le réflecteur

A ce stade de la discussion, il est utile de résumer les différents points à considérer pour la conception du réflecteur en face arrière de la cellule :

1. Une réflectivité interne la plus élevée possible.
2. Un niveau de passivation sur du silicium de type p le plus élevé possible.
3. Une passivation compatible avec le mode de fonctionnement de la cellule PERC : on souhaite notamment éviter l'effet de *shunting*.
4. Une passivation compatible avec le traitement thermique appliqué à la cellule, notamment le recuit de collage eutectique à 650 °C.
5. Un endommagement du substrat le plus réduit possible par le procédé d'ablation par laser nanoseconde. Ce type de laser est moins problématique que les lasers ultracourts pour la fabrication complète de cellules, qui peuvent endommager la face avant.
6. Un rôle de couche barrière à la diffusion des contaminants métalliques.
7. Un coût de fabrication et un budget thermique réduit : on évitera la haute température (oxydation) et on limitera si possible le nombre d'étapes du procédé de fabrication.

Une solution déjà bien connue permet de passiver efficacement les faces arrières des cellules PERC de type p : l'empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  déposé par PECVD [98]. Celui-ci a permis d'atteindre une vitesse de recombinaison de surface inférieure à 11 cm/s sur type p, quasi-uniquement grâce à la neutralisation des défauts d'interface, notamment avec l'hydrogène contenu dans la couche  $\text{SiN}_y$ . Cet empilement contient peu de charges (positives) fixes en surface avec  $Q_f$  évalué à  $+10^{11}$  cm<sup>-2</sup> (en comparaison,  $Q_f > +10^{12}$  cm<sup>-2</sup> pour  $\text{SiN}_y$  [118]), et par conséquent l'effet de champ est faible [119]. Il a donc l'avantage d'offrir une bonne passivation en évitant l'effet de *shunting*. De plus, la passivation obtenue résiste aux traitements à haute température, jusqu'à 900 °C en utilisant une couche de  $\text{SiN}_y$  d'indice  $n \sim 2$  [98]. Le  $\text{SiO}_x$  déposé par PECVD possède également un faible indice optique ( $n = 1.47$  à 633 nm [119]) qui peut permettre une forte réflectivité avec une épaisseur adaptée. Enfin, les couches  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiN}_y$  ont toutes deux prouvé leur rôle de barrières à la diffusion d'impuretés métalliques efficaces.

Cependant, si cette solution remplit les critères de passivation et *a priori* de réflectivité, la possibilité d'ablation par laser ns en limitant l'endommagement reste problématique à cause de la couche d'oxyde. Pour résoudre cette difficulté, on souhaite remplacer l'oxyde quasi-stoechiométrique produit par PECVD par un oxyde substoechiométrique  $\text{SiO}_x$  avec  $x < 2$ . En effet, l'oxyde contenant un excès de silicium possède un indice de réfraction ( $n$  et  $k$ ) plus élevé, qui augmente avec la teneur en silicium de la couche [120]. Or, un coefficient d'extinction  $k$  plus élevé permet d'absorber l'énergie incidente d'un laser sur une plus faible profondeur (cf. Eq. 1.1). On peut ainsi envisager un mécanisme d'ablation directe, avec l'énergie du laser absorbée en partie dans la couche diélectrique et non intégralement dans le substrat, ce qui limite l'endommagement du silicium. Une perte en  $J_{sc}$  pourrait

alors contrebalancer le gain potentiel sur le  $V_{oc}$  grâce à la plus faible recombinaison dans la région de l'ablation laser : en effet, un indice optique  $n$  plus élevé pourrait réduire la réflectivité interne, même en adaptant l'épaisseur de l'empilement au nouvel indice de la couche de  $\text{SiO}_x$ . Une optimisation précise de l'indice de réfraction ( $n, k$ ) du  $\text{SiO}_x$  substoechiométrique devra alors avoir lieu pour limiter l'endommagement du substrat par laser tout gardant assez de réflectivité pour ne pas compromettre le  $J_{sc}$ .

On cherche donc à concevoir un réflecteur basé sur l'empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  avec  $x < 2$ , qui sera couvert d'aluminium afin de prendre le contact en face arrière (Fig. 2.8). Cette couche d'aluminium pourra jouer par ailleurs un rôle optique dont on tiendra compte. L'indice du  $\text{SiN}_y$  pourra varier de sa valeur communément utilisée ( $n \sim 2$ ), mais le réflecteur devra satisfaire à toutes les exigences énoncées ci-dessus. Après avoir décrit les équipements utilisés pour cette étude, on s'attachera à caractériser l'oxyde substoechiométrique et à mesurer l'endommagement du substrat causé par le laser avec ce matériau. Ensuite, après avoir déterminé les paramètres idéaux du  $\text{SiO}_x$ , on étudiera l'empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  du point de vue de la passivation et de la réflectivité, avant de conclure sur la possibilité d'ouvrir ce réflecteur avec le laser.

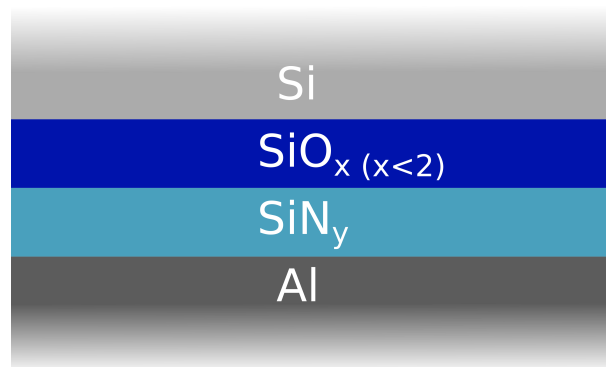


FIGURE 2.8 – Empilement diélectrique  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  envisagé comme réflecteur pour la face arrière.

## 2.3 Moyens utilisés

### 2.3.1 Dépôt par PECVD

Les dépôts d'oxyde sont réalisés au moyen des précurseurs gazeux silane ( $\text{SiH}_4$ ) et protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Pour le nitrure, on utilise le silane et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Tous les dépôts sont réalisés dans un réacteur de PECVD fonctionnant avec un

plasma de type direct à basse fréquence (440 kHz), impulsé de manière cyclique. Ce réacteur est extensivement décrit dans les thèses de Jean-François Lelièvre [92] et Julien Dupuis [95]. Les conditions des dépôts de couches standards, élaborées notamment par Jean-François Lelièvre [92] et affinées par la suite, sont données en table 2.1. Les couches décrites sont l'oxyde « standard », avec un indice proche de l'oxyde stoechiométrique ( $n \sim 1.49$ ), le nitrure « standard », d'indice  $n \sim 2$ , et le nitrure dit « riche » car riche en silicium, d'indice  $n \sim 3$ . Le dépôt d'oxyde substoechiométrique sera étudié en section 2.4.

Le paramètre fondamental pour faire varier l'indice d'une couche diélectrique déposée par PECVD est le ratio des débits de gaz, que l'on définit différemment suivant les précurseurs utilisés. On appellera ce ratio  $R$  pour les oxydes et  $R_N$  pour les nitrures. On a alors :

$$R = \frac{N_2O}{SiH_4} \quad (2.11)$$

$$R_N = \frac{NH_3}{SiH_4} \quad (2.12)$$

où  $N_2O$ ,  $NH_3$  et  $SiH_4$  représentent les débits respectifs de ces mêmes gaz introduits dans le réacteur.

	SiO <sub>x</sub> standard	SiN <sub>y</sub> standard	SiN <sub>y</sub> riche
Température (°C)	370	370	370
Pression (Torr)	1.5	1.5	1.5
Débit total de gaz (sccm)	800	800	400
Ratio de débits de gaz $R$ ou $R_N$	25	5	1
$t_{on}/t_{off}$ (ms)	4.3/44.1	8.5/39.9	8.5/39.9

TABLE 2.1 – Conditions standard de dépôt d'oxyde et de nitrure.  $t_{on}$  et  $t_{off}$  représentent les temps respectifs de plasma actif et éteint dans un cycle.

### 2.3.2 Ablation diélectrique par laser

Le laser utilisé pour cette étude est un laser de type Nd :YAG (grenat d'yttrium-aluminium) à faisceau gaussien, de fréquence triplée émettant à une longueur d'onde de 355 nm, par impulsions de 10 ns. Sa description détaillée est donnée dans la thèse de Gilles Poulain [105]. Le mode d'ablation obtenu par ce laser peut donc être considéré comme celui du régime nanoseconde décrit en partie 2.1.2.1.

Le paramètre permettant d'influer sur l'ablation est la fluence du laser, en  $J.cm^{-2}$ , qui correspond à la puissance surfacique instantanée du faisceau laser pendant la durée de l'impulsion. Sur l'équipement utilisé, la fluence est contrôlée par le

courant d'entrée fourni au laser pendant son fonctionnement. Les deux sont liés par une relation mesurée et représentée en Fig. 2.9. Il est également possible de modifier la fluence avec le polariseur intégré dans l'équipement en ajustant l'angle de polarisation du faisceau (en degrés) pour une plus grande liberté de réglages. Dans toute cette étude, cet angle sera réglé à  $10^\circ$ , ce qui permet d'avoir une fluence variant de  $0.1$  à  $2.5 \text{ J.cm}^{-2}$  environ, ce qui correspond à la plage de conditions d'ablation habituelles pour cette application [105].

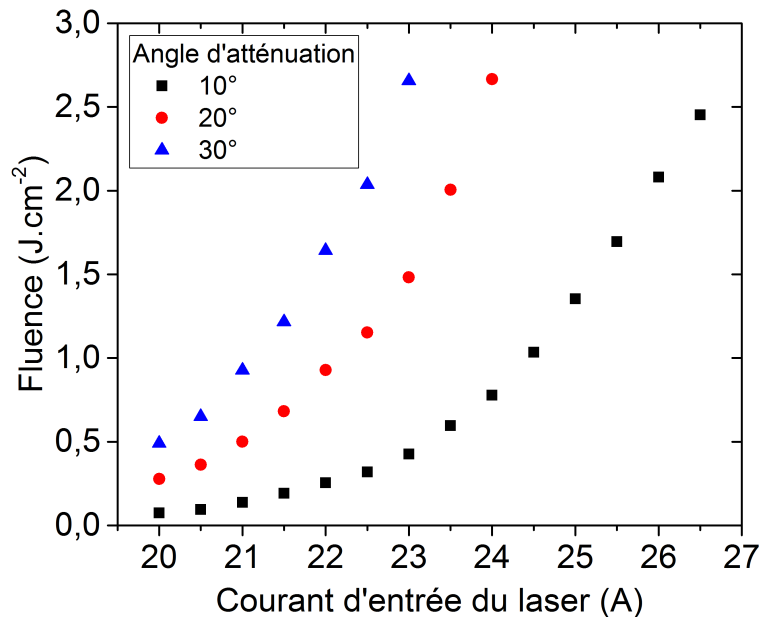


FIGURE 2.9 – Fluence du laser utilisé en fonction du courant d'entrée, pour différentes atténuations.

## 2.4 Dépôt d'oxyde substoechiométrique et caractérisation

### 2.4.1 Paramètres de dépôt

Dans un premier temps, des dépôts dans les conditions standard (Table 2.1) ont été réalisés avec différents ratios  $R$ , de 3 à 8. Il est apparu un problème d'uniformité de l'épaisseur du dépôt sur des wafers de 2 pouces de diamètre, qui passe par une valeur maximum entre le centre et le bord du wafer, créant une couronne d'épaisseur plus élevée que le reste. Cela se traduit aussi par différentes couleurs sur le wafer comme en témoigne la figure 2.10(a).



Il est apparu que l'uniformité du dépôt est dépendante de la pression de travail : en abaissant la valeur de pression de 1.5 Torr à 1.0 Torr, le dépôt devient parfaitement uniforme (Fig. 2.10(b)). Cet effet est aussi clairement dépendant du ratio de gaz R utilisé : pour un dépôt standard d'oxyde ( $R = 25$ ), la pression de 1.5 Torr permet un dépôt uniforme. Cette relation entre uniformité du dépôt et débits de gaz pourrait faire penser à un problème de circulation des gaz dans le réacteur, mais cet effet se produit quelle que soit la position de l'échantillon sur un même étage du réacteur, et dans tous les cas, l'effet de couronne est le même. On peut donc supposer que la répartition des gaz est uniforme dans la chambre, et que c'est un effet chimique (réaction entre le support et les espèces du plasma) qui explique ce phénomène.

Le changement de la pression de 1.5 à 1.0 Torr a permis d'uniformiser le dépôt sur tous les échantillons tests, avec des valeurs de R variant de 3 à 8. On prendra donc ces conditions de dépôt pour le reste de l'étude. En revanche, pour les dépôts d'oxyde standard ( $R=25$ ), on conservera les conditions standard de dépôt avec une pression de 1.5 Torr.

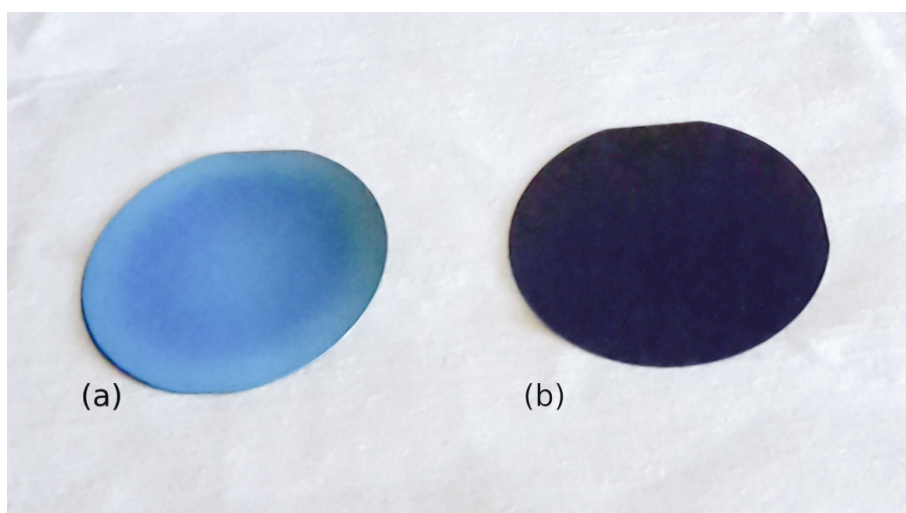


FIGURE 2.10 – Photographie de wafers avec un dépôt de  $\text{SiO}_x$   $R=7$  réalisés à une pression de (a) 1.5 Torr et (b) 1.0 Torr.

## 2.4.2 Caractérisation optique

On souhaite à présent obtenir les indices optiques ( $n$  et  $k$ ) des couches de  $\text{SiO}_x$  substoechiométriques, que l'on mesure par ellipsométrie spectroscopique. On pourra se référer à [92] par exemple pour la description de cette technique.

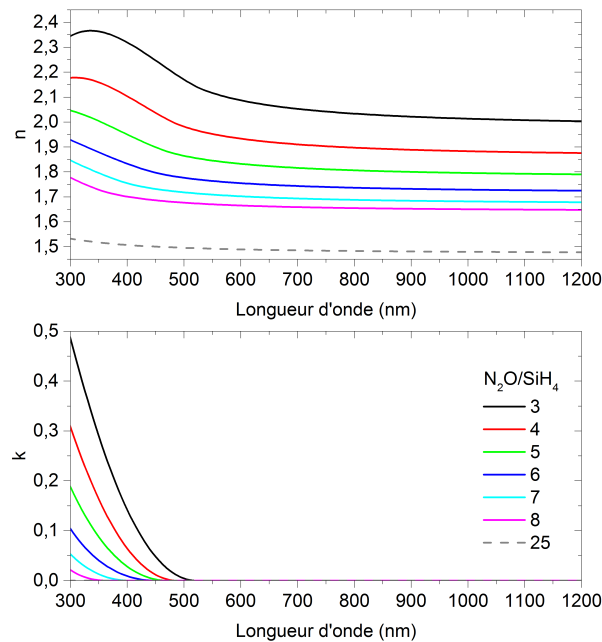


FIGURE 2.11 – Indice de réfraction  $n$  et coefficient d'extinction  $k$  de couches de  $\text{SiO}_x$   $R=3$  à  $8$  et  $R=25$  en fonction de la longueur d'onde.

Les mesures d'indice optique de couches de  $\text{SiO}_x$   $R=3$  à  $8$  ainsi que la référence quasi-stoechiométrique  $R=25$  sont présentées en fonction de la longueur d'onde dans le domaine 300-1200 nm en Fig. 2.11. Comme déjà observé [120], l'indice de réfraction décroît avec l'augmentation de  $R$ , ce qui correspond aussi à une décroissance de la présence de silicium dans la couche. Le coefficient d'extinction  $k$  décroît de la même manière.

On notera que dans le cadre de cette étude, la connaissance de la composition et de la structure de la couche n'est pas primordiale, et ne sera pas considérée ici. Pour cette raison, ces oxydes substoechiométriques seront toujours notés  $\text{SiO}_x$ , bien qu'ils puissent contenir une part d'azote dans leur composition venant du précurseur  $\text{N}_2\text{O}$ , faisant d'eux des oxynitrides ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Cette quantité d'azote est par ailleurs de plus en plus faible avec l'augmentation de  $R$ , jusqu'à devenir indétectable à partir de  $R=5$  dans l'étude de Alayo *et al.* [120], ce qui appuie le fait de ne pas considérer la présence d'azote dans ces couches.

Les indices optiques sont à présent représentés à longueur d'onde fixe en fonction de  $R$  (Fig. 2.12). L'indice de réfraction  $n$  est donné à longueur d'onde usuelle de 633 nm, et le coefficient d'extinction à 355 nm, ce qui correspond à la longueur d'onde du laser. En effet, la longueur d'absorption  $L_\alpha$  du matériau à une longueur d'onde donnée est calculée à partir de  $k$  (Eq. 1.1), ce qui va permettre d'estimer la

part d'énergie incidente du laser absorbée dans la couche de  $\text{SiO}_x$  et non dans le silicium (une fois soustraite la réflexion du laser sur le diélectrique). L'absorption dans l'épaisseur du matériau étant décrite par une décroissance exponentielle de distance caractéristique  $L_\alpha$  (Eq. 1.3), on en déduit qu'environ 63% de l'énergie incidente est absorbée à la distance  $L_\alpha$  de la limite de la couche.

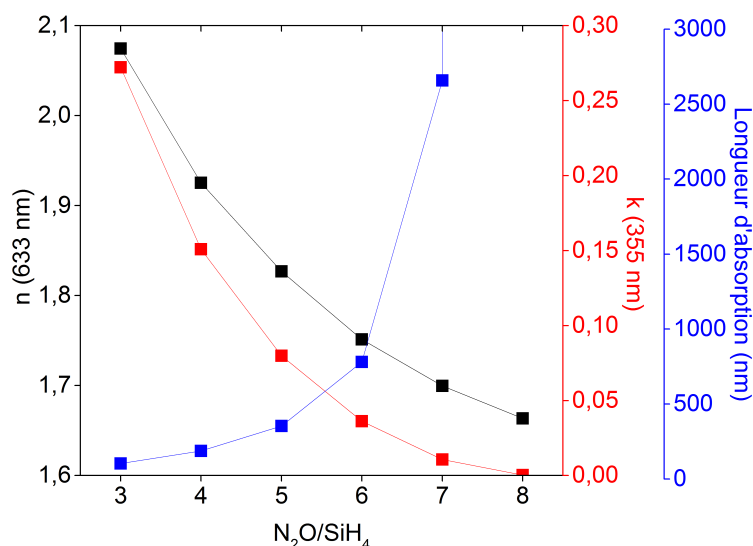


FIGURE 2.12 – Indice de réfraction  $n$  pris à 633 nm, coefficient d'extinction  $k$  et longueur d'absorption  $L_\alpha$  pris à 355 nm.

On s'aperçoit alors que la longueur d'absorption varie sur une très grande plage de valeurs pour les couches de  $\text{SiO}_x$   $R=3$  à 8, en passant de 104 nm à  $>28 \mu\text{m}$ . Les couches de passivation ayant une épaisseur de l'ordre de 100 nm (à titre d'exemple : bicouche  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  d'épaisseur 15 nm/70 nm [119]), il est clair que la couche  $R=8$  est équivalente à un oxyde quasi-stoechiométrique pour l'absorption du laser, et sera donc exclue de la suite de l'étude. Les couches  $R=5, 6$  et 7 possèdent aussi des longueurs d'absorption élevées (350, 780 et 2660 nm respectivement) mais restent incluses dans cette étude du fait qu'il n'est pas nécessaire d'avoir la majorité de l'absorption directement dans la couche d'oxyde pour amorcer une ablation laser directe.

On note aussi que les indices des couches  $R=3$  et 4 sont donc proches du nitrure standard, d'indice  $n=2,1$ . Par conséquent, l'avantage en réflectivité par rapport au nitrure (passivant et compatible avec l'ablation par laser) sera faible. Au final, on se restreindra donc aux couches d'oxyde  $R=5, 6$  et 7 pour le reste de cette étude. Une valeur optimale de  $R$  doit être trouvée, avec l'indice de réfraction le plus bas possible autorisant l'ablation directe de l'oxyde avec un faible endommagement.

## 2.5 Ablation de l'oxyde substoechiométrique par laser

Le but de cette partie est de mesurer l'effet de l'ablation par laser sur l'endommagement du substrat et la qualité des contacts obtenus après métallisation. Pour cela, la profondeur des ablations sera mesurée afin d'estimer les paramètres (stoechiométrie de la couche, fluence du laser) permettant d'obtenir une ablation de bonne qualité topologiquement. Ensuite, l'endommagement du substrat généré par l'ablation sera évalué en cartographiant la durée de vie des porteurs minoritaires du substrat au voisinage des régions ablatées au laser. Enfin, la qualité électrique de contacts pris au travers de l'oxyde substoechiométrique ablaté sera évaluée par des mesures de résistivité.

### 2.5.1 Profondeur d'ablation de couches de $\text{SiO}_x$

On souhaite mesurer la profondeur de l'ablation laser pour des couches de  $\text{SiO}_x$  de stoechiométries différentes et à différentes fluences. Pour cela, des couches de  $\text{SiO}_x$   $R=5, 6, 7$  et  $25$  (oxyde quasi-stoechiométrique utilisé comme référence) d'une épaisseur ciblée de  $70 \text{ nm}$  sont déposées, et l'épaisseur réelle est mesurée par ellipsométrie. On procède ensuite à des ablations par laser localisées, avec un seul impact par impulsion. Ce résultat est obtenu facilement en réglant la vitesse de balayage du faisceau laser. En pratique, on réalise des réseaux carrés de dimensions  $5 \times 5 \text{ mm}$  couverts d'impacts espacés de  $100 \mu\text{m}$  dans les deux directions, réalisés tous à la même fluence. Cet espacement est suffisant pour éviter la superposition, les impacts ayant un diamètre variant entre  $20$  et  $60 \mu\text{m}$ . On répète l'opération sur le même échantillon avec des fluences différentes, créant ainsi  $12$  régions ablatées à différentes fluences, variant de  $0.14$  à  $2.45 \text{ J.cm}^{-2}$  (courant d'entrée du laser de  $21$  à  $26.5 \text{ A}$ ) sur chaque couche de  $\text{SiO}_x$  (Fig. 2.13). Ensuite, la profondeur de l'ablation est mesurée à l'aide d'un profilomètre et comparée à l'épaisseur de la couche mesurée par ellipsométrie. Pour chaque fluence, on réalise  $10$  mesures sur des impacts différents afin d'affiner statistiquement la mesure : la valeur finale retenue sera la moyenne des  $10$  mesures de profondeur d'ablation. L'écart-type de la mesure donnera l'incertitude.

Deux exemples de profils d'ablation sont donnés en Fig. 2.13(c), avec un profil où la fluence du laser permet une ablation sélective, sans impact sur le substrat, et un autre où la fluence laser est trop élevée et ablate le substrat. Dans ce cas, seul le centre de l'impact est sur-ablaté. Cela vient du profil gaussien du faisceau laser, dont le centre concentre le plus de puissance.

Les résultats de profondeur d'ablation sont donnés en fonction de la fluence du laser en Fig. 2.14 pour les différentes stoechiométries de  $\text{SiO}_x$  étudiées. Une

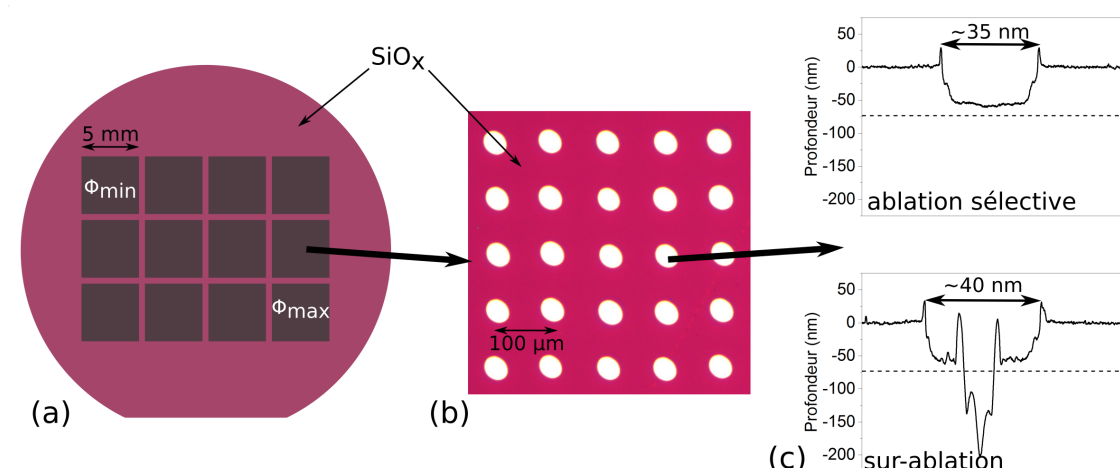


FIGURE 2.13 – Echantillons fabriqués pour la caractérisation de la profondeur d’ablation et de l’endommagement du substrat. (a) Structure de test entière (wafer de 2 pouces).  $\phi_{min}$  et  $\phi_{max}$  sont les fluences minimale et maximale, attribuées aux zones ablatées correspondantes. La fluence augmente progressivement entre les deux. (b) Image par microscope optique du réseau d’impacts par laser. (c) Profils d’ablation mesurés avec des fluences donnant une ablation sélective (haut) et une sur-ablation (bas). Lignes pointillées : épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_x$  par ellipsométrie.

profondeur d’ablation inférieure, égale ou supérieure à l’épaisseur de la couche indique respectivement que la couche est sous-ablatée, parfaitement ablatée ou que le substrat a lui-même subi l’ablation (Fig. 2.13(c)). Pour les couches  $R=7$  et  $25$ , certains points ne sont pas tracés pour les basses fluences car aucune ablation n’a été observée. Pour quantifier les valeurs de fluence permettant une ablation sélective de la couche, on choisit les valeurs de fluence permettant d’avoir un écart  $< 10$  nm entre l’épaisseur de la couche et la profondeur de l’ablation. Ces valeurs forment une fenêtre autorisant un procédé laser sélectif, représentée aussi en Fig. 2.14.

Pour la couche  $R=5$ , on observe une ablation quasi-parfaite sur une large plage de fluences, avec une erreur statistique très faible. La fenêtre de procédé s’étend de  $1.0$  à  $1.7 \text{ J.cm}^{-2}$ . Seules les valeurs les plus élevées de fluence ( $> 2 \text{ J.cm}^{-2}$ ) provoquent une ablation du substrat. A l’inverse, pour les faibles valeurs de fluence, on observe une augmentation progressive de la profondeur d’ablation, jusqu’à arriver à une valeur proche de l’épaisseur de la couche. Cette ablation partielle indique un mécanisme d’ablation directe, avec une partie de l’énergie incidente du laser absorbée par la couche de  $\text{SiO}_x$ , qui se vaporise sous l’effet de l’absorption de

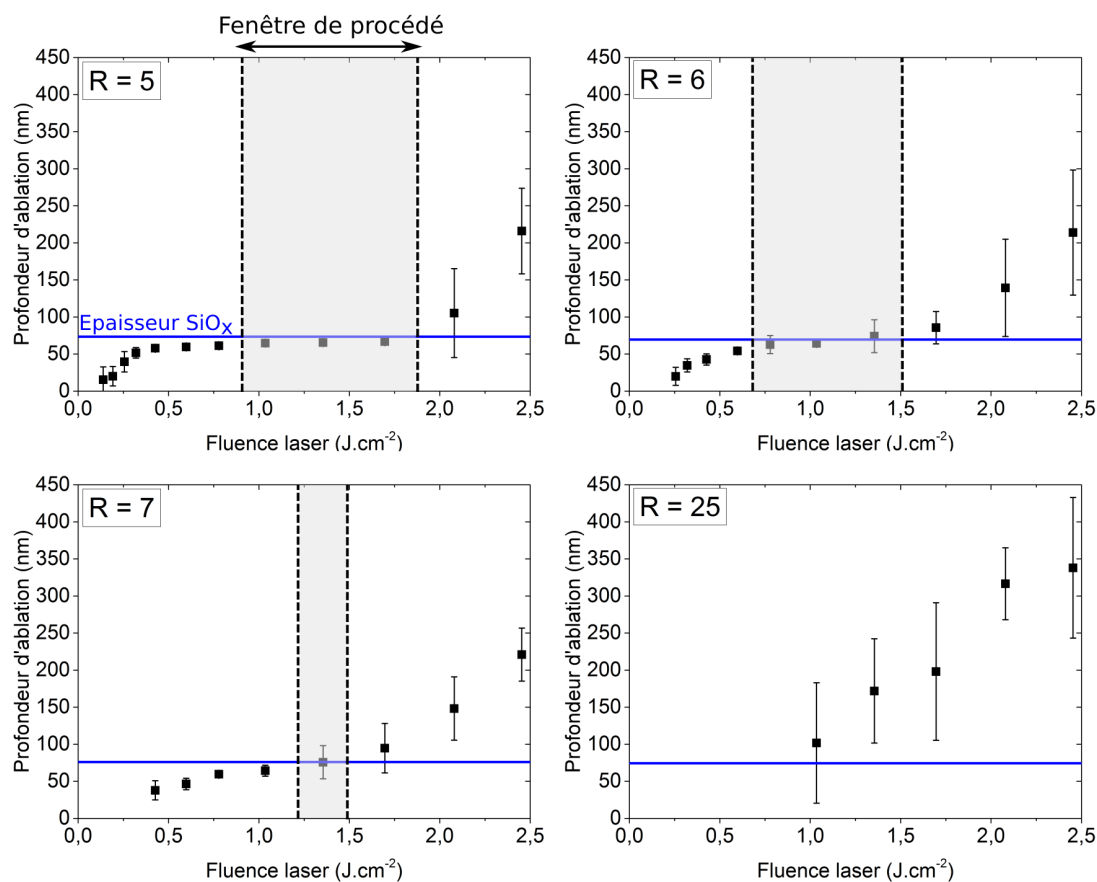


FIGURE 2.14 – Profondeur d'ablation en fonction de la fluence du laser pour des couches SiO<sub>x</sub> R=5, 6, 7 et 25 (référence). En bleu : épaisseur de la couche de SiO<sub>x</sub> mesurée par ellipsométrie. Barres d'erreur obtenues par l'écart-type sur 10 mesures.

l'énergie par le réseau amorphe de la couche. On notera qu'un mécanisme d'ablation indirecte peut coexister, notamment à fluence élevée où l'énergie absorbée par le substrat devient plus importante.

Les couches R=6 et 7 montrent des résultats semblables qualitativement, avec une fenêtre de procédé plus restreinte pour R=7, et une erreur statistique plus élevée dans les deux cas, indiquant une proportion d'impacts sous- ou sur-ablatés plus élevée que pour R=5. On observe également une profondeur d'ablation augmentant progressivement jusqu'à être proche de l'épaisseur de la couche, indiquant ici aussi une ablation en partie directe.

Enfin, l'échantillon de référence R=25 (oxyde standard) montre une réaction différente à l'ablation laser, avec une seule valeur d'ablation dont les incertitudes, très

élevées, croisent l'épaisseur de la couche, aucune ablation en-dessous de cette valeur et une ablation du substrat importante, y compris sur des valeurs de fluence permettant une ablation sélective avec les oxydes substoechiométriques. Ceci confirme la difficulté de réaliser une ablation sélective de l'oxyde quasi-stoechiométrique avec un laser ns. De plus, le mécanisme d'ablation est confirmé comme étant indirect, étant donné qu'aucune ablation de l'oxyde n'a été réalisée sans ablater le substrat.

## 2.5.2 Endommagement du substrat en silicium par le laser

Pour cette étude, on souhaite mesurer la durée de vie locale des porteurs minoritaires dans le silicium au voisinage d'ablations faites sur des couches de  $\text{SiO}_x$ . On utilise pour cela la mesure de décroissance de photoconductivité par micro-ondes (*Microwave Photoconductance Decay*, ou  $\mu\text{W-PCD}$ ) [121], à l'aide d'un équipement Semilab WT-2000PV qui permet de réaliser des mesures de durée de vie localement, avec une résolution spatiale jusqu'à  $62.5 \mu\text{m}$ . Pour cette étude, on utilisera une résolution de  $125 \mu\text{m}$ . Les échantillons sont préparés à partir de wafers FZ de type n, avec une résistivité comprise entre  $0.9$  et  $1.0 \Omega\cdot\text{cm}$ , qui possèdent une durée de vie élevée pour limiter les variations de durée de vie effective dues aux défauts du silicium. Dans un premier temps, les wafers sont nettoyés par le traitement Piranha, qui consiste en un bain de HF, une oxydation chimique en surface par une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et un deuxième bain de HF (cf. 1.5.2). Ensuite, une couche de  $\text{SiO}_x$  R=6, 7 ou 25 est déposée avec les mêmes épaisseurs que pour la mesure de profondeur d'ablation sur les deux faces de l'échantillon (le dépôt sur la deuxième face sert à protéger l'échantillon pendant la manipulation). Le même motif d'ablation par laser que présenté en Fig. 2.13 est réalisé sur une face de l'échantillon. Après cela, l'oxyde restant est intégralement gravé dans un bain de HF, et l'échantillon reçoit à nouveau un traitement Piranha. Enfin, du nitrure riche (cf. Table 2.1) est déposé sur les deux faces afin d'obtenir une très bonne passivation de surface de l'échantillon, permettant de mesurer les variations de la durée de vie des porteurs minoritaires dues à l'ablation par laser.

Les résultats de ces mesures de durée de vie en cartographie sont résumés en Fig. 2.15, avec les résultats sur les zones ablatées avec les plus hautes fluences (de  $1.4$  à  $2.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Cette mesure de durée de vie donne une information globale sur les recombinaisons en surface et dans le volume, et permet donc de tenir compte à la fois de la détérioration du réseau cristallin dans le volume autour de l'impact et de la détérioration de la passivation de surface à cause de l'ablation du silicium qui crée une surface plus riche en défauts et plus difficile à passiver de manière conforme. De plus, l'information donnée est qualitative et permet de comparer la passivation dans les régions ablatées entre elles et avec une région non ablatée, mais ne permet pas de remonter à une valeur précise de durée de vie à l'endroit de l'impact.

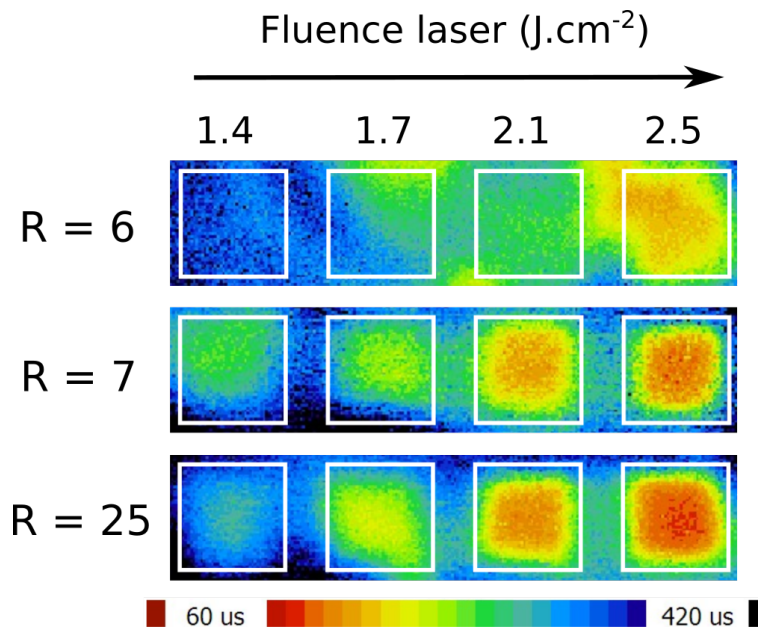


FIGURE 2.15 – Cartographie de durée de vie des porteurs minoritaires par méthode  $\mu\text{W}$ -PCD sur des dépôts de  $\text{SiO}_x$  R=6, 7 et 25, pour différentes fluences de laser.

La première observation est que la durée de vie dans les zones ablatées augmente systématiquement en diminuant la fluence, y compris avec l'échantillon de référence R=25. De plus, à fluence égale, la durée de vie augmente sur une couche d'indice plus élevé (R=6 ou 7). On notera que même sur l'échantillon R=6, la dégradation du substrat existe toujours à haute fluence, ce qui est cohérent avec l'observation de la topologie de l'ouverture par laser, qui montre que dans ces conditions, le silicium est ablaté (Fig. 2.14). En généralisant cette comparaison entre profondeur d'ablation et dégradation de la durée de vie, on constate une assez bonne corrélation. Seul l'échantillon de référence R=25 est sur-ablaté à la fluence de  $1.4 \text{ J.cm}^{-2}$ , alors que la dégradation de la durée de vie reste faible.

L'échantillon R=6 est très favorable à une ablation par laser à une fluence adaptée : la durée de vie augmente jusqu'à devenir identique au substrat non ablaté à la fluence de  $1.4 \text{ J.cm}^{-2}$ . Ici aussi, cette observation est cohérente avec l'analyse de la profondeur d'ablation, qui montre une ablation sélective de la couche à cette fluence (Fig. 2.14). Ce résultat constitue une claire amélioration par rapport à l'oxyde standard.

L'échantillon R=7 montre également une amélioration de la durée de vie à la fluence de  $1.4 \text{ J.cm}^{-2}$ , sans toutefois atteindre la durée de vie du substrat non-ablaté, et avec une valeur comparable à l'échantillon R=25. Toutefois, cette so-



lution reste préférable à l'oxyde standard en raison d'une ablation beaucoup plus sélective et une dispersion dans la profondeur d'ablation bien moindre (Fig. 2.14), ce qui indique une plus grande probabilité d'ablation.

Finalement, cette étude sur la dégradation du substrat a permis de faire ressortir clairement l'avantage de l'oxyde substoechiométrique, en particulier pour l'oxyde  $R=6$ , et par conséquent les valeurs de  $R$  inférieures, à condition d'utiliser une fluence d'ablation adaptée.

### 2.5.3 Résistivité de contact

Cette partie a pour but d'obtenir une estimation de la résistivité des contacts réalisés entre aluminium et silicium au travers de l'oxyde substoechiométrique ablaté. Pour cela, la méthode TLM (*Transmission Line Measurement*) [122] est appliquée, dont le principe général sera développé en annexe B. La structure TLM utilisée dans ce cas est représentée en Fig. 2.16(a). Cette structure est réalisée sur des wafers CZ de type n contenant une zone dopée p d'une résistance carrée de  $60 \Omega/\text{sq}$  réalisée par diffusion thermique au sein de l'entreprise SEMCO Technologies, puis recouverts d'une couche de  $\text{SiO}_x$   $R=6$ , 7 ou 25 de même épaisseur que précédemment. Des zones d'impacts laser espacés de  $100 \mu\text{m}$  dans les deux directions sont réalisées, puis recouvertes par les motifs TLM définis par photolithographie et formés par évaporation d'une couche d'aluminium de  $150 \text{ nm}$  d'épaisseur. Cette structure est ensuite recuite par RTA à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant  $10 \text{ s}$  afin de former un contact ohmique, comme sur la structure de cellule définitive.

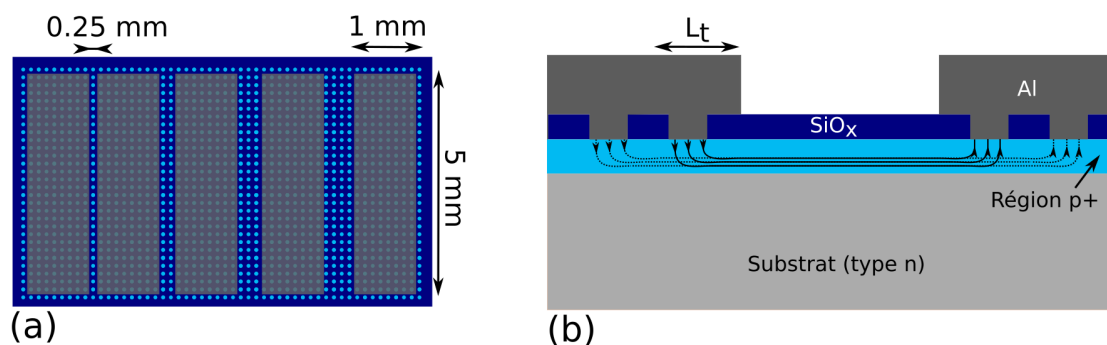


FIGURE 2.16 – Schéma des structures de test pour mesures TLM. (a) Vue du dessus, (b) vue en tranche.  $L_t$  : longueur de transfert du courant. Lignes fléchées continues : flux de courant dans une structure TLM sans contacts par points : le courant est considéré comme nul après la distance  $L_t$  depuis le bord du contact. Lignes fléchées pointillées : extension possible du courant dans le cas de contacts par points.

La mesure de résistivité de contacts localisés par TLM présente une difficulté : dans une structure TLM classique, la totalité des contacts métalliques recouvre directement le silicium, et le courant traverse le premier contact avec une densité maximale au bord du contact et circule en direction du contact suivant. En s'éloignant du bord du contact, la densité de courant décroît exponentiellement. Ce comportement est habituellement modélisé en considérant que le courant traverse le contact uniformément dans un espace délimité par le bord du contact et une distance  $L_t$  appelée longueur de transfert, et que le courant est nul au-delà de cette distance (cf. annexe B). Cependant, ce modèle suppose qu'un porteur de charge qui a traversé le contact a la possibilité de traverser le même contact dans l'autre sens plutôt que de traverser l'espace entre deux contacts et le contact suivant. Dans le cas d'une structure TLM au-dessus de contacts localisés, il devient possible qu'un porteur de charge traversant le contact à partir d'un point situé au-delà de  $L_t$  ne puisse pas traverser le contact dans l'autre sens à cause de la couche diélectrique, qui forme une barrière résistive plus importante que le passage au contact suivant à travers le silicium entre deux contacts (Fig. 2.16(b)). Ainsi, il est possible de sous-estimer  $L_t$  dans le cas de contacts par points, et donc de sous-estimer la résistivité de contact  $\rho_c$ , les deux étant liés par :

$$\rho_c = R_c \cdot W \cdot L_t \cdot f \quad (2.13)$$

où  $R_c$  est la résistance de contact, tirée de la mesure TLM tout comme  $L_t$ ,  $W$  la largeur du contact et  $f$  la fraction de la surface contactée (égale à 1 dans une structure TLM classique). Le comportement exact du courant dans cette structure est donc complexe, et trouver un modèle adapté pour une mesure exacte de  $\rho_c$  nécessiterait une étude supplémentaire. Pour réaliser cette mesure, on choisit de sur-estimer (cas défavorable) la résistivité de contact plutôt que de la sous-estimer, en fixant  $f=1$ , c'est-à-dire en extrayant la résistivité de contact des mesures comme si toute la surface du métal était en contact avec le silicium. Or, le contact par points de la structure possède nécessairement une résistance de contact supérieure à celle d'un contact sur toute la surface. On obtient donc une valeur mesurée de résistivité de contact supérieure à la valeur réelle.

Les mesures de  $\rho_c$  sont présentées en fonction de la fluence de laser utilisée pour créer les contacts en Fig. 2.17. Les valeurs obtenues sont comparées à une valeur de référence, mesurée sur un échantillon subissant la même préparation que les autres à l'exception de l'absence de dépôt d'oxyde et d'ablation par laser : le contact est donc pris sans que la surface ne subisse l'impact du laser, et sur toute la surface en-dessous du métal. Cette valeur est évaluée à  $1.1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ .

La résistivité de contact en fonction de la fluence ne suit pas une tendance claire, peut-être en partie à cause des fluctuations dans le procédé de fabrication (inhomogénéité de température pendant le recuit RTA par exemple). Cependant,

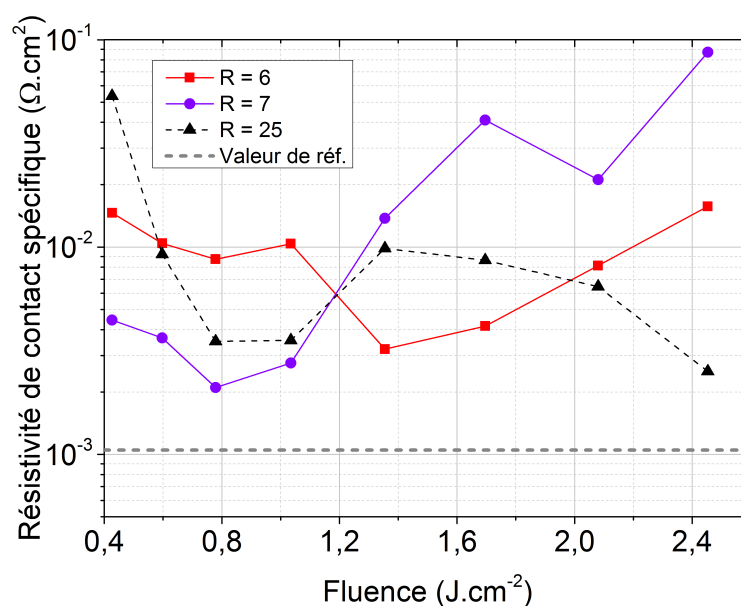


FIGURE 2.17 – Résistivité de contact spécifique de contacts ouverts par laser en fonction de la fluence du laser, pour des couches de  $\text{SiO}_x$   $R=6$ ,  $7$  et  $25$ . En gris pointillé : valeur de résistivité contact de référence du procédé, obtenue par gravure chimique de l'oxyde.

l'augmentation de  $\rho_c$  à basse fluence peut aussi s'expliquer par l'ablation incomplète des couches qui crée une résistance supplémentaire, et l'augmentation à haute fluence pourrait venir de l'ablation du silicium qui crée une surface irrégulière dans le contact et résulterait dans un dépôt d'aluminium non conforme.

Les valeurs minimales de résistivité de contact sont obtenues pour des valeurs de fluence différentes pour chaque couche, mais situées dans le domaine où l'ablation est sélective (Fig. 2.14) et inférieures aux valeurs où l'endommagement du substrat par le laser devient faible ou indétectable (Fig. 2.15). On obtient ainsi une résistivité de contact de  $3.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  à une fluence de  $1.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour l'échantillon  $R=6$ , et  $2.1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $0.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour  $R=7$ . Ces valeurs sont proches de la valeur de référence de  $1.1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . De plus, il est rappelé que les valeurs de résistivité mesurées sur les échantillons avec des contacts par points sont, contrairement à la valeur de référence, des majorations de la valeur réelle.

Finalement, la possibilité d'une ablation de l'oxyde substoechiométrique par laser nanoseconde qui soit directe, sélective, induisant une faible résistivité de contact et un faible, voire indétectable endommagement du substrat a été prouvée. On utilisera une fluence laser autour de  $1.0$  à  $1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  sur une couche de  $\text{SiO}_x$   $R=6$  ou  $7$  pour satisfaire l'ensemble de ces critères simultanément.

## 2.6 Passivation de surface par l'empilement $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$

A présent, l'oxyde substoechiométrique étudié en sections 2.4 et 2.5 est intégré dans un empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$ . Dans un premier temps, les propriétés passivantes de l'empilement sont étudiées, après dépôt et après des étapes thermiques. Le niveau de passivation des différents empilements est évalué par la vitesse de recombinaison de surface  $S_{eff}$ . Dans toute cette étude, on utilise des wafers de type FZ d'une résistivité comprise entre 1.8 et 2.1  $\Omega\cdot\text{cm}$ , dont on considère les recombinaisons dans le substrat comme négligeables. Ces wafers seront tous passivés par le même traitement sur les deux faces (passivation symétrique) afin de considérer les recombinaisons de surface comme égales sur chacune des faces. Dans ces conditions, en notant  $\tau_{bulk}$  la durée de vie associée aux recombinaisons volumiques et  $\tau_{surf}$  celle associée à la surface, on a donc :

$$\tau_{surf} \ll \tau_{bulk} \quad (2.14)$$

et donc l'équation 1.9 exprimant la durée de vie effective du wafer  $\tau_{eff}$  peut s'écrire :

$$S_{eff} \approx \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (2.15)$$

On peut donc déterminer une valeur approchée de  $S_{eff}$  à partir de la mesure de  $\tau_{eff}$ . On notera que la valeur obtenue est par ailleurs une majoration de la valeur réelle de  $S_{eff}$ , car on néglige les recombinaisons volumiques dans le calcul.

Par ailleurs, la mesure de la durée de vie effective de l'échantillon est effectuée par la méthode de décroissance de photoconductance (*Photoconductance Decay*, PCD), dont le principe de fonctionnement, basé sur la mesure de la photoconductance de l'échantillon soumis à un éclairage à l'aide d'un pont radiofréquence, est décrit en détails dans la littérature, notamment dans les thèses de Mark Kerr [18] et Jean-François Lelièvre [92]. La durée de vie effective est par ailleurs un paramètre dépendant de la concentration de porteurs minoritaires en excès, ou taux d'injection, noté  $\Delta n$  et exprimé en  $\text{cm}^{-3}$ . On se place pour cette étude à  $\Delta n$  fixé à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Cette méthode de mesure est appliquée à l'aide d'un équipement Sinton WCT-120.

Dans cette section, la couche de  $\text{SiO}_x$  utilisée est obtenue avec un rapport  $R=7$ . Les possibles effets de la stoechiométrie de la couche de  $\text{SiO}_x$  sur  $D_{it}$  ou  $Q_f$  ne sont pas étudiés. Deux couches de  $\text{SiN}_y$  différentes sont utilisées, qu'on appellera « SiN riche » et « SiN standard », avec les paramètres de dépôt donnés en Table 2.1. Dans un premier temps (partie 2.6.1), on étudie les deux empilements  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  standard et  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche. Un troisième empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche/ $\text{SiN}$  standard sera introduit dans la partie suivante 2.6.2. Pour tous ces empilements, les épaisseurs

des couches sont optimisées pour une réflectivité maximale selon la méthode décrite en section 2.8. Ces épaisseurs sont résumées en Table 2.2.

Empilement	Epaisseur (nm)		
	SiO <sub>x</sub>	SiN riche	SiN standard
SiO <sub>x</sub> /SiN standard	40		40
SiO <sub>x</sub> /SiN riche	100	100	
SiO <sub>x</sub> /SiN riche/SiN standard	50	10	10

TABLE 2.2 – Epaisseurs des couches des différents empilements étudiés pour la face arrière.

### 2.6.1 Passivation après dépôt et recuit à basse température

Dans cette partie, la vitesse de recombinaison de surface d'empilements SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>y</sub> est étudiée directement après le dépôt, et après un recuit complémentaire d'une durée variable de 10 à 20 min à une température de 400 °C sous atmosphère ambiante. Ce recuit, réalisé à une température proche de celle du dépôt (370 °C), vise à prolonger l'effet de la température du dépôt sur la passivation qui doit améliorer la passivation en permettant la diffusion d'hydrogène contenu en forte proportion dans la couche de SiN<sub>y</sub> [118] vers l'interface Si/SiO<sub>x</sub> (« recuit *in situ* ») [98]. Dans le cas précis des empilements SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>y</sub>, la diffusion d'hydrogène de la couche SiN<sub>y</sub> vers l'interface Si/SiO<sub>x</sub> et son lien avec une diminution des défauts d'interface  $D_{it}$  permettant de diminuer  $S_{eff}$  n'a pas été démontré *stricto sensu*. En revanche, pour des empilements SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est prouvé que c'est l'hydrogène contenu dans la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui diffuse à 400 °C au travers de l'oxyde qui conduit à une diminution de  $D_{it}$  et  $S_{eff}$  [123]. On peut donc supposer, comme dans [98, 119], que le même mécanisme intervient pour les empilements SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>y</sub>.

Les résultats sont présentés en Fig. 2.18. Après dépôt, les deux empilements offrent une valeur de  $S_{eff}$  assez élevée, entre 90 et 100 cm/s. Le recuit à 400 °C permet d'améliorer largement cette valeur au bout de 10 à 15 min environ, jusqu'à 65 cm/s pour l'empilement SiO<sub>x</sub>/SiN riche. Pour référence, la valeur sur type n obtenue diminue à 13 cm/s après recuit. Ces résultats confirment les observations de Dingemans *et al.* [98] sur le recuit post-dépôt et étendent leur résultat au cas de l'oxyde substoechiométrique.

### 2.6.2 Passivation après recuit à haute température

Cette partie s'intéresse à la stabilité thermique des empilements étudiés après l'étape de collage de la cellule sur substrat fritté (cf. 2.1.2.2). Pour cela, les échan-

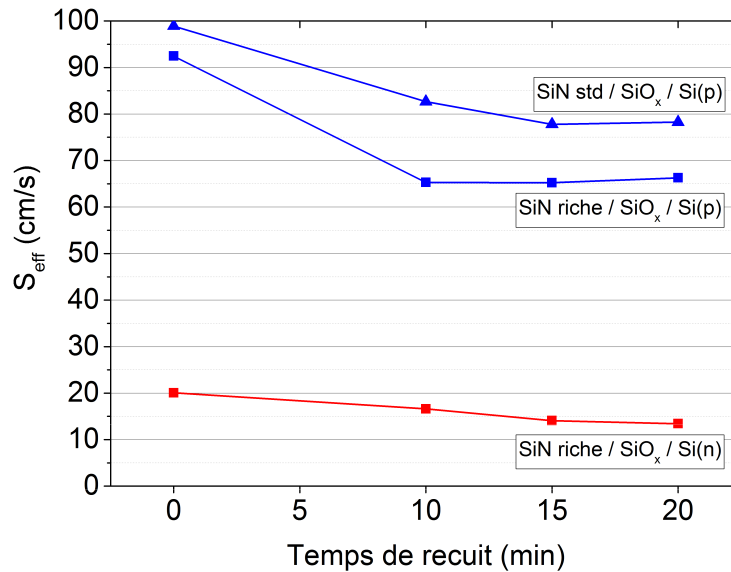


FIGURE 2.18 – Vitesse de recombinaison de surface ( $S_{eff}$ ) pour des empilements SiN standard /  $\text{SiO}_x$  R=7 et SiN riche /  $\text{SiO}_x$  R=7 en fonction du temps de recuit à 400 °C. En bleu : dépôt sur type p. En rouge : dépôt sur type n. « std » : standard.

tillons utilisés pour l'étude de passivation après dépôt (cf. 2.6.1) subissent un recuit RTA simulant les conditions de ce collage, soit un recuit de 1 min à 650 °C. Cette étape étant réalisée après dépôt d'aluminium en face arrière, un échantillon supplémentaire est réalisé pour chaque empilement, identique au premier. Sur tous les échantillons supplémentaires, une couche d'aluminium de 100 nm d'épaisseur est évaporée sur une des deux faces afin d'étudier l'effet de l'aluminium sur la stabilité thermique de la passivation. La durée de vie est ensuite mesurée après avoir enlevé la couche métallique sur l'échantillon recuit avec une solution commerciale d'*Al etchant*.

Les résultats sont présentés en Fig. 2.19. L'absence de résultats pour l'empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche/Al est due au fait qu'après le recuit RTA, un eutectique impossible à graver chimiquement s'est formé entre l'aluminium et le SiN riche, rendant la mesure de durée de vie impossible. Cette formation peut s'expliquer par la très forte concentration de silicium dans les couches de SiN riche et le fait que la température de recuit soit supérieure à la température de formation de l'eutectique Al-Si (580 °C). De plus, la formation de cet eutectique change complètement les propriétés optiques du réflecteur, qui nécessiterait une nouvelle optimisation.

On remarque ensuite que le recuit affecte la passivation de l'empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche, avec  $S_{eff}$  passant de 70 cm/s à 127 cm/s. Ce résultat est cohérent avec la

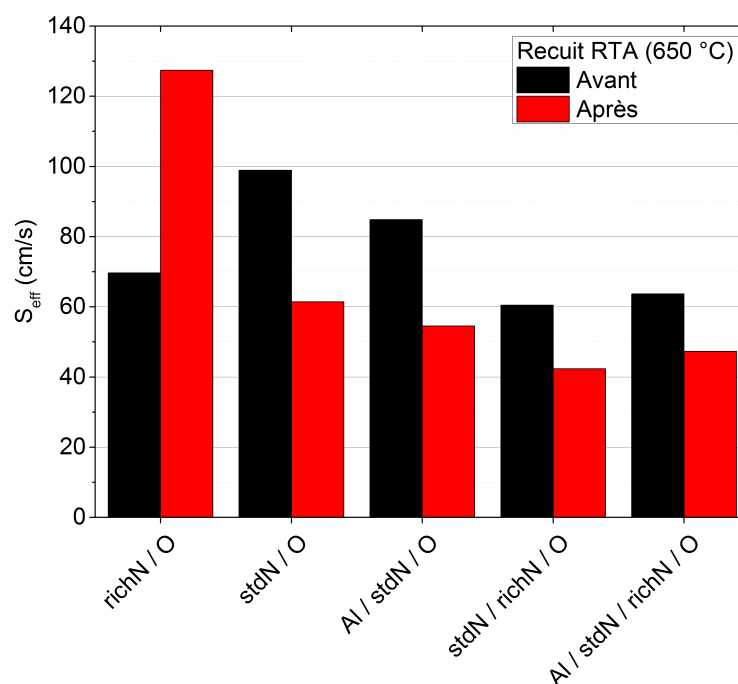


FIGURE 2.19 – Vitesse de recombinaison de surface ( $S_{eff}$ ) avant et après un recuit RTA à 650 °C pendant 1 min, pour différents empilements. « richN » : SiN riche; « stdN » : SiN standard; « O » : SiO<sub>x</sub> R=7.

faible stabilité thermique connue du SiN riche, qui désorbe fortement son hydrogène à haute température, et sa tendance à former des cloques d'hydrogène connues sous le nom de *blisters*, très nuisibles pour la passivation [92, 118]. Ceci confirme, en plus de la formation d'un eutectique parasite avec l'aluminium, le peu d'intérêt de cet empilement pour cette étude.

L'empilement SiO<sub>x</sub>/SiN standard est beaucoup plus favorable au recuit RTA : avec ou sans couche d'aluminium,  $S_{eff}$  décroît fortement sous l'effet du recuit, jusqu'à atteindre 54 cm/s, ce qui ici encore est cohérent avec l'état des connaissances sur la stabilité thermique du SiN standard, qui permet une passivation stable même après un recuit rapide à haute température de type *firing* (800 °C et plus) [118]. Cette valeur est bien plus basse que celle obtenue avec un recuit post-dépôt à 400 °C, où  $S_{eff}$  se stabilise à 78 cm/s au bout de 15 min de recuit environ (Fig. 2.18). Ce point peut être expliqué la libération d'une réserve d'hydrogène supplémentaire de la couche de SiN dont la température de 400 °C est trop faible pour la libérer du réseau : l'hydrogène lié par des liaisons Si-H, d'une énergie ~3.1 eV peut diffuser à 400 °C, alors que celui lié par des liaisons N-H, d'une énergie ~4.1 eV nécessite une température plus élevée pour se libérer [92, 118].

En résumé, l'empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche permet une bonne passivation après dépôt, mais qui se dégrade après le traitement thermique. À l'inverse, l'empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  standard montre un niveau de passivation inférieur après dépôt, mais amélioré après le traitement thermique. Afin de concilier les avantages des deux empilements, on réalise un empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche/ $\text{SiN}$  standard, avec et sans couche d'aluminium comme pour les autres empilements. Les mesures de  $S_{eff}$  montrent clairement l'avantage de cet empilement (Fig. 2.19). Tout d'abord, il est remarquable que, malgré une couche de  $\text{SiN}$  standard de 10 nm d'épaisseur seulement (Table 2.2), l'eutectique parasite entre l'aluminium et le  $\text{SiN}$  riche ne soit pas présent ici : la couche de  $\text{SiN}$  standard, très fine, bloque donc cette formation. Ensuite, on note que malgré les différences d'épaisseur des empilements, la valeur de  $S_{eff}$  est similaire pour ce triple empilement et pour l'empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche après dépôt. En revanche, après recuit RTA, le triple empilement suit le comportement de l'empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  standard avec une diminution importante de  $S_{eff}$ , qui passe de 60 à 42 cm/s, ce qui constitue la valeur la plus basse reportée dans cette étude. Ceci montre que la fine couche de  $\text{SiN}$  standard bloque la désorption de l'hydrogène du  $\text{SiN}$  riche, mécanisme responsable de sa mauvaise stabilité thermique [118]. On peut aussi supposer, sans preuve avancée, que l'hydrogène libéré de la couche de  $\text{SiN}$  riche après le recuit RTA, privé de désorption par la couche de  $\text{SiN}$  standard, diffuse plutôt en direction de la couche de  $\text{SiO}_x$  et de son interface avec le silicium, diminuant ainsi  $D_{it}$ , et par conséquent  $S_{eff}$  comme observé.

Finalement, les meilleures propriétés de passivation et de stabilité thermique sont obtenues par le triple empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche/ $\text{SiN}$  standard. De plus, sa stabilité thermique couplée à la très bonne passivation du  $\text{SiN}$  riche mériterait une étude approfondie, par exemple son utilisation en couche antireflet après un recuit haute température de type *firing*, habituellement effectuée par une couche de  $\text{SiN}$  standard seule.

## 2.7 Ablation de l'empilement optimisé

La mesure de profondeur d'ablation en fonction de la fluence du laser réalisée sur des couches de  $\text{SiO}_x$  en section 2.5 est à présent répétée sur un triple empilement  $\text{SiO}_x$  R=7/ $\text{SiN}$  riche/ $\text{SiN}$  standard d'épaisseur 50/10/10 nm, soit les mêmes épaisseurs que pour l'étude de passivation (partie 2.6.2). L'épaisseur exacte de l'empilement est mesurée par profilométrie à  $75 \pm 2$  nm.

Les résultats présentés en Fig. 2.20(a) montrent une tendance similaire à l'ablation de la couche de  $\text{SiO}_x$ , avec une ablation directe de l'empilement et une ablation du silicium à haute fluence ( $2.5 \text{ J.cm}^{-2}$ ). La fluence optimale pour l'ablation de l'empilement se situe maintenant entre  $1.7$  et  $2.1 \text{ J.cm}^{-2}$ , soit plus que pour la seule couche de  $\text{SiO}_x$  d'épaisseur de 70 nm, qui nécessite environ  $1.4 \text{ J.cm}^{-2}$  (Fig. 2.14).



Les couches de SiN demandent donc une énergie supplémentaire pour permettre l'ablation malgré leur faible épaisseur.

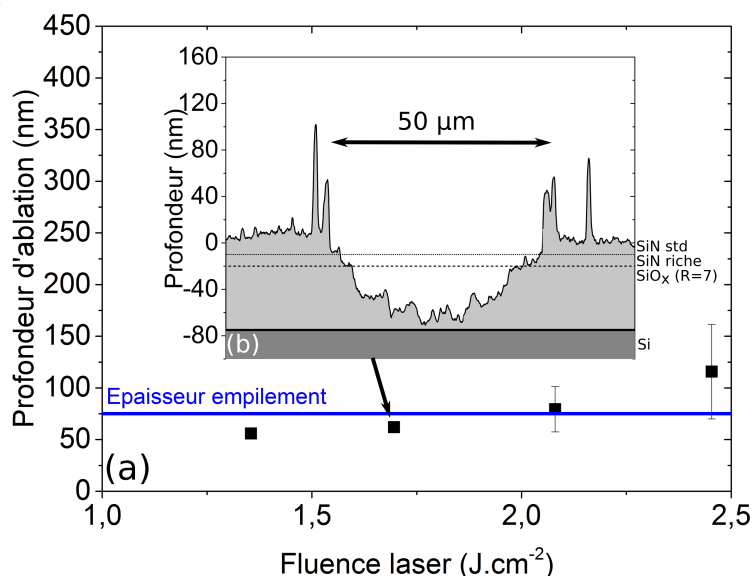


FIGURE 2.20 – (a) Profondeur d'ablation du triple empilement en fonction de la fluence du laser. (b) Exemple de profil d'ablation obtenu pour une fluence de  $1.7 \text{ J.cm}^{-2}$ . En bleu : épaisseur de l'empilement. En pointillés : limites approximatives des différentes couches de l'empilement.

La figure 2.20(b) montre un profil d'ablation à  $1.7 \text{ J.cm}^{-2}$  mesuré sur le triple empilement au profilomètre, avec les limites approximatives (estimées à partir de la vitesse de croissance) des différentes couches dans l'empilement. L'ablation de chaque couche apparaît, avec un diamètre d'ablation légèrement supérieur à chaque couche, du  $\text{SiO}_x$  au SiN standard.

On confirme ainsi la possibilité d'ablater le triple empilement. Une fluence de laser assez importante, autour de  $2 \text{ J.cm}^{-2}$ , est nécessaire pour cette ablation.

## 2.8 Réflectivité interne de l'empilement

Cette étude vise à optimiser pour la réflectivité les épaisseurs des couches de l'empilement utilisé comme réflecteur arrière. Pour cela, des simulations numériques sont réalisées, basées sur le logiciel IMD [90] dont le principe de calcul est expliqué en 2.1.1.2. Les couches de chaque empilement sont modélisées par leur indice optique complexe ( $n$  et  $k$ ), fonction de la longueur d'onde incidente  $\lambda$ , dont

les valeurs sont tirées de mesures par ellipsométrie (Fig. 2.11 pour les couches de  $\text{SiO}_x$ ). Le milieu ambiant est le silicium et le substrat est l'aluminium, qui sont considérés comme deux milieux semi-infinis.

On obtient ainsi un spectre de réflectivité  $R(\lambda)$  en fonction de  $\lambda$ . Afin de comparer qualitativement les différents empilements, on compare le pourcentage de photons réfléchis sous une partie appropriée du spectre solaire donné par la norme terrestre AM1.5G. Cette valeur est la réflectivité normée, donnée par :

$$R_{eff} = \frac{1}{I_{AM1.5Gtot}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda \quad (2.16)$$

$\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les limites du domaine spectral dans le lequel on souhaite optimiser le miroir, généralement le domaine dans lequel les photons incidents susceptibles d'être absorbés ne le sont pas encore totalement au premier passage dans l'absorbeur ;  $I_{AM1.5G}$  est l'irradiance spectrale incidente du spectre solaire AM1.5G ; et  $I_{AM1.5Gtot}$  est l'irradiance solaire totale entre  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .

La valeur  $\lambda_1$  est choisie en fonction de l'épaisseur de la cellule : en considérant qu'un rayonnement incident est absorbé dans un matériau à 95% au bout d'environ 3 fois la longueur d'absorption de ce matériau (conséquence de la loi de Beer-Lambert), on choisit une longueur d'onde correspondant à une longueur d'absorption dans le silicium d'environ 1/3 de l'épaisseur de cellule visée (cf. Fig. 1.4). Dans cette étude, on choisit de prendre une marge supplémentaire afin d'avoir une plus grande flexibilité dans le choix de l'épaisseur de cellule : une épaisseur de cellule de 10  $\mu\text{m}$  est considérée, amenant à la valeur  $\lambda_1=600$  nm. La valeur de  $\lambda_2$  fixée à 1200 nm correspond à la fin du domaine d'absorption du silicium.

Cette étude se concentre sur le triple empilement, démontré comme idéal pour la passivation en partie 2.6.2. On étudiera sa réflectivité en incluant différentes couches de  $\text{SiO}_x$ ,  $R=6, 7$  et 25.

Dans un premier temps, la simulation est réalisée à une longueur d'onde fixe de 900 nm. Ce choix vient de la méthode d'optimisation de la réflectivité en face arrière proposée par Rolf Brendel [14], qui consiste à choisir la longueur d'onde dont l'absorption dans le silicium sera maximale après réflexion. Les épaisseurs des couches de  $\text{SiO}_x$ , notée  $t_{SiO}$ , et SiN riche, notée  $t_{SiN}$ , varient de 0 à 120 nm, et l'épaisseur de SiN standard est fixée à 10 nm. Les résultats, en Fig. 2.21(a) montrent deux domaines de réflectivité élevée : pour  $50 \text{ nm} < t_{SiO} < 100 \text{ nm}$  et  $t_{SiN} < 20 \text{ nm}$ , et pour  $t_{SiO}$  et  $t_{SiN} > 100 \text{ nm}$ . Le premier domaine est privilégié pour l'étude afin de limiter l'épaisseur de l'empilement, ce qui évite un temps de dépôt trop long.

Afin d'affiner la gamme d'épaisseurs optimales, la réflectivité normée sur la gamme spectrale 600-1200 nm est maintenant étudiée. On se concentre sur les épaisseurs  $t_{SiO}$  entre 50 et 100 nm et  $t_{SiN}=10$  nm. Le cas  $t_{SiN}=0$  nm n'est pas traité car l'absence de SiN riche dégraderait fortement la passivation (cf. 2.6.2).

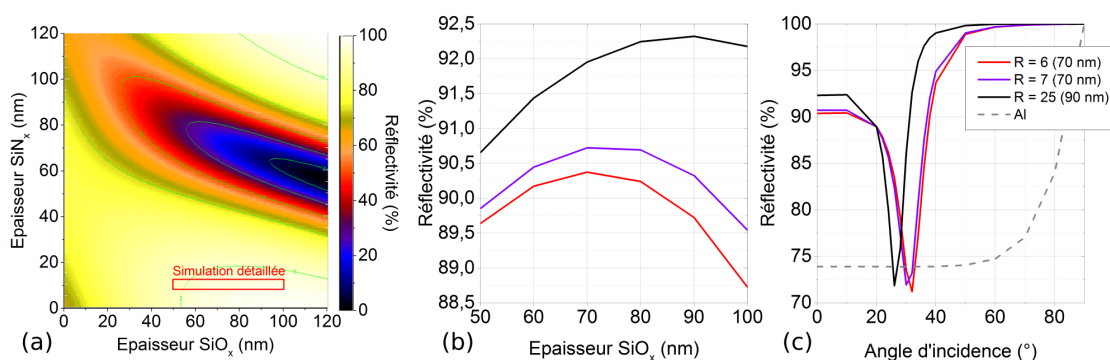


FIGURE 2.21 – (a) Cartographie de réflectivité à 900 nm pour l’empilement SiO<sub>x</sub> R=6/SiN riche/SiN standard, avec les épaisseurs de SiO<sub>x</sub> et SiN riche variables, et l’épaisseur de SiN standard à 10 nm. Rectangle rouge : domaine choisi pour optimisation approfondie. (b) Réflectivité normée  $R_{eff}$  en fonction de l’épaisseur de SiO<sub>x</sub>. (c)  $R_{eff}$  en fonction de l’angle d’incidence à l’épaisseur optimale. Gris pointillé : réflecteur Al directement sur le substrat Si.

La figure 2.21(b) montre que dans les cas des couches SiO<sub>x</sub> R=6 et 7,  $R_{eff}$  est maximale pour  $t_{SiO}=70$  nm, avec des valeurs respectives de 90.4% et 90.7%. Pour SiO<sub>x</sub> R=25, le maximum est de 92.3% pour  $t_{SiO}=90$  nm.

Enfin, ces épaisseurs optimales sont conservées pour étudier le comportement de la réflectivité en fonction de l’angle d’incidence de la lumière arrivant sur le réflecteur. En Fig. 2.21(c), une baisse de  $R_{eff}$  apparaît pour un angle d’incidence autour de 30° pour toutes les stoechiométries de SiO<sub>x</sub>, jusqu’à 71.2% pour le cas R=6. Cependant, cette baisse est concentrée dans une plage angulaire de  $\pm 8^\circ$  autour du minimum, après quoi la réflectivité remonte au moins à 86%. De plus, au-delà de ce minimum, la réflectivité remonte au-delà de 99%, ce qui correspond au cas de la réflexion totale. A titre de comparaison, un réflecteur uniquement en aluminium, comme c’est le cas pour des cellules Al-BSF, donne une réflectivité de 73.9% en incidence normale, et ne remonte à des valeurs semblables au réflecteur étudié qu’à des angles proches de l’incidence rasante.

En conclusion, il a été montré que le triple empilement SiO<sub>x</sub>/SiN riche/SiN standard permet d’atteindre des valeurs de réflectivité en incidence normale au-delà de 90%, et proche de la valeur de 92.3% obtenue avec du SiO<sub>x</sub> quasi-stoechiométrique (R=25). En s’éloignant de l’incidence normale, seule une faible plage angulaire cause une chute important de réflectivité.

## 2.9 Conclusion

Au cours de ce chapitre, un réflecteur en face arrière adapté aux cellules TFcSi d'architecture PERC au coeur de ce travail de thèse a été élaboré. Ce réflecteur devait notamment être compatible avec le procédé d'ablation par laser nanoseconde en endommageant le substrat le moins possible, posséder un haut niveau de passivation de surface pour le type p, stable thermiquement face aux procédés à haute température de la cellule, et réfléchir le plus possible le rayonnement arrivant à la face arrière de la cellule.

Tout d'abord, l'utilisation d'oxyde substoechiométrique pour améliorer le procédé d'ablation par laser s'est avérée efficace, avec un endommagement du substrat indétectable dans les bonnes conditions de stoechiométrie et de fluence laser. De plus, ces couches sont ouvertes au laser au moins en partie par un mécanisme d'ablation directe, au contraire des couches d'oxyde (quasi-stoechiométrique) qui sont ouvertes *via* l'échauffement du substrat uniquement.

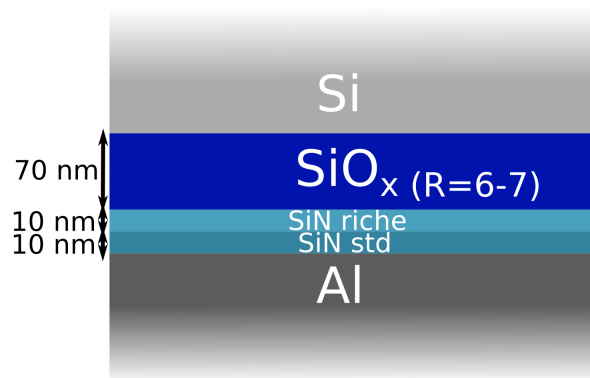


FIGURE 2.22 – Triple empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche/ $\text{SiN}$  standard optimisé pour les cellules PERC minces.

Ensuite, l'intégration de l'oxyde substoechiométrique dans un empilement diélectrique a permis d'obtenir une vitesse de recombinaison de surface de 42 cm/s sur type p. Cette valeur a été réalisée dans un triple empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  riche/ $\text{SiN}$  standard (Fig. 2.22), qui s'est avéré combiner les avantages du  $\text{SiN}$  riche (haut niveau de passivation) et du  $\text{SiN}$  standard (stabilité thermique). Il est notamment remarquable que le procédé de recuit à 650 °C, nécessaire pour la fabrication de cellules, permette d'améliorer la passivation de surface, alors que le  $\text{SiN}$  riche non couvert d'une autre couche est bien connu pour être instable face aux traitements thermiques. De plus, la formation parasite d'un eutectique entre l'aluminium et le  $\text{SiN}$  riche est bloquée par le  $\text{SiN}$  standard. Ce triple empilement pourrait par

ailleurs s'avérer prometteur pour d'autres applications, comme la passivation du silicium de type p+ (émetteurs de cellules de type n) [119].

Enfin, ce triple empilement a montré par simulation une réflectivité pouvant monter jusqu'à 90.7% en incidence normale, soit une valeur proche des 92.3% de son équivalent utilisant une couche de  $\text{SiO}_x$  quasi-stoechiométrique. L'utilisation d'oxyde substoéchiométrique, bien que d'indice optique plus élevé, n'est donc pas un gros handicap pour la réflectivité interne.

Le choix de la stoechiométrie de l'oxyde peut se faire selon la préférence entre très faible endommagement du silicium et réflectivité légèrement inférieure (90.4% contre 90.7%) ou endommagement légèrement plus élevé du silicium et réflectivité plus élevée. Le premier emmène au choix de l'oxyde  $\text{SiO}_x$  R=6, et R=7 pour le deuxième. Les très faibles différences entre les deux rendent difficile de trancher nettement sur la solution idéale pour une intégration dans une cellule photovoltaïque. Cependant, chacune de ces deux variantes du réflecteur développé pour ce travail de thèse répondent à l'ensemble des critères évoqués.

# Chapitre 3

## Optimisation de la face avant

Ce chapitre cible le problème de la texturisation de la face avant pour les cellules minces, et en particulier du remplacement d'un procédé de texturisation classique en pyramides aléatoires par un réseau sub-micrométrique de pyramides inversées, consommant moins de substrat par gravure humide.

Ces différentes texturisations seront réalisées et caractérisées optiquement (réflectance) et électriquement (passivation), afin d'évaluer leur potentiel d'implémentation dans des cellules TFcSi.

### 3.1 Problématique

#### 3.1.1 Procédé classique de texturisation

La texturisation, utilisée universellement dans l'industrie et la recherche pour les cellules photovoltaïques en silicium, consiste à créer une rugosité micrométrique sur toute la surface de la cellule afin de diminuer sa réflectivité. Pour cela, le procédé de loin le plus utilisé est une gravure humide à l'aide d'une solution alcaline (KOH ou NaOH) qui agit sur le silicium cristallin de manière anisotrope, révélant les plans denses  $\langle 111 \rangle$ . Ainsi, sur un wafer d'orientation  $\langle 100 \rangle$  utilisé pour la fabrication de cellules photovoltaïques, cette gravure révèle des pyramides micrométriques réparties aléatoirement à la surface de la cellule, avec des faces correspondant aux plans  $\langle 111 \rangle$  du silicium. Alternativement, on peut utiliser une solution de TMAH (*Tetramethylammonium hydroxide*,  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ) pour améliorer la passivation de surface grâce à l'absence d'ions alcalins dans la solution [124].

Ces pyramides aléatoires ont une taille de plusieurs micromètres, supérieure aux longueurs d'onde utiles dans une cellule en silicium (300-1200 nm environ), ce qui permet aux rayons arrivant sur la surface de subir une série de réflexions selon les lois de l'optique géométrique, avec à chaque fois une partie de l'énergie du

rayon transmise à la zone active en silicium. Ainsi, après plusieurs réflexions, le rayonnement incident subit une réflexion globale moindre qu'avec une surface non texturisée. Une image de pyramides aléatoires obtenue par microscope électronique à balayage (MEB) est montrée en Fig. 3.1, ainsi qu'un chemin hypothétique de rayon incident subissant de multiples réflexions sur les faces des pyramides.

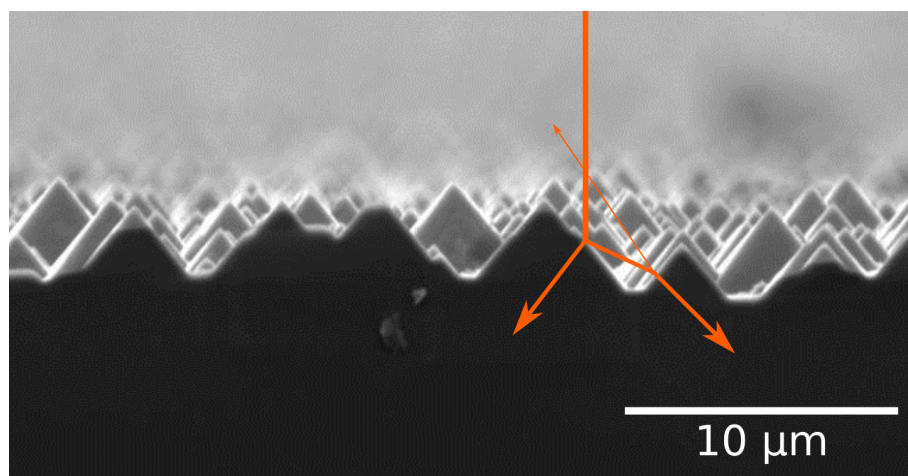


FIGURE 3.1 – Image au MEB de pyramides aléatoires obtenues par gravure TMAH. En orange : chemin possible d'un rayon arrivant perpendiculairement à la cellule et subissant des réflexions multiples.

Ce procédé simple permet, couplé au dépôt d'une couche antireflet (généralement  $\text{SiN}_x$ ) une réflectance très basse, de l'ordre de 5%. Il peut aussi être utilisé sur des cellules TFcSi d'une épaisseur de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  environ : le record actuel de 19.1% utilise ce procédé de texturisation sur une cellule de 43  $\mu\text{m}$  (mesurée après la texturisation) [32].

### 3.1.2 Limitation du gain optique apporté par la texturisation

La texturisation est un moyen très efficace de gain en photogénération grâce à une réflectance fortement diminuée. Cependant, le procédé a l'inconvénient de consommer une partie du substrat (de 5 à 20  $\mu\text{m}$ ), ce qui implique une perte en courant photogénéré ( $J_{\text{ph}}$ ) et par conséquent en  $J_{\text{sc}}$  par rapport à une cellule possédant le même niveau de réflectivité et de piégeage optique sans la diminution d'épaisseur de l'absorbeur (Fig. 1.6). Or ces pertes sont plus importantes avec des cellules en couches minces qu'avec des cellules d'épaisseur standard, ce qui contre-balance le gain en  $J_{\text{sc}}$  apporté par la texturisation aléatoire, jusqu'à en rendre impossible l'utilisation pour des cellules ultra-minces (quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur)

pour lesquelles l'épaisseur gravée par la texturisation serait supérieure à l'épaisseur de la cellule [82].

Afin d'évaluer l'impact de ces pertes à différentes épaisseurs de cellules, des simulations numériques sont réalisées sur le logiciel PC1Dmod [125], qui réalise le calcul de la photogénération à partir de la description de la structure de la cellule, ce qui permet de s'affranchir de l'estimation de la longueur du chemin optique  $\bar{l}$  (cf. partie 1.2.1). On réalisera donc la simulation du  $J_{sc}$  de cellules d'épaisseur variable de 1 à 200  $\mu\text{m}$ , avec en face avant une texturisation basée sur des pyramides de 3  $\mu\text{m}$  de hauteur recouvertes d'une couche antireflet de 70 nm d'épaisseur et d'indice de réfraction  $n = 2.05$ . En face arrière, on supposera une réflectivité interne de 100%. D'un point de vue électrique, le modèle utilisé est celui d'une cellule de type p dopée à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  avec une durée de vie effective  $\tau_{eff}=1 \text{ ms}$ ; et un émetteur de type n en face avant dopé à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  en surface et d'une profondeur de 1  $\mu\text{m}$ . Les recombinaisons de surface ne sont pas modélisées.

La perte de  $J_{sc}$  induite par le procédé de texturisation est donnée par la différence relative de  $J_{sc}$  entre deux cellules identiques (même réflectivité et piégeage optique) mise à part l'épaisseur, dont la différence  $e_{textu}$  représente le silicium gravé par la procédé de texturisation. Ces pertes sont représentées en Fig. 3.2 en fonction de l'épaisseur de silicium ( $> 5 \mu\text{m}$ ) avant texturisation, pour différentes épaisseurs de silicium gravé par texturisation.

On remarque d'abord que dans le cadre de ce modèle, les pertes optiques induites par le procédé de texturisation existent même pour des cellules épaisses : pour une cellule de 180  $\mu\text{m}$  avant texturisation, une gravure de silicium de 10  $\mu\text{m}$  fait perdre 0.15% de  $J_{sc}$ , et 0.32% pour 20  $\mu\text{m}$ . Ensuite, le passage à des faibles épaisseurs d'absorbeur rend bien plus critique le procédé de texturisation : à une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$  telle que considérée pour la réalisation de cellules dans ce travail de thèse, les pertes de  $J_{sc}$  respectives pour 10 et 20  $\mu\text{m}$  de gravure sont de 1.65% et 4.35%. Des épaisseurs gravées plus faibles, 1 et 5  $\mu\text{m}$ , permettent de limiter cette perte à 0.14 et 0.74% respectivement.

Sur des cellules de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la consommation de silicium lors du procédé de texturisation induit des pertes de  $J_{sc}$  importantes ( $> 1\%$ ). Des procédés alternatifs à la texturisation classique permettraient d'améliorer la photogénération de porteurs dans ces cellules.

### 3.1.3 Texturisation innovante par nanostructuration

Certains moyens sont déjà développés pour répondre au problème des pertes optiques par la texturisation. Historiquement, l'utilisation d'une texturisation par pyramides inversées régulières [16] consiste à restreindre la surface texturisée par photolithographie afin de contrôler les motifs formés et d'obtenir un réseau organisé (Fig. 3.3). Cette technique permet un excellent piégeage optique [16, 126] et permet



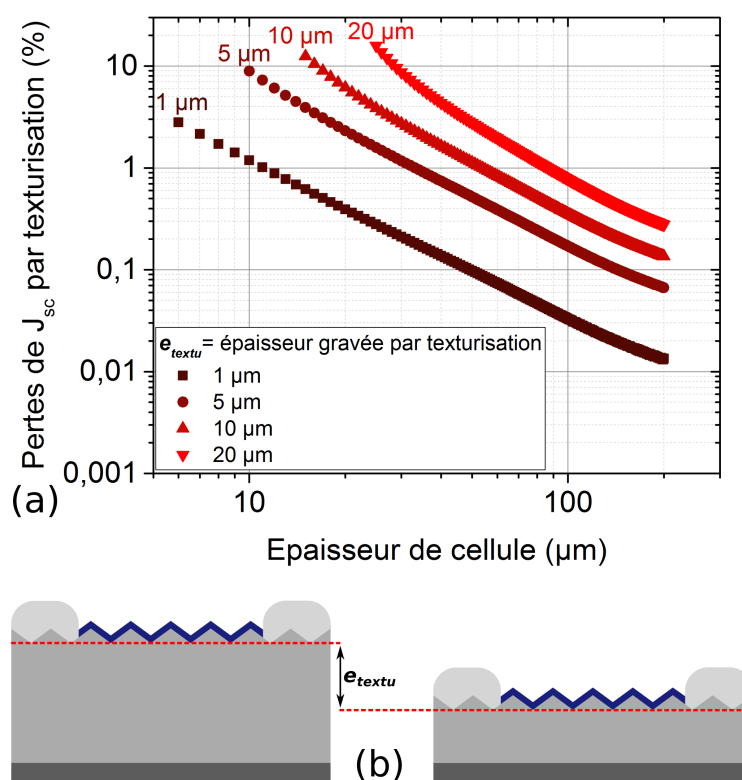


FIGURE 3.2 – (a) Pertes de  $J_{sc}$  induites par le procédé de texturisation en fonction de l'épaisseur de silicium, pour différentes épaisseurs de silicium gravées  $e_{textu}$  : 1, 5, 10 et 20  $\mu\text{m}$ . (b) Schéma des cellules simulées après texturisation : cellules identiques avec une différence d'épaisseur  $e_{textu}$ .

de contrôler la profondeur de gravure du silicium en contrôlant la largeur de la base des pyramides. L'application de pyramides inversées régulières a notamment été à l'origine des premières cellules PERC à haut rendement [30].

Ces schémas de texturisation utilisent des pyramides inversées d'une largeur de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  qui maintiennent la lumière incidente dans le cadre de l'optique géométrique, mais qui créent des pyramides d'une profondeur de plusieurs  $\mu\text{m}$ . En effet, l'angle  $\alpha$  que fait l'horizontale d'orientation cristallographique  $\langle 100 \rangle$  avec le plan d'orientation  $\langle 111 \rangle$  d'une face de pyramide est de  $54.7^\circ$  environ [127], ce qui donne une relation entre la largeur  $w$  et la hauteur  $d$  d'une pyramide (Fig. 3.3) :

$$d = \frac{w}{2} \tan \alpha \approx 0.71w \quad (3.1)$$

Les pyramides inversées avec de telles dimensions consomment donc elles-mêmes

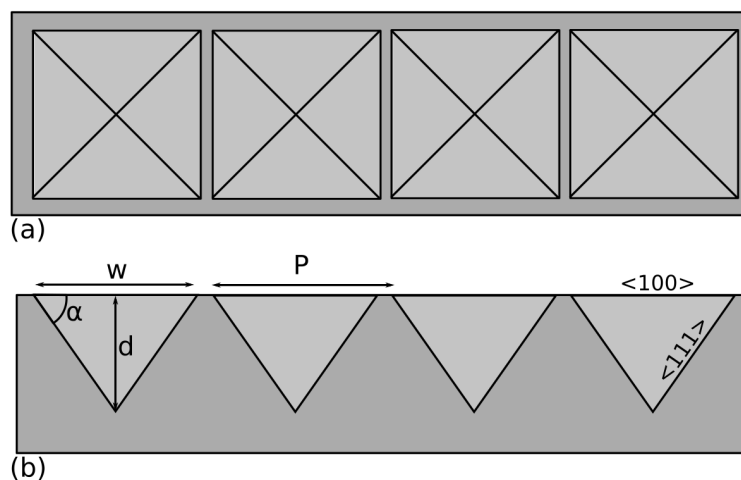


FIGURE 3.3 – Schéma de pyramides inversées : (a) vue du dessus et (b) vue de côté.

une part non négligeable du substrat, bien qu'inférieure aux pyramides aléatoires qui consomment plusieurs fois leur hauteur. Pour réduire encore davantage les pertes optiques dues à la consommation du substrat par la texturisation, il est possible d'utiliser des structures de taille encore réduites. Cependant, le passage à des dimensions de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  ou moins change radicalement le comportement de cette texturisation : la longueur d'onde de la lumière devient comparable aux dimensions des pyramides, et par conséquent le modèle de l'optique géométrique valide jusqu'ici ne s'applique plus. Ces structures sont alors traitées comme des réseaux de diffraction où interviennent des phénomènes ondulatoires [128, 129].

D'une manière générale, l'utilisation de structures de taille sub-micrométrique (pyramides inversées, mais aussi cônes, cylindres...) a permis de montrer que la manipulation de la lumière opérée par des phénomènes de nature non géométrique est très avantageuse pour la photogénération : il est notamment possible d'obtenir une absorbance supérieure à la limite lambertienne (cf. 1.2.1.2) pour certaines longueurs d'onde [77, 128, 130]. Un autre avantage est la grande stabilité de la réflectance en fonction de l'angle d'incidence, qui rend ces structures favorables à une utilisation en conditions réelles où la lumière n'atteint pas la cellule avec une incidence normale [81, 130].

De plus, ce type de structuration présente un autre avantage majeur pour la réalisation de cellules minces épitaxiées : la hauteur des nanostructures étant parfaitement maîtrisée, il devient possible de réaliser un émetteur *in situ* pendant la croissance épitaxiale (cf. 1.4.2.1) en face avant sans risquer de court-circuiter la cellule en gravant plus de silicium que la profondeur de l'émetteur.

Cependant, la géométrie de ces nanostructures, qui ne suit pas nécessairement des plans cristallins avec une faible densité de liaisons pendantes, les rend souvent difficiles à passiver, jusqu'à contrebalancer le gain obtenu en photogénération [81, 82]. Il convient donc d'utiliser des structures qui compromettent le moins possible la passivation de surface. Celles-ci ont été mises en évidence par Trompoukis *et al.* [85] comme étant un réseau de pyramides inversées réalisé par gravure humide, qui permettent d'obtenir un niveau de passivation similaire à celui de la texturisation par pyramides aléatoires. De plus, ce type de structuration est très efficace d'un point de vue optique, en montrant, par rapport aux pyramides aléatoires, à la fois une réflectance inférieure sur substrat épais et une absorption supérieure sur couches minces (40  $\mu\text{m}$ ) de silicium épitaxié [85]. La Fig. 3.3 représente cette structuration, que l'on peut caractériser par sa période  $P$ , la largeur de la base des pyramides  $w$  et la fraction de couverture des pyramides sur la surface  $f$ , donnée par :

$$f = \frac{w^2}{P^2} \quad (3.2)$$

La suite de ce chapitre se concentrera donc sur la fabrication et la caractérisation de pyramides inversées sub-micrométriques utilisées comme texturisation, ainsi que de pyramides aléatoires, dans le but ultérieur d'une implémentation dans des cellules TFcSi. En particulier, cette étude se concentre pour les pyramides inversées sur un réseau de pyramides de 900 nm de période dans les deux directions, ce qui correspond à des conditions déjà optimisées et étudiées pour les cellules minces [81, 85]. La section 3.2 décrira les moyens et les procédés utilisés pour réaliser ces texturisations, et les sections 3.3, 3.4 et 3.5 décriront respectivement la consommation de substrat par les différents procédés et leur impact sur le fonctionnement d'une cellule, les propriétés optiques, et les propriétés de passivation des surfaces texturisées.

## 3.2 Moyens utilisés

### 3.2.1 Texturisation classique

Le procédé utilisé ici pour réaliser les texturisations en pyramides aléatoires micrométriques, basé sur la gravure par TMAH, a été développé originellement dans la thèse de Pierre Papet [131], puis amélioré par la suite.

La première étape consiste à préparer une solution de TMAH, d'isopropanol (IPA) utilisé comme surfactant pour faciliter la gravure, et d'eau désionisée dans les proportions indiquées en table 3.1 ; et à la faire chauffer au bain-marie. Une fois la température voulue atteinte, l'échantillon est introduit dans la solution, dans un premier temps avec des ultrasons, puis sans ultrasons.

Température (°C)	80
Concentration volumique de TMAH/IPA/eau (%)	2.1/6.4/91.5
Temps de gravure avec/sans ultrasons (min)	10/10

TABLE 3.1 – Paramètres utilisés pour la texturisation du silicium par le procédé de l'INL utilisant du TMAH

Pour toute cette étude, une seule face de l'échantillon est texturisée. Pour obtenir cela, une couche de  $\text{SiO}_x$  de 100 nm environ est déposée par PECVD sur la face opposée à celle qui sera texturisée par la suite. Cette couche d'oxyde réagit très peu avec la solution de TMAH et restera donc quasi-intacte pendant la texturisation, empêchant la gravure du silicium sur la face opposée.

### 3.2.2 Nanostructuration

Pour obtenir une surface nanostructurée par des pyramides inversées, il est nécessaire de restreindre la surface sur laquelle la texturisation pyramidale se produit par un procédé de lithographie avant la gravure. Plusieurs techniques peuvent se prêter à ce procédé, mais le besoin de procédés à bas coût des cellules TFcSi associé à la grande surface à traiter interdisent les procédés de lithographie traditionnels comme la lithographie optique ou électronique. Deux procédés à bas coût, développés dans les parties suivantes, seront retenus pour cette étude : la lithographie par interférences laser (LIL) et la lithographie par nanoimpression (*Nanoimprint lithography*, NIL).

Quelle que soit la technique de lithographie utilisée, le procédé de nanostructuration se déroule en deux temps : la lithographie elle-même qui sert à structurer une résine à base de polymères, et le transfert des motifs inscrits dans la résine jusqu'au silicium, qui est gravé pour obtenir les motifs de pyramides inversées. Ces différents procédés utilisés pour la structuration de la face avant, présentés en Fig. 3.4, seront détaillés dans les parties suivantes.

#### 3.2.2.1 Lithographie par interférences laser

Le principe de la LIL est de créer des motifs périodiques, notamment à une ou deux dimensions, avec un laser à faisceau élargi créant des interférences lumineuses à la surface d'un échantillon couvert de résine photosensible. Les interférences sont alternativement constructives et destructives à la surface de l'échantillon, créant des zones insolées et non insolées.

Pour créer ces interférences, l'une des possibilités est un montage basé sur le principe du miroir de Lloyd [132] : à chaque endroit de la surface de l'échantillon, un rayon atteint directement l'échantillon, et un deuxième est réfléchi sur un miroir,

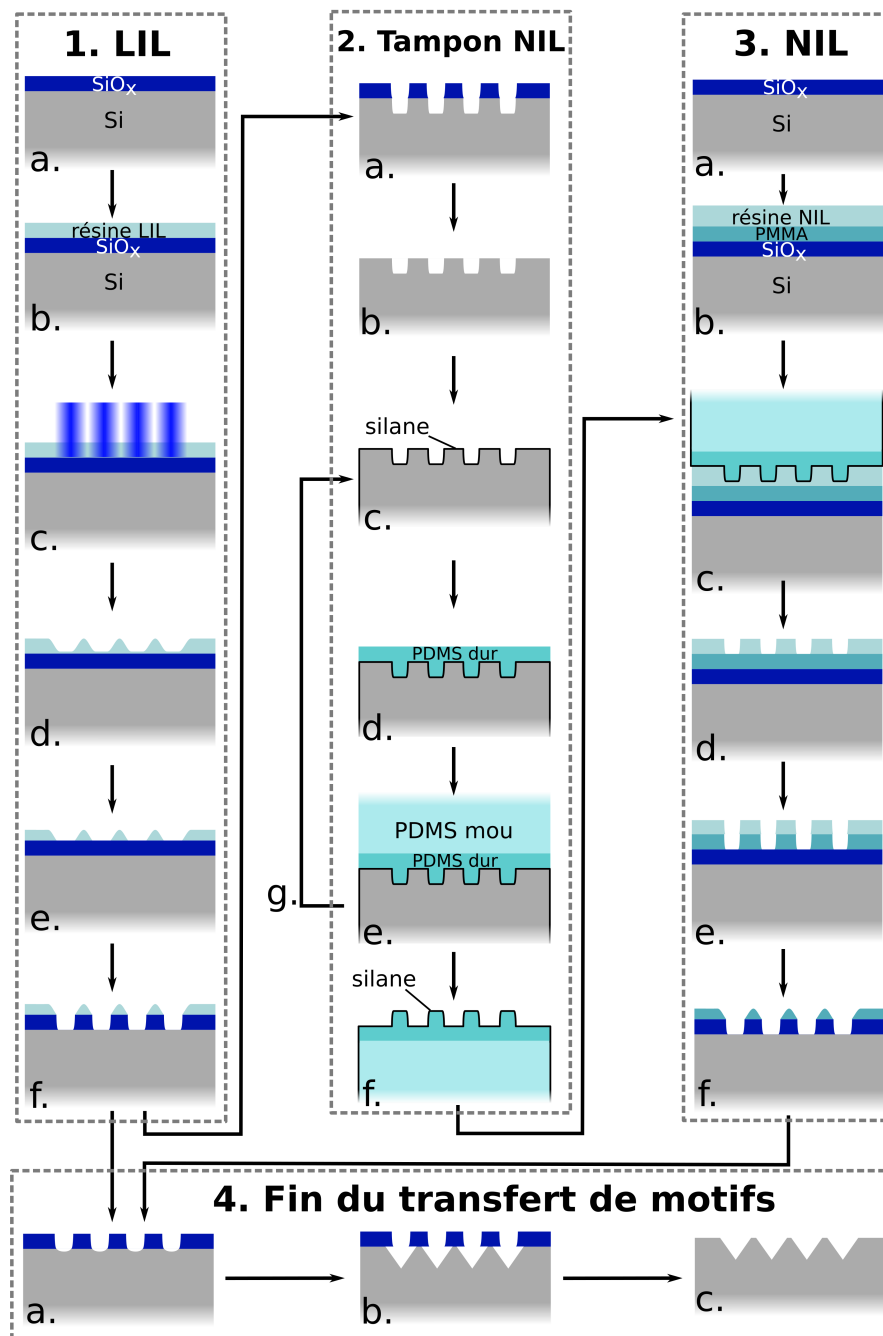


FIGURE 3.4 – Procédés utilisés pour la nanostructuration de la face avant.

créant une différence de chemin optique et donc une interférence (Fig. 3.5(a)). On obtient ainsi des franges d'interférence de période  $P$ , liés à la longueur d'onde du laser  $\lambda$  et à l'angle  $\theta$  que fait le faisceau avec la normale au plan de l'échantillon par la relation :

$$P = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.3)$$

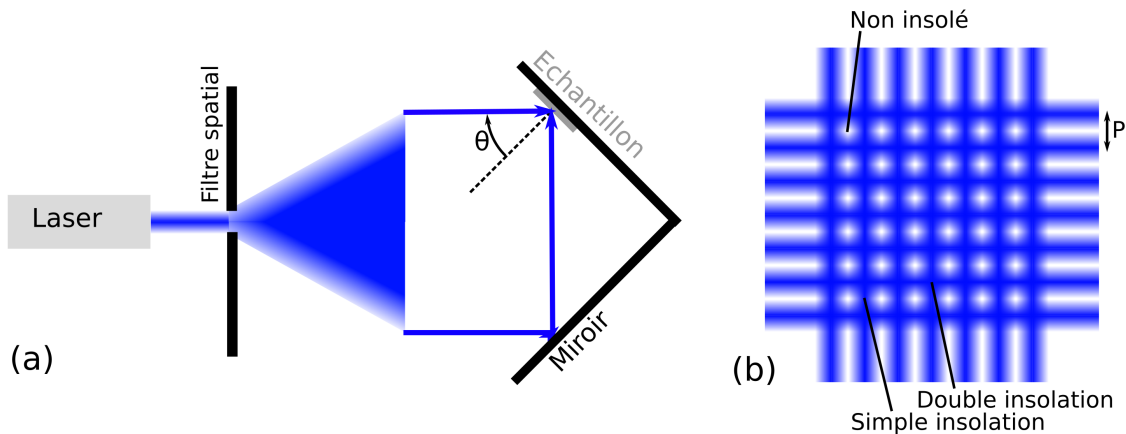


FIGURE 3.5 – (a) Equipement de LIL. (b) Schéma d'interférences lors d'une double insolation LIL.

L'application de cette technique permet de réaliser en une insolation des motifs périodiques unidimensionnels. Pour des motifs à deux dimensions, une double insolation est réalisée, en insolant la résine une première fois, puis une deuxième avec l'échantillon tourné à  $90^\circ$  (Fig. 3.5(b)) [133]. Un laser émettant à 266 nm et une puissance de 10 mW est utilisé.

Pour réaliser une structuration en pyramides inversées, des motifs de type « trous » sont réalisés dans la résine par LIL. Pour cela, une résine négative (NEB 22), où ce qui est insolé reste, est utilisée. Après développement, le motif inscrit dans la résine doit être transféré à la couche tampon en  $\text{SiO}_x$  au moyen d'une gravure sèche par RIE. Suivant la couche à graver, différents gaz sont utilisés. Le procédé détaillé est à présent donné, en suivant la numérotation en Fig. 3.4. Les paramètres des étapes de RIE sont donnés en Table 3.2. Certaines étapes sont représentées par des images MEB en Fig. 3.6.

- a. Dépôt de  $\text{SiO}_x$  par PECVD (100 nm)
- b. Etalement de la résine NEB 22 et recuit pré-insolation
- c. Double insolation par LIL,  $P = 900$  nm. Durée : 3 min/insolation.
- d. Recuit post-insolation et développement de la résine (Fig. 3.6(a))

- e. Gravure RIE « descum » pour graver la résine résiduelle au fond des motifs : plasma  $O_2$
- f. Gravure RIE de la couche de  $SiO_x$  : plasma  $CHF_3/Ar$  (Fig. 3.6(b))

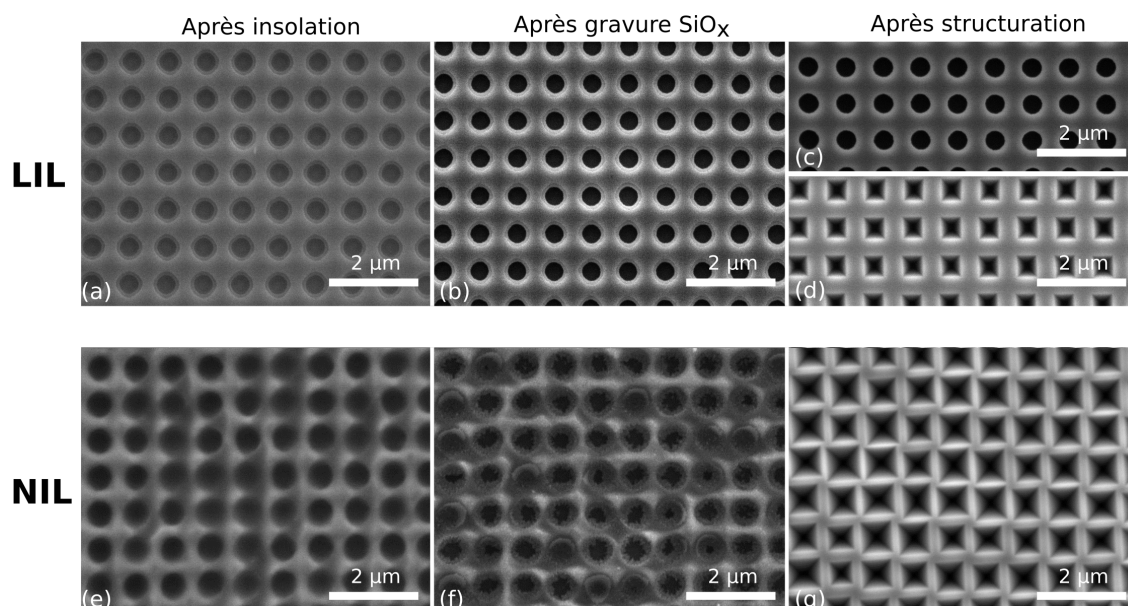


FIGURE 3.6 – Images MEB de différentes étapes des procédés de structuration par LIL (fabrication de moule NIL) et NIL (pyramides inversées).

### 3.2.2.2 Lithographie par nanoimpression

Le principe de la lithographie par nanoimpression est d'utiliser un moule porteur d'un motif pour presser contre une résine susceptible de se déformer, et créer ainsi un contraste d'épaisseur sur la résine [134]. Pour les applications photovoltaïques, des tampons déformables en polymères sont généralement préférés pour améliorer la conformalité de la lithographie sur des substrats avec une certaine rugosité [78, 81, 135]. Trois procédés sont donc nécessaires : la fabrication d'un moule maître, rigide et nanostructuré par un procédé lithographique tiers, la fabrication d'un tampon souple à partir du moule maître, et le procédé de NIL à partir de ce tampon (Fig. 3.4). Le tampon peut être réutilisé plusieurs fois, de même que le moule maître peut servir à fabriquer plusieurs tampons. Cette réutilisation constitue la raison centrale du faible coût de la technologie NIL par rapport aux techniques de lithographie conventionnelles.

Etape	Couche	Gaz	Débits (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)	Temps (s)
1e.	NEB 22	O <sub>2</sub>	15	15	60	15
1f.	SiO <sub>x</sub>	CHF <sub>3</sub> /Ar	8/40	15	60	800
2a.	Si	SF <sub>6</sub> /Ar	5/20	15	60	130
3d.	AMONIL	CHF <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	15/5	15	50	120
3e.	PMMA	O <sub>2</sub>	15	15	60	200
3f.	SiO <sub>x</sub>	CHF <sub>3</sub> /Ar	8/40	15	60	800
4a.	Si	SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /CHF <sub>3</sub>	12/4/8	30	80	5

TABLE 3.2 – Paramètres de gravure RIE utilisés pour les procédés de nanostructuration. Etapes d'après Fig. 3.4.



### **Fabrication du moule maître et du tampon**

La fabrication du moule maître est basé sur la LIL. Les premières étapes sont donc celles décrites en 3.2.2.1 et en Fig. 3.4(1a-f), puis le motif est transféré sur le silicium par RIE (Table 3.2). Enfin, le moule est oxydé et couvert de silane (trichloro-perfluoro-octylsilane) pour permettre le détachement ultérieur du moule et du tampon.

Le tampon est fabriqué avec deux couches de PDMS (polydiméthylsiloxane, polymère souple et transparent) différentes : une couche plus dure de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ qui prend la structuration du moule maître et qui se déforme peu à la pression, permettant d'imprimer le motif sur la résine de nanoimpression ; et une couche tendre de 1-2 mm d'épaisseur qui se déforme pendant l'impression des motifs. Ces deux couches sont obtenues par un mélange de silicone de type RTV (*Room Temperature Vulcanization*) et d'un agent réticulent dans des proportions différentes pour obtenir différentes duretés : le rapport silicone/réticulent en masse est de 4/1 pour la couche dure et 9/1 pour la couche tendre.

Le tampon est ensuite couvert d'une couche de silane (chlorotriméthylsilane) évaporée qui permet le détachement du tampon après le procédé NIL. La fin de la fabrication du moule et la fabrication du tampon sont maintenant détaillées (Fig. 3.4(2a-f)) :

- a. Moule maître : transfert du motif sur le silicium par RIE avec plasma  $\text{SF}_6/\text{Ar}$
- b. Gravure du  $\text{SiO}_x$  résiduel par BOE et oxydation de surface par Piranha (Fig. 3.6(c))
- c. Couverture du moule par du silane (trichloro-perfluoro-octylsilane)
- d. Tampon souple : préparation de PDMS dur et mou, étalement de PDMS dur sur la face structurée du moule, et recuit (120 °C, 1 h)
- e. Etalement d'une couche épaisse (1-2 mm) de PDMS mou et recuit (75 °C, 2 h)
- f. Séparation du moule et du tampon, et couverture du tampon par du silane (chlorotriméthylsilane)
- g. Réutilisation du moule : ré-oxydation par Piranha

### **Procédé de NIL**

Le procédé de NIL utilisé pour ce travail est basé sur un rayonnement ultraviolet durcissant la résine en contact avec un tampon souple transparent [135]. La résine utilisée (AMONIL) présente une très faible sélectivité non seulement avec la gravure du silicium, mais aussi avec celle du  $\text{SiO}_x$ . On utilisera donc deux couches de tampon pour permettre le transfert de motifs : une couche de  $\text{SiO}_x$  déposée par

PECVD et une couche de résine PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Les étapes en Fig. 3.4(3a-f) sont décrites :

- a. Dépôt de  $\text{SiO}_x$  par PECVD (100 nm)
- b. Etalement des résines AMONIL et PMMA, et recuit
- c. Impression (Fig. 3.6(e)). Durée : 20 min.
- d. Gravure RIE « descum » : plasma  $\text{CHF}_3/\text{O}_2$
- e. Gravure RIE du PMMA : plasma  $\text{O}_2$
- f. Gravure RIE de la couche de  $\text{SiO}_x$  : plasma  $\text{CHF}_3/\text{Ar}$  (Fig. 3.6(f))

### 3.2.2.3 Transfert du motif

Quel que soit le procédé choisi (LIL ou NIL) pour réaliser la structuration en pyramides inversées, le même résultat est obtenu après lithographie et transfert du motif jusqu'à la couche de  $\text{SiO}_x$ , soit l'étape f. en Fig. 3.4. Les étapes de transfert du motif au silicium sont donc communes aux deux procédés. A ce stade, les motifs « trous » inscrits sur la couche de  $\text{SiO}_x$  traversent jusqu'au silicium, qui peut être gravé anisotropiquement avec une solution de TMAH pour former des pyramides inversées. Cette gravure humide du silicium est précédé d'une gravure sèche par RIE de quelques nm de profondeur afin d'amorcer la gravure du silicium par le TMAH. Le procédé se déroule comme suit (Fig. 3.4(4a-c)) :

- a. Gravure RIE de la surface du silicium : plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{CHF}_3$
- b. Gravure humide par TMAH pour former le motif de pyramides inversées
- c. Gravure du  $\text{SiO}_x$  résiduel par BOE (Fig. 3.6(d) pour procédé LIL et (g) pour NIL)

### 3.2.2.4 Synthèse

Deux procédés de nanostructuration ont été présentés. D'un point de vue industriel, la LIL permet de structurer des surfaces supérieures au  $\text{m}^2$  [136]. Cependant, la technologie LIL adaptée aux grandes surfaces est très complexe et nécessite un temps d'insolation très long, ce qui la rend peu adaptée à la production industrielle [78, 136]. Pour répondre à ce problème, la NIL semble plus prometteuse, avec le développement d'outils adaptés comme le roller NIL qui permet de traiter des cellules solaires de dimensions standard ( $156 \times 156$  mm) en appliquant la pression nécessaire à l'impression à l'aide d'un rouleau mobile [137, 138, 139].

Pour la fabrication de cellules solaires dans le cadre de ce travail de thèse, l'équipement LIL du laboratoire est limité par la taille de la zone insolée, environ  $1.5 \times 1.5$  cm, qui empêche de réaliser plusieurs cellules sur un même wafer et demande un temps considérable pour traiter un grand nombre d'échantillons.

En revanche, cet équipement permet de réaliser les moules pour obtenir plusieurs tampons souples qui permettront de réaliser des structurations de cellules dans un temps plus court ou sur un même wafer. La structuration par NIL avec fabrication de moules par LIL sera donc privilégiée pour la fabrication de cellules. En revanche, certains résultats de ce chapitre sont obtenus avec une structuration par LIL sur des échantillons de petite taille pour limiter le nombre d'étapes de fabrication.

### 3.3 Pertes après texturisation : confirmation expérimentale

Pour évaluer l'épaisseur de silicium gravé par la texturisation en pyramides aléatoires (partie 3.2.1), on réalise la gravure TMAH décrite en Table 3.1 sur une partie du wafer de silicium de 2 pouces de diamètre amincis chimiquement jusqu'à une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  environ. Une autre partie du même wafer est conservée comme référence. Les épaisseurs avec et sans la gravure TMAH sont mesurées à partir d'une image de MEB de la coupe du wafer (Fig. 3.7).

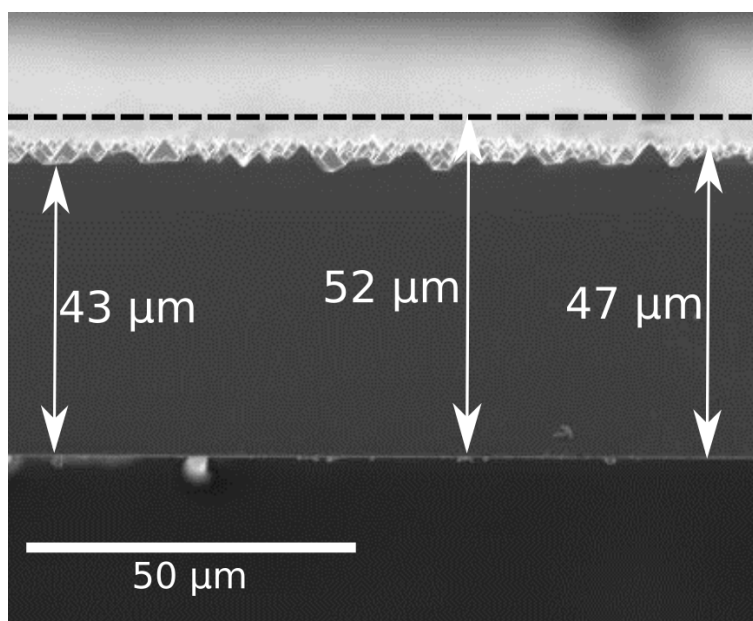


FIGURE 3.7 – Image MEB de l'épaisseur d'un wafer gravé par TMAH. Pointillé : épaisseur du wafer avant gravure.

L'épaisseur du wafer avant texturisation est évaluée à 52  $\mu\text{m}$ . Après texturisation, deux mesures sont prises, au fond et au sommet des pyramides, avec 43 et 47  $\mu\text{m}$  respectivement, ce qui donne une épaisseur de silicium gravée entre 5 et

9  $\mu\text{m}$ . En reprenant la simulation des pertes de  $J_{sc}$  réalisée en Fig. 3.2 avec ces épaisseurs, une perte de  $J_{sc}$  entre 0.74 et 1.45% est obtenue pour une cellule de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avant texturisation.

La possibilité de réduire l'épaisseur gravée lors de la texturisation est étudiée avec différents temps de gravure. Tous les paramètres de gravure en Table 3.1 sont conservés, à part le temps de gravure sans ultrasons, fixé à 5, 7 et 10 min. Le résultat obtenu en Fig. 3.8 montre que le temps de gravure original de 10 min n'est pas ou peu compressible, les pyramides étant toujours en cours de formation avec des temps de gravure réduits. Par conséquent, l'épaisseur gravée de silicium de 5 à 9  $\mu\text{m}$  n'est également pas réductible.

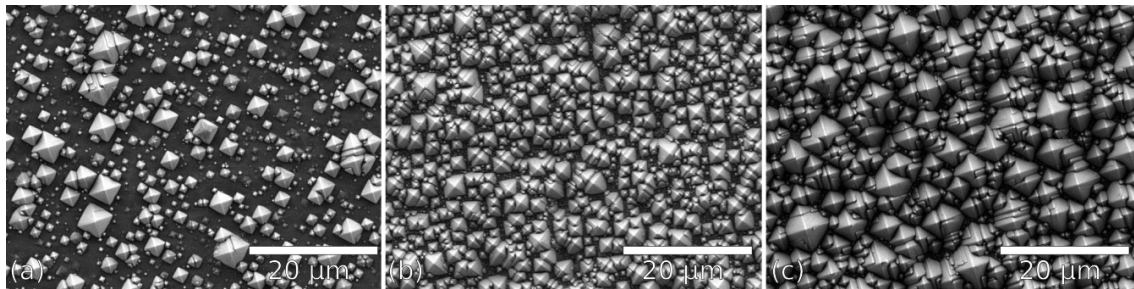


FIGURE 3.8 – Images MEB de texturisation par TMAH après différents temps de gravure sans ultrasons. (a) 5 min. (b) 7 min. (c) 10 min.

Pour évaluer la profondeur de la nanostructuration en pyramides inversées, on suppose un réseau de pyramides de période 900 nm avec aucun espace entre les pyramides (cas idéal), ce qui donne une largeur des pyramides de 900 nm. La profondeur de gravure est alors évaluée à  $\sim 640$  nm par l'équation 3.1. Le haut des pyramides correspondant à la hauteur du wafer avant texturisation, la perte en  $J_{sc}$  est ici comprise entre 0 et 0.09% environ, ce qui constitue un gain considérable par rapport à la texturisation aléatoire si les réflectances obtenues avec les deux procédés sont similaires.

### 3.4 Réflectance et influence sur le $J_{sc}$

La réflectance des texturisations par pyramides aléatoires et pyramides inversées est étudiée. Pour cela, des wafers de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont utilisés, l'un subissant une texturisation en pyramides aléatoires et l'autre une nanostructuration en pyramides inversées par NIL. La surface de l'échantillon nanostructuré est représentée par une image MEB en Fig. 3.9. La distance entre les pyramides est minimisée afin de diminuer la réflectance [85]. En pratique, à la suite d'une mauvaise période

dans le moule de NIL, la période mesurée est de 810 nm environ contre 900 nm attendus, et la distance entre deux pyramides est d'environ 170 nm.

Ensuite, une couche antireflet en  $\text{SiN}_x$  d'indice  $n \sim 2.05$  et de 70 nm d'épaisseur est déposée par PECVD (cf. Table 2.1). La réflectance  $R(\lambda)$  est mesurée à l'aide d'une sphère intégrante pour une longueur d'onde  $\lambda$  entre  $\lambda_1=300$  nm et  $\lambda_2=1100$  nm, et  $R_{eff}$ , sa valeur normalisée par le spectre solaire d'irradiance spectrale  $I_{AM1.5G}(\lambda)$  et d'irradiance totale  $I_{AM1.5Gtot}$ , est calculée avec :

$$R_{eff} = \frac{1}{I_{AM1.5Gtot}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda \quad (3.4)$$

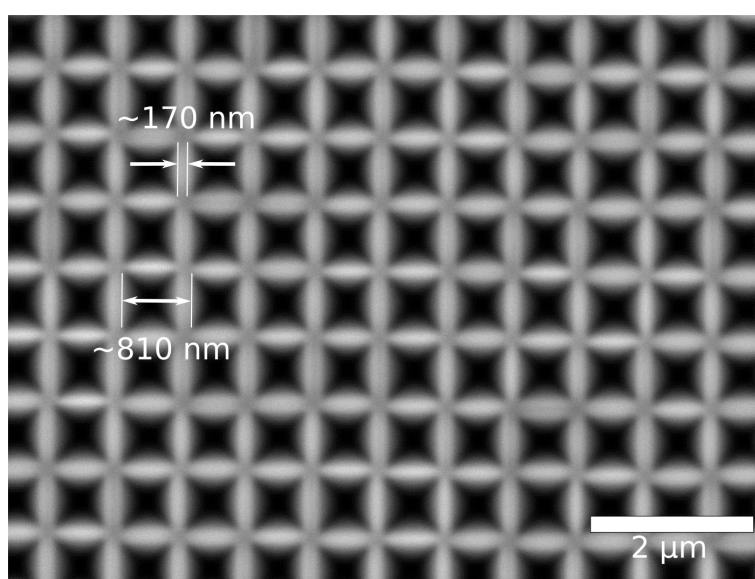


FIGURE 3.9 – Image MEB de la structuration en pyramides inversées utilisée pour la mesure de réflectivité.

Les mesures de réflectance des échantillons texturisés par pyramides aléatoires et inversées sont présentés en Fig. 3.10(a). Sur l'ensemble du spectre de 300 à 1100 nm, les pyramides aléatoires donnent  $R_{eff} = 3.84\%$  contre  $4.42\%$  pour les pyramides inversées. En analysant la réflectance en fonction de la longueur d'onde, il apparaît que cette différence vient principalement d'une valeur de réflectance supérieure pour les pyramides inversées dans le rang 600-900 nm environ. Cette observation est cohérente avec les mesures effectuées par Trompoukis *et al.* sur une structure semblable [85], sans couche antireflet. Dans le rang 900-1100 nm, la valeur la plus basse est obtenue pour des pyramides inversées.

En se basant sur les mesures de période et d'espacement des pyramides (Fig. 3.9), la fraction de surface  $f$  occupée par les pyramides est de  $62\%$  environ. Or, une

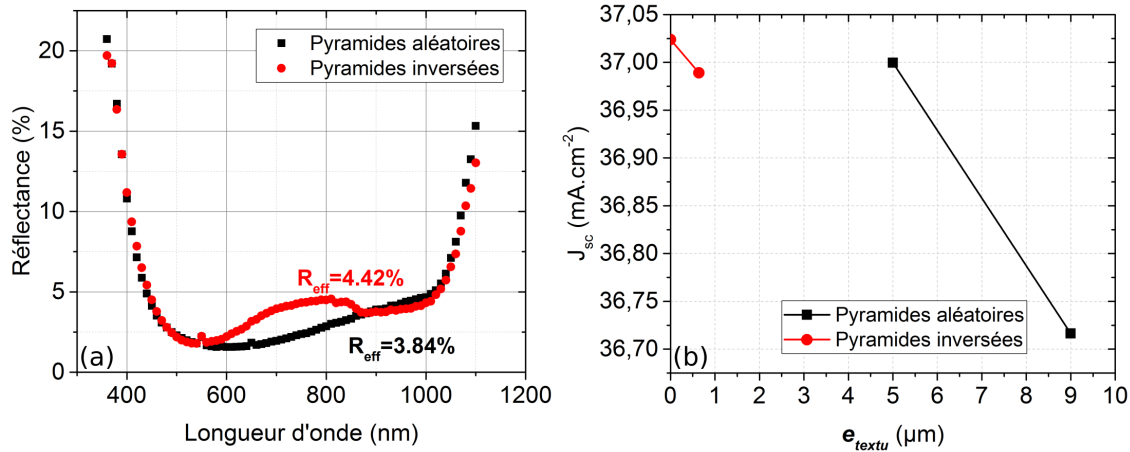


FIGURE 3.10 – (a) Réflectance en fonction de la longueur d’onde de wafers texturisés par des pyramides aléatoires et inversées de 900 nm de période, avec une couche antireflet d’indice 2.05 et d’épaisseur 70 nm. (b)  $J_{sc}$  simulé pour des cellules de 40  $\mu\text{m}$  après texturisation, pour une épaisseur de gravure  $e_{textu}$  comprise entre le haut et le bas des pyramides.

telle valeur donne une réflectance inférieure à ce qu’il est possible d’obtenir avec  $f$  supérieure à 80% [85]. On peut donc espérer une amélioration de cette valeur en optimisant les étapes de gravure TMAH du procédé de nanostructuration.

Cependant, malgré une réflectance imparfaite dans notre cas, la structuration en pyramides inversées reste toujours avantageuse pour le  $J_{sc}$  par rapport à une texturisation en pyramides aléatoires, comme en témoigne les résultats de simulation sur PC1Dmod en Fig. 3.10(b), qui reprennent le modèle de simulation décrit en 3.1.2 sur des cellules de 40  $\mu\text{m}$  d’épaisseur avant texturisation, en utilisant cette fois les valeurs de réflectance mesurées dans les deux cas. On s’aperçoit que dans les rangs des épaisseurs  $e_{textu}$  gravées par la texturisation pour les pyramides aléatoires et inversées (5-9  $\mu\text{m}$  et 0-640 nm respectivement, les valeurs minimales et maximales correspondent au haut et au bas des pyramides), seule la valeur la plus basse (5  $\mu\text{m}$ ) pour les pyramides aléatoires peut donner un  $J_{sc}$  supérieur à certaines valeurs hautes pour les pyramides inversées. On peut donc en conclure que la nanostructuration de pyramides inversées mise au point est avantageuse optiquement sur des cellules minces de 40  $\mu\text{m}$  par rapport à une texturisation classique.

## 3.5 Passivation de la face avant

Afin d'évaluer le niveau de passivation à l'interface du silicium texturisé, des cartographies de durée de vie par  $\mu$ W-PCD sont réalisées. En effet, le procédé de nanostructuration du silicium par LIL ou NIL limite la surface structurée à  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  environ, ce qui est trop petit pour permettre une mesure de photoconductance en décroissance ou en régime quasi-permanent (*Quasi-steady state*, QSS) sur l'équipement Sinton WT-120 du laboratoire.

Les échantillons sont préparés à partir de wafers FZ de 2 pouces de type n avec une résistivité entre 0.5 et  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ . Le choix du type n vient du fait que cette structuration est destinée à être effectuée sur un émetteur de type n dans une cellule photovoltaïque. L'un des wafers subit une texturisation en pyramides aléatoires au centre du wafer sur une surface de  $1.8 \times 1.8 \text{ cm}^2$  (échantillon PA). Le deuxième est coupé en quarts et structuré en pyramides inversées par LIL sur un côté de l'échantillon (échantillon PI). La découpe sert à faciliter l'étape de double insolation du procédé LIL. Ensuite, les échantillons sont nettoyés par Piranha et passivés sur les deux faces par un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par ALD suivi d'un recuit à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  destiné à activer les charges fixes de la couche de passivation.

Une cartographie de durée de vie par  $\mu$ W-PCD est ensuite réalisée en prenant soin de mesurer l'interface entre les zones planes et texturisées afin d'observer un contraste de durée de vie induit par la texturisation.

Les résultats sont reportés en Fig. 3.11. Dans chaque cas (échantillon PA/PI, partie planaire/texturisée), une estimation de la durée de vie moyenne dans la zone est donnée. Ces valeurs sont donc approximatives et ont vocation à une interprétation qualitative. Pour l'échantillon PA, la durée de vie sur la zone non texturisée est de  $2100 \mu\text{s}$  contre  $1400 \mu\text{s}$  sur la zone texturisée, soit environ 67% de la durée de vie avant texturisation. Pour l'échantillon PI, la durée de vie est plus basse, avec  $1100 \mu\text{s}$  sur la zone non texturisée contre  $350 \mu\text{s}$  sur la zone texturisée, soit 32% de la durée de vie avant texturisation.

Ce résultat est cohérent avec ceux déjà établis par Trompoukis *et al.* [85] montrant une chute de durée de vie due à la nanostructuration notable (de  $3960$  à  $725 \mu\text{s}$ ) sur des wafers FZ. En revanche, cette chute est ici bien plus importante pour la nanostructuration que pour la texturisation classique. Une étude plus qualitative avec des texturisations sur des plus grandes surfaces est nécessaire pour confirmer ce comportement. Enfin, on notera que cette baisse du niveau de passivation sur des substrats à haute durée de vie ne se traduit pas forcément par une baisse importante sur une cellule photovoltaïque mince, comme en témoigne les durées de vie quasi-identiques entre surface plane et nanostructurée (pyramides inversées) obtenues en [85] pour des substrats épitaxiés de  $40 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

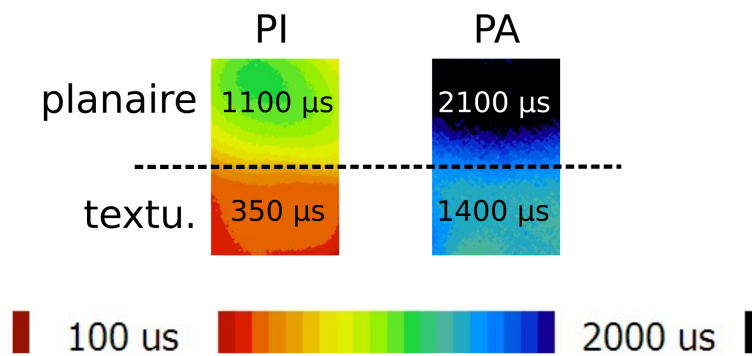


FIGURE 3.11 – Cartographies de durée de vie par  $\mu$ W-PCD à la limite de surface texturisées par pyramides aléatoires (PA) ou inversées (PI).

### 3.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'étude des propriétés d'une structuration de surface innovante du silicium a été étudiée et comparée une texturisation plus classique. Un avantage en termes de  $J_{sc}$  est clairement ressorti grâce à la faible consommation de substrat de silicium par la nanostructuration en pyramides inversées comparé à la texturisation classique, qui consomme plusieurs  $\mu$ m de silicium, impactant fortement le  $J_{sc}$  sur un substrat de seulement 40  $\mu$ m d'épaisseur.

Il a été démontré que le procédé utilisé actuellement pour former les pyramides inversées donne une réflectance légèrement supérieure à la texturisation classique. Cet inconvénient pourrait être annulé en réduisant l'espacement entre les pyramides, ce qui est *a priori* réalisable par un simple ajustement du temps de gravure. De plus, même dans ces conditions de réflectance, le  $J_{sc}$  reste meilleur avec la nanostructuration si la gravure du substrat par les procédés de texturisation est prise en compte.

Le niveau de passivation s'est retrouvé détérioré par le procédé, comme déjà observé dans d'autres travaux. Cependant, la vitesse de recombinaison de surface exacte reste à déterminer afin de pouvoir anticiper l'influence de la passivation d'une surface nanostructurée par des pyramides inversées dans une cellule.

En conclusion, ce chapitre a permis de réaliser plusieurs études préliminaires sur la nanostructuration utilisée dans des cellules de 40  $\mu$ m d'épaisseur qui ont montré un certain potentiel pour cette technique. Il conviendra par la suite d'approfondir cette étude en optimisant davantage la formation des pyramides inversées et en réalisant des mesures plus qualitatives.





# Chapitre 4

## Fabrication de cellules photovoltaïques

Ce chapitre est dédié à la fabrication et à la caractérisation de cellules photovoltaïques destinées à estimer les performances du réflecteur développé pour la face arrière au chapitre 2 dans une structure de cellule complète.

La première section est une étude sur une optimisation préalable de l'architecture PERC étudiée par la suite, afin d'améliorer le rendement de conversion et se rapprocher d'une cellule complètement optimisée. En particulier, la distance entre les contacts localisés en face arrière d'une cellule PERC est étudiée, ainsi que la répartition de ces contacts sur la surface arrière. Ensuite, le procédé de fabrication des cellules est détaillé, à la fois pour des cellules d'épaisseur standard et des cellules minces. Enfin, les cellules fabriquées selon ce procédé sont caractérisées. Les résultats permettent d'évaluer les performances de ces cellules, et notamment celles du réflecteur développé pour la face arrière dans ce travail de thèse.

### 4.1 Etude préliminaire : optimisation de la distance entre les contacts arrière

#### 4.1.1 Réseaux de contacts en face arrière

Dans une cellule PERC, les contacts localisés en face arrière sont répartis régulièrement à la surface à une distance qui permet un compromis entre le FF, qui diminue avec l'augmentation de la résistance série en éloignant les contacts les uns des autres, et le  $V_{oc}$ , qui diminue en les rapprochant à cause de la plus grande recombinaison de surface au niveau du contact. La distance optimale entre les contacts est fortement dépendante de nombreux paramètres, et notamment le

diamètre du contact localisé, la résistivité de contact et celle du substrat, et le taux de recombinaison au niveau du contact et de la surface passivée [140, 141]. Cependant, le rendement de conversion de la cellule est peu sensible aux variations de la distance entre contacts (appelée *pitch*) à condition de bénéficier de valeurs de résistivités des contacts et du substrat suffisamment basses [140, 141]. L'ajout d'un BSF en face arrière pour former une cellule de type PERT (*Passivated Emitter and Rear Totally diffused*) permet également d'obtenir un rendement plus indépendant du *pitch* [141].

Ce comportement est un avantage dans les cas où les paramètres rentrant en compte dans l'optimisation du *pitch* sont mal estimés (passivation de surface dégradée, mauvaise résistivité de contact...), ce qui conduit à une estimation faussée du *pitch* optimal. Cependant, les solutions conduisant à un rendement moins dépendant du *pitch* ne sont pas toujours compatibles avec les cellules minces. Par exemple, les cellules PERT utilisent un BSF sur toute la surface arrière qui crée un volume recombinant important au regard de l'épaisseur des cellules. Ainsi, il est intéressant de réaliser des cellules minces sur une architecture de type PERL (*Passivated Emitter and Rear Locally diffused*) où le BSF est restreint au voisinage des contacts, ce qui repousse les porteurs minoritaires des contacts tout en réduisant la recombinaison dans le volume. Cette architecture est celle prévue pour ce travail de thèse (cf. 1.5).

Afin d'améliorer la stabilité du rendement en fonction du *pitch* sur une architecture de type PERL, l'influence du motif de répartition des contacts sur la surface arrière est étudiée, et plus précisément la répartition des contacts arrière localisés selon un réseau carré, triangulaire ou hexagonal (Table 4.1). En effet, ces différents motifs changent la fraction de surface arrière contactée  $f$ , qui influence la recombinaison de surface et donc le  $V_{oc}$ , et la distance maximale  $p_{max}$  à parcourir par un porteur de charge majoritaire pour rejoindre un contact localisé, qui influence la résistance série de la cellule et donc le FF. Changer ces deux paramètres en modifiant le motif du réseau de contacts arrière peut donc amener à des comportements différents du rendement de conversion de la cellule en fonction du *pitch*. Ces deux paramètres sont estimés à partir de la géométrie de chaque structure en Table 4.1, en fonction du diamètre du contact  $d$  et du *pitch*  $a$ . Pour  $d$  et  $a$  fixés, la valeur de  $f$  est la plus élevée pour le réseau triangulaire, suivi du réseau carré, puis hexagonal. Celle de  $p_{max}$  est plus élevée pour le réseau hexagonal, suivi du carré, puis du triangulaire. Ainsi, le réseau triangulaire favorise le plus le FF et le moins le  $V_{oc}$ , et le réseau hexagonal possède le comportement inverse. On peut donc s'attendre à des comportements différents en fonction du *pitch* pour chacun des trois réseaux de contacts.

Cette influence du motif du réseau de contacts arrière sur le comportement du rendement en fonction du *pitch* sera étudié au moyen de simulations numériques

du rendement de conversion de cellules PERC intégrant ces différents motifs.

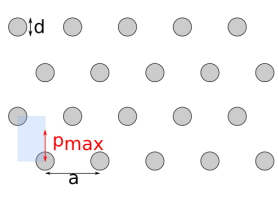
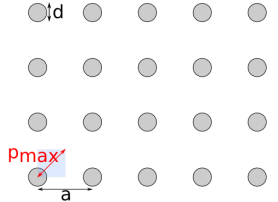
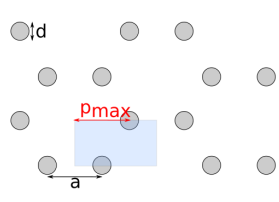
	Triangulaire	Carré	Hexagonal
			
$f$	$0.91(d/a)^2$	$0.79(d/a)^2$	$0.60(d/a)^2$
$p_{max}$	$0.58a$	$0.71a$	$a$

TABLE 4.1 – Valeurs des fractions de métallisation  $f$  et distances maximales des contacts  $p_{max}$  pour des réseaux de contacts en motifs triangulaires, carrés et hexagonaux. Le diamètre des contacts est noté  $d$  et le pitch est noté  $a$ . Surface bleue : maille élémentaire du réseau utilisée pour le calcul de  $f$  et la simulation de cellules.

## 4.1.2 Moyens de simulation

Pour réaliser cette étude, il est nécessaire de réaliser une simulation de rendement de conversion comptabilisant à la fois les pertes résistives, provenant des porteurs de charge majoritaires, et les pertes par recombinaison (volumiques et surfaciques) provenant des porteurs minoritaires. Pour cela, une structure entière de cellule PERC est simulée. Les contacts localisés ne peuvent pas être décrits correctement par des modèles uni- ou bi-dimensionnels [142], d'où le recours à une modélisation de cellule en trois dimensions. Pour cela, le logiciel Quokka [143] est utilisé. Ce dernier est basé sur la méthode CoBo (*Conductive Boundary*), qui décrit une cellule photovoltaïque comme un absorbeur avec des propriétés électriques homogènes et des limites correspondant aux zones de collecte de porteurs (émetteur, BSF) ayant des propriétés de conductivité et de recombinaison différentes de l'absorbeur [144]. En comparaison avec les programmes décrivant la structure exacte de la cellule intégrant les zones de collecte de porteurs directement dans le maillage de la simulation, comme Silvaco ou Sentaurus, cette méthode a l'avantage d'une grande rapidité de calcul sans compromettre le résultat de la simulation [143, 145].

La structure de cellule simulée est représentée en Fig. 4.1 avec le domaine de simulation, de taille réduite au maximum en utilisant les symétries de la structure. Les différents réseaux de contacts localisés sont représentés en Table 4.1. Les structures PERL et PERT (cf. 4.1.1) sont simulées, et différenciées par la surface occupée par le BSF, réduite à la surface du contact pour les cellules PERL

et étendue à toute la face arrière pour les cellules PERT. La cellule considérée a une épaisseur de  $180\ \mu\text{m}$ , à cause de problèmes de convergence du logiciel sur des cellules plus minces. L'effet de l'épaisseur de la cellule ne sera donc pas pris en compte. La photogénération est gardée constante pour toute l'étude, et correspond à celle obtenue sur  $180\ \mu\text{m}$  d'épaisseur avec une texturisation et une couche antireflet optimisée. Les autres paramètres de simulation sont donnés en Table 4.2.

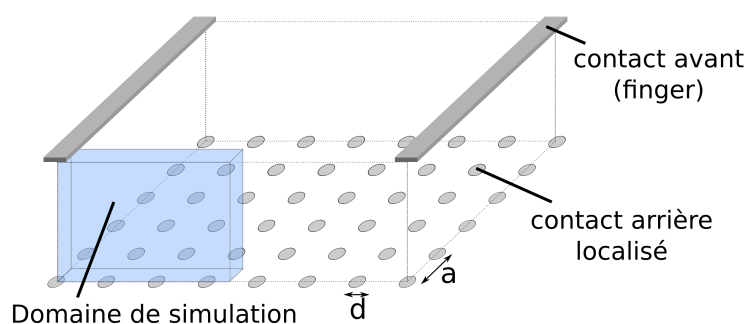


FIGURE 4.1 – Représentation de la structure simulée et du domaine de simulation (bleu) Le diamètre des contacts est noté  $d$ , le pitch  $a$ .

### 4.1.3 Résultats

Les résultats de simulation de  $V_{oc}$  et de FF sont présentés en Fig. 4.2(a-b), pour une cellule PERL uniquement. Comme supposé en partie 4.1.1, le  $V_{oc}$  augmente avec le pitch, et le FF diminue. En outre, on note qu'à pitch constant, le motif hexagonal présente le  $V_{oc}$  le plus élevé, suivi du motif carré, puis triangulaire. Pour le FF, l'ordre est inversé. Ce comportement est en adéquation avec le fait que la fraction de métallisation  $f$  est plus importante pour le motif triangulaire et que la distance maximale à un contact  $p_{max}$  est plus importante pour le motif hexagonal (Table 4.1).

Le rendement simulé est représenté en Fig. 4.2(c) à la fois pour des cellules PERL et PERT. Dans les conditions de cette simulation, le rendement est maximal à un pitch  $a = 400\ \mu\text{m}$  pour une cellule PERL et  $500\ \mu\text{m}$  pour une cellule PERT, quel que soit le motif des contacts. Par ailleurs, le rendement de conversion maximal est légèrement plus élevé pour les cellules PERT. Ces dernières donnent aussi un rendement bien plus stable que les PERL en fonction du pitch, ce qui est cohérent avec les résultats de [141]. De plus, cette plus grande stabilité du rendement est valable pour tous les motifs de contact : ainsi, dans ces conditions de simulation, les cellules PERT permettent systématiquement un rendement plus stable en fonction du pitch, ce qui permet de prévenir d'une dégradation d'un ou plusieurs paramètres

Géométrie	Epaisseur de cellule	180 $\mu\text{m}$
	Espacement des doigts ( <i>fingers</i> )	1 mm
	Largeur des doigts	100 $\mu\text{m}$
	Diamètre des contacts arrière	100 $\mu\text{m}$
Substrat	Résistivité du substrat	1 $\Omega\cdot\text{cm}$
	Durée de vie $\tau_{bulk}$	100 $\mu\text{s}$
	Densité de porteurs intrinsèque $n_i$	$9.59 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$
Face avant	Courant de recombinaison (surf. non contactée)	30 $\text{fA}\cdot\text{cm}^{-2}$
	Courant de recombinaison (surf. contactée)	400 $\text{fA}\cdot\text{cm}^{-2}$
	Résistance carrée	30 $\Omega/\text{sq}$
	Profondeur de l'émetteur	2 $\mu\text{m}$
	Résistivité de contact	10 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$
Face arrière	$S_{eff}$ (surf. non contactée)	20 $\text{cm}/\text{s}$
	Courant de recombinaison (surf. contactée)	400 $\text{fA}\cdot\text{cm}^{-2}$
	Résistance carrée	20 $\Omega/\text{sq}$
	Profondeur du BSF	10 $\mu\text{m}$
	Résistivité de contact	1 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$

TABLE 4.2 – Paramètres par défaut des simulations réalisées sur Quokka.

lors du procédé (passivation de surface, résistivité de contact) qui modifierait le pitch optimal.

En se concentrant à présent sur les cellules PERL, on remarque que le rendement est plus stable pour le motif de contact triangulaire en augmentant le pitch par rapport à l'optimal. Avec un pitch inférieur à l'optimal, le motif hexagonal donne le meilleur rendement, bien que la différence soit faible. Cet ordre s'explique par le fait que pour un faible pitch, la différence de  $V_{oc}$  entre les différents motifs de contact est très importante, alors qu'elle est négligeable pour le FF, ce qui favorise le motif hexagonal. A pitch élevé, le contraire est observé, ce qui favorise le motif triangulaire.

Or, des paramètres dégradés comme l'augmentation de la résistivité de contact induisent un pitch optimal plus petit [140]. Ainsi, une cellule avec des paramètres dégradés, mais fabriquée avec un pitch optimisé pour des paramètres non dégradés verra son rendement chuter, à cause du pitch plus élevé que la valeur optimale pour cette cellule. Pour minimiser cette chute de rendement, il est donc intéressant d'avoir un rendement le plus stable possible pour des valeurs de pitch supérieures à l'optimal. Ceci correspond, d'après les résultats, au cas du motif triangulaire.

En conclusion, pour réaliser des cellules minces avec une architecture PERL, il est possible d'améliorer la stabilité du rendement en fonction du pitch pour ces cellules en répartissant les contacts arrière selon un motif triangulaire. Cette

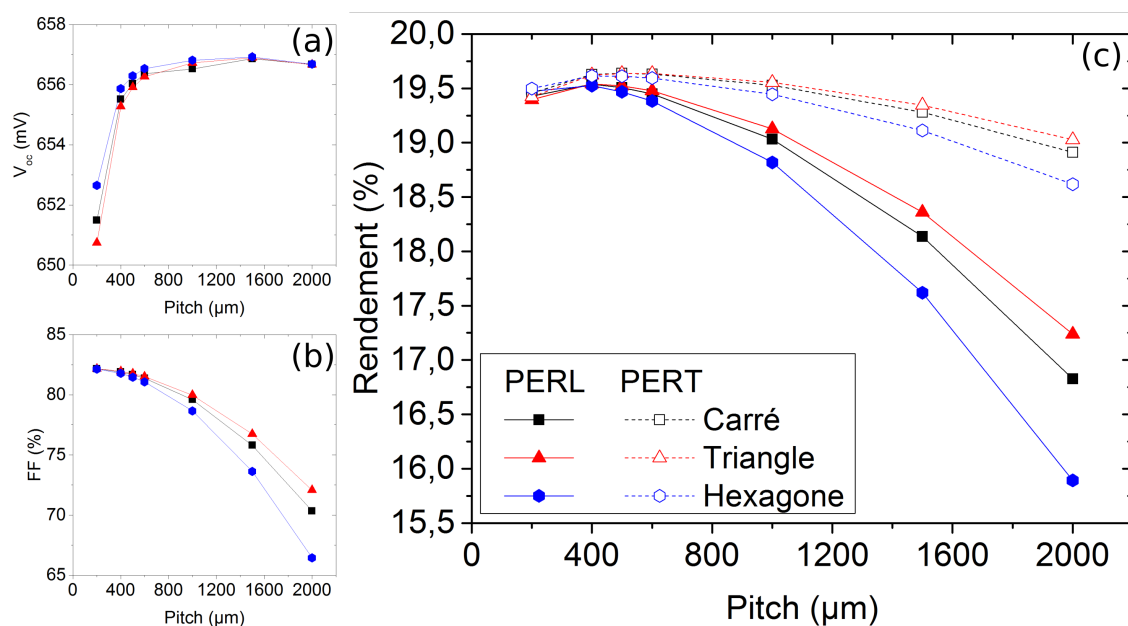


FIGURE 4.2 –  $V_{oc}$ , FF et rendement de conversion des structures simulées en fonction du pitch.

méthode évite d'utiliser l'architecture PERT pour parvenir à ce résultat, qui est moins adaptée aux faibles épaisseurs de silicium à cause d'un plus grand volume recombinant. Ce motif de réseau de contacts sera donc implanté dans les cellules minces fabriquées dans ce travail. De plus, dans ces conditions de simulation ainsi que dans d'autres études [140], le rendement optimal pour des contacts de 100 μm de diamètre est obtenu pour un pitch autour de 400 μm. Pour des contacts de 50 μm de diamètre environ comme ceux obtenus par ablation laser, cela correspond à un pitch de 200 μm. Nous faisons le choix d'augmenter cette distance à 250 μm afin de limiter les pertes de réflectivité qui peuvent advenir pour des contacts trop rapprochés [140], la réflectivité de l'aluminium étant bien inférieure à celle de l'empilement diélectrique optimisé (Fig. 2.21). En outre, ces pertes sont d'autant plus importantes que les cellules sont de faible épaisseur.

Un exemple de motif d'ablation par laser réalisé en motif triangulaire avec un pitch de 250 μm est montré en Fig. 4.3.

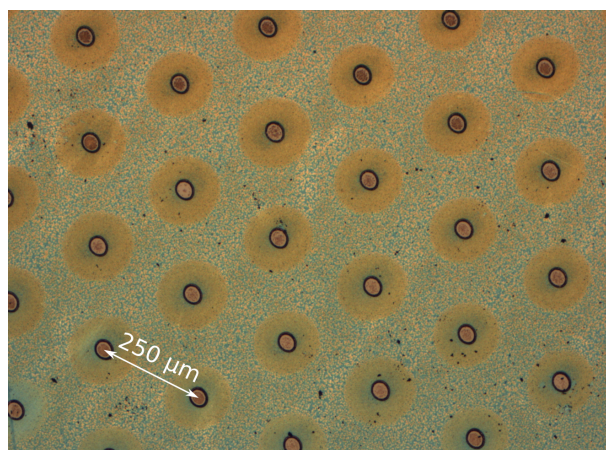


FIGURE 4.3 – Image de microscope optique d'un motif triangulaire d'ablation laser sur un empilement diélectrique (ici après recuit).

## 4.2 Fabrication de cellules photovoltaïques sur substrats standards et amincis

Dans cette section, les procédés de fabrication des différentes cellules destinées à la validation de l'étude du réflecteur en face arrière du chapitre 2 sont décrites. Dans un premier temps, des cellules d'épaisseur standard sont réalisées avec des structures Al-BSF ou PERC (avec un BSF localisé réalisé par diffusion d'aluminium). Ensuite, des cellules d'épaisseur réduite seront réalisées à partir de wafers commerciaux amincis chimiquement à une épaisseur de 40 µm afin d'estimer les performances de la solution développée pour la face arrière sur des cellules minces.

Le procédé de fabrication des cellules est à présent décrit, ainsi que les modifications nécessaires pour les cellules fabriquées à partir de wafers amincis. Ensuite, les différents lots de cellules fabriqués pour cette étude sont détaillés.

### 4.2.1 Procédé de référence

Les cellules d'épaisseur standard sont fabriquées à partir de wafers FZ de 280 µm d'épaisseur, de type p avec une résistivité de  $\sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ . Les étapes de fabrication présentées en Fig. 4.4 sont décrites :

- a. Choix du wafer.
- b. Dépôt d'une couche de protection de  $\text{SiO}_x$  standard de  $\sim 100 \text{ nm}$  par PECVD.
- c. Texturisation par TMAH.



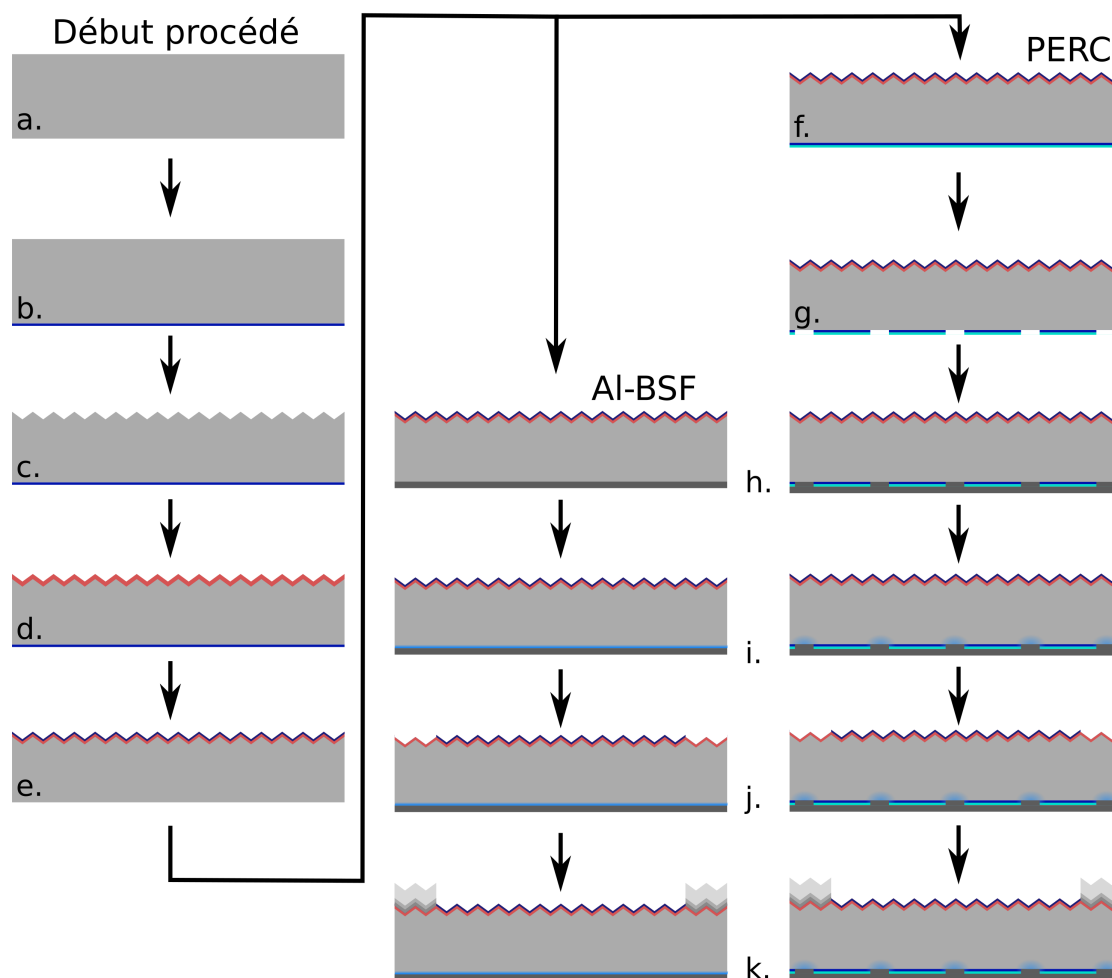


FIGURE 4.4 – Procédé de cellule utilisé pour la fabrication de cellules standards.

- d.** Gravure de la couche de protection par HF, nettoyage Piranha et formation de l'émetteur par diffusion de phosphore avec la méthode *spin-on* : étalement d'un verre de phosphore sur un wafer source et recuit sur plaque chauffante (200 °C, 10 min), puis diffusion du phosphore du wafer source vers la cellule par recuit RTA (850 °C, 1 min).
- e.** Nettoyage Piranha et dépôt d'une couche de SiN standard de 70 nm par PECVD en face avant comme antireflet.
- f.** (PERC uniquement) Dépôt du réflecteur en face arrière par PECVD.
- g.** (PERC uniquement) Ouverture des contacts localisés par laser ns avec une fluence de  $\sim 2 \text{ J.cm}^{-2}$ , selon un réseau triangulaire avec un pitch de 250  $\mu\text{m}$ .
- h.** Evaporation d'aluminium en face arrière ( $\sim 300 \text{ nm}$ ).

- i. Recuit de diffusion de l'aluminium par RTA (400 °C, 1 min ou 650 °C, 1 min).
- j. Ouverture de l'antireflet pour les contacts avant : lithographie optique (résine nLOF 2070) et gravure du SiN par HF tamponné (BOE).
- k. Formation des contacts en face avant par *lift-off* (bain d'acétone sous ultrasons) d'un empilement Ti (50 nm)/Pd (50 nm)/Ag (300 nm) évaporé sur la couche de résine nLOF 2070 de l'étape précédente. Recuit de formation des contacts par RTA (250 °C, 1 min).

### 4.2.2 Modification du procédé pour des substrats amincis

Le procédé appliqué sur des wafers amincis chimiquement à  $\sim 40 \mu\text{m}$  ne diffère du procédé de référence que pour pallier le problème de la fragilité des wafers, qui nécessite une attention particulière. Les précautions supplémentaires à prendre sur certaines étapes du procédé (Fig. 4.4) sont détaillées :

- b. e. f. Dépôts par PECVD : la légèreté des wafers les rend sujets à des déplacements sur les porte-échantillons chauds. Les wafers doivent être portés à la température du porte-échantillons avant d'être posés.
- d. Nettoyage Piranha : les wafers flottent dans la solution de Piranha, et doivent être maintenus immobiles à l'aide d'une nacelle adaptée ou en les bloquant sur une nacelle classique.
- j. Pendant la lithographie, les wafers peuvent se déplacer ou se coller au masque. Ils doivent être collés sur un wafer d'épaisseur standard, à l'aide d'une résine recuite par exemple.
- k. Ne pas utiliser d'ultrasons pour le *lift-off* car les wafers amincis se décollent du wafer épais dans l'acétone, et les ultrasons détruisent le wafer aminci presque instantanément. Une résine suffisamment épaisse (nLOF 2070) permet de se passer d'ultrasons malgré un temps de *lift-off* plus long ( $\sim 1$  h).

### 4.2.3 Présentation des différents lots

Pour cette étude, différents types de cellules sont fabriqués, à la fois pour les cellules épaisses (280  $\mu\text{m}$ ) et minces (40  $\mu\text{m}$ ). D'une part, des cellules Al-BSF (cf. 1.3.1) utilisées comme référence, et d'autre part des cellules PERC incluant deux réflecteurs différents pour la face arrière. Ceux-ci sont réalisés selon les conditions optimisées dans le chapitre 2, avec l'utilisation d'un triple empilement SiO<sub>x</sub>/SiN riche/SiN standard pour l'amélioration de la passivation, et une épaisseur de SiO<sub>x</sub> optimisée pour la réflectivité interne. Les deux réflecteurs diffèrent par la couche d'oxyde utilisé, SiO<sub>x</sub> standard déposé avec un ratio de gaz R=25 pour le premier (qui sera à présent noté PERC25), et SiO<sub>x</sub> substoechiométrique

avec  $R=7$  pour le deuxième (à présent noté PERC7), afin d'estimer le bénéfice de l'amélioration du procédé d'ablation par laser avec l'oxyde substoechiométrique par rapport à l'oxyde standard. Les épaisseurs de dépôt sont données en Table 4.3.

	Couche 1	Couche 2	Couche 3
PERC25	SiO <sub>x</sub> R=25, 90 nm	SiN <sub>y</sub> riche, 10 nm	SiN <sub>y</sub> standard, 10 nm
PERC7	SiO <sub>x</sub> R=7, 70 nm		

TABLE 4.3 – Comparaison des deux réflecteurs étudiés.

Les cellules PERC sont réalisées avec un recuit de diffusion de l'aluminium en face arrière (étape *i.*) à 650 °C, ce qui correspond aux conditions définies pour le collage eutectique d'une cellule mince sur un substrat épais de silicium fritté (cf. 1.5.2). Pour les cellules Al-BSF, ces conditions n'ont pas été les plus profitables, et une température de recuit de 400 °C a été préférée. Chaque lot donne lieu à la fabrication de 9 cellules photovoltaïques de 1 cm<sup>2</sup> de surface dans des conditions identiques, sur un même wafer.

Enfin, pour la dernière étape du procédé (étape *k.*), l'intérêt du recuit pour l'amélioration du contact en face avant est étudiée en réalisant des mesures avant et après ce recuit.

### 4.3 Caractérisation des cellules

Les résultats de différentes caractérisations de cellules épaisses et minces sont présentées dans cette section, en se concentrant dans un premier temps sur l'analyse détaillée des cellules épaisses. D'abord, les performances des cellules sont évaluées à partir des données extraites de caractéristiques courant-tension (IV) et éclairage-tension (Suns- $V_{oc}$ ).

Ensuite, les pertes résistives des cellules sont analysées. Des paramètres propres aux pertes résistives sont extraits des différentes caractérisations afin de détailler les sources de ces pertes.

Après cette étude du comportement électrique des cellules, les qualités du réflecteur en face arrière optimisé dans le chapitre 2 sont estimées grâce à des mesures de rendement quantique interne (*Internal Quantum Efficiency*, IQE), qui représente le taux de collection de paires électron-trou par photon transmis dans l'absorbeur en fonction de la longueur d'onde du photon. Par ailleurs, le calcul de l'IQE sera réalisé en prenant soin de tenir compte de la réflectivité interne. Ainsi, en se concentrant sur les longueurs d'onde élevées où les photons transmis sont susceptibles d'être réfléchis par la face arrière et les porteurs photogénérés à proximité sont susceptibles de s'y recombiner, une amélioration de l'IQE dans cette plage

spectrale se traduit par une amélioration du piégeage optique et/ou une baisse de la recombinaison en face arrière [146], ce qui correspond au double objectif du réflecteur arrière étudié.

Enfin, les cellules minces seront caractérisées, en étudiant notamment leurs performances électriques et en les comparant aux cellules épaisses.

### 4.3.1 Cellules épaisses

#### 4.3.1.1 Performances électriques

##### *Méthodes de caractérisation*

Dans cette partie, les cellules épaisses sont caractérisées par trois méthodes. D'abord, des caractéristiques IV, sous obscurité et sous un éclairnement de 1 soleil, à l'aide d'un simulateur solaire Oriel Instruments. Cette technique permet de mesurer le courant fourni par la cellule en fonction d'une tension appliquée à l'aide d'un montage de type quatre pointes, et d'extraire de cette caractéristique le  $V_{oc}$ , le  $J_{sc}$ , le FF et le rendement de la cellule. De plus, la mesure de cette caractéristique sous obscurité permet d'extraire la résistance de la cellule.

Ensuite, des caractéristiques de Suns- $V_{oc}$  sont réalisées à l'aide d'un testeur de cellules à flash Sinton FCT-450. Cette méthode consiste à mesurer à chaque instant la tension délivrée par la cellule en circuit ouvert exposée à un flash d'intensité variable et mesurée en même temps que la tension. La durée du flash (plusieurs ms) étant suffisante pour considérer la cellule en régime quasi-stationnaire, on peut en extraire une caractéristique éclairnement-tension. L'éclairnement est ensuite relié à un courant par une cellule de référence dont on mesure le courant et la tension pendant le flash. Cette méthode permet donc d'obtenir une caractéristique IV de la cellule affranchie de la résistance série, car la mesure s'effectue en circuit ouvert [147]. On peut donc en extraire un pseudo-FF (pFF) qui correspond au FF d'une cellule sans pertes résistives, et qui atteste donc de la qualité de la jonction pn.

Enfin, des spectres de rendement quantique interne sont réalisés à l'aide de deux équipements. D'une part, un banc de mesures de réponse spectrale, composé d'une source lumineuse, d'un monochromateur, d'un montage optique et d'un système de mesure de tension. D'autre part, une sphère intégrante mesurant la réflectance de la face avant de la cellule en fonction de la longueur d'onde (mesure effectuée juste après le dépôt de la couche antireflet). A partir de la réponse spectrale de la cellule, le rendement quantique externe (*External Quantum Efficiency*, EQE) est extrait. Le calcul de l'IQE effectué avec :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (4.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente et  $R(\lambda)$  est la réflectance [146]. Cette définition de l'IQE n'élimine pas du calcul la lumière transmise vers la face arrière et celle ressortant en face avant après plusieurs passages : elle mesure donc non seulement le rendement de collecte des porteurs, mais également l'efficacité du piégeage optique, tout en s'affranchissant de la réflexion de la lumière incidente sur la face avant [146]. Cette caractérisation permet notamment, grâce à sa dépendance en longueur d'onde, d'étudier séparément les pertes sur la face avant (faibles longueurs d'onde) et arrière (longueurs d'onde élevées).

### **Résultats avant recuit final**

Pour chaque lot, les paramètres extraits des caractéristiques IV et Suns- $V_{oc}$  des cellules sont représentés en Fig. 4.5. Toutes les mesures sont effectuées avant le dernier recuit destiné à l'amélioration des contacts de la face avant.

Tout d'abord, les valeurs de  $V_{oc}$  obtenues sont homogènes au sein d'un même lot. La surprenante supériorité des cellules Al-BSF sur les cellules PERC alors que l'architecture PERC est précisément destinée à améliorer le  $V_{oc}$  s'explique, d'une part, par la forte épaisseur des cellules (280  $\mu\text{m}$  avant texturisation), qui fait que peu de porteurs sont photogénérés près de la face arrière ; et d'autre part peut venir d'une meilleure passivation de la face avant à cause des aléas du procédé de nettoyage et de dépôt de la couche antireflet.

Ensuite, les valeurs de  $J_{sc}$  sont généralement regroupées entre 30 et 35  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , à l'exception de quelques échantillon du lot PERC7 qui possèdent une valeur plus faible. Ces cas de faibles  $J_{sc}$  ne sont pas dûs à une différence de piégeage optique entre les cellules, mais à des pertes résistives, qui peuvent être assez importantes pour dominer complètement la caractéristique IV de la cellule. Cela est confirmé avec les valeurs de FF : aux cellules possédant des faibles  $J_{sc}$  correspondent des FF proches de 25%, indiquant une caractéristique IV dominée par la résistance série. Par ailleurs, on remarque que le FF est de loin le paramètre le plus hétérogène pour les cellules étudiées, ce qui semble indiquer une variation dans la résistance série des cellules. Ce point sera discuté en détail ultérieurement.

L'analyse du pFF obtenu par mesure de Suns- $V_{oc}$  montre des valeurs très stables et relativement élevées (entre 78.3 et 82.5%) pour la quasi-totalité des échantillons. On notera que certains échantillons très résistifs présentaient des mesures de Suns- $V_{oc}$  difficiles à exploiter (courbes ne présentant pas un profil de diode), et ne sont pas reportés. Ceci atteste de la bonne qualité et de la bonne reproductibilité des jonctions pn fabriquées par le procédé *spin-on*. De plus, la grande différence entre FF et pFF fournit une preuve supplémentaire de la nature résistive des pertes observées sur le FF.

Enfin, les meilleurs rendements mesurés l'ont été pour certaines cellules du lot Al-BSF, jusqu'à 15.0%. Les cellules PERC présentent un rendement maximal de

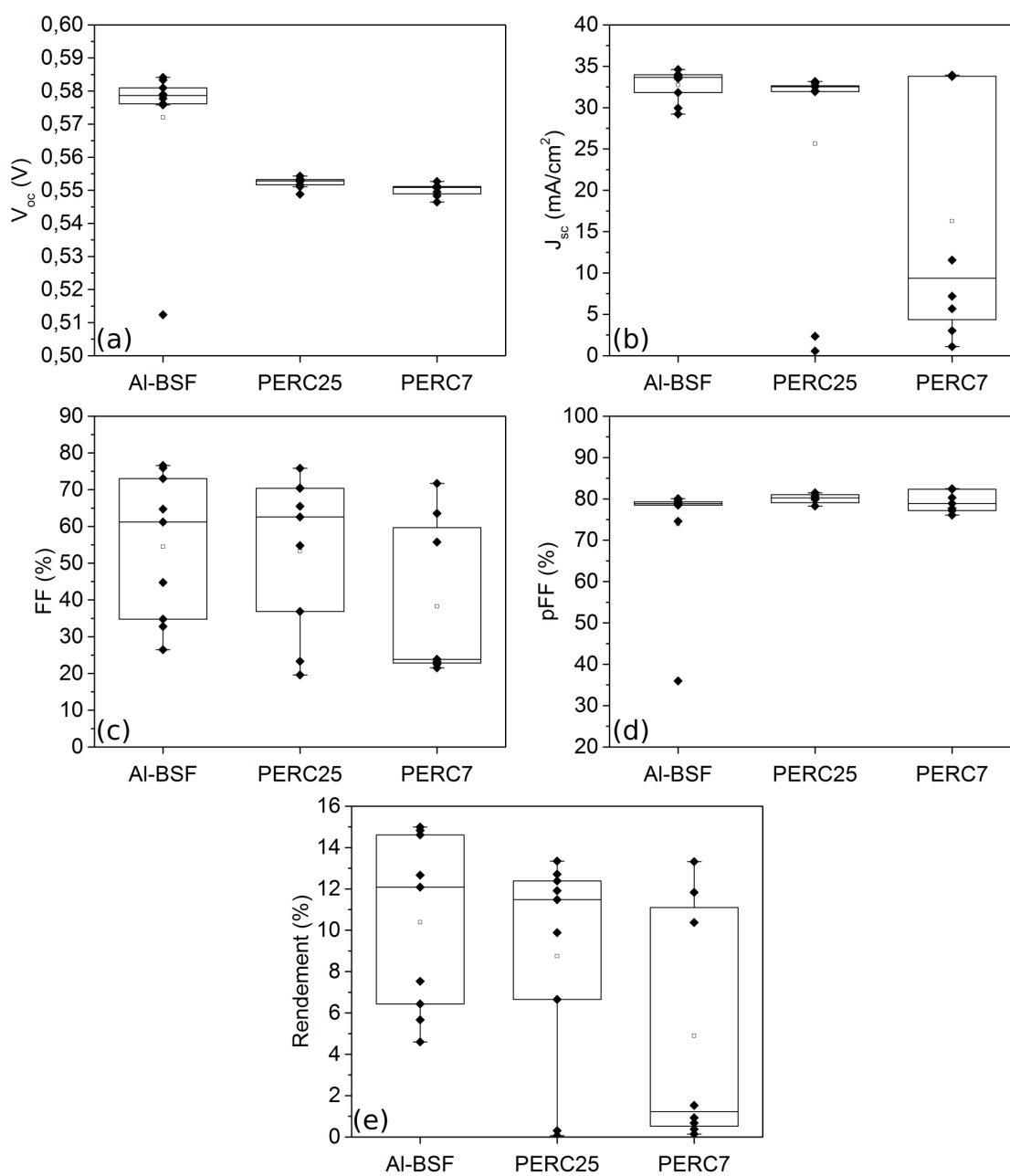


FIGURE 4.5 – (a)  $V_{oc}$ , (b)  $J_{sc}$ , (c) FF, (d) pFF et (e) rendement des cellules des différents lots : Al-BSF, PERC25 et PERC7.

13.3% à la fois pour le lot PERC25 et PERC7.

### **Effet du recuit final**

L'effet du dernier recuit (à 250 °C pendant 1 min par RTA) destiné à l'amélioration du contact en face avant est à présent étudié. Par souci de concision, le  $J_{sc}$  n'est pas étudié, ses variations étant dues à de faibles valeurs de FF. De plus, l'étude se restreint ici aux cellules possédant avant recuit un rendement supérieur à 10%.

D'abord, il apparaît en Fig. 4.6(a) que ce recuit possède un léger effet sur le  $V_{oc}$  : pour les cellules Al-BSF, il décroît pour certaines cellules, alors qu'il augmente globalement pour les cellules PERC. Ce comportement pourrait venir d'un double effet, à la fois d'amélioration de la passivation en face avant avec de la diffusion d'hydrogène de la couche antireflet en SiN vers l'interface grâce à la montée en température ; et de diffusion d'impuretés métalliques (titane) dans le silicium à proximité des contacts. Le  $V_{oc}$  des cellules Al-BSF étant déjà élevé (Fig. 4.5), ce second effet pourrait dominer dans ce cas et causer la détérioration du  $V_{oc}$  observée. Au contraire, le  $V_{oc}$  des cellules PERC étant moindre, le premier effet pourrait dominer et permettre la légère amélioration du  $V_{oc}$  mesurée.

En Fig. 4.6(b), le FF montre une amélioration pour les cellules PERC : par conséquent, la résistance série du contact avant semble jouer un rôle dans les pertes résistives observées sur ces cellules. Ce point sera discuté plus en détail en 4.3.1.2. Pour les cellules Al-BSF, on observe une diminution globale du FF, bien qu'individuellement, certaines valeurs, basses avant recuit, aient augmenté. On peut donc supposer que deux effets entrent en jeu, l'un améliorant le FF (réduction de la résistance série du contact avant) et l'autre le détériorant.

Concernant le rendement, les tendances sont les mêmes que pour le  $V_{oc}$  et le FF, avec globalement une baisse du rendement pour les cellules Al-BSF et une augmentation pour les cellules PERC, jusqu'à 14.0% et 14.7% pour les cellules PERC25 et PERC7 respectivement, ce qui les rend comparables aux meilleures cellules Al-BSF, qui montent à 15.0%.

#### **4.3.1.2 Etude des pertes résistives**

Dans la partie 4.3.1.1, il a été vu que le  $V_{oc}$  des différentes cellules est relativement proche et ne possède pas de grosse différence entre cellules Al-BSF et PERC (aléas du procédé mis à part). En revanche, le FF varie beaucoup au sein d'un même lot, et est facteur de la plus grosse partie des pertes. Il varie également avec l'application du recuit final pour le contact avant. Afin de comprendre les sources des pertes engendrées par les baisses de FF, la résistance série totale des cellules est étudiée, ainsi que la résistance série du contact en face avant.

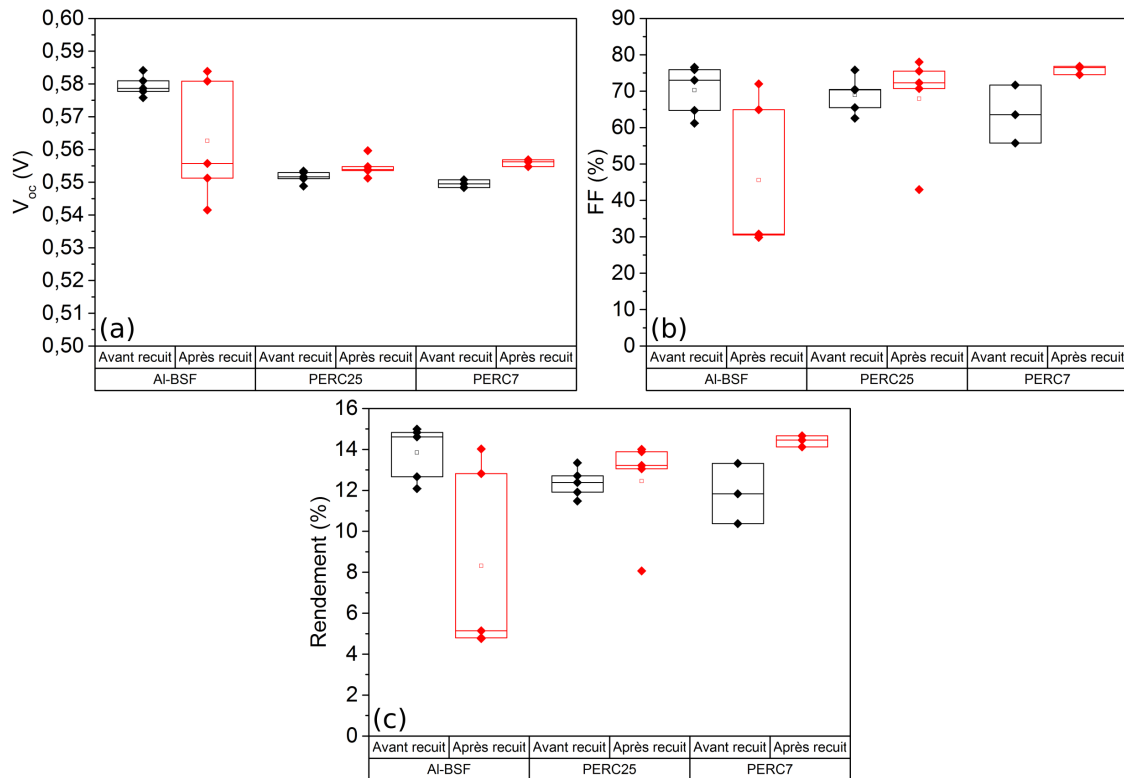


FIGURE 4.6 – (a)  $V_{oc}$ , (b) FF et (c) rendement des cellules Al-BSF, PERC25 et PERC7, avant et après le recuit final à 250 °C (1 min) pour les contacts avant.

### Méthodes de mesure de résistance série

La résistance série totale sous éclaircissement  $R_{s,light}$  d'une cellule photovoltaïque peut être extraite à partir des caractéristiques IV sous éclaircissement et sous obscurité [148]. Pour réaliser cette mesure, la caractéristique IV sous obscurité est décalée pour aligner sa valeur de courant de court-circuit (égale à zéro sous obscurité) sur le courant de court-circuit de la caractéristique sous éclaircissement ( $I_{sc}$ ). Alors, la valeur de tension de la caractéristique sous obscurité pour un courant nul est notée  $V_{dark,j_{sc}}$ , le courant au point de puissance maximale de la cellule (MPP) est noté  $I_{MPP}$ , et les tensions correspondantes sur les caractéristiques sous éclaircissement et sous obscurité avec décalage sont respectivement notées  $V_{light,MPP}$  et  $V_{dark,MPP}$ . La tension de circuit ouvert et le courant de court-circuit sont notés  $V_{oc}$  et  $I_{sc}$  comme habituellement. Ces valeurs sont schématisées en Fig. 4.7.



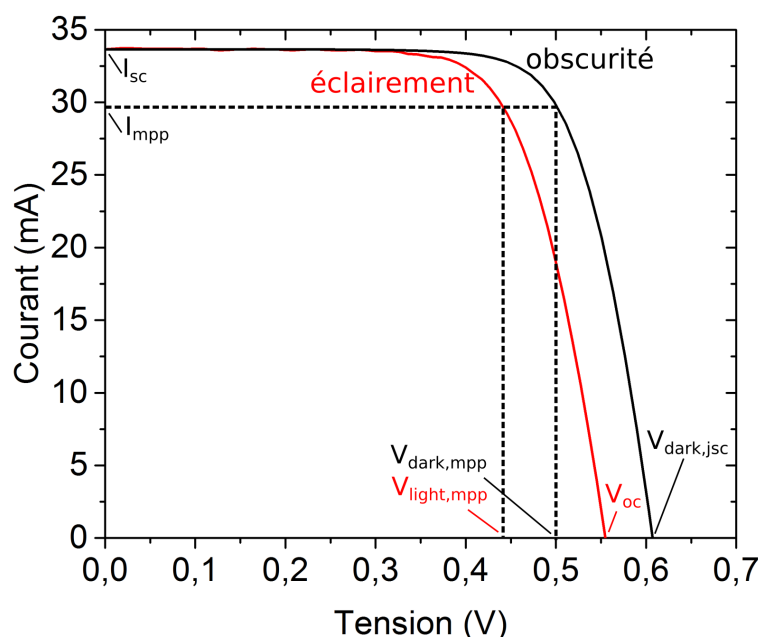


FIGURE 4.7 – Caractéristiques IV d'une cellule fabriquée (PERC25), sous éclairage (rouge) et sous obscurité avec décalage (noir), et représentation des différents paramètres extraits pour le calcul de  $R_{s,light}$ .

La résistance série totale de la cellule sous éclairage s'écrit alors :

$$R_{s,light} = \frac{V_{dark,MPP} - V_{light,MPP} - (|I_{sc} - I_{MPP}|)R_{s,dark}}{|I_{MPP}|} \quad (4.2)$$

avec la résistance série sous obscurité  $R_{s,dark}$  :

$$R_{s,dark} = \frac{V_{dark,jsc} - V_{oc}}{|I_{sc}|} \quad (4.3)$$

Pour certaines cellules avec de fortes résistances série, la valeur  $V_{dark,jsc}$  n'est pas présente sur la caractéristique dans la plage de tension utilisée pour la mesure, et est extrapolée linéairement de la courbe au lieu d'être directement mesurée.

En plus de la résistance série totale, la résistance série du contact en face avant peut être mesurée séparément, grâce à des motifs de mesure TLM présents sur les wafers contenant les cellules. Ceci permet d'extraire la résistivité du contact avant  $\rho_{c,front}$  par la méthode de mesure TLM (cf. annexe B), et d'en déduire la résistance série induite par le contact  $R_{c,front}$  avec la relation :

$$R_{c,front} = \frac{\rho_{c,front}}{S_{front}} \quad (4.4)$$

où  $S_{front}$  est la surface de métallisation de la cellule, évaluée à  $0.00856 \text{ cm}^2$  pour les cellules étudiées. Cette résistance est uniquement celle du contact, c'est-à-dire de l'interface métal-semiconducteur. La résistance propre à la grille de contact métallique en face avant existe, mais sera considérée comme fixe dans toute cette étude en raison de la très bonne reproductibilité des épaisseurs de métal déposées pour la formation de cette grille de contact. Son impact ne sera donc pas étudié ici.

### Résultats

Les valeurs de  $R_{s,light}$  (à présent simplement notée  $R_s$ ) pour les différentes cellules de l'étude sont données en Fig. 4.8(a). Ici encore, les cellules à faible rendement sont ignorées de l'étude.

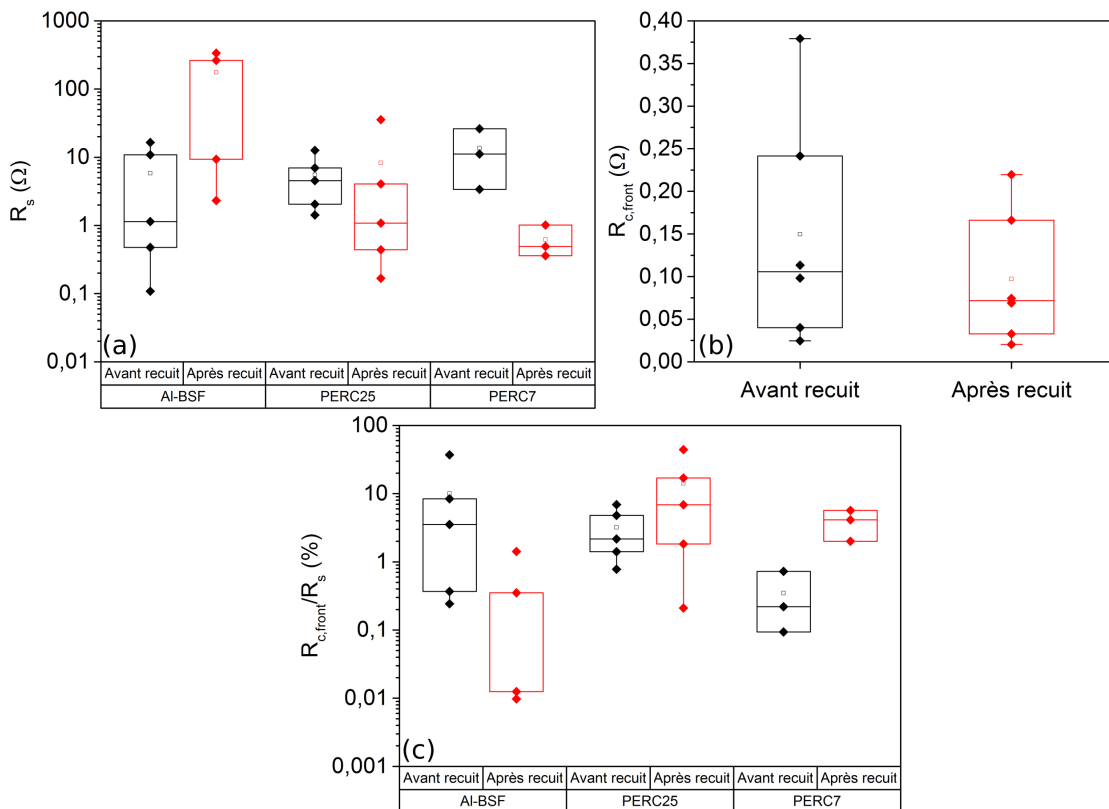


FIGURE 4.8 – (a)  $R_s$ , (b)  $R_{c,front}$  and (c)  $R_{c,front}/R_s$  pour les différents lots de cellules, avant et après recuit final.

Tout d'abord, on observe que les valeurs de  $R_s$  s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur, de  $0.1 \Omega$  à plus de  $100 \Omega$ ; et correspondent aux variations de FF

et de rendement que l'on observe en Fig. 4.5. Par ailleurs, les meilleures cellules Al-BSF et PERC (15.0 et 14.7% respectivement) possèdent les valeurs de  $R_s$  les plus faibles.

En comparant les valeurs de  $R_s$  avant et après recuit final, leurs changement peuvent également être corrélés à ceux observés pour le FF en Fig. 4.6 :  $R_s$  diminue avec le recuit dans le cas des cellules PERC, et augmente pour les cellules Al-BSF, ce qui correspond respectivement à l'augmentation et à la diminution du FF pour ces cellules.

Afin d'analyser ces différents comportements de  $R_s$ , suivant le type de cellule ou l'application du recuit final, la résistance du contact avant  $R_{c,front}$  est étudiée en Fig. 4.8(b). Le contact avant étant la dernière étape réalisée dans le procédé de fabrication de cellule, et cette étape étant strictement identique pour tous les lots de cellule, les variations observées ne sont dûes qu'aux aléas du procédé. Ainsi, seul l'effet du dernier recuit, destiné précisément à améliorer le contact en face avant, est étudié.

On observe d'abord que les valeurs de  $R_{c,front}$  sont bien moins étalées et bien inférieures à celles de  $R_s$  : avant recuit, elles sont comprises entre 0.02 et 0.38  $\Omega$ . La conséquence directe est que les différences de FF observées, entre les lots et entre les cellules d'un même lot, sont principalement dues au contact en face arrière. Ensuite, il apparaît que le recuit final joue parfaitement son rôle d'amélioration du contact avant : après recuit, toutes les valeurs de  $R_{c,front}$  diminuent, et sont maintenant comprises entre 0.02 et 0.22  $\Omega$ . Par ailleurs, on notera que  $R_{c,front}$  diminue également pour les cellules Al-BSF, alors que leur résistance série  $R_s$  augmente avec ce recuit (Fig. 4.8(a)), montrant que c'est en réalité la résistance de la face arrière de ces cellules qui augmente.

Pour poursuivre l'analyse des rôles respectifs des résistances de contact avant et arrière des cellules, on représente en Fig. 4.8(c) le rapport  $R_{c,front}/R_s$ , qui indique la part de résistance série provenant du contact avant. Il apparaît clairement que les meilleures cellules possèdent une part importante (jusqu'à 44%) de leur résistance série qui provient du contact avant. Cette valeur  $R_{c,front}/R_s$  est un bon indicateur d'un contact arrière localisé de qualité.

Il est également notable que le recuit final induise une augmentation du rapport  $R_{c,front}/R_s$  pour les cellules PERC alors que  $R_{c,front}$  diminue après ce même recuit. Cela signifie que  $R_s$  a davantage diminué que  $R_{c,front}$ , et par conséquent, la résistance du contact en face arrière a également diminué lors de ce recuit, pourtant advenu après un recuit à 650 °C destiné à la formation du contact arrière. Cela peut signifier que la qualité de ce contact n'est pas encore optimale dans les conditions de formation définies (recuit de 650 °C pendant 1 min). Par exemple, il est envisageable d'augmenter le temps du recuit de formation du contact arrière.

### 4.3.1.3 Performances du réflecteur dans une cellule épaisse

Après l'évaluation des performances électriques des différentes cellules, le réflecteur en face arrière optimisé dans le chapitre 2 et implanté dans les cellules PERC fabriquées est à présent testé. Pour cela, une mesure d'IQE est réalisée sur des lots de cellules Al-BSF, PERC25 et PERC7. En Fig. 4.9, la moyenne des IQE des trois meilleures cellules de chaque type (des deux meilleures pour PERC7, une des trois meilleures IQE ayant des valeurs assez éloignées du reste) est représentée en fonction de la longueur d'onde sur la plage 900-1100 nm, là où les photons sont susceptibles d'être affectés par le piégeage optique en face arrière.

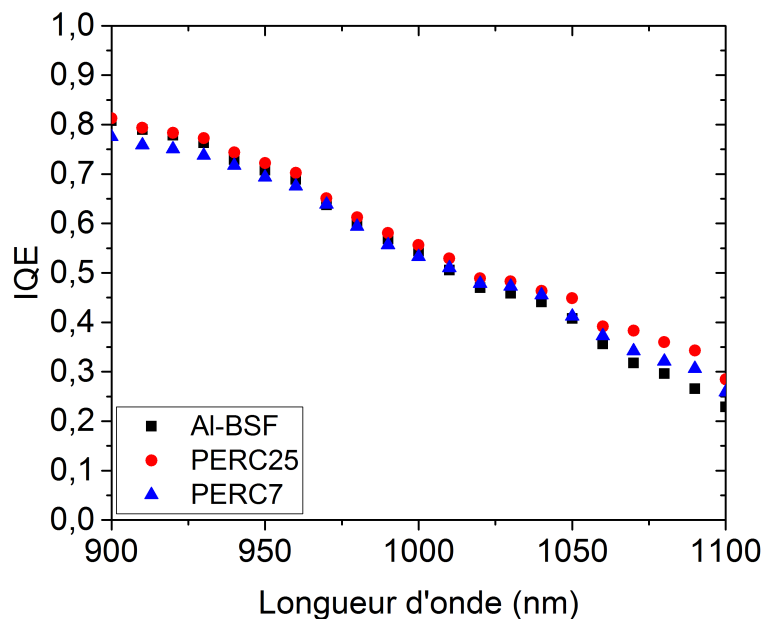


FIGURE 4.9 – IQE en fonction de la longueur d'onde incidente, pris en moyenne des meilleures cellules de chaque type (Al-BSF, PERC25, PERC7).

On observe un écartement progressif des courbes des cellules PERC avec celles des cellules Al-BSF, théoriquement moins réfléchissantes en face arrière. Cette différence d'IQE de plus en plus prononcée commence vers 1000 nm. A cette longueur d'onde, la longueur d'absorption du silicium est de 156  $\mu\text{m}$  environ (Fig. 1.4) soit plus de la moitié de l'épaisseur de la cellule. On peut en déduire qu'à partir de cette valeur, une partie des photons n'a pas été absorbée au premier passage, et le réflecteur arrière peut influencer la valeur d'IQE, même faiblement.

A 1100 nm, la longueur d'absorption du silicium vaut 2.86 mm, soit plus de 10 fois l'épaisseur du substrat : les photons incidents à cette longueur ne sont donc pas absorbés au premier passage. A cette longueur d'onde, l'IQE est respectivement

24.6% et 13.1% meilleure pour les cellules PERC25 et PERC7 que pour les cellules Al-BSF. En comparaison, à cette longueur d'onde, la réflectivité théorique des miroirs des cellules PERC25 et PERC7 est 9.7% et 8.6% meilleure que le miroir formé d'une couche d'aluminium des cellules Al-BSF. Un tel écart de gain entre réflectivité et IQE peut s'expliquer par la passivation théoriquement supérieure des cellules PERC, qui améliore la collection des porteurs photogénérés dans cette gamme de longueurs d'onde.

Il est également notable que les réflecteurs des cellules PERC25 permettent un léger gain en IQE par rapport à ceux des cellules PERC7, ce qui correspond bien à la réflectivité légèrement supérieure de l'empilement contenant une couche de  $\text{SiO}_x$  standard ( $R=25$ ).

Le réflecteur optimisé permet donc déjà un léger gain optique dans le cas des cellules de 280  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, pour les photons d'énergie proches du gap, peu absorbés et susceptibles d'être réfléchis en face arrière. Ce résultat est prometteur pour les cellules minces, pour lesquelles le besoin de réflectivité en face arrière est plus critique.

### 4.3.2 Cellules minces

On s'intéresse à présent aux résultats des cellules fabriquées sur des wafers de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. De très nombreux échantillons ont été cassés au cours du procédé de fabrication, malgré les précautions prises par rapport aux cellules épaisses (cf. 4.2.2). Il reste finalement une cellule fonctionnelle pour chaque type de cellule Al-BSF, PERC25 et PERC7, recuits à 400 °C. La fabrication de cellules avec recuit à 650 °C n'a, à ce jour, pas encore abouti.

Ces cellules minces reproduisent les tendances observées sur les cellules épaisses : la cellule Al-BSF possède les meilleures performances parmi les trois, avec notamment un rendement à 8.77%. Les faibles rendements des cellules PERC viennent notamment de faibles  $V_{oc}$  (problème potentiel de passivation sur ces échantillons en particulier) et de faibles FF, à cause d'une température de formation du contact arrière inadaptée.

Une comparaison des paramètres des cellules épaisses (moyenne sur les 5 meilleures cellules du lot) et de la cellule mince Al-BSF obtenue est donnée en Table 4.4. Les baisses les plus notables le sont au niveau du  $J_{sc}$  et du FF : la première s'explique simplement par la forte diminution d'épaisseur sans schéma de piégeage optique optimisé, et la deuxième vient, pour cette cellule en particulier, d'un problème de résistance *shunt* (faible résistance parallèle, potentiellement causée par une jonction court-circuitée), visible sur la caractéristique de la cellule en Fig. 4.10.

En conclusion, le procédé de fabrication de cellules minces à partir de wafers de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a montré son potentiel, avec une cellule Al-BSF atteignant un rendement de 8.77%. Les cellules PERC dont la fabrication a abouti n'ont

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Rendement (%)
Épaisses (moyenne)	0.579	33.98	70.29	13.84
Mince	0.554	27.66	57.25	8.77

TABLE 4.4 – Comparaison des paramètres des cellules Al-BSF avec recuit à 400 °C épaisses (moyenne sur les 5 meilleures) avec la cellule mince correspondante.

pas permis de trancher sur la performance du réflecteur optimisé en face arrière, notamment en raison de leur FF élevé, effet clairement observé pour les cellules épaisses équivalentes, avec un recuit des contacts arrière à 400 °C. Des cellules minces PERC avec un recuit pour le contact arrière à 650 °C doivent maintenant être réalisées afin d'évaluer le gain apporté par le réflecteur en face arrière.

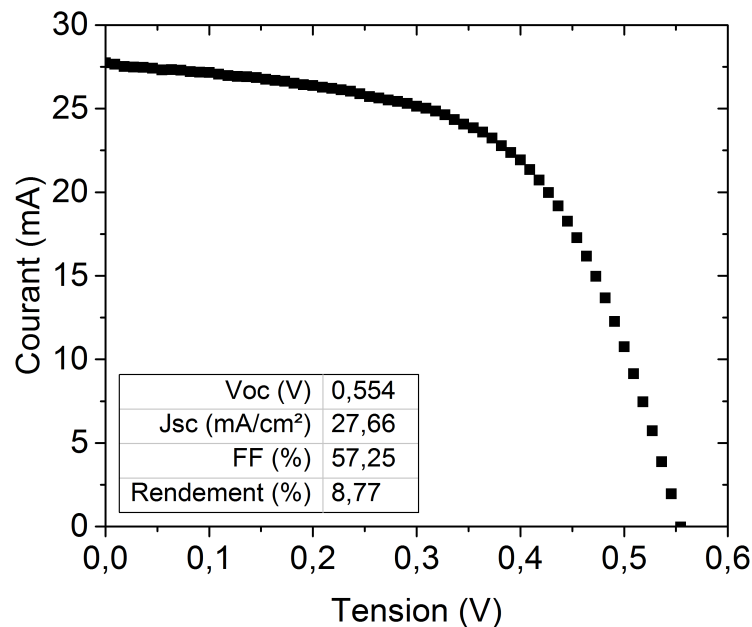


FIGURE 4.10 – Caractéristique IV de la meilleure cellule mince obtenue (Al-BSF).

## 4.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, plusieurs points ont été abordés : d'abord l'optimisation du réseau de contacts localisés en face arrière par une méthode numérique, partie préliminaire au travail central du chapitre. Celui-ci a consisté en la description de

la fabrication et la caractérisation de cellules photovoltaïques destinées au test des structures réalisées pour optimiser la réflectivité et la passivation en face arrière, décrites dans le chapitre 2.

Au cours de cette partie préliminaire de simulation, il a été montré qu'un réseau de contacts par points de motif triangulaire est plus favorable des cellules moins idéales que prévu lors de l'optimisation de la distance entre les contacts. Celui-ci sera donc utilisé pour ce travail. Par ailleurs, cette distance entre les contacts a été fixée, pour notre étude, à une valeur de 250  $\mu\text{m}$ .

Le procédé de fabrication des cellules de ce travail de thèse a été décrit, ainsi que les différentes structures testées : cellules Al-BSF utilisées en référence, et cellules PERC utilisant deux versions du réflecteur arrière optimisé au chapitre 2 : l'une avec un oxyde standard (cellules PERC25), et l'autre avec un oxyde substoechiométrique (cellules PERC7), destinée à limiter l'endommagement du substrat par le procédé d'ablation diélectrique par laser. L'effet d'un recuit final, destiné à la formation du contact en face avant, a également été étudié. Dans un premier temps, l'étude s'est focalisée sur des cellules épaisses (280  $\mu\text{m}$ ), avant de s'intéresser aux cellules minces au coeur de ce travail de thèse.

Il est apparu tout d'abord qu'aucune différence significative de  $V_{oc}$  entre les différents lots n'a pu être imputée aux spécificités de ces lots, et notamment à la passivation améliorée de la face arrière pour les cellules PERC. Cela vient de la forte épaisseur des cellules. Un tel effet pourrait en revanche être observé sur des cellules PERC minces correctement optimisées.

Ensuite, les pertes résistives sur le FF sont apparues comme une source de disparité importante entre les cellules, avec des valeurs de FF plus hétérogènes que celles de  $V_{oc}$  ou de  $J_{sc}$ . En revanche, le recuit final à 250 °C après formation des contacts en face avant s'est avéré efficace pour améliorer le FF des cellules PERC : sur les meilleures cellules PERC25 et PERC7 celui-ci monte alors à 78.0% et 76.3% respectivement, permettant des rendements de 14.0% et 14.7%. En comparaison, la meilleure cellule Al-BSF monte à 76.6%, avec un rendement de 15.0%. Les différences de FF entre cellules Al-BSF et PERC sont donc annulées par ce recuit.

Une autre conséquence importante de ces résultats sur les cellules PERC est la compatibilité de cette architecture avec les conditions de collage des cellules en couche mince reportées sur substrat fritté : ce sont ces conditions qui ont ici été appliquées pour la formation du contact arrière et du BSF localisé, et qui ont permis d'obtenir ces valeurs de FF jusqu'à 78.0%. Cette température de recuit de 650 °C est donc suffisante pour réaliser une cellule PERC telle qu'imaginée pour ce projet. Il est donc possible d'envisager un procédé final de fabrication de cellules minces reportées avec une température maximale de 650 °C au cours du procédé (hormis la croissance épitaxiale du silicium à 1150 °C en début de procédé), sans recourir à une étape de *firing* à plus haute température pour la formation du

BSF. Un tel projet serait réalisable en prenant soin d'utiliser une métallisation non conventionnelle en face avant (contacts électrodéposés par exemple), et en réalisant l'émetteur *in situ* pendant la croissance épitaxiale.

Ensuite, une analyse des pertes résistives a révélé que l'hétérogénéité des valeurs de FF des différentes cellules vient de la résistance associée au contact arrière de la cellule. Un autre effet observé pour les cellules PERC est la diminution de la résistance série du contact avant et arrière lors du recuit final, destiné à l'amélioration du contact arrière. Le contact arrière n'est donc pas encore optimal au moment de ce recuit, et pourrait être amélioré en optimisant davantage le premier recuit, établi à 650 °C, par exemple en allongeant la durée.

Le dernier effet observé sur les cellules épaisses concerne l'efficacité du réflecteur développé au chapitre 2 sur ces cellules. Une amélioration de rendement quantique interne pour les cellules PERC incluant ce réflecteur par rapport aux cellules Al-BSF est apparue, qui correspond aux attentes que l'on peut avoir pour une cellule d'épaisseur importante.

Il est important de souligner que la caractérisation électrique (IV) des cellules n'a pas permis de départager les cellules PERC incluant un réflecteur avec oxyde standard (PERC25) et avec un oxyde substoechiométrique (PERC7). En termes de rendement, les premières atteignent 14.0% et les secondes 14.7%, mais cette différence n'a pas pu être attribuée aux spécificités de ces deux types de cellules. Un effet sur le  $V_{oc}$  en faveur des PERC7 pourrait être attendu étant donné le plus faible endommagement du substrat par le laser sur ces dernières, mais l'épaisseur des cellules est ici trop importante pour en observer la différence. Les cellules minces sont plus adaptées pour étudier la différence entre ces deux réflecteurs. En revanche, une valeur légèrement supérieure d'IQE dans les longueurs d'onde proches du gap du silicium a été observée pour les cellules PERC25 par rapport aux PERC7, ce qui est également cohérent avec les réflectivités internes évaluées pour ces deux structures.

Enfin, des cellules minces ont été fabriquées, avec un faible nombre ayant abouti à une cellule complète sans casse, à cause de la difficulté de manipulation des wafers de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les cellules PERC abouties étant réalisées avec un recuit pour la face arrière à la température inadaptée de 400 °C, la meilleure cellule obtenue est une cellule Al-BSF avec un rendement de 8.77%. Ce résultat est prometteur compte tenu de la faible épaisseur de la cellule et de son architecture Al-BSF inadaptée à cette finesse de silicium. Les efforts doivent à présent se poursuivre vers la fabrication de cellules PERC de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur utilisant les conditions de fabrication optimisées sur les cellules épaisses, afin d'espérer observer l'effet du réflecteur arrière optimisé sur des cellules minces.





# Conclusion et perspectives

## Rappel des objectifs

L'objectif principal de ce travail de thèse était la réalisation d'une cellule PERC fabriquée à partir de couches minces de silicium monocristallin (40  $\mu\text{m}$ ) en vue d'un transfert sur des cellules épitaxiées sur substrat bas coût (silicium fritté). Cette cellule doit à la fois fournir un rendement de conversion suffisamment élevé et être peu coûteuse à fabriquer, ce qui implique un procédé de fabrication le plus simple possible. Ce cahier des charges a conduit par la suite à s'intéresser aux solutions technologiques permettant de réaliser une cellule mince en limitant, voire en annulant, les pertes optiques et électriques par rapport à une cellule photovoltaïque d'épaisseur standard.

Deux verrous majeurs sont à traiter en priorité pour limiter les pertes dans les cellules minces : le piégeage optique et la passivation de surface. Le premier vient du fait que la diminution de l'épaisseur de la zone active de la cellule en silicium rend l'absorption des photons transmis incomplète. Ce problème peut être résolu en utilisant des structures permettant d'allonger le chemin optique dans la cellule, en créant des réflexions aux interfaces du silicium par exemple. Le deuxième vient de la nature de la recombinaison des porteurs de charges minoritaires : dans une cellule d'épaisseur standard, ceux-ci sont limités par le transport dans la zone active de la cellule où ils sont susceptibles de se recombiner, alors que dans une cellule mince, c'est la capture par les pièges situés aux interfaces de la zone active de la cellule qui domine les recombinaisons de porteurs minoritaires. Un soin particulier apporté à la passivation de surface permet de limiter ce problème.

Deux solutions techniques à développer dans ce travail de thèse pour améliorer le rendement de ces cellules ont donc été imaginées à partir du constat de ces deux verrous principaux. Chacune d'entre elles a fait l'objet d'un chapitre. Un dernier chapitre a été consacré à l'implémentation d'une de ces briques dans des cellules photovoltaïques, d'épaisseurs standard et minces.

## Optimisation d'un réflecteur en face arrière

La première de ces solutions est un réflecteur placé en face arrière de la cellule, destiné à renvoyer les photons non absorbés au premier passage dans l'épaisseur de silicium de la cellule afin d'allonger leur chemin optique. Ce réflecteur doit par ailleurs posséder des propriétés passivantes élevées pour prévenir des pertes électriques. De plus, il doit être compatible avec le procédé de fabrication de la cellule. Notamment, il doit pouvoir subir une ablation localisée par laser pour permettre de prendre les contacts électriques en face arrière (procédé PERC) ; et sa passivation doit rester stable lors des étapes à haute température.

Pour satisfaire à l'ensemble de ces critères, la solution retenue a été un empilement diélectrique  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  déposé par PECVD, connu pour ses propriétés passivantes et dont le faible indice optique de la couche de  $\text{SiO}_x$  présupposait une réflectivité intéressante, mais dont la possibilité d'ablation par laser n'était pas établie.

Ce problème d'ablation a été traité en remplaçant la couche de  $\text{SiO}_x$  quasi-stoechiométrique, d'indice de réfraction  $n \sim 1.5$ , par une couche de  $\text{SiO}_x$  substoechiométrique, riche en silicium et d'indice optique plus élevé ( $n \sim 1.7$ ). Celle-ci permet l'absorption d'un rayonnement laser à impulsions nanoseconde, créant ainsi une ablation en limitant l'endommagement du substrat. La fabrication de telles couches et la réalisation d'impacts par laser sur celles-ci ont montré que leur utilisation limitait grandement l'endommagement du substrat en silicium par le laser, jusqu'à rendre ces dommages indétectables. De plus, des contacts électriques métalliques réalisés au travers de ces couches de  $\text{SiO}_x$  ont montré une résistivité de contact du même ordre de grandeur qu'un contact réalisé directement sur du silicium.

Ces couches de  $\text{SiO}_x$  substoechiométrique ont ensuite été intégrées dans un empilement diélectrique  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  afin d'en évaluer les propriétés passivantes et la stabilité de cette passivation à la température à laquelle la cellule sera exposée pendant sa fabrication. Deux couches de nitrure d'indices différents sont étudiées pour cette réalisation. L'utilisation de la première, d'indice plus élevé  $n \sim 3.1$  ( $\text{SiN}_y$ ), a montré une bonne passivation après dépôt, avec une vitesse de recombinaison de surface  $S_{eff}=70$  cm/s, mais une forte dégradation de celle-ci après l'étape de haute température ( $S_{eff}=127$  cm/s). La seconde, d'indice plus bas  $n \sim 2.1$  ( $\text{SiN}_z$ ), a permis d'obtenir un niveau de passivation après dépôt acceptable, et une amélioration de cette passivation après recuit à haute température conduisant à une vitesse de recombinaison de surface  $S_{eff}$  de 61 cm/s. Finalement, c'est la combinaison de ces deux couches  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiN}_z$ , formant un triple empilement avec la couche de  $\text{SiO}_x$ , qui permet d'obtenir les meilleures performances après recuit, avec une vitesse de recombinaison de surface atteignant 42 cm/s sur du silicium de type p. En résumé, la première couche ( $\text{SiO}_x$ ) sert de réflecteur, et est de surcroît adaptée

---

à la passivation du silicium de type p en termes de charges fixes ; la couche de  $\text{SiN}_y$  sert de réserve d'hydrogène pour la passivation chimique de l'interface  $\text{Si}/\text{SiO}_x$  ; et la couche de  $\text{SiN}_z$  permet l'amélioration de la passivation après recuit à haute température, sans doute en bloquant la désorption de l'hydrogène de la couche de  $\text{SiN}_y$ , et en servant elle-même de réserve d'hydrogène. Ce résultat pourrait par ailleurs trouver écho pour d'autres applications, comme la passivation du silicium de type p+ pour les émetteurs des cellules de type n.

Enfin, la réflectivité de cet empilement déposé sur silicium a été simulée numériquement, montrant une valeur de 90.7%, là où un simple miroir d'aluminium (cellule Al-BSF) réfléchit 73.9% de la lumière, et un réflecteur optimisé comprenant un oxyde standard, qui rend impossible l'ablation par laser sans endommagement, monte à 92.3% de réflectivité. Le réflecteur optimisé incluant l'oxyde substoechiométrique améliore donc nettement la réflectivité par rapport à l'aluminium, et est proche d'un miroir comportant un oxyde standard.

### Réalisation d'une texturisation structurée sub-micrométrique en face avant

La deuxième solution imaginée pour l'amélioration des performances des cellules minces est le remplacement du procédé classique de texturisation de la surface avant de la cellule par une texturisation sous forme de pyramides structurées de taille sub-micrométrique, obtenues par un procédé lithographique à bas coût, la nano-impression. Cette texturisation innovante permet d'obtenir une réflexion en face avant très faible et une bonne passivation de surface, tout en évitant de perdre une partie du substrat par la gravure humide du silicium, comme c'est le cas avec le procédé classique de texturisation, et évite ainsi des pertes optiques liées à la diminution de l'épaisseur de la zone active. De plus, ce procédé est compatible avec la réalisation d'un émetteur *in situ* en face avant pendant une croissance épitaxiale, étape simplifiant grandement le procédé de fabrication des cellules en couches minces par épitaxie.

Premièrement, les pertes optiques des cellules minces en silicium sous l'effet de la gravure excessive de silicium pendant l'étape classique de texturisation en pyramides aléatoires ont été quantifiées par simulations numériques sur des cellules de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Avec le procédé de texturisation utilisé, le  $J_{sc}$  peut perdre entre 0.74 et 1.45% par rapport à une structure de réflectivité équivalente et sans gaspillage de silicium. *A contrario*, la nanostructuration ne génère pas plus de 0.09% de pertes pour le  $J_{sc}$ .

Ensuite, la nanostructuration du silicium en pyramides inversées a été réalisée, et sa réflectance avec une couche antireflet a été évaluée et comparée à celle d'une texturisation standard. La réflectance de la texturation standard est de 3.84%, contre 4.42% pour la nanostructuration. Cette dernière peut être améliorée en réduisant la distance entre les pyramides inversées.

Enfin, l'étude de la passivation de ces différentes structurations de surfaces a montré une dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaires entre une surface plane et une surface texturisée sur des substrats de haute qualité, en cohérence avec d'autres observations réalisées dans littérature. Celles-ci montrent également que cette baisse de durée de vie devient négligeable lorsque la nanostructuration est réalisée sur du silicium épitaxié. De ce point de vue, le procédé développé à l'INL est donc utilisable pour la fabrication ultérieure de cellules photovoltaïques complètes.

### **Fabrication et optimisation de cellules PERC d'épaisseur standard et mince**

Après l'optimisation du réflecteur en face arrière et la caractérisation de la nanostructuration en face avant, le premier de ces éléments a été implanté dans des cellules photovoltaïques et comparé à une structure Al-BSF classique.

Une des étapes de fabrication de cellules a été préalablement optimisée au moyen de simulations numériques : la distance entre les contacts arrière localisés et le motif du réseau formé par ces contacts. Il en est ressorti un avantage pour un réseau triangulaire, qui permet un rendement de conversion amélioré en si la passivation de la face arrière ou la résistance de contact arrière se retrouvent réduits par rapport au cas prévu.

L'étude de cellules est effectuée dans un premier temps sur des cellules épaisses (280  $\mu\text{m}$ ). La première étape a consisté en l'optimisation et la caractérisation électrique des cellules Al-BSF et PERC. Les cellules ont été fabriquées selon le même procédé qui sera utilisé sur des cellules minces, avec notamment pour les cellules PERC la même étape à haute température (650  $^{\circ}\text{C}$ ) que celle nécessaire au collage eutectique Al/Si d'une cellule mince sur substrat fritté.

La première observation est l'absence de différences de  $V_{oc}$  dues aux spécificités des différentes architectures, ce qui s'explique par la forte épaisseur des cellules réalisées, rendant les recombinaisons en face arrière peu impactantes sur le  $V_{oc}$ . Ensuite, le FF des cellules PERC est comparable à celui des cellules Al-BSF (après le recuit final d'amélioration du contact en face avant), ce qui montre l'efficacité de l'étape à 650  $^{\circ}\text{C}$  (température du collage eutectique) pour la formation du BSF localisé, et confirme que le procédé de fabrication de cellule mince complet est réalisable.

Les mesures de rendement quantique interne effectuées ont permis d'observer un avantage des cellules PERC aux fortes longueurs d'onde par rapport aux cellules Al-BSF, témoignant de l'efficacité du réflecteur optimisé dans ce travail. Par ailleurs, la différence d'IQE observée entre les cellules utilisant un réflecteur optimisé avec oxyde stoechiométrique et celles utilisant un oxyde substoechiométrique est cohérente avec les réflectivités internes de ces différents empilements.

Enfin, la réalisation de cellules sur des wafers minces (40  $\mu\text{m}$ ) a abouti à la

---

fabrication de plusieurs cellules malgré la difficulté du procédé de fabrication, dû à la grande fragilité des wafers. Aucune cellule PERC fabriquée avec les conditions de recuit adéquates n'a abouti, mais une cellule Al-BSF a montré un rendement de conversion de 8.77%, malgré une résistance shunt faible et une résistance série élevée liée aux aléas du procédé de fabrication. Ce résultat est prometteur pour la fabrication future de cellules de type PERC, sur lesquelles un schéma de passivation et de piégeage optique optimisé en face arrière est bien plus impactant que sur une cellule épaisse.

## Perspectives

Après les résultats encourageants obtenus lors de ce travail de thèse, de nombreuses poursuites sont envisageables. La plus importante est la réalisation de cellules photovoltaïques en couches minces de silicium produites par croissance épitaxiale, et intégrant les éléments de passivation et de piégeage optique développés. Cet objectif pourra être réalisé en commençant par l'obtention de cellules fabriquées à partir de wafers minces, et intégrant à la fois le réflecteur pour la face arrière et la nanostructuration du substrat en face avant. Ensuite, des cellules obtenues par croissance épitaxiale sur silicium poreux pourront être réalisées, avec un report sur silicium fritté.

Cette cellule réalisée par croissance épitaxiale pourra intégrer des éléments supplémentaire destinés à la simplification du procédé ou à l'amélioration du rendement. Tout d'abord, l'intégration d'un émetteur réalisé *in situ* pendant la croissance épitaxiale, puis structuré par des pyramides inversées sub-micrométriques, constituerait une simplification majeure du procédé de fabrication, supprimant l'étape de diffusion thermique de l'émetteur. Ce procédé a déjà permis l'obtention à l'INL de cellules avec un rendement de 13.24% sur une épaisseur de 36  $\mu\text{m}$  et 12.29% sur 18  $\mu\text{m}$ , dans le cadre du projet ANR Menhirs. Par le même procédé de dopage *in situ*, il serait possible de remplacer le BSF localisé formé par diffusion d'aluminium par un BSF avec dopage au bore sur toute la face arrière, ce qui permettrait une formation des contacts arrière à plus basse température. Si un tel procédé était appliqué, le report sur silicium fritté par collage eutectique devrait alors être remplacé par un procédé de report à basse température.

Ensuite, la réalisation de contacts électrodéposés permettrait, sur un procédé industriel de fabrication de cellules, de contacter la face avant avec un coût de production réduit par rapport à des contacts sérigraphiés. De plus, ces contacts ne nécessitant pas d'étape de *firing* à haute température, le budget thermique du procédé serait limité uniquement par le collage eutectique sur silicium fritté à une température de 650 °C, qui s'est avérée être suffisante pour la formation du BSF localisé en parallèle du collage.

Il serait aussi possible d'aller encore plus loin sur l'optimisation de la face avant,

avec le remplacement de l'émetteur en homojonction par une hétérojonction a-Si/c-Si, réalisée après le collage eutectique. Ainsi, une fin de procédé à basse température, nécessaire pour réaliser une hétérojonction, est possible. De plus, cette structure permettrait d'améliorer la passivation de la face avant, d'autant plus critique que la cellule est mince.

Enfin, l'ajout dans le réflecteur en face arrière d'une couche d'alumine déposée par ALD permettrait une passivation de la face arrière (de type p) encore améliorée. Un nouveau développement des conditions d'ablation par laser serait alors nécessaire.

Les perspectives de ce travail peuvent aussi être étendues au-delà de la réalisation d'une cellule photovoltaïque en silicium. Par exemple, la souplesse des couches minces de silicium permettrait de réaliser des modules photovoltaïques flexibles pour le photovoltaïque intégré au bâtiment. La réalisation d'une cellule tandem basée sur une cellule en silicium mince, avec une cellule supérieure en GaAs ou en pérovskite par exemple, pourrait aussi être très intéressante, car fabriquée à un coût réduit, ou rendue flexible.

# Annexes





## Annexe A

# Cellules reportées sur silicium fritté

### A.1 L'entreprise S'tile et sa technologie

S'tile est une start-up issue de l'université de Poitiers, fondée en 2007 par le professeur Alain Straboni. L'entreprise se concentre sur la fabrication de cellules photovoltaïques utilisant des plaquettes de silicium fritté comme support mécanique, dans le but de produire des cellules en silicium monocristallin à bas coût. Le procédé de S'tile intègre la découpe d'une cellule monocristalline de faible épaisseur et non métallisée en plusieurs sous-cellules, reportées sur une plaquette de silicium fritté et montées en série afin d'augmenter la tension de sortie (Fig. A.1) et de diminuer le courant par rapport à une cellule classique, ce qui réduit les pertes par effet Joule et permet d'obtenir une tension élevée en sortie de module [149].

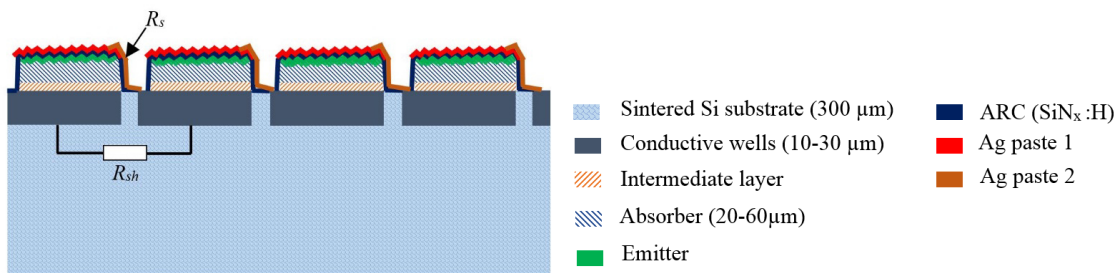


FIGURE A.1 – Schéma de la cellule intégrée de S'tile. Source : [149].

Leur procédé économise à la fois sur le silicium cristallin en utilisant des cellules de faible épaisseur, dont la casse est évitée grâce au report sur support fritté épais (300 µm), et sur les autres matériaux (cuivre, argent) grâce à des procédés d'interconnexion de cellules économes en matériaux.

## A.2 Le silicium fritté

Les plaquettes de silicium fritté sont fabriquées à partir de poudres de silicium de faible coût (broyage de silicium de qualité métallurgique ou sous-produit du silicium produit par lit fluidifié). Le frittage de ces poudres consiste à à leur appliquer une forte pression et température (plusieurs dizaines de MPa et plus de 1000 °C) de manière à former des liaisons rigides entre les particules de la poudre en minimisant son énergie de surface, sans monter à la température de fusion du silicium (Fig. A.2) [56, 150, 151]. Une plaquette de silicium de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur électriquement isolante (résistivité  $> 10^4 \Omega\cdot\text{cm}$ ) est ainsi obtenue, sur laquelle des zones localement conductives peuvent être ajoutées pour permettre l'interconnexion des sous-cellules (Fig. A.1) [149].

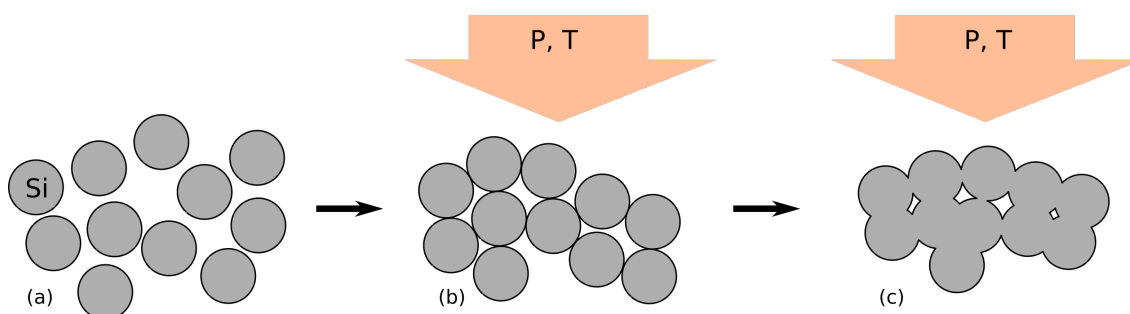


FIGURE A.2 – Procédé de frittage du silicium : la poudre de silicium micrométrique (a) est pressée et chauffée et se densifie (b) jusqu'à former un solide compact avec des grains soudés entre eux (c).

## Annexe B

# Mesures de résistivité de contact

Dans ce travail et en particulier en partie 2.5.3, la résistivité d'un contact métal-semiconducteur  $\rho_c$  est mesurée à l'aide de la méthode TLM (*Transmission Line Method*) [122]. Cette méthode a pour principe de mesurer des valeurs de résistance entre deux contacts dont on cherche à obtenir la résistivité spécifique, et à séparer la résistance du substrat et celles des contacts par une méthode de régression linéaire. Pour cela, plusieurs résistances sont mesurées sur des contacts de plus en plus éloignés les uns des autres (Fig. B.1(a)). Chaque contact a la même longueur  $L$  et largeur  $W$ , et les espacements successifs des contacts sont  $d_1, 2d_1, 3d_1\dots$ . Sous les contacts, une couche de résistance carrée  $R_s$  avec une résistivité plus faible que le substrat est réalisée afin de confiner les lignes de courant près de la surface, ce qui simplifie la modélisation du problème (Fig. B.1(b)). La résistance  $R$  entre deux contacts est mesurée par une méthode quatre pointes afin de s'affranchir de la résistance du circuit de mesure.

Pour une distance  $d$  donnée entre deux contacts, la résistance  $R$  mesurée est modélisée par la contribution de la résistance du contact  $R_c$  et celle de la couche conductrice dans le substrat  $R_s$  :

$$R(d) = 2R_c + \frac{R_s}{W}d \quad (\text{B.1})$$

A l'interface entre le contact et le substrat, le potentiel est maximal au bord du contact le plus près du deuxième contact, et diminue exponentiellement en s'éloignant du bord [122]. La longueur caractéristique de cette décroissance exponentielle  $L_t$  est appelée longueur de transfert, et donnée par :

$$L_t = \sqrt{\rho_c/R_s} \quad (\text{B.2})$$

Cette longueur peut être interprétée comme la distance du bord du contact à partir de laquelle le courant traversant le contact devient négligeable. Le modèle

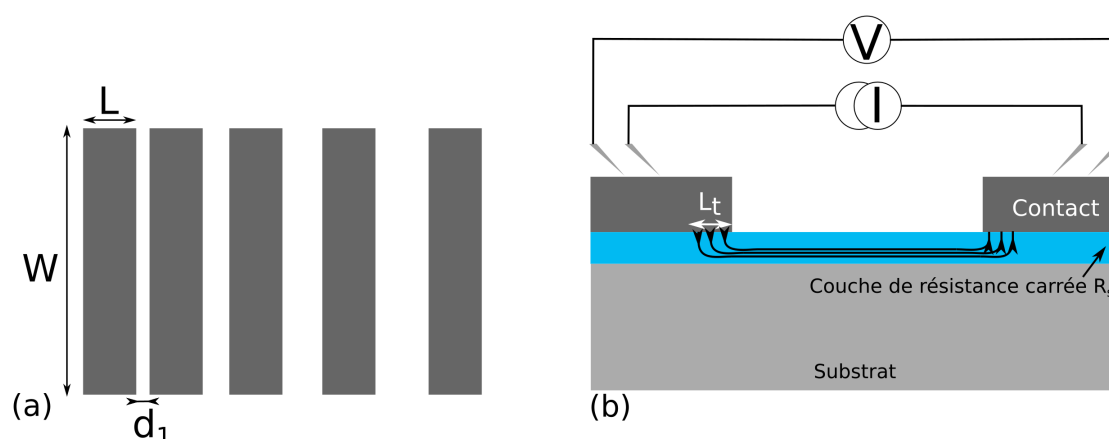


FIGURE B.1 – (a) Structure TLM vue du dessus. (b) Vue en coupe avec lignes de courant.

TLM considère ainsi que le courant est uniforme du bord du contact jusqu'à  $L_t$ , puis nul.

Après les mesures successives de résistances  $R(d_1)$ ,  $R(2d_1)$ ,  $R(3d_1)$ ... celles-ci sont représentées en fonction de l'espacement  $d$  entre les deux contacts. D'après l'équation B.1, ces valeurs sont réparties sur une droite affine dont on peut obtenir les paramètres par régression linéaire (Fig. B.2). A partir de ces mesures successives de résistance, on obtient donc les valeurs de  $R_c$ ,  $R_s$  et  $L_t$ .

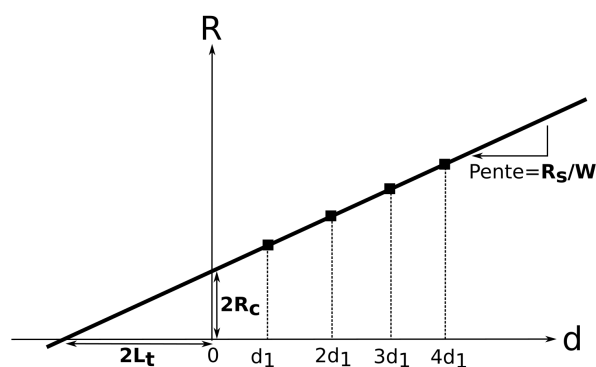


FIGURE B.2 – Schéma de la mesure par TLM et de l'extraction des paramètres.

Enfin, la valeur de la résistivité du contact  $\rho_c$  est obtenue à partir de la résistance de contact  $R_c$  et de la surface de contact effective, traversée par un courant, qui est délimitée par la largeur  $W$  du contact et la longueur  $L_t$  dans le cadre du modèle TLM :

$$\rho_c = R_c \cdot L_t \cdot W \quad (\text{B.3})$$

# Bibliographie

- [1] “Key World Energy Statistics,” tech. rep., Agence Internationale de l’Energie, 2015.
- [2] “Climate Change 2014 : Synthesis Report,” tech. rep., GIEC, 2014.
- [3] V. Balzani and N. Armaroli, *Energy for a sustainable world : from the oil age to a sun-powered future*. John Wiley & Sons, 2010.
- [4] “Technology Roadmap : Solar Photovoltaic Energy,” tech. rep., Agence Internationale de l’Energie, 2014.
- [5] R. Jones-Albertus, D. Feldman, R. Fu, K. Horowitz, and M. Woodhouse, “Technology advances needed for photovoltaics to achieve widespread grid price parity,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 24, pp. 1272–1283, Sept. 2016.
- [6] “International Technology Roadmap for Photovoltaic Seventh Edition (www.itrpv.net),” 2016.
- [7] D. M. Powell, M. T. Winkler, H. J. Choi, C. B. Simmons, D. B. Needleman, and T. Buonassisi, “Crystalline silicon photovoltaics : a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs,” *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 5874–5883, Mar. 2012.
- [8] P. Kowalczewski and L. C. Andreani, “Towards the efficiency limits of silicon solar cells : How thin is too thin?,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 260–268, Dec. 2015.
- [9] A. Louwen, W. van Sark, R. Schropp, and A. Faaij, “A cost roadmap for silicon heterojunction solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 147, pp. 295–314, Apr. 2016.
- [10] A. Goodrich, P. Hacke, Q. Wang, B. Sopori, R. Margolis, T. L. James, and M. Woodhouse, “A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map : Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 114, pp. 110–135, July 2013.

- [11] F. Henley, S. Kang, A. Brailove, and A. Fujisaka, “Kerf-free wafering for high-volume, high-efficiency c-Si cell,” in *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2011.
- [12] T. Bearda, I. Gordon, H. Sivaramakrishnan Radhakrishnan, V. Depauw, K. Van Nieuwenhuysen, M. Xu, L. Tous, M. Filipič, S. K. Jonnak, A. Hajjifarassar, X. Liu, M. Debucquoy, Y. Abdulraheem, J. Szlufcik, and J. Poortmans, “Thin Epitaxial Silicon Foils Using Porous-Silicon-Based Lift-Off for Photovoltaic Application,” *MRS Advances*, vol. FirstView, pp. 1–12, May 2016.
- [13] M. A. Green, “Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, pp. 1305–1310, Nov. 2008.
- [14] R. Brendel, *Thin-film crystalline silicon solar cells : physics and technology*. John Wiley & Sons, 2011.
- [15] E. Yablonovitch, “Statistical ray optics,” *Journal of the Optical Society of America*, vol. 72, pp. 899–907, July 1982.
- [16] P. Campbell and M. A. Green, “Light trapping properties of pyramidally textured surfaces,” *Journal of Applied Physics*, vol. 62, pp. 243–249, July 1987.
- [17] D. Kray, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Theory and experiments on the back side reflectance of silicon wafer solar cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 16, no. 1, pp. 1–15, 2008.
- [18] M. J. Kerr, *Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells*. PhD thesis, June 2002.
- [19] A. Richter, M. Hermle, and S. Glunz, “Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, pp. 1184–1191, Oct. 2013.
- [20] M. A. Green, “Radiative efficiency of state-of-the-art photovoltaic cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 20, pp. 472–476, June 2012.
- [21] D. B. M. Klaassen, “A unified mobility model for device simulation—I. Model equations and concentration dependence,” *Solid-State Electronics*, vol. 35, pp. 953–959, July 1992.
- [22] S. W. Glunz, S. Rein, J. Y. Lee, and W. Warta, “Minority carrier lifetime degradation in boron-doped Czochralski silicon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 90, pp. 2397–2404, Sept. 2001.
- [23] M. A. Green, “Limiting efficiency of bulk and thin-film silicon solar cells in the presence of surface recombination,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 7, pp. 327–330, July 1999.

- [24] M. A. Green, "Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic Auger processes," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, pp. 671–678, May 1984.
- [25] H. Sivaramakrishnan Radhakrishnan, R. Martini, V. Depauw, K. Van Nieuwenhuysen, T. Bearda, I. Gordon, J. Szlufcik, and J. Poortmans, "Kerfless layer-transfer of thin epitaxial silicon foils using novel multiple layer porous silicon stacks with near 100% detachment yield and large minority carrier diffusion lengths," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 135, pp. 113–123, Apr. 2015.
- [26] D.-H. Neuhaus and A. Münzer, "Industrial Silicon Wafer Solar Cells," *Advances in OptoElectronics*, vol. 2007, p. e24521, Apr. 2008.
- [27] A. Cuevas and D. Yan, "Misconceptions and Misnomers in Solar Cells," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, pp. 916–923, Apr. 2013.
- [28] M. A. Green, "The Passivated Emitter and Rear Cell (PERC) : From conception to mass production," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 190–197, Dec. 2015.
- [29] M. M. Hilali, J. M. Gee, and P. Hacke, "Bow in screen-printed back-contact industrial silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1228–1233, Aug. 2007.
- [30] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, "22.8% efficient silicon solar cell," *Applied Physics Letters*, vol. 55, pp. 1363–1365, Sept. 1989.
- [31] S. Nold, N. Voigt, L. Friedrich, D. Weber, I. Hädrich, M. Mittag, H. Wirth, B. Thaidigsmann, I. Brucker, M. Hofmann, and others, "Cost modelling of silicon solar cell production innovation along the PV value chain," in *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 1084–90, 2012.
- [32] J. H. Petermann, D. Zielke, J. Schmidt, F. Haase, E. G. Rojas, and R. Brendel, "19%-efficient and 43  $\mu\text{m}$ -thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 20, no. 1, pp. 1–5, 2012.
- [33] M. D. Lammert and R. J. Schwartz, "The interdigitated back contact solar cell : A silicon solar cell for use in concentrated sunlight," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 24, pp. 337–342, Apr. 1977.
- [34] R. Couderc, *Etude du comportement thermique et électrique des cellules photovoltaïques en silicium cristallin sous concentration*. Thèse, INSA Lyon, June 2015.



- [35] W. P. Mulligan, D. H. Rose, M. J. Cudzinovic, D. M. De Ceuster, K. R. McIntosh, D. D. Smith, and R. M. Swanson, "Manufacture of solar cells with 21% efficiency," *Proc. 19th EPVSEC*, vol. 387, 2004.
- [36] J. Kraiem, P. Papet, O. Nichiporuk, S. Amtablian, J.-F. Lelievre, S. Quoi-zola, A. Fave, A. Kaminski, P.-J. Ribeyron, C. Jaussaud, and M. Lemiti, "Elit Process : Epitaxial Layers for Interdigitated Back Contacts Solar Cells Transferred," in *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 1, pp. 1126–1129, May 2006.
- [37] F. Dross, B. O'Sullivan, M. Debucquoy, T. Bearda, J. Govaerts, R. Labie, X. Loozen, S. Granata, O. E. Daif, C. Trompoukis, K. V. Nieuwenhuysen, M. Meuris, I. Gordon, N. Posthuma, K. Baert, J. Poortmans, C. Boulord, and G. Beaucarne, "18% Efficiency IBC Cell With Rear-Surface Processed on Quartz," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, pp. 684–689, Apr. 2013.
- [38] J. Govaerts, C. Trompoukis, H. S. Radhakrishnan, L. Tous, S. N. Granata, E. G. Carnemolla, R. Martini, A. Marchegiani, M. Karim, I. Sharlandziev, T. Bearda, V. Depauw, K. Van Nieuwenhuysen, I. Gordon, J. Szlufczik, and J. Poortmans, "Solar Cells from Epitaxial Foils : An Epifoil Epiphany," *Energy Procedia*, vol. 77, pp. 871–880, Aug. 2015.
- [39] T. Bearda, H. Sivaramakrishnan Radhakrishnan, S. Granata, K. Van Nieuwenhuysen, J. Govaerts, V. Depauw, C. Trompoukis, E. Donerçark, I. Sharlandzhiev, M. Xu, and others, "Process development for heterojunction IBC cells on thin silicon foils bonded to glass," in *European PV Solar Energy Conference-EUPVSEC*, 2015.
- [40] S. Amtablian, *Du transfert de films minces de Silicium monocristallin vers un procédé cellule à faible budget thermique*. PhD thesis, Villeurbanne, INSA, Jan. 2008.
- [41] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama, "24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, pp. 96–99, Jan. 2014.
- [42] J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells : Fabrication, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons, Oct. 2006.
- [43] F. Henley, S. Kang, Z. Liu, L. Tian, J. Wang, and Y. Chow, "Kerf-free 20-150  $\mu\text{m}$  c-Si wafering for thin PV manufacturing," in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 886–890, 2009.
- [44] F. Henley, A. Lamm, S. Kang, Z. Liu, and L. Tian, "Direct film transfer (DFT) technology for kerf-free silicon wafering," in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1090–1093, 2008.

- [45] G. Müller and R. Brendel, “Simulated Annealing of Porous Silicon,” *physica status solidi (a)*, vol. 182, no. 1, pp. 313–318, 2000.
- [46] N. Sato, K. Sakaguchi, K. Yamagata, Y. Fujiyama, and T. Yonehara, “Epitaxial Growth on Porous Si for a New Bond and Etchback Silicon-on-Insulator,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 3116–3122, Jan. 1995.
- [47] T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, “Quasi-monocrystalline silicon for thin-film devices,” *Applied Physics A*, vol. 68, pp. 705–707, June 1999.
- [48] V. Depauw, Y. Qiu, K. Van Nieuwenhuysen, I. Gordon, and J. Poortmans, “Epitaxy-free monocrystalline silicon thin film : first steps beyond proof-of-concept solar cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 19, pp. 844–850, Nov. 2011.
- [49] V. Depauw, I. Gordon, G. Beaucarne, J. Poortmans, R. Mertens, and J.-P. Celis, “Large-area monocrystalline silicon thin films by annealing of macroporous arrays : Understanding and tackling defects in the material,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 033516, Aug. 2009.
- [50] V. Depauw, X. Meng, O. E. Daif, G. Gomard, L. Lalouat, E. Drouard, C. Trompoukis, A. Fave, C. Seassal, and I. Gordon, “Micrometer-Thin Crystalline-Silicon Solar Cells Integrating Numerically Optimized 2-D Photonic Crystals,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, pp. 215–223, Jan. 2014.
- [51] F. Dross, J. Robbelein, B. Vandeveld, E. V. Kerschaver, I. Gordon, G. Beaucarne, and J. Poortmans, “Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films,” *Applied Physics A*, vol. 89, pp. 149–152, July 2007.
- [52] R. Niepelt, J. Hensen, V. Steckenreiter, R. Brendel, and S. Kajari-Schöder, “Kerfless exfoliated thin crystalline Si wafers with Al metallization layers for solar cells,” *Journal of Materials Research*, vol. 30, pp. 3227–3240, Nov. 2015.
- [53] R. Brendel, “Review of Layer Transfer Processes for Crystalline Thin-Film Silicon Solar Cells,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. Part 1, No. 7, pp. 4431–4439, 2001.
- [54] M. Deguchi, Y. Kawama, Y. Matsuno, Y. Nishimoto, H. Morikawa, S. Arimoto, H. Kumabe, and T. Murotani, “Prospect of the high efficiency for the VEST (via-hole etching for the separation of thin films) cell,” in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1994, 1994 IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth*, vol. 2, pp. 1287–1290 vol.2, Dec. 1994.

- [55] K. J. Weber, K. Catchpole, M. Stocks, and A. W. Blakers, "Lift-off of silicon epitaxial layers for solar cell applications," in *Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997*, pp. 107–110, Sept. 1997.
- [56] M. Grau, *Réalisation de nouvelles structures de cellules solaires photovoltaïques à partir de couches minces de silicium cristallin sur substrat de silicium préparé par frittage de poudres*. PhD thesis, Lyon, INSA, May 2012.
- [57] D. M. Powell, J. Hofstetter, D. P. Fenning, R. Hao, T. S. Ravi, and T. Buonassisi, "Effective lifetimes exceeding 300  $\mu$ s in gettered p-type epitaxial kerfless silicon for photovoltaics," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 263902, Dec. 2013.
- [58] E. Kobayashi, Y. Watabe, R. Hao, and T. S. Ravi, "High efficiency heterojunction solar cells on n-type kerfless mono crystalline silicon wafers by epitaxial growth," *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 223504, June 2015.
- [59] S. Reber, M. Arnold, D. Pocza, and N. Schillinger, "ConCVD and ProConCVD : development of high-throughput CVD tools on the way to low-cost silicon epitaxy," in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 2560–4, 2009.
- [60] S. Reber, D. Pocza, M. Keller, M. Arnold, N. Schillinger, and D. Krogull, "Advances in equipment and process development for high-throughput continuous silicon epitaxy," in *27th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, Frankfurt. WIP-Renewable Energy, Munich*, pp. 2466–2470, 2012.
- [61] T. S. Ravi, "Technology Development for High-Efficiency Solar Cells and Modules Using Thin (<80  $\mu$ m) Single-Crystal Silicon Wafers Produced by Epitaxy," Tech. Rep. NREL/SR-5200-58593, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO., May 2013.
- [62] K. J. Weber, K. Catchpole, and A. W. Blakers, "Epitaxial lateral overgrowth of Si on (100) Si substrates by liquid-phase epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 186, pp. 369–374, Mar. 1998.
- [63] C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, J. Poortmans, J. Nijs, and R. Mertens, "Porous silicon layer transfer processes for solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, pp. 101–113, June 2004.
- [64] C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, J. Poortmans, J.-P. Celis, J. Nijs, and R. Mertens, "Self-Standing Porous Silicon Films by One-Step Anodizing," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, pp. C307–C314, Jan. 2004.
- [65] C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, J. Poortmans, and J. Nijs, "Transfer of a thin silicon film on to a ceramic substrate," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 34–38, Feb. 2002.

- [66] E. Schmich, H. Prigge, T. Frieß, and S. Reber, "Emitter epitaxy for crystalline silicon wafers and thin films : solar cells and economical aspects," *Proc. 23rd EU-PVSEC, Valencia*, 2008.
- [67] K. Van Nieuwenhuysen, F. Duerinckx, I. Kuzma, M. R. Payo, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Epitaxially grown emitters for thin film crystalline silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 383–384, Nov. 2008.
- [68] K. Van Nieuwenhuysen, M. R. Payo, I. Kuzma-Filipek, J. Van Hoeymissen, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Epitaxially grown emitters for thin film silicon solar cells result in 16% efficiency," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. S80–S82, Jan. 2010.
- [69] M. A. Green, "Do built-in fields improve solar cell performance?," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 17, no. 1, pp. 57–66, 2009.
- [70] K. J. Weber, A. Cuevas, and A. W. Blakers, "The influence of drift fields in thin silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 45, pp. 151–160, Jan. 1997.
- [71] F. Duerinckx, I. Kuzma-Filipek, K. V. Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Reorganized Porous Silicon Bragg Reflectors for Thin-Film Silicon Solar Cells," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, pp. 837–839, Oct. 2006.
- [72] I. J. Kuzma-Filipek, F. Duerinckx, E. V. Kerschaver, K. V. Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, and J. Poortmans, "Chirped porous silicon reflectors for thin-film epitaxial silicon solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 073529, Oct. 2008.
- [73] H. S. Radhakrishnan, C. Ahn, J. Van Hoeymissen, F. Dross, N. Cowern, K. Van Nieuwenhuysen, I. Gordon, R. Mertens, and J. Poortmans, "Gettering of transition metals by porous silicon in epitaxial silicon solar cells," *physica status solidi (a)*, vol. 209, pp. 1866–1871, Oct. 2012.
- [74] H. S. Radhakrishnan, F. Dross, M. Debucquoy, P. Rosenits, K. Van Nieuwenhuysen, I. Gordon, J. Poortmans, and R. Mertens, "Evaluation of the influence of an embedded porous silicon layer on the bulk lifetime of epitaxial layers and the interface recombination at the epitaxial layer/porous silicon interface," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 22, pp. 1118–1127, Nov. 2014.
- [75] I. Kuzma-Filipek, K. Nieuwenhuysen, J. Hoeymissen, M. Payo, E. Kerschaver, J. Poortmans, R. Mertens, G. Beaucarne, E. Schmich, S. Lindekugel, and S. Reber, "Efficiency (>15%) for thin-film epitaxial silicon solar cells on 70 cm<sup>2</sup> area offspec silicon substrate using porous silicon segmented mirrors," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 18, pp. 137–143, Mar. 2010.

- [76] Z. Yu, A. Raman, and S. Fan, “Fundamental limit of nanophotonic light trapping in solar cells,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, pp. 17491–17496, Dec. 2010.
- [77] D. M. Callahan, J. N. Munday, and H. A. Atwater, “Solar Cell Light Trapping beyond the Ray Optic Limit,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 214–218, Jan. 2012.
- [78] R. B. Wehrspohn, U. Rau, and A. Gombert, *Photon management in solar cells*. John Wiley & Sons, 2015.
- [79] P. Spinelli, M. A. Verschuuren, and A. Polman, “Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators,” *Nature Communications*, vol. 3, p. 692, Feb. 2012.
- [80] P. Spinelli and A. Polman, “Light Trapping in Thin Crystalline Si Solar Cells Using Surface Mie Scatterers,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, pp. 554–559, Mar. 2014.
- [81] C. Trompoukis, I. Abdo, R. Cariou, I. Cosme, W. Chen, O. Deparis, A. Dmitriev, E. Drouard, M. Foldyna, E. G. Caurel, I. Gordon, B. Heidari, A. Herman, L. Lalouat, K.-D. Lee, J. Liu, K. Lodewijks, F. Mandorlo, I. Massiot, A. Mayer, V. Mijkovic, J. Muller, R. Orobtcouk, G. Poulain, P. Prod’Homme, P. R. i. Cabarrocas, C. Seassal, J. Poortmans, R. Mertens, O. E. Daif, and V. Depauw, “Photonic nanostructures for advanced light trapping in thin crystalline silicon solar cells,” *physica status solidi (a)*, pp. n/a–n/a, June 2014.
- [82] C. Trompoukis, O. E. Daif, V. Depauw, I. Gordon, and J. Poortmans, “Photonic assisted light trapping integrated in ultrathin crystalline silicon solar cells by nanoimprint lithography,” *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 103901, Sept. 2012.
- [83] R. Rothmund, T. Umundum, G. Meinhardt, K. Hingerl, T. Fromherz, and W. Jantsch, “Light trapping in pyramidally textured crystalline silicon solar cells using back-side diffractive gratings,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, pp. 747–753, June 2013.
- [84] J. Gjessing, E. S. Marstein, and A. Sudbø, “2d back-side diffraction grating for improved light trapping in thin silicon solar cells,” *Optics Express*, vol. 18, p. 5481, Mar. 2010.
- [85] C. Trompoukis, O. El Daif, P. Pratim Sharma, H. Sivaramakrishnan Radhakrishnan, M. Debucquoy, V. Depauw, K. Van Nieuwenhuysen, I. Gordon, R. Mertens, and J. Poortmans, “Passivation of photonic nanostructures for crystalline silicon solar cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, pp. 734–742, June 2015.

- [86] G. Coletti, "Sensitivity of state-of-the-art and high efficiency crystalline silicon solar cells to metal impurities," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, pp. 1163–1170, Aug. 2013.
- [87] L. Wang, A. Lochtefeld, J. Han, A. P. Gerger, M. Carroll, J. Ji, A. Lennon, H. Li, R. Opila, and A. Barnett, "Development of a 16.8% Efficient 18- $\mu\text{m}$  Silicon Solar Cell on Steel," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, pp. 1397–1404, Nov. 2014.
- [88] M. M. Moslehi, P. Kapur, J. Kramer, V. Rana, S. Seutter, A. Deshpande, T. Stalcup, S. Kommera, J. Ashjaee, A. Calcaterra, and others, "World-record 20.6% efficiency 156 mm x 156 mm full-square solar cells using low-cost kerfless ultrathin epitaxial silicon & porous silicon lift-off technology for industry-leading high-performance smart PV modules," in *PV Asia Pacific Conference (APVIA/PVAP)*, vol. 24, 2012.
- [89] A. G. Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells : a review," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 8, pp. 473–487, Sept. 2000.
- [90] D. L. Windt, "IMD—Software for modeling the optical properties of multi-layer films," *Computers in Physics*, vol. 12, pp. 360–370, July 1998.
- [91] S. W. Glunz, "High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells," *Advances in OptoElectronics*, vol. 2007, Aug. 2007.
- [92] J.-F. Lelièvre, *Elaboration de  $\text{SiNx} : \text{H}$  par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. Villeurbanne, INSA, Jan. 2007.
- [93] M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz, and R. Brendel, "20.1%-efficient crystalline silicon solar cell with amorphous silicon rear-surface passivation," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 13, pp. 381–386, Aug. 2005.
- [94] J. Dupuis, E. Fourmond, J. F. Lelièvre, D. Ballutaud, and M. Lemiti, "Impact of PECVD  $\text{SiON}$  stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 6954–6958, Aug. 2008.
- [95] J. Dupuis, *Elaboration et caractérisation de couches de  $\text{SiOxNy} : \text{H}$  et  $\text{SiNx} : \text{H}$  réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium*. PhD thesis, 2009.
- [96] B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Silicon surface passivation by atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 044903, Aug. 2008.
- [97] M. Hofmann, S. Kambor, C. Schmidt, D. Grambole, J. Rentsch, S. Glunz, and R. Preu, "PECVD-ONO : a new deposited firing stable rear surface

- passivation layer system for crystalline silicon solar cells,” *Advances in OptoElectronics*, vol. 2008, 2008.
- [98] G. Dingemans, M. M. Mandoc, S. Bordihn, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, “Effective passivation of Si surfaces by plasma deposited SiO<sub>x</sub>/a-SiN<sub>x</sub>:H stacks,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, pp. 222102–222102–3, May 2011.
- [99] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, “Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 16, no. 6, pp. 461–466, 2008.
- [100] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, and R. Hezel, “Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 10, pp. 271–278, June 2002.
- [101] M. Hofmann, E. Schneiderlöchner, W. Wolke, and R. Preu, “Silicon nitride-silicon oxide stacks for solar cell rear side passivation,” in *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 1037–1040, 2004.
- [102] B. Hallam, S. Wenham, H. Lee, E. Lee, H. Lee, J. Kim, and J. Shin, “Effect of edge junction isolation on the performance of laser doped selective emitter solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 3557–3563, Dec. 2011.
- [103] D. W. Bäuerle, *Laser processing and chemistry*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [104] Y. L. Yao, H. Chen, and W. Zhang, “Time scale effects in laser material removal : a review,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 26, pp. 598–608, Sept. 2005.
- [105] G. Poulain, *Procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement*. phdthesis, INSA de Lyon, Oct. 2012.
- [106] A. Knorz, M. Peters, A. Grohe, C. Harmel, and R. Preu, “Selective laser ablation of SiN<sub>x</sub> layers on textured surfaces for low temperature front side metallizations,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 17, pp. 127–136, Mar. 2009.
- [107] S. Glunz, R. Preu, S. Schaefer, E. Schneiderlochner, W. Pfleging, R. Ludemann, and G. Willeke, “New simplified methods for patterning the rear contact of RP-PERC high-efficiency solar cells,” in *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2000*, pp. 168–171, 2000.

- [108] W. Pfleging, A. Ludwig, K. Seemann, R. Preu, H. Mäckel, and S. W. Glunz, "Laser micromachining for applications in thin film technology," *Applied Surface Science*, vol. 154–155, pp. 633–639, Feb. 2000.
- [109] G. Poulain, D. Blanc, A. Focsa, M. D. Vita, B. Semmache, M. Gauthier, Y. Pellegrin, and M. Lemiti, "Laser Ablation Mechanism Of Silicon Nitride Layers In A Nanosecond UV Regime," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 516–521, 2012.
- [110] S. A. G. D. Correia, J. Lossen, M. Wald, K. Neckermann, and M. Bähr, "Selective laser ablation of dielectric layers," in *Proceedings of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, 2007*.
- [111] G. Poulain, D. Blanc, A. Focsa, M. De Vita, K. Fraser, Y. Sayad, and M. Lemiti, "Characterization of laser-induced damage in silicon solar cells during selective ablation processes," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 178, pp. 682–685, May 2013.
- [112] D. Walter, A. Fell, E. Franklin, D. Wang, K. Fong, T. Kho, K. Weber, and A. W. Blakers, "Damage-free ultraviolet nanosecond laser ablation for high efficiency back contact solar cell fabrication," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 136, pp. 1–10, 2015.
- [113] K. Mangersnes, S. E. Foss, and A. Thøgersen, "Damage free laser ablation of SiO<sub>2</sub> for local contact opening on silicon solar cells using an a-Si :H buffer layer," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 043518, Feb. 2010.
- [114] P. Engelhart, S. Hermann, T. Neubert, H. Plagwitz, R. Grischke, R. Meyer, U. Klug, A. Schoonderbeek, U. Stute, and R. Brendel, "Laser ablation of SiO<sub>2</sub> for locally contacted Si solar cells with ultra-short pulses," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 15, pp. 521–527, Sept. 2007.
- [115] T. Rublack, M. Schade, M. Muchow, H. S. Leipner, and G. Seifert, "Proof of damage-free selective removal of thin dielectric coatings on silicon wafers by irradiation with femtosecond laser pulses," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 023521, July 2012.
- [116] X. Zeng, X. Mao, S. S. Mao, S.-B. Wen, R. Greif, and R. E. Russo, "Laser-induced shockwave propagation from ablation in a cavity," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 061502, Feb. 2006.
- [117] Z. R. Du, N. Palina, J. Chen, A. G. Aberle, B. Hoex, and M. H. Hong, "Enhancement of laser-induced rear surface spallation by pyramid textured structures on silicon wafer solar cells," *Optics Express*, vol. 20, p. A984, Nov. 2012.
- [118] J. F. Lelièvre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud, and M. Lemiti, "Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN<sub>x</sub> :H



- for efficient surface and bulk passivation of silicon,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 1281–1289, Aug. 2009.
- [119] S. Duttagupta, F.-J. Ma, B. Hoex, and A. G. Aberle, “Excellent surface passivation of heavily doped p+ silicon by low-temperature plasma-deposited SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>y</sub> dielectric stacks with optimised antireflective performance for solar cell application,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, Part A, pp. 204–208, Jan. 2014.
- [120] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel, and M. C. A. Fantini, “On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films,” *Thin Solid Films*, vol. 402, pp. 154–161, Jan. 2002.
- [121] A. W. Stephens, A. G. Aberle, and M. A. Green, “Surface recombination velocity measurements at the silicon–silicon dioxide interface by microwave-detected photoconductance decay,” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 363–370, July 1994.
- [122] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, Feb. 2006.
- [123] G. Dingemans, W. Beyer, M. C. M. v. d. Sanden, and W. M. M. Kessels, “Hydrogen induced passivation of Si interfaces by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stacks,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 152106, Oct. 2010.
- [124] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J. F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, and M. Lemiti, “Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, pp. 2319–2328, Sept. 2006.
- [125] H. Haug, J. Greulich, A. Kimmerle, and E. S. Marstein, “PC1dmod 6.1 – state-of-the-art models in a well-known interface for improved simulation of Si solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 142, pp. 47–53, Nov. 2015.
- [126] P. Campbell and M. A. Green, “High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65, pp. 369–375, Jan. 2001.
- [127] P. A. Basore, “Numerical modeling of textured silicon solar cells using PC-1d,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 37, pp. 337–343, Feb. 1990.
- [128] S. E. Han and G. Chen, “Toward the Lambertian limit of light trapping in thin nanostructured silicon solar cells,” *Nano letters*, vol. 10, no. 11, pp. 4692–4696, 2010.
- [129] A. Mellor, I. Tobías, A. Martí, M. Mendes, and A. Luque, “Upper limits to absorption enhancement in thick solar cells using diffraction gratings,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 19, pp. 676–687, Sept. 2011.

- [130] A. Mavrokefalos, S. E. Han, S. Yerci, M. S. Branham, and G. Chen, “Efficient light trapping in inverted nanopillar thin crystalline silicon membranes for solar cell applications,” *Nano letters*, vol. 12, no. 6, pp. 2792–2796, 2012.
- [131] P. Papet, *Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2007.
- [132] C. Lu and R. Lipson, “Interference lithography : a powerful tool for fabricating periodic structures,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 4, pp. 568–580, June 2010.
- [133] X. Meng, G. Gomard, O. El Daif, E. Drouard, R. Orobtchouk, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, A. Abramov, P. Roca i Cabarrocas, and C. Seassal, “Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar cells : Design, fabrication and experimental investigation,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, Supplement 1, pp. S32–S38, May 2011.
- [134] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, “Nanoimprint lithography,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 14, pp. 4129–4133, Nov. 1996.
- [135] U. Plachetka, M. Bender, A. Fuchs, B. Vratzov, T. Glinsner, F. Lindner, and H. Kurz, “Wafer scale patterning by soft UV-Nanoimprint Lithography,” *Microelectronic Engineering*, vol. 73–74, pp. 167–171, June 2004.
- [136] A. J. Wolf, H. Hauser, V. Kübler, C. Walk, O. Höhn, and B. Bläsi, “Origination of nano- and microstructures on large areas by interference lithography,” *Microelectronic Engineering*, vol. 98, pp. 293–296, Oct. 2012.
- [137] H. Tan, A. Gilbertson, and S. Y. Chou, “Roller nanoimprint lithography,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 16, pp. 3926–3928, Nov. 1998.
- [138] H. Hauser, B. Michl, S. Schwarzkopf, V. Kübler, C. Müller, M. Hermle, and B. Bläsi, “Honeycomb Texturing of Silicon Via Nanoimprint Lithography for Solar Cell Applications,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 2, pp. 114–122, Apr. 2012.
- [139] B. Bläsi, H. Hauser, C. Walk, B. Michl, A. Guttowski, A. Mellor, J. Benick, M. Peters, S. Jüchter, C. Wellens, V. Kübler, M. Hermle, and A. J. Wolf, “Photon management structures for solar cells,” vol. 8438, pp. 84380Q–84380Q–12, 2012.
- [140] M. Zanuccoli, R. De Rose, P. Magnone, E. Sangiorgi, and C. Fiegna, “Performance Analysis of Rear Point Contact Solar Cells by Three-Dimensional Numerical Simulation,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 59, pp. 1311–1319, May 2012.

- [141] A. Cuevas, "Electrons and holes in solar cells with partial rear contacts," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, pp. n/a–n/a, 2013.
- [142] J. M. López-González, I. Martín, P. Ortega, A. Orpella, and R. Alcubilla, "Numerical simulations of rear point-contacted solar cells on 2.2ohm cm p-type c-Si substrates," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, pp. n/a–n/a, July 2013.
- [143] A. Fell, "A Free and Fast Three-Dimensional/Two-Dimensional Solar Cell Simulator Featuring Conductive Boundary and Quasi-Neutrality Approximations," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 60, pp. 733–738, Feb. 2013.
- [144] R. Brendel, "Modeling solar cells with the dopant-diffused layers treated as conductive boundaries," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 20, pp. 31–43, Jan. 2012.
- [145] A. Cuevas, D. Yan, F. Haase, J. H. Petermann, and R. Brendel, "A Comparison of Models to Optimize Partial Rear Contact Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 38, pp. 13–21, 2013.
- [146] J. A. Rand and P. A. Basore, "Light-trapping silicon solar cells-experimental results and analysis," in , *Conference Record of the Twenty Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1991*, pp. 192–197 vol.1, Oct. 1991.
- [147] R. Sinton and A. Cuevas, "A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization," in *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, vol. 1152, 2000.
- [148] D. Pysch, A. Mette, and S. W. Glunz, "A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1698–1706, Nov. 2007.
- [149] Y. Boye, G. Sun, F. Chancerel, A. Sow, J.-B. Brette, A. Malinge, A. Petit, E. Millon, and A. Straboni, "Realization of Conductive Wells for Rear Side Electrical Contact of Integrated Solar Cell," *Energy Procedia*, vol. 77, pp. 440–445, Aug. 2015.
- [150] M. Grau, D. Blangis, S. Lindekugel, S. Janz, S. Reber, and A. Straboni, "High Voc Crystalline Silicon Thin Film Solar Cells through Recrystallised Wafer Equivalent Applied to Sintered Silicon," in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2009.
- [151] A. Straboni, "Sintered semiconductor material," Feb. 2009. U.S. Classification 252/500; International Classification H01B1/06; Cooperative Classification Y02P70/521, Y02E10/547, H01L31/04, H01L31/1804; European Classification H01L31/18C.

# Publications de l'auteur

## Journaux internationaux avec comité de lecture

1. Gérenton, F., Mandorlo, F., Brette, J. B., & Lemiti, M. (2015). *Pattern of Partial Rear Contacts for Silicon Solar Cells*. Energy Procedia, 77, 677-686.
2. Gérenton, F., Mandorlo, F., Fourmond, E., Le Coz, M., Blanc-Pélissier, D., & Lemiti, M. (2016). *Laser ablation compatible substoichiometric  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  passivating rear side mirror for passivated emitter and rear thin-film crystalline silicon solar cells*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 34(5), 051201.

## Conférences internationales

1. Gérenton, F., Mandorlo, F., Brette, J. B., & Lemiti, M. *Pattern of Partial Rear Contacts for Silicon Solar Cells*. SiliconPV, Constance, Allemagne, 2015. Présentation poster.
2. Gérenton, F., Mandorlo, F., Fourmond, E., & Lemiti, M. *Laser ablation of sub-stoichiometric silicon oxide for rear side of PERC thin Si solar cells*. EU-PVSEC, Munich, Allemagne, 2016. Présentation poster.

## Conférences nationales

1. Gérenton, F., Mandorlo, F., Brette, J. B., & Lemiti, M. *Contacts arrière localisés en silicium polycristallin dans une architecture de cellule silicium de type PERL*. JNES, Perpignan, 2014. Présentation poster.
2. Gérenton, F., Mandorlo, F., Brette, J. B., & Lemiti, M. *Motifs géométriques de contacts localisés en face arrière pour cellules solaires en silicium*. JNPV, Dourdan, 2014. Présentation poster.
3. Gérenton, F., Mandorlo, F., Le Coz, M., Cieslak, K., Fave, A., & Lemiti, M. *Etude d'un empilement  $\text{SiO}_x/\text{SiN}$  pour la passivation et la réflectivité de la face arrière des cellules en couches minces de silicium cristallin*. JNPV, Dourdan, 2015. Présentation orale.



## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : GERENTON

DATE de SOUTENANCE : 16/12/2016

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Félix, Louis

TITRE : Procédés innovants adaptés aux cellules photovoltaïques PERC en couches minces de silicium cristallin

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2016LYSEI143

Ecole doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique

Spécialité : Electronique, Micro et Nano-électronique, Optique et Laser

RESUME : Le coût de fabrication des modules photovoltaïques est un point critique pour implanter l'énergie solaire dans le mix énergétique. L'un des moyens d'abaisser ce coût est la réduction de l'épaisseur de silicium utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Il est techniquement possible de produire des cellules photovoltaïques en silicium cristallin d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur seulement, bien que cela représente un défi à la fois pour le procédé de fabrication de telles cellules et pour leur optimisation. Celle-ci est différente des cellules d'épaisseur conventionnelle notamment par le besoin d'un piégeage optique et d'une passivation de surface de haut niveau. Cet aspect sera étudié au travers de deux structures : un réflecteur en face arrière de la cellule, et un procédé de texturisation innovant pour limiter la gravure du silicium de la cellule, déjà mince. Enfin, l'implantation du réflecteur dans des cellules photovoltaïques sera traitée.

L'optimisation du réflecteur considéré pour des cellules minces en silicium cristallin a montré de très bonnes propriétés réfléchissantes et de passivation de surface, ainsi qu'une compatibilité avec l'ensemble des étapes du procédé de fabrication. Ensuite, la texturisation avancée développée dans ce travail a montré un gain potentiel important en photogénération pour des cellules de faible épaisseur. La caractérisation de ces structures a montré des performances optiques et électriques comparables à l'état-de-l'art. Enfin, la fabrication de cellules photovoltaïques d'épaisseur standard utilisant le procédé développé pour les cellules minces a montré le gain du réflecteur développé pour la face arrière par rapport à une structure classique de cellule. De plus, la réalisation de ces cellules avec le procédé destiné aux cellules minces a permis d'établir que les étapes non-standard du procédé sont compatibles avec l'obtention de cellules photovoltaïques performantes.

MOTS-CLÉS :

Laboratoire (s) de recherche : INL

Directeur de thèse: Mustapha Lemiti

Président de jury :

Composition du jury :

A. Bsiesy  
M. Lemiti  
F. Mandorlo  
O. Palais  
S. Parola  
A. Straboni  
Y. Veschetti