



HAL
open science

Développement de cellules photovoltaïques silicium à homojonction industrialisables à contacts passivés

Elise Bruhat

► **To cite this version:**

Elise Bruhat. Développement de cellules photovoltaïques silicium à homojonction industrialisables à contacts passivés. Energie électrique. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEI128 . tel-02902091

HAL Id: tel-02902091

<https://theses.hal.science/tel-02902091>

Submitted on 17 Jul 2020

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.



N°d'ordre : 2019LYSEI128

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon

Ecole Doctorale N° 160
Electronique Electrotechnique et Automatique

Spécialité / discipline de doctorat :
Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

Soutenue publiquement le 17/12/2019, par :
Élise BRUHAT

**Développement de cellules
photovoltaïques silicium à
homojonction industrialisables à
contacts passivés**

Devant le jury composé de :

Pere ROCA I CABARROCAS, Professeur des Universités, Ecole Polytechnique	Rapporteur
Christophe VALLÉE, Professeur des Universités, Grenoble INP	Rapporteur
Daniel BELLET, Professeur des Universités, Grenoble INP	Examineur
Sylvain NICOLAY, Docteur, CSEM	Examineur
Danièle BLANC-PÉLISSIER, Chargée de recherche CNRS, INL	Directrice de thèse
Thibaut DESRUES, Docteur, CEA-INES	Encadrant de thèse
Bénédicte BONNET-EYMARD, Docteur, Meyer Burger	Invitée

Remerciements

Tout d'abord, ces travaux de thèse n'auraient pas été possibles sans financement, à ce titre je tiens à remercier la Région Auvergne Rhône Alpes qui, par le biais de son programme ARC4, a permis la réalisation de ces travaux au sein du CEA.

Je tiens aussi à remercier Anis JOUINI, chef du Département des Technologies Solaires mais aussi Bernard CASSINI, chef du Service Matériaux et Cellules Photovoltaïques, de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et de m'avoir apporté leur soutien.

Merci à Danièle BLANC-PELLISSIER, ma directrice de thèse, pour son encadrement, le suivi des travaux mais aussi les encouragements précieux qu'elle a su m'apporter tout au long de cette thèse.

A mon chef de laboratoire, Sébastien DUBOIS, je tiens à apporter toute ma gratitude. Merci pour ta bienveillance mais aussi ton positivisme à toute épreuve. Si tu as pu être une ressource scientifique et technique non négligeable au cours de ces travaux, c'est aussi par tes qualités humaines que tu as su me pousser à me dépasser un peu plus chaque jour et je t'en suis reconnaissante.

Pour son encadrement quotidien, son support scientifique et parfois psychologique je tiens à remercier mon encadrant Thibaut DESRUES. Merci d'avoir été patient, à l'écoute, et disponible en toutes circonstances (et ce malgré ces dernières années bien chargées autant professionnellement que personnellement). Merci de m'avoir fait confiance sur un projet qui te tenait à cœur mais surtout de m'avoir accompagnée et toujours encouragée quelques soit les circonstances.

Je tiens à remercier l'intégralité du laboratoire LHMJ (Raph, Nico, Rémi, Christine, Saliha, Hélène, Marc, Adeline, Ben, Pierre, Coralie...) pour leur bonne humeur, leur bienveillance, leur disponibilité mais aussi leur soutien. Un grand merci à Bernie pour toute l'aide technique apportée pour mes manip ! Petite pensée pour l'équipe Restaure (Flo, Alex, Lionel) pour leur gentillesse, soutien, mais aussi ENOORME aide technique et de maintenance.

Merci à toute l'équipe du LHET (Sam, Delfina, Perrine, Jordi, Will, Antho, Renaud, Félix) pour les somptueux SolarTedX, mais aussi leur partage d'expertise sur les TCO et contacts passivés. Je tiens à remercier spécialement Johann JOURDAN, chef d'orchestre du projet DISC côté INES qui m'a fait confiance pour l'accompagner en réunion de projet mais aussi Julien SUDRE, mon adorable coéquipier face au monstre Jusung. Ça n'a pas toujours été facile de comprendre l'équipement ; mais toujours un plaisir d'essayer de le faire avec toi.

Big up à l'ensemble des membres du bureau 238, Audrey, Antoine, Max, qui ont su ponctuer avec beaucoup d'humour et de bonne humeur mon quotidien.

Pensée pour ma famille, mes parents d'exceptions, toujours là pour me soutenir et qui resteront à jamais mes plus grands fans. Mon frère et mes sœurs, ainsi que leurs conjoint(e)s et leurs enfants qui m'ont permis de déconnecter et m'ont apporté leur soutien en toutes circonstances ! Je vous aime !

Finalement je tiens à remercier mon compagnon, Camille, qui m'a soutenu au quotidien pendant ces travaux (Bravo à toi !), mais aussi notre chat Orion qui, bien que parti trop tôt, a été là dans les moments difficiles.

Résumé

Afin de favoriser le déploiement des énergies renouvelables, le développement de cellules solaires moins chères mais aussi plus performantes reste un enjeu pour rendre l'électricité photovoltaïque encore plus attractive. Si les technologies des cellules solaires à base de silicium à homojonction dominent le marché mondial, les performances de ces structures peuvent encore être améliorées. En effet, le contact direct entre la grille métallique et les zones fortement surdopées est source de pertes par recombinaisons des porteurs de charges. L'émergence de nouvelles structures de cellules émergent à contacts passivés permet des solutions alternatives face à cette limitation. Ces structures visent à délocaliser la prise de contact grâce à l'introduction de couches passivantes entre le substrat de silicium cristallin et la grille de métallisation, diminuant ainsi drastiquement les phénomènes de recombinaisons au sein des dispositifs.

La technologie de contacts passivés la plus connue reste celle des cellules à hétérojonction de silicium a-Si:H/c-Si. Cette technologie mature reste pour l'instant limitée car elle représente un nouveau standard industriel mais aussi car elle n'est pas compatible avec les procédés utilisant des températures excédant 250°C. De plus, l'utilisation d'indium, matériau cher et dont la ressource est limitée, dans les couches d'Oxyde Transparent Conducteur (OTC) peut représenter un frein à l'industrialisation de masse du procédé.

Il est alors nécessaire de développer de nouvelles technologies de contacts passivés, compatibles avec des procédés à haute température (supérieures à 800°C), et donc intégrables dans une ligne de production existante. Des approches utilisant des OTC en combinaison avec des couches ultraminces d'oxydes, des empilements diélectriques, et des jonctions poly-silicium sur oxyde ont été investiguées afin d'améliorer les performances des cellules à homojonction. Les couches intermédiaires d'OTC développées permettent potentiellement de diminuer les pertes résistives et celles par recombinaison au niveau des contacts. Ces travaux de thèse se sont ainsi focalisés sur le développement de couches d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) par pulvérisation cathodique (PC) et Atomic Layer Deposition (ALD) pour les cellules solaires à contact passivés. Ces couches, utilisées seules ou en combinaison avec des matériaux diélectriques, ont été intégrées et testées sur des dispositifs photovoltaïques fonctionnels.

Mots Clefs :

Cellules solaire silicium, Homojonction, Contacts passivés, Oxyde transparent conducteur, Oxyde de zinc dopé à l'aluminium

Abstract

For the deployment of renewable energies, the development of cheaper and more efficient solar cells remains an issue to make photovoltaic electricity even more attractive. While homojunction-based silicon solar cell technologies dominate the global market, the performances of these structures can be further improved. Indeed, the direct contact between the metal grid and the highly doped junction is a source of recombination losses. To overcome these limitations, new structures are emerging such as silicon-based passivated contacts solar cells. These structures aim at integrating of passivating layers between the crystalline silicon substrate and the metal grid, thus drastically reducing the recombination phenomena within the devices.

Silicon heterojunction (a-Si:H/c-Si) cells remain the most well-known passivated contact technology. Nevertheless, this mature technology is still limited by its fabrication process which is far from the industrial standard, and is hardly compatible with temperatures exceeding 250 °C. In addition, the use of expensive and potentially toxic indium in the Transparent Conductive Oxide (TCO) layers has restrained up to now the expansion towards mass industrialization of the process.

Thus, it is necessary to develop new passivated contacts technologies compatible with high temperature (above 800°C), implementable in a standard production line. This study explores new paths for passivating contact technologies thanks to ultrathin layers of oxides or dielectrics/TCO stacks deposited on silicon homojunctions as well as poly-silicon on thin oxide junctions. In order to limit the resistive losses and potentially limit recombination losses in the contacted areas, intermediate TCO layers have been developed. In this perspective, this work aims at investigating the development of Aluminum Zinc Oxide (AZO) layers by both Magnetron Sputtering (MS) and Atomic Layer Deposition (ALD) for passivated contact solar cells. These layers, also used in combination with dielectric materials have been integrated and then tested in photovoltaic devices.

Keywords :

Silicon solar cells, Homojunction, Passivated contacts, Transparent conductive oxide, Aluminum zinc oxide

Tables des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Abstract	7
Tables des matières	9
Liste des sigles et des abréviations	15
Introduction	19
I.1. Références bibliographiques de l'introduction	23
Chapitre I : Etat de l'art	25
Sommaire	25
I.1. Fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium cristallin	26
I.1.1. Principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques.....	26
I.1.2. Paramètres caractéristiques d'une cellule solaire.....	26
I.1.3. Limites à la conversion photovoltaïque	27
I.1.3.a. Absorption incomplète du rayonnement solaire et thermalisation	27
I.1.3.b. Pertes par recombinaisons de porteurs de charges	29
I.1.3.c. Pertes résistives.....	30
I.1.3.d. Pertes optiques.....	31
I.1.4. Les cellules solaires silicium à homojonction.....	31
I.1.4.a. Architectures des cellules à homojonction standard.....	31
I.1.4.b. Limitations des structures à homojonction classiques	33
I.2. Vers des structures à contacts passivés	34
I.2.1. Objectifs des structures à contacts passivés	35
I.2.2. L'hétérojonction de silicium : une technologie mature.....	36
I.2.3. Le poly-silicium dopé : une alternative industrielle.....	38
I.2.4. Les cellules sans surdopage de silicium : une voie novatrice	40
I.2.5. Contacts passivés basés sur une homojonction.....	43
I.3. Utilisation d'oxydes transparents conducteurs pour les contacts passivés	46

I.3.1. Les OTC : une brique technologique nécessaire mais à développer	46
I.3.1.a. Vers une conduction des charges simplifiées.....	46
I.3.1.b. L'indium, une limitation non négligeable.....	47
I.3.1.c. OTC : un rôle à jouer pour la passivation de surface ?	48
I.3.2. Développement d'OTC passivants pour les cellules à contacts passivés	48
I.3.2.a. Les OTC passivants : une approche versatile et industrialisable.....	48
I.3.2.b. Objectifs et challenges de cette étude	49
Références bibliographiques du Chapitre I	50
Chapitre II Matériels et méthodes expérimentales	59
Sommaire.....	59
II.1. Procédés associés à la fabrication de cellules solaires silicium.....	60
II.1.1. Préparation de surface des substrats de silicium	60
II.1.2. Réalisation de jonctions	61
II.1.2.a. Dopage par diffusion thermique (voie gazeuse)	61
II.1.2.b. Dopage par implantation ionique par immersion plasma	61
II.1.2.c. Dépôt de poly-Si dopé par LPCVD	63
II.1.3. Dépôts de couches minces fonctionnelles	64
II.1.3.a. La PECVD	64
II.1.3.b. Dépôt par ALD thermique	65
II.1.3.c. Pulvérisation cathodique	66
II.1.4. Métallisation des précurseurs de cellules par sérigraphie.....	67
II.1.5. Ouverture de jonction	68
II.2. Méthodes de Caractérisation.....	68
II.2.1. Caractérisation des propriétés optiques	68
II.2.1.a. Spectrophotométrie	68
II.2.1.b. Ellipsométrie.....	69
II.2.2. Caractérisation des propriétés électriques	70
II.2.2.a. Mesures 4-pointes	70
II.2.2.b. Effet Hall	71
II.2.2.c. Mesures ECV	72
II.2.2.d. Mesure des résistivités de contacts et mesures TLM.....	73
II.2.2.e. Caractérisation de la résistance de ligne.....	74
II.2.3. Caractérisations spécifiques à l'application photovoltaïque.....	75
II.2.3.a. Mesure de durée de vie des porteurs de charge : IC-PCD	75

II.2.3.b. I-V sous illumination.....	76
II.2.4. Récapitulatif des techniques de caractérisations.....	76
II.3. Simulations	77
II.3.1. Caractérisation des interfaces électriques par mesure 4-pointes	77
II.3.2. Modélisation des pertes résistives en série	78
Références bibliographiques du Chapitre II.....	78
Chapitre III : Etude des oxydes transparents conducteurs.....	83
Sommaire.....	83
III.1. Développement de couches d’OTC sans indium.....	84
III.1.1. Propriétés de l’ITO (PC).....	84
III.1.2. Développement de l’AZO (ALD).....	85
III.1.3. Développement de l’AZO (PC)	86
III.2. Impact des recuits en température sur les OTC	88
III.2.1. Impact du recuit sur les dépôts d’ITO (PC)	88
III.2.2. Impact du recuit sur l’AZO (ALD).....	89
III.2.3. Impact du recuit sur l’AZO (PC)	90
III.2.4. Bilan et comparaison des OTC après recuit optimisé.....	91
III.3. Développement d’OTC ne dégradant pas les surfaces	91
III.3.1. Vers des bicouches ITO (PC)/AZO (ALD).....	91
III.3.2. Dégradations de surface en fonction des OTC	93
Conclusions du Chapitre III	93
Références bibliographiques du Chapitre III	94
Chapitre IV : Obtention de couches d’OTC passivantes	97
Sommaire.....	97
IV.1. Développement de couches de passivation ultraminesces.....	98
IV.1.1. Potentiel de passivation de couches ultraminesces.....	98
IV.1.2. Implémentation des couches de passivation ultraminesces sur des surdopages	99
IV.1.3. Analyse des interactions entre l’OTC et les couches de passivation ultraminesces.....	100
IV.2. Hydrogénation par couches diélectriques	101
IV.2.1. Développement d’empilements diélectrique/OTC passivants.....	102
IV.2.2. Comportement électrique des empilements d’OTC passivants développés	106
IV.2.3. Implémentation des couches développées sur des surdopages homojonction	107
IV.3. Développement de couches de n⁺ poly-Si	108

IV.3.1. Passivation obtenue par la couche de n ⁺ poly-Si	109
IV.3.2. Impact de l'hydrogène sur les propriétés de passivation des couches n ⁺ poly-Si.....	109
IV.3.3. Impact des dépôts d'OTC sur la passivation.....	110
IV.3.4. Dépôt d'empilements diélectrique/OTC pour le n ⁺ poly-Si	112
Conclusions du Chapitre IV	113
Références bibliographiques du Chapitre IV	114
Chapitre V : Intégration des OTC développés et fabrication de cellules à contacts passivés	117
Sommaire.....	117
V.1. Etudes des interactions électriques OTC/jonction	118
V.1.1. Caractérisation des interactions électriques OTC/jonction par mesure 4-pointes	118
V.1.2. Analyse du transport des charges à l'interface OTC/zone surdopée	121
V.2. Etude des résistances électriques aux interfaces.....	124
V.2.1. Etude du contact métal/OTC	124
V.2.1.a. Influence du recuit sur les propriétés des métallisations	124
V.2.1.b. Etude de la résistivité de contact à l'interface métal/OTC	125
V.2.2. Etude du contact OTC/jonction	125
V.2.2.a. Contact OTC/homojonction p ⁺ et influence d'une couche de passivation ultramince	126
V.2.2.b. Contact OTC/n ⁺ poly-Si.....	127
V.3. Intégrations cellules.....	128
V.3.1. Réalisation des structures de cellules étudiées	128
V.3.2. Comparaison des performances obtenues sur les différentes structures de cellules ...	130
V.3.2.a. Comparatif des différentes structures de cellules proposées	130
V.3.2.b. Intégration de bicouches ITO (PC) / AZO (ALD)	132
Conclusion du Chapitre V	133
Références bibliographiques du Chapitre V	134
Conclusion Générale	137
Développement d'oxydes transparents conducteurs.....	137
Optimisation de la passivation	138
Intégration des briques technologiques développées	138
Perspectives.....	139
Liste des contributions	141
Liste des publications	141

Contributions lors de conférences.....	141
Demandes de brevet déposées.....	142
Récompenses obtenues	142

Liste des sigles et des abréviations

(i)	Intrinsèque
(n)	Type n
(p)	Type p
:H	Hydrogéné
n ⁺	Surdopage de type n
p ⁺	Surdopage de type p
Al-BSF	(Aluminium Back Surface Field)
ALD	Dépôt par couches atomique (Atomic Layer Deposition)
AlO _x	Oxyde d'aluminium
a-Si:H	Silicium amorphe hydrogéné
AZO	Oxyde de zinc dopé à l'aluminium (Aluminum Zinc Oxide)
BSF	Champs répulsif face arrière (Back Surface Field)
c-Si	Silicium cristallin
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
Cz	Czochalski
DEZ	Diéthylzinc = (C ₂ H ₅) ₂ Zn
ECV	Mesure de capacité-tension par électrochimie (Electrochemical Capacitance-Voltage)
E _g	Energie de gap = énergie de bande interdite (eV)
FF	Facteur de forme
HfO _x	Oxyde d'Hafnium
IC-PCD	(Inductive Coupling Photoconductance Decay)
i-FF	Facteur de forme impliqué (%)
ITO	Oxyde d'Indium dopé à l'étain (Indium Tin Oxide)
i-V _{OC}	Tension de circuit ouvert implicite (mV)
I-V	Courant-tension

J_0	Densité de courant de recombinaison ($fA.cm^{-2}$)
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit ($A.cm^{-2}$)
LPCVD	(Low-Pressure Chemical Vapor Deposition)
n^+	Surdopage n
N	Densité de porteurs de charges (cm^{-3})
OTC	Oxyde Transparent Conducteur
p^+	Surdopage p
PC	Pulvérisation cathodique
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)
PERC	(Passivated Emitter and Rear Contacts)
PERT	(Passivated Emitter and Rear Totally diffused)
PH_3	Phosphine
PIII	Implantation ionique par immersion plasma (Plasma Immersion Ion Implantation)
poly-Si	silicium poly-cristallin
PV	Photovoltaïque
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)
QSS-PC	(Quasi-steady-state photoconductivity)
$R_{contact}$	Résistance de contact (Ω)
R_{ligne}	Résistance de ligne (Ω)
R_{Sheet}	Résistance par carrée (Sheet résistance) (Ω/sq)
SiH_4	Silane
$SiN_x:H$	Nitride de silicium hydrogéné
SiO_x	Oxyde de silicium
TiO_x	Oxyde de titane
TLM	Mesure de longueur de transfert (Transfer Length Measurements)
TMA	Triméthylaluminium = $Al_2(CH_3)_6$
TMO	Oxyde de métaux de transition (Transition Metal Oxide)
V_{oc}	Tension de circuit ouvert (mV)
ZnO	Oxyde de zinc
ZCE	Zone de Charge d'Espace
η	Rendement de conversion (%)

μ	Mobilité des charges
ρ_{contact}	Résistivité spécifique de contact ($\Omega.\text{cm}^2$)
ρ_{ligne}	Résistivité de ligne ($\Omega.\text{cm}$)
σ	Conductivité
τ_{eff}	Durée de vie effective des porteur des charges minoritaires (ms)

Introduction

D'après les rapports de l'Agence International de l'Energie, la consommation énergétique mondiale ne cesse de croître depuis les années 1970 [1]. Cette croissance s'appuie sur une multiplicité de sources énergétiques mais la production globale reste majoritairement carbonée, et le charbon, le gaz naturel et le pétrole représentent environ 85% de la consommation énergétique mondiale (voir **Figure 0- 1**).

Par ailleurs, depuis leur premier rapport d'évaluation, le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, ou IPCC pour « Intergovernmental Panel on Climate change ») alerte sur l'accroissement des gaz à effet de serre (GES) au sein de l'atmosphère en lien avec l'activité humaine [2]. Ces émissions de GES contribuent grandement au réchauffement climatique. Ainsi, afin d'honorer l'Accord de Paris, ayant fixé un objectif de maintien de la température mondiale en deçà 2°C par rapport au niveau préindustriel [3], une diminution des émissions de GES ainsi qu'un changement des habitudes énergétiques sont à envisager. Ainsi le GIEC recommande notamment l'augmentation notable de la part des énergies sobres en carbone dans l'énergie primaire [4].

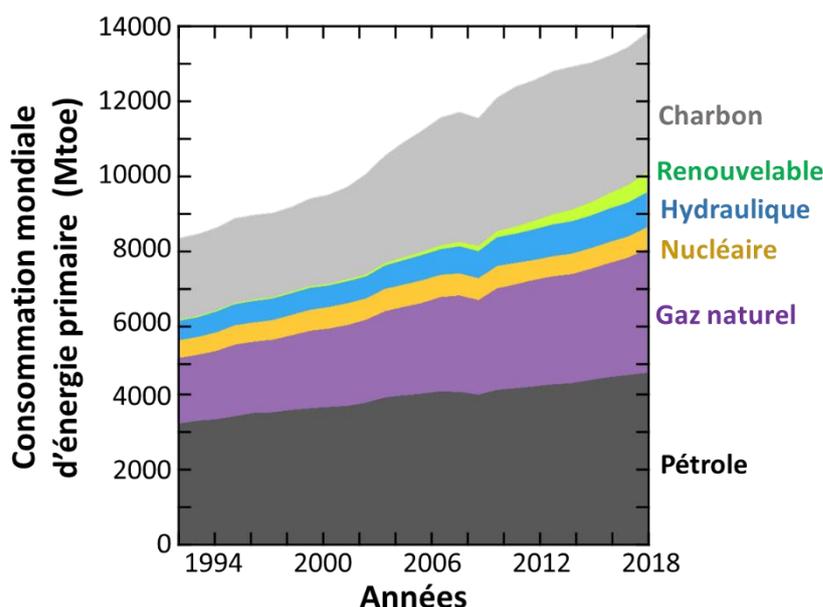


Figure 0- 1 : Evolution de la consommation mondiale en énergie primaire au cours des vingt-six dernières années [5]. La consommation d'énergie primaire est exprimée en million de tonnes équivalent pétrole (Mtoe). L'origine de la production (charbon, renouvelable...) est représentée par les différentes couleurs. La production hydraulique bien que renouvelable, est ici dissociée des énergies renouvelables de par sa plus grande présence sur le marché mondial.

Les énergies décarbonées peuvent être de deux natures, nucléaire ou renouvelable. En effet, si l'énergie nucléaire ne contribue pas de manière significative aux émissions de GES, cette dernière étant à l'heure actuelle uniquement issue de la fission, nécessite l'utilisation de minerai d'uranium et génère des déchets qu'il faut traiter. Or les énergies renouvelables se définissent par l'utilisation de ressources

naturelles disponibles et inépuisables à l'échelle humaine. On distingue cinq sources d'énergie renouvelable distinctes : hydraulique, biomasse, géothermie, éolien et solaire.

Si l'énergie hydraulique, et notamment hydroélectrique, s'est développée dès le milieu du XIX^{ème} siècle [6], le développement des autres sources d'énergies renouvelables a pris de l'ampleur dans les années 1990-2000 encouragé politiquement au niveau local, national voir multinational [7] (voir **Figure 0- 2**).

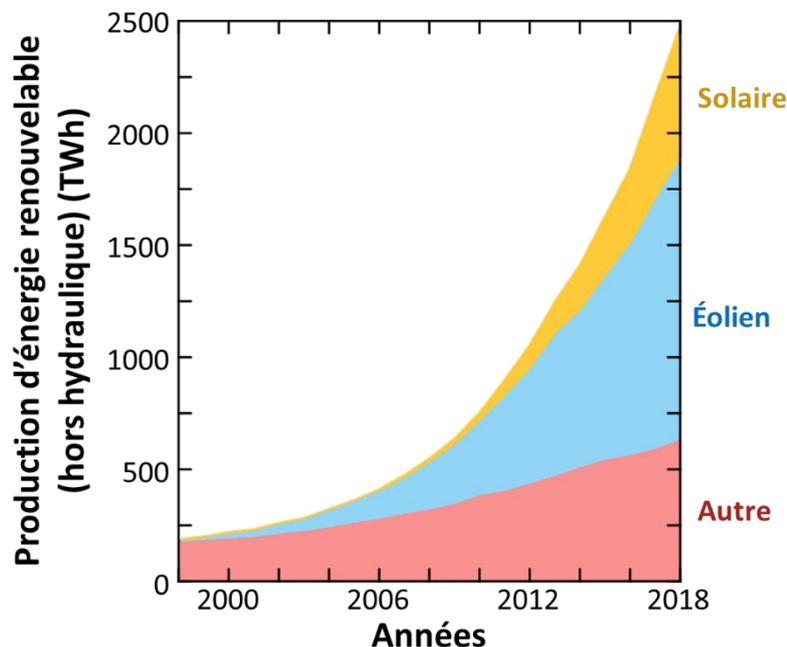


Figure 0- 2 : Evolution de la production d'énergie renouvelable (hors hydraulique) au cours des vingt dernières années [5].

De par l'abondance du rayonnement solaire impactant la surface de la terre, l'énergie solaire est très prometteuse. Elle peut être thermique (réseau de chaleur, énergie thermodynamique) ou photovoltaïque. La production d'électricité photovoltaïque repose sur le principe de photoélectricité. Ainsi par interaction avec le rayonnement solaire les cellules photovoltaïques génèrent un courant continu qui peut alors être collecté et injecté au sein d'un réseau électrique.

Il existe plusieurs catégories de cellules solaires : les cellules à base de silicium cristallin, les cellules en couches minces inorganiques ou organiques ou encore les structures tandems/multi-jonctions à base de semi-conducteurs III-V. Néanmoins, deux technologies se partagent le marché de la production de masse : les cellules à base de silicium (monocristallin ou multicristallin) dominent le marché à 91% et les couches minces quant à elles représentent les 9% restant (voir **Figure 0- 3**). Cette répartition peut notamment être justifiée par le rendement de conversion moyen des modules commercialisés s'élevant pour la technologie à base de silicium entre 17% et 21% (pour des substrat monocristallins) contrairement aux couches minces n'excédant pas les 16% [8].

De manière générale, les cellules organiques bien que peu onéreuses ne sont ainsi que très peu répandues à l'échelle industrielle de par leurs faibles rendements. Les cellules tandems et multi-jonctions, permettent quant à elles d'obtenir de plus hauts rendements de conversion mais présentent à l'heure actuelle un coût de production trop élevé pour les applications photovoltaïques terrestres industrielles.

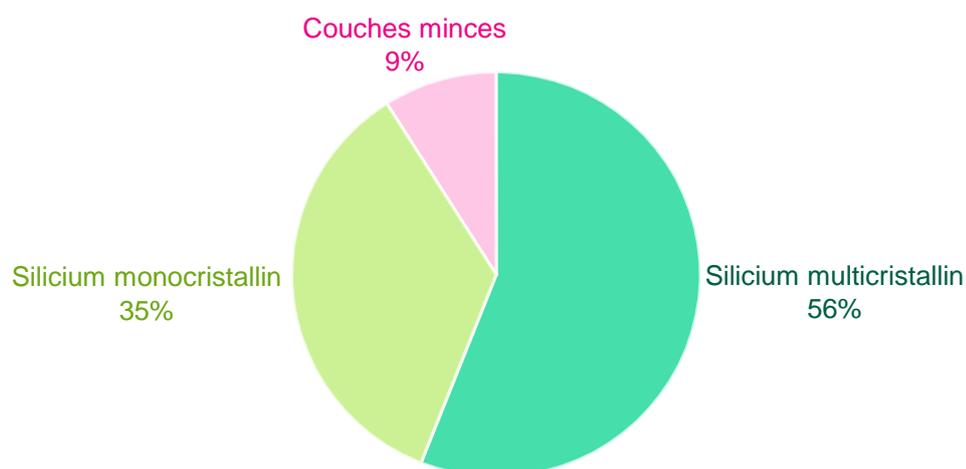


Figure 0- 3 : Répartition de la production photovoltaïque en fonction des différentes technologies [9]. Les pourcentages représentent la puissance produite pour chacune des technologies sur une année. Il est estimé qu'en 2017 autour de 97,5 GWc de puissance ont été produits .

Pour que l'énergie photovoltaïque continue son ascension les développements technologiques se doivent certes d'améliorer le rendement de conversion des cellules solaires mais aussi de diminuer le coût des procédés de fabrication. De manière générale, pour des cellules à base de silicium, le procédé de mise en module (matériaux et assemblage) ainsi que la production du substrat de silicium (matière première, fabrication et sciage) représentent les deux coûts majeurs de la fabrication de panneaux photovoltaïques (voir **Figure 0- 4**).

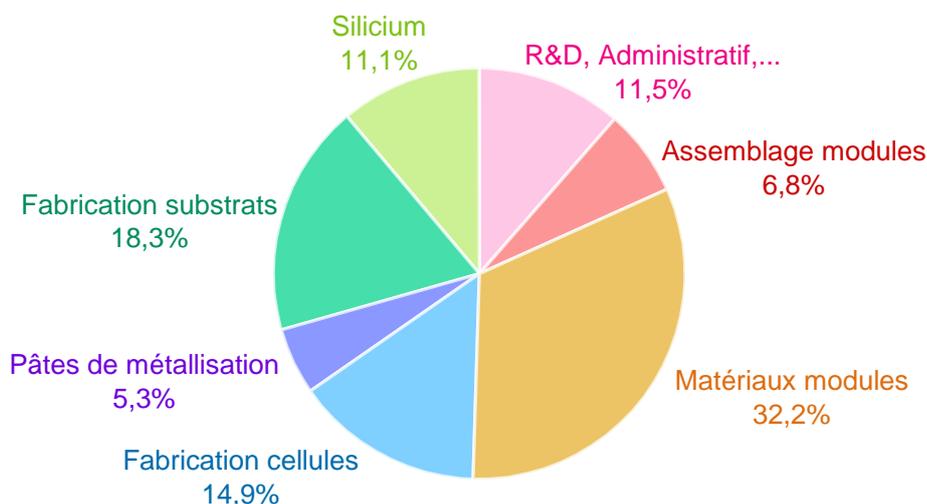


Figure 0- 4 : Répartition des coûts de production lors de la fabrication d'un panneau photovoltaïque [10]. Cette répartition peut différer en fonction des technologies employées, mais aussi de la zone géographique de production. Ici la répartition des coûts représentée sur le graphe correspond à la production d'un module de 60 cellules monocristallines fabriqué en Chine en 2018 et revenant à un prix final de 0.37 U.S.\$ par Watt.

La majorité de la production de cellules solaires à base de silicium (monocristallin et multicristallin) se base sur des technologies à homojonction de silicium. C'est-à-dire que la zone surdopée, qui forme la jonction P-N et permet la collecte des charges générées au sein du substrat de silicium, est effectuée directement par implantation ou diffusion de dopants en surface du substrat. Cette technologie présente néanmoins des limitations du rendement de conversion. En effet, l'insertion d'impuretés dopantes, ainsi que le contact direct entre la métallisation et le silicium surdopé augmentent les phénomènes de recombinaisons de charges et limitent ainsi les performances [11].

Ainsi, pour s'affranchir de ces limitations, de nouvelles structures à contacts passivés ont été développées. Ces structures visent à délocaliser la prise de contact grâce à l'introduction de couches passivantes entre le silicium et la métallisation. La plus connue reste l'hétérojonction de silicium qui, bien que très performante (rendement de conversion > 25% [12]) et déjà industrialisée, peine à augmenter ses parts du marché car son procédé, éloigné de celui de l'homojonction standard, nécessite la création de nouvelles lignes de production. Par ailleurs, si l'intégration de fines couches de silicium amorphe dopé permet la création de contact passivé ces dernières rendent la structure à hétérojonction de silicium sensible aux températures supérieures à 250°C. De plus ces structures intègrent des couches d'oxydes transparents conducteurs (OTC) à base d'indium afin d'assurer une bonne collecte des porteurs de charge générés jusqu'à l'électrode. Or, le coût que représente l'indium, couplé à sa possible toxicité, représente un frein pour certains industriels [13]. Il semble alors nécessaire de développer des couches d'OTC pauvres en Indium, voire qui n'utilisent pas du tout ce matériau.

Il apparaît donc intéressant de développer de nouvelles structures à contacts passivés industrialisables, compatibles avec des approches haute température et directement intégrables au sein d'une ligne de production existante. L'une des voies émergentes est l'approche à base de couches de poly-silicium (poly-Si) dopé sur oxyde ultramince [14], [15]. Cette approche directement intégrable en face arrière des dispositifs permet l'obtention de rendements jusqu'à 23.2% sur une ligne de production [16]. Néanmoins, l'utilisation de couches épaisses de poly-Si, permettant la prise de contact via des pâtes de sérigraphie traversantes, génère des pertes optiques non négligeables qui limitent leur présence sur la face avant des cellules. Un amincissement de cette couche est donc nécessaire afin d'améliorer les performances des cellules solaires bifaciales [17]. Dès lors, une prise de contact directe par des pâtes de sérigraphie traversantes sur de telles jonctions pourrait en dégrader les propriétés de passivation. Ainsi, le développement de couches d'OTC déposées sur le poly-Si pourrait permettre la délocalisation du contact tout en éliminant les courants de recombinaisons de porteurs sous les contacts métalliques ($J_{0,met}$).

Malgré tout, si ces couches de poly-silicium dopé représentent une approche prometteuse, l'obtention de contacts passivés tout en maintenant les surdopages homojonctions serait, elle aussi, séduisante. Pour ce type d'approche, la passivation pourrait être assurée par : un dopage ultramince intrinsèquement passivant [18], une couche d'OTC passivante, une couche de passivation ultramince à l'interface OTC/silicium surdopé [19], [20] ou par post-hydrogénation. Pour l'ensemble de ces approches, une problématique subsiste : comment contacter l'ensemble de ces jonctions sensibles aux dégradations sans diminuer leurs propriétés de passivation.

Ainsi, face à l'ensemble des éléments de contexte exposés ci-dessus, différents développements technologiques semblent pertinents afin d'aboutir à des structures de cellules à contacts passivés homojonction industrialisables intégrant des OTC passivants. Ces travaux de thèse, s'intéresseront ainsi :

- Au développement de couches OTC pauvres en indium, industrialisables, ne dégradant pas la passivation de surface et compatibles avec des procédés à haute température.
- A de nouvelles approches de passivation et de prise de contact compatibles avec un procédé de cellules à homojonction.
- A l'analyse des interactions entre ces nouvelles briques technologiques de prise de contact électrique et de passivation pour une intégration en dispositif.

Dans ce manuscrit, après un bref rappel du contexte et de l'état de l'art au début de ces travaux, les méthodes expérimentales seront détaillées. L'ensemble des résultats obtenus seront alors exposés dans trois chapitres distincts. Dans un premier temps le développement de nouvelles couches d'OTC sans

indium sera exposé, ainsi que l'analyse de leurs propriétés en fonction de la température. Dans un deuxième temps, le développement de nouvelles voies pour la passivation de surface seront explorées, utilisant d'abord des couches de passivation ultraminces sur les dopages homojonction, ensuite l'hydrogénation des OTC, et enfin des couches de poly-silicium dopé obtenues par dépôt chimique en phase vapeur basse pression (LPCVD). Finalement un dernier chapitre s'intéressera aux problématiques d'intégration en dispositifs des briques technologiques développées dans les deux parties précédentes.

I.1. Références bibliographiques de l'introduction

- [1] International Energy Agency, « Key world energy statistics 2018 », sept. 2018.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change, Organisation météorologique mondiale, et Programme des Nations Unies pour l'environnement, *Changement climatique: les évaluations du GIEC de 1990 et 1992 : premier rapport d'évaluation du GIEC : aperçu général et résumés destinés aux décideurs et supplément 1992 du GIEC*. s.l.: Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, 1992.
- [3] Nations Unies, *Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques - Accord de Paris*. 2015.
- [4] GEIC, *Changements climatiques 2014: rapport de synthèse. Contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [Sous la direction de l'équipe de rédaction principale, R.K. Pachauri et L.A. Meyer]*. Genève (Suisse): GIEC, 2014.
- [5] Centre for Energy Economics Research and Policy, « BP Statistical Review of World Energy 2019 », Heriot-Watt University, 68th edition, 2019.
- [6] M. Heschung, « Guide de réhabilitation des moulins hydrauliques en vue de la production d'électricité », Université Bretagne-Sud, 2007.
- [7] Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer -République Française, « Plan d'action national en faveur des énergies renouvelables - Période 2009-2020 », 2009.
- [8] Fraunhofer ISE, « Photovoltaics Report », Freiburg, mars-2019.
- [9] « IHS Markit - PV Module Supply Chain Tracker ». 2018.
- [10] M. A. Woodhouse, B. Smith, A. Ramdas, et R. M. Margolis, « Crystalline Silicon Photovoltaic Module Manufacturing Costs and Sustainable Pricing: 1H 2018 Benchmark and Cost Reduction Road Map », National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2019.
- [11] P. P. Altermatt et K. R. McIntosh, « A Roadmap for PERC Cell Efficiency towards 22%, Focused on Technology-related Constraints », *Energy Procedia*, vol. 55, p. 17-21, 2014.
- [12] S. Saomoto, « World's Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell — A World First in a Practical Cell Size ». New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) ; Kaneka Corporation, 14-sept-2016.
- [13] T. Minami, « Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, n° 4, p. S35, 2005.

[14] S. W. Glunz *et al.*, « The irresistible charm of a simple current flow pattern - 25% with a solar cell featuring a full-area back contact », présenté à 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, 2015.

[15] S. Duttagupta, N. Nandakumar, P. Padhamnath, J. K. Buatis, R. Stangl, et A. G. Aberle, « monoPoly™ cells: Large-area crystalline silicon solar cells with fire-through screen printed contact to doped polysilicon surfaces », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 187, p. 76-81, déc. 2018.

[16] « News release - Imec and Jolywood achieve a record of 23.2 percent with bifacial n-PERT solar cells », avr-2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.imec-int.com/en/articles/imec-and-jolywood-achieve-a-record-of-23-2-percent-with-bifacial-n-pert-solar-cells>. [Consulté le: 09-août-2019].

[17] R. Peibst *et al.*, « Building Blocks for Industrial, Screen-Printed Double-Side Contacted POLO Cells With Highly Transparent ZnO:Al Layers », *IEEE J. Photovolt.*, p. 1-7, 2018.

[18] B. Min, J. Krügener, M. Müller, K. Bothe, et R. Brendel, « Fundamental consideration of junction formation strategies for phosphorus-doped emitters with $J_{0e} < 10 \text{ fA/cm}^2$ », *Energy Procedia*, vol. 124, p. 126-130, sept. 2017.

[19] A. ur Rehman *et al.*, « Development and prospects of surface passivation schemes for high-efficiency c-Si solar cells », *Sol. Energy*, vol. 166, p. 90-97, mai 2018.

[20] D. L. Young *et al.*, « Carrier Selective, Passivated Contacts for High Efficiency Silicon Solar Cells based on Transparent Conducting Oxides », *Energy Procedia*, vol. 55, p. 733-740, 2014.

Chapitre I :

Etat de l'art

Après avoir expliqué le fonctionnement des dispositifs photovoltaïques standards, ce chapitre détaillera les différentes briques technologiques envisageables pour améliorer les performances des dispositifs ainsi que leurs limites. Finalement une dernière partie, exposera les solutions techniques innovantes proposées par ces travaux. Afin de mieux cerner les problématiques existant au début de ce travail de thèse, les références bibliographiques traitées dans cette partie, sont volontairement antérieures à la date de début de ces travaux (novembre 2016). Néanmoins, les résultats récents d'intérêt pour cette étude sont discutés et confrontés à ces travaux dans les chapitres III, IV et V traitant des résultats de la thèse.

Sommaire

I.1. Fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium cristallin	26
I.1.1. Principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques.....	26
I.1.2. Paramètres caractéristiques d'une cellule solaire.....	26
I.1.3. Limites à la conversion photovoltaïque	27
I.1.4. Les cellules solaires silicium à homojonction.....	31
I.2. Vers des structures à contacts passivés	34
I.2.1. Objectifs des structures à contacts passivés	35
I.2.2. L'hétérojonction de silicium : une technologie mature.....	36
I.2.3. Le poly-silicium dopé : une alternative industrielle	38
I.2.4. Les cellules sans surdopage de silicium : une voie novatrice	40
I.2.5. Contacts passivés basés sur une homojonction.....	43
I.3. Utilisation d'oxydes transparents conducteurs pour les contacts passivés.....	46
I.3.1. Les OTC : une brique technologique nécessaire mais limitée	46
I.3.2. Développement d'OTC passivants pour les cellules à contacts passivés	48
Références bibliographiques du Chapitre I	50

I.1. Fonctionnement des cellules photovoltaïques en silicium cristallin

Cette sous-partie a pour objectif d'exposer les bases du fonctionnement des cellules solaires mais aussi les limitations auxquelles elles sont soumises. Par ailleurs, ce manuscrit traitant des cellules solaires à base de silicium, un bref état de l'art sur les structures utilisant la technologie homojonction est proposé.

I.1.1. Principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est rappelé dans la **Figure II-1**. Tout d'abord, les photons incidents d'une énergie supérieure à l'énergie de gap (E_g) du substrat ($E_g=1,12\text{eV}$ dans le silicium cristallin à température ambiante) sont absorbés par le matériau ①, et génèrent une paire électron-trou ②. S'ils sont générés dans la base de silicium cristallin, les porteurs de charges minoritaires diffusent ③ jusqu'à la jonction où ils sont accélérés par le champ électrique, ce qui leur permet de traverser la ZCE ④. Une fois au sein de la zone surdopée, ces mêmes porteurs de charges deviennent majoritaires, et sont alors collectés par les contacts métalliques ⑤, créant un courant de photogénération qui peut être acheminé jusqu'au réseau électrique.

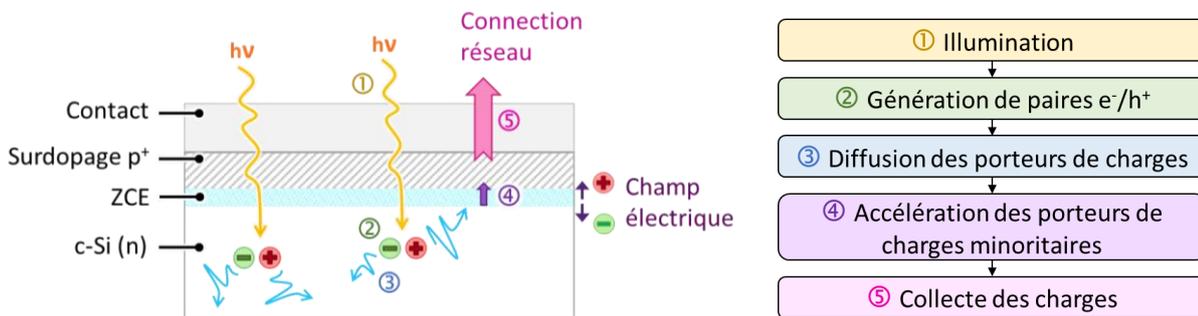


Figure I- 1 : Schématisation du fonctionnement des cellules photovoltaïques.

I.1.2. Paramètres caractéristiques d'une cellule solaire

De par leur diversité, les cellules photovoltaïques n'ont pas toutes les mêmes capacités de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Afin de quantifier au mieux leurs performances, des mesures courant-tension ($I-V$) sous illumination (voir partie *II.2.3.b. p70*) permettent d'extraire quatre paramètres caractéristiques des performances électriques (voir **Figure I- 2**) :

- La tension de circuit ouvert (V_{OC}), exprimée en V, correspond à la tension obtenue lorsque le courant traversant la cellule est nul. Elle est dépendante des différentes recombinaisons de charges au sein du dispositif photovoltaïque. Ainsi, le V_{OC} est fortement dépendant des défauts initialement présents dans le substrat, du taux d'impureté dans les zones surdopées ainsi que du taux de recombinaisons surfaciques lié à l'état de passivation de surface.
- La densité de courant de court-circuit (J_{SC}), exprimée en A/cm^2 représente la densité de courant qui circule à travers le dispositif sous illumination sans application de tension. Elle dépend ainsi de l'efficacité de collecte du courant généré et est ainsi liée aux mécanismes de recombinaisons volumique et surfacique. Par ailleurs, J_{SC} est aussi lié aux pertes optiques de la cellule (réflexion et absorption).
- Le facteur de forme (FF), exprimé en %, équivaut au rapport entre la puissance maximale débitée et la puissance idéale (voir *équation I-1*). Il dépend des pertes résistives qui limitent le passage

des charges dans le dispositif, de la présence de courants de fuite mais également de certains phénomènes de recombinaison.

$$FF = \frac{\text{Puissance maximale}}{\text{Puissance idéale}} = \frac{J_{MPP} \cdot V_{MPP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (I-1)$$

J_{MPP} étant la densité de courant du dispositif au point de puissance maximale et V_{MPP} tension au point de puissance maximale

- Le rendement de conversion (η), exprimé en %, représente le rapport entre la puissance générée et la puissance du rayonnement solaire incident sur la cellule (voir équation I-2).

$$\eta = \frac{\text{Puissance générée}}{\text{Puissance incidente}} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{incidente}} \quad (I-2)$$

I_{SC} correspondant au courant de court-circuit du dispositif, ce qui équivaut à la densité de courant du dispositif multiplié par la surface de la cellule solaire

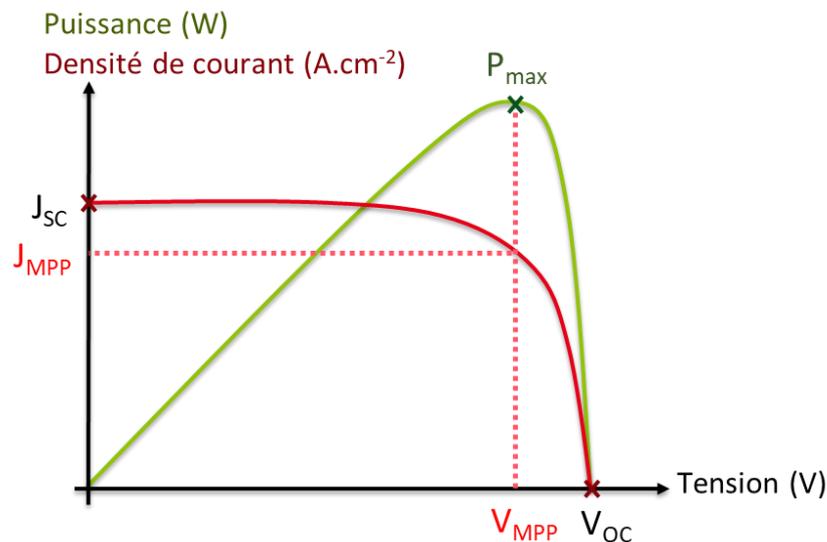


Figure I- 2 : Schématisation de la caractéristique I-V sous illumination permettant l'extraction des paramètres photovoltaïques.

I.1.3. Limites à la conversion photovoltaïque

Le rendement maximal théorique des cellules solaires a été évalué par W. Shockley et H-J. Queisser à 33.7% pour une cellule solaire basée sur un matériau d'énergie de gap de 1,34 eV [1]. Les cellules solaires à base de silicium possédant une énergie de gap inférieure, ont un rendement maximal théorique de 29% [2]. Il est important de noter que ces rendements théoriques sont uniquement valables si l'on considère des dispositifs comportant une unique jonction P-N et sous éclairage terrestre non concentré. Dans cette *partie 0* les différentes sources menant aux pertes en rendement de conversion dans les cellules solaires sont reportées.

I.1.3.a. Absorption incomplète du rayonnement solaire et thermalisation

La répartition spectrale du rayonnement solaire hors atmosphère (AM0) ainsi que le spectre d'intérêt pour le photovoltaïque terrestre est le spectre dit AM1.5G, pour Air Mass 1.5 Global sont représentés **Figure I- 3**. Ce dernier correspond au spectre solaire émis à 45° par rapport au zénith. Le terme Global implique que les rayonnements directs mais aussi diffus sont pris en compte [3].

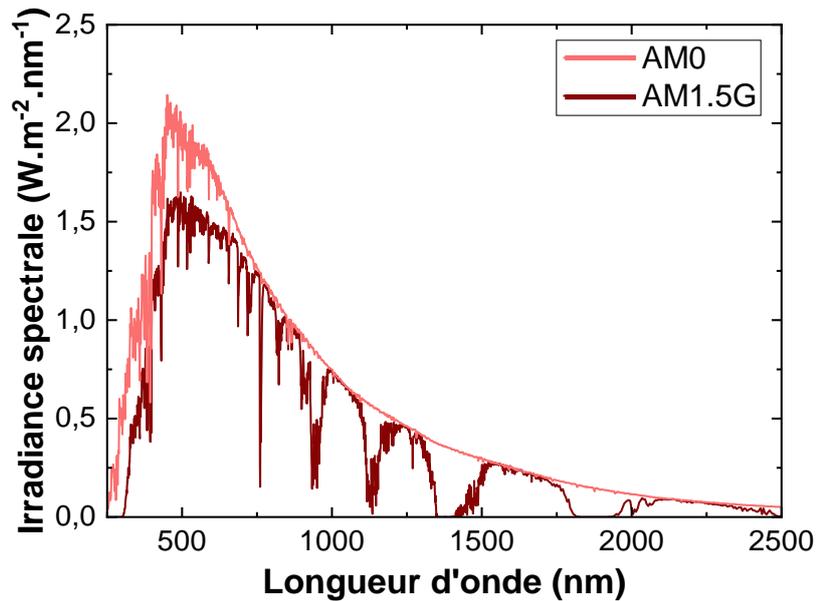


Figure I- 3 : Spectre du rayonnement solaire émis par le soleil hors atmosphère (AM0) et après absorption par l'atmosphère terrestre (AM1.5G).

L'énergie du gap du silicium cristallin est de 1.12 eV ce qui correspond en terme de longueur d'onde à environ 1100 nm. Ainsi la plage de longueurs d'ondes susceptibles de générer des porteurs de charge dans le silicium cristallin est bien inférieure au spectre AM1.5G. En effet, les photons ayant alors une longueur d'onde supérieure n'ont pas assez d'énergie et ne génèrent pas de porteurs libres au sein du matériau. Ils traversent le volume sans interaction notable avec celui-ci. De plus, les photons ayant une énergie supérieure à E_g , et donc de longueur d'onde inférieure à 1100 nm, génèrent des porteurs libres qui perdent une fraction de leur énergie par thermalisation afin de retourner à l'équilibre. Ainsi, le spectre exploité par une cellule à base de silicium cristallin idéale est représentée **Figure I- 4**.

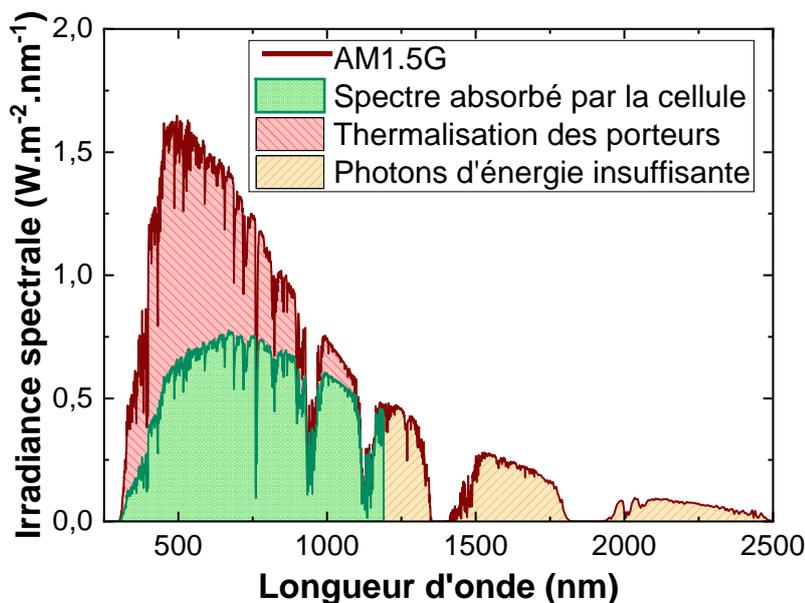


Figure I- 4 : Comparaison entre le spectre solaire AM1.5G et le spectre réellement exploité par une cellule silicium. Mise en évidence du phénomène de pertes par thermalisation pour les énergies de photons supérieure à 1.12 eV (zone rouge) ainsi que de la zone de non absorption des photons d'énergie inférieure à l'énergie du gap du silicium cristallin (zone jaune) [6].

I.1.3.b. Pertes par recombinaisons de porteurs de charges

Sous excitation (lumineuse par exemple), un excédent de porteurs de charge libres apparaît au sein d'un matériau semi-conducteur. Ces charges peuvent se recombiner (recombinaison d'un électron (e^-) avec un trou (h^+)) et perdre leur énergie pour revenir à l'équilibre. Afin de circuler dans la charge extérieure sous forme d'un courant utilisable, les porteurs de charge doivent réussir à atteindre les collecteurs en surface avant leur recombinaison. La durée de vie effective de ces porteurs de charge (τ_{eff}) correspond alors à la durée moyenne écoulée entre la génération d'un porteur et sa recombinaison. Ainsi, cette dernière doit être suffisamment élevée pour maximiser le courant au sein du matériau.

Si l'on considère un substrat de silicium monocristallin (c-Si) différents types de recombinaisons sont à considérer : les recombinaisons volumiques (radiatives, Auger ou Shockley-Read-Hall (SRH)) et les recombinaisons surfaciques [4], [5]. Ainsi au sein d'une cellule solaire en c-Si l'ensemble des recombinaisons se traduit par l'équation (I-3) :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{volumique}} + \frac{1}{\tau_{surfaique}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\tau_{eff}} = \left(\frac{1}{\tau_{radiative}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \right) + \frac{1}{\tau_{surfaique}} \quad (I-3)$$

Les recombinaisons radiatives, aussi appelées recombinaison bande à bande, se produisent au sein du volume du substrat semi-conducteur. Elles interviennent lorsqu'un électron de la bande de conduction retourne, par recombinaison avec un trou, dans la bande de valence, cédant alors une énergie proche mais supérieure à celle du gap du semi-conducteur sous la forme d'un photon lumineux (voir **Figure I- 5 (a)**). Ce phénomène est ainsi intrinsèque aux matériaux semi-conducteurs. Étant proche de l'énergie de gap du matériau, il existe une probabilité faible de réabsorption de ce photon et ainsi de création d'une nouvelle paire électron/trou (e^-/h^+) [5]. Dans un semi-conducteur à gap direct, les recombinaisons radiatives sont plus probables que dans les semi-conducteurs à gap indirect (cas du silicium). En effet, une recombinaison radiative dans un semi-conducteur à gap indirect (c-Si par exemple) implique la participation d'un phonon (vibration cristalline émise ou absorbée) dans le processus.

Les recombinaisons Shockley-Read-Hall, aussi appelées recombinaisons assistées par défaut ou SRH, ne sont pas intrinsèques au matériau mais issues des défauts présents dans le volume du semi-conducteur considéré. En effet, ces défauts créent des niveaux d'énergie supplémentaires au sein de la bande interdite facilitant la recombinaison des porteurs [7], [8] (voir **Figure I- 5 (b)**). Plus le niveau d'énergie est éloigné des bandes de valence ou de conduction, plus il est dit profond et plus la probabilité de recombinaison d'un porteur piégé dans ces niveaux profonds sera grande. Dans l'industrie photovoltaïque, le coût du substrat de silicium a une grande importance pour la viabilité du dispositif final : ainsi des tirages Czochralski (Cz) sont préférés au Float-Zone (FZ) pour la fabrication de silicium monocristallin [9]. Ce type de tirage de lingot introduit plus d'impuretés métalliques [10] ou d'oxygène interstitiel [11] que dans les lingots FZ. Néanmoins, les récents progrès en matière de production de lingots Cz permettent d'obtenir des matériaux très purs pour lesquels le mécanisme SRH n'est plus limitant.

Les recombinaisons Auger impliquent trois porteurs de charges. En effet, lors du processus de recombinaison d'une paire e^-/h^+ au sein du matériau, plutôt que d'émettre l'énergie sous forme de photons ou de phonons, cette énergie est cédée à un troisième porteur de charges dans la bande de

conduction ou de valence. Par la suite, ce porteur libre perd cet excédent d'énergie par thermalisation (voir **Figure I- 5 (c)**). À un fort taux d'injection (beaucoup de porteurs de charge en excès générés dans le matériau), le mécanisme Auger devient majoritaire et limite alors la durée de vie des porteurs de charges [12].

La durée de vie effective totale associée aux recombinaisons volumiques pour les matériaux c-Si de type n peut actuellement atteindre 20 ms [13].

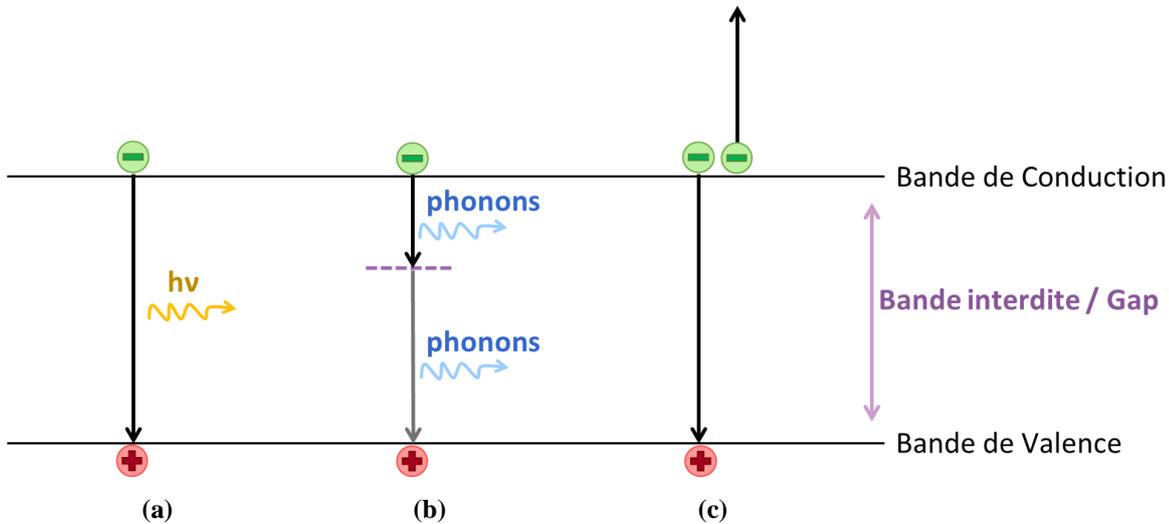


Figure I- 5 : Principe des recombinaisons volumiques de porteurs dans un semi-conducteur.

Les recombinaisons surfaciques sont liées aux interfaces entre différentes couches de matériaux créant une rupture dans le réseau de c-Si. Ces ruptures de symétrie provoquent l'apparition de liaisons pendantes au niveau de l'interface. Des lors, de nouveaux niveaux d'énergie apparaissent alors au cœur de la bande interdite, augmentant ainsi les probabilités de recombinaisons des porteurs au niveau de la surface. Une diminution de ces liaisons pendantes peut être obtenue par le dépôt d'un matériau en surface capable de créer des liaisons chimiques permettant de minimiser le nombre de défauts d'interface. Cette réduction des liaisons pendantes participe, avec l'effet de champs, au phénomène de passivation de surface.

1.1.3.c. Pertes résistives

Les pertes résistives au sein des cellules solaires peuvent être de différentes natures, soit par résistance parallèle, par résistance série ou bien par recombinaisons des porteurs au sein de la zone de charge d'espace. Elles sont d'ailleurs représentées dans le modèle électrique à deux diodes des cellules solaire (voir **Figure I- 6**). Ce modèle permet la visualisation électrique de fonctionnement des cellules solaires. Ainsi, suite à la photogénération d'une densité de courant électrique au sein du dispositif (J_{ph}), deux densité de courant peuvent s'opposer au transport des porteurs de charges : la densité de courant de diffusion des porteurs majoritaires à travers la jonction (J_{D1}) et la densité de courant dû à la génération/recombinaison de porteurs et courant tunnel au sein de la zone de charge d'espace (J_{D2}). Par ailleurs deux phénomènes résistifs apparaissent au sein des dispositifs : la résistance parallèle, qui doit tendre vers l'infini, et la résistance série, qui doit tendre vers zéro pour optimiser le fonctionnement du dispositif photovoltaïque.

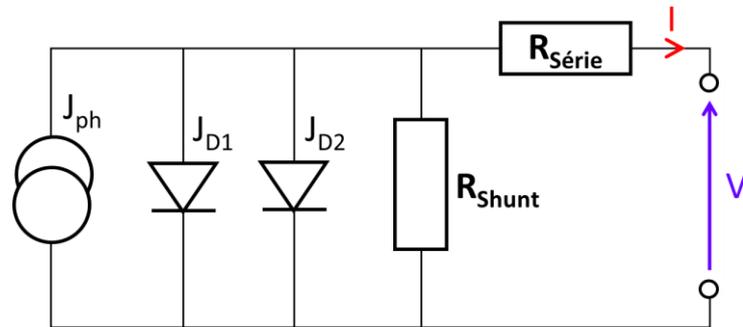


Figure I- 6 : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire.

De manière générale les pertes par résistance parallèle proviennent de courants parasites entre les électrodes positive et négative de la cellule solaire. Une valeur faible de résistance parallèle provient généralement d'un défaut de procédé même si parfois des défauts de croissance du silicium peuvent causer de telles pertes [14].

Les pertes par résistance série peuvent quant à elles arriver dès lors que des conductivités insuffisantes dans le c-Si, aux différentes interfaces entre les matériaux composant la cellule, au niveau des métallisations sur les faces avant et arrière et dans le volume des autres matériaux composant le dispositif PV sont présentes.

Les pertes résistives par recombinaisons des porteurs de charges, représentées par le paramètre J_{02} , sont majoritairement attribuées aux recombinaisons des porteurs de charges au sein de la zone de charges d'espace (ZCE). Il est important de noter que J_{02} peut aussi varier selon la présence de défauts cristallins d'origine métallique notamment si ces derniers entraînent une diminution de τ_{eff} à bas niveau d'injection des porteurs de charges ($< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) [15]. Cette dépendance de J_{02} vis-à-vis des défauts métalliques au sein du substrat de silicium est cependant limitée par l'utilisation de substrat de type N moins sensibles à ces impuretés que le silicium de type P.

1.1.3.d. Pertes optiques

Les pertes optiques peuvent intervenir de différentes manières. D'une part, la présence d'une grille métallique permettant la collecte de charges sur la face éclairée provoque un phénomène d'ombrage. Ce dernier n'est pas négligeable vis à vis du rayonnement incident et réduit alors le flux de photon interagissant avec le substrat. D'autre part, la réflectivité du silicium joue un rôle très important dans les pertes optiques. En effet, un substrat c-Si dont la surface est plane (polie) affiche une réflectivité de l'ordre de 32 % de la lumière incidente. Finalement, les matériaux déposés sur le substrat de silicium peuvent impacter, positivement ou négativement, la transmission des rayonnements jusqu'au semi-conducteur. Ainsi tout matériau déposé sur le substrat de silicium devra permettre une réflexion et une absorption minimales du rayonnement afin d'en transmettre un maximum jusqu'au substrat de silicium.

1.1.4. Les cellules solaires silicium à homojonction

1.1.4.a. Architectures des cellules à homojonction standard

De manière générale, plusieurs architectures de cellules solaires sont présentes sur le marché. Néanmoins, la production de cellules solaires reste dominée par les technologies silicium (multicristallin, monocristallin voire monolike [16]) à homojonction pour lesquelles les surdopages sont créés par diffusion ou implantation de dopants au sein du volume du substrat de silicium. Au fil des années, plusieurs structures de cellules à homojonction ont été développées. Trois structures principales

peuvent être identifiées : Al-BSF (Aluminium Back Surface Field), PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) et PERT (Passivated Emitter Rear Totally diffused).

La structure Al-BSF (**Figure I- 7 (a)**) est la structure historique des cellules solaire silicium mais reste encore l'architecture standard dans l'industrie photovoltaïque. Elle est basée sur un substrat de silicium de type p texturé en face avant et utilise une jonction P-N formée par diffusion de phosphore en face avant (majoritairement à partir de POCl_3). Une couche de nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$) est alors déposée sur cette jonction en tant que couche antireflet aidant par ailleurs à la passivation de surface. Les métallisations sont ensuite imprimées par sérigraphie. Elles sont localisées sous forme de grille et à base de pâte d'argent en face avant, tandis qu'elles recouvrent toute la plaque et sont à base d'aluminium en face arrière. En face avant, le métal diffuse au travers du diélectrique lors d'une étape de recuit rapide afin de prendre contact sur la jonction. Pour la face arrière, c'est aussi pendant le recuit que se forme le champ de surface arrière, aussi appelé Back Surface Field (BSF), par diffusion d'aluminium de la pâte de sérigraphie jusque dans le substrat de silicium formant alors un eutectique Si-Al. Ce champ de surface arrière permet de repousser les porteurs minoritaires et ainsi de limiter les recombinaisons au sein du dispositif photovoltaïque [17].

La structure PERC (**Figure I- 7 (b)**) constitue l'évolution de la structure Al-BSF au sein de l'industrie et en devient peu à peu le nouveau standard. En effet elle ne requiert que l'ajout d'un dépôt d'une couche de passivation ainsi que d'une étape de gravure laser sur les lignes de production de cellules Al-BSF. Contrairement à la structure Al-BSF, le champ de surface arrière n'est présent que de manière localisée, permettant au reste de la surface d'être passivée. La diffusion locale de l'aluminium s'effectue grâce à l'ouverture laser des couches de diélectriques. La pâte de sérigraphie diffuse pendant le recuit haute température dans la zone où le contact silicium/métal est direct. La face avant quant à elle ne diffère pas de la structure Al-BSF.

La structure PERT (**Figure I- 7 (c)**) peut s'effectuer indifféremment sur un substrat de silicium de type p ou n (qui est moins sensible aux contaminations métalliques que le type p). Pour cette structure, le champ de surface arrière n'est pas obtenu par un dopage effectué par la pâte de sérigraphie. Pour cette technologie, les deux zones sur-dopées sont créées par diffusion ou implantation de dopants directement dans le substrat de silicium. Après dépôt de couches de passivation et antireflet la métallisation est imprimée par sérigraphie et cette dernière diffuse au travers des diélectriques lors d'une étape de recuit rapide afin de prendre contact sur les jonctions. Par ailleurs, la structure PERT permet l'obtention d'un dispositif bifacial (avec une collecte des photons également en face arrière) mais aussi des meilleurs niveaux de passivation de surface.

En 2018, les structures Al-BSF représentaient 55-60% du marché mondial des cellules solaires à base de silicium et les cellules PERC obtenaient 35-40% des parts de marché [16], [18]. Si ces deux technologies monofaciales sont dominantes, les architectures bifaciales comme la structure PERT émergent sur le marché. Pour ces structures, les rayons réfléchis par le sol peuvent être capturés par la cellule grâce à des technologies de modules bifaciaux verre/verre ou un réflecteur placé dans le module. Ces structures conduisent à l'augmentation de 10 à 20% du productible, ce qui entraîne une réduction totale du coût de la production d'électricité.

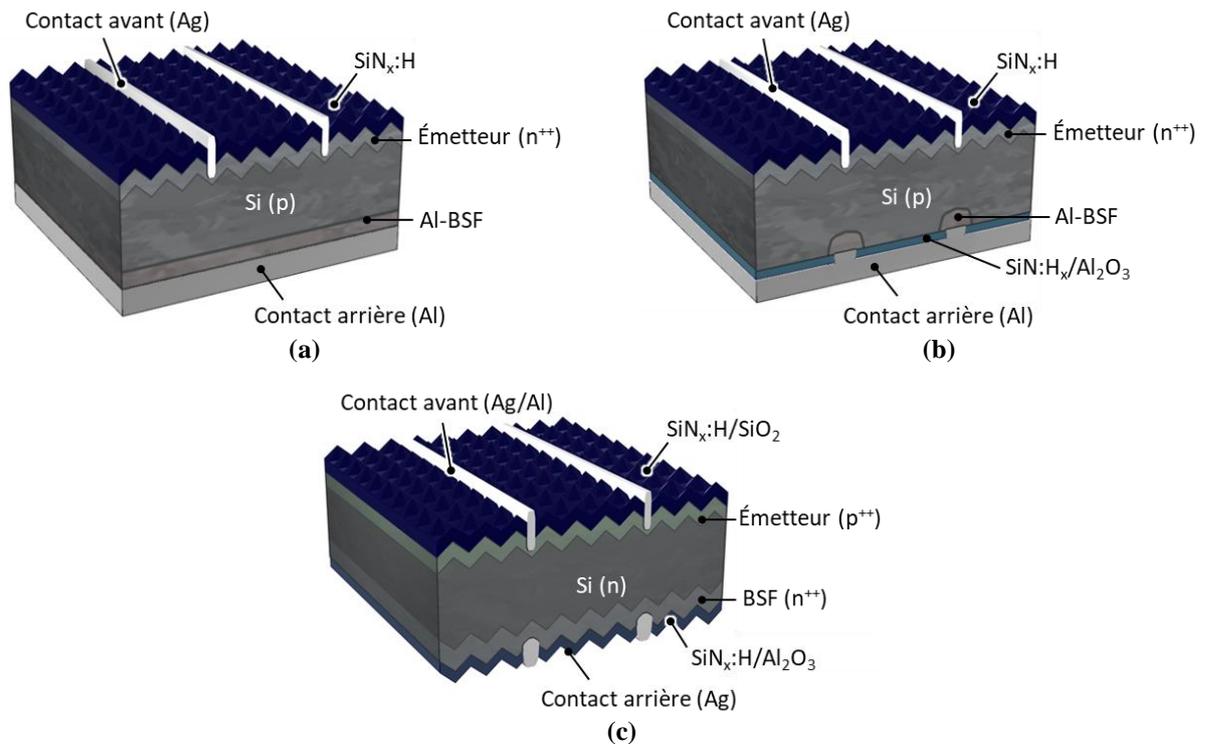


Figure I- 7 : Schématisation de différentes structures de cellules solaires silicium à homojonction : la structure industrielle standard Al-BSF (a), son évolution industrialisée PERC (b) et la structure de cellule PERT bifaciale (c).

1.1.4.b. Limitations des structures à homojonction classiques

Au-delà des limitations intrinsèques liées au matériau silicium, les structures à homojonction classiques sont aussi limitées par leur architecture. De manière générale, deux phénomènes s’opposent au sein des émetteurs standard. D’une part l’augmentation de la quantité de dopants dans la jonction améliore la prise de contact entre la métallisation et le silicium et diminue les pertes résistives. D’autre part l’augmentation de cette même quantité de dopants accroît les recombinaisons et diminue donc les paramètres V_{OC} et J_{SC} . Ces deux phénomènes agissant de manière opposée sur les capacités de la cellule photovoltaïque, un compromis est nécessaire.

Ce compromis peut notamment être exprimé en terme de densité de courant de saturation (compromis entre J_{D1} et J_{D2} , voir **Figure I- 6 p.31**) qui est directement représentative des pertes par recombinaison. Ainsi, la **Figure I- 8**, montre que pour des substrats de silicium passivés, représentatifs des zones de la cellule non contactées, ce courant de saturation diminue dès que la zone sur-dopée est plus résistive et donc présente moins de dopants. En effet, ces dopants introduisent des défauts dans le réseau cristallin du silicium et donc entraînent une augmentation des recombinaisons. Cependant ce même graphe met en évidence que pour des substrats de silicium métallisés (non passivés) représentatifs des zones contactées, alors cette densité de courant de saturation diminue avec le nombre de dopants dans la jonction. En effet, dans ce cas le nombre de dopants actifs dans les collecteurs permet de repousser les porteurs minoritaires et donc de limiter les recombinaisons à l’interface métal-semi-conducteur.

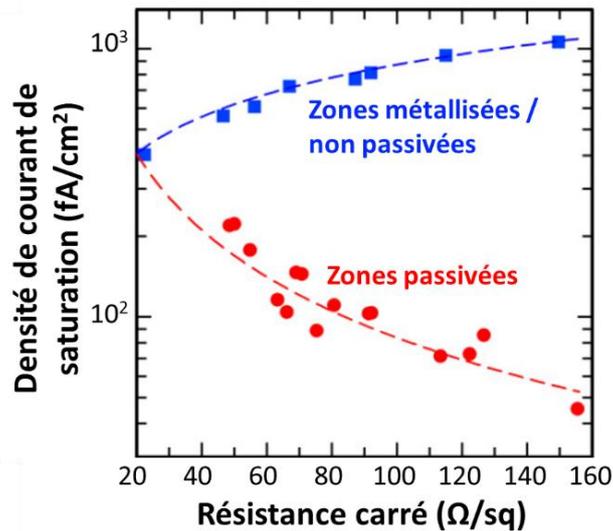


Figure I- 8 : Variation de la densité de courant de saturation en fonction de la résistance carrée de l'émetteur pour des échantillons passivés (en rouge) et non passivés (en bleu) [19].

Afin de palier à ces limitations, la technologie des émetteurs sélectifs (voir **Figure I- 9**) a été développée et peut être réalisée industriellement : la profondeur et la concentration de dopants sont augmentées uniquement au niveau des zones de contact afin de limiter la dégradation du V_{OC} rencontrée dans les cellules fortement dopées de manière homogène. Si les émetteurs sélectifs permettent de bonnes performances, leur fabrication reste complexe [20], [21]. Par ailleurs le contact direct entre le silicium et la métallisation reste très recombinaison malgré l'utilisation de forts dopages, limitant les performances des cellules à homojonction avec notamment un V_{OC} de l'ordre de 680 mV [22].

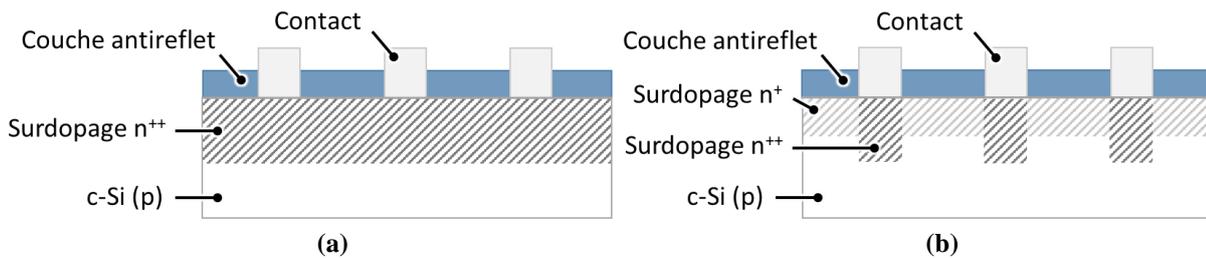


Figure I- 9 : Schématisation d'un émetteur homojonction standard (a) et sélectif (b).

Néanmoins, que l'émetteur soit standard ou sélectif, l'interface directe entre la grille métallique et le surdopage reste une zone sujette à de forts courants de recombinaison. En effet de par le contact direct métal/silicium, le substrat ne présente pas de passivation de surface sous le contact, et la densité de courant de saturation sous les contacts notée $J_{0,met}$ est alors bien plus élevée que celle obtenue sous les zones passivées.

I.2. Vers des structures à contacts passivés

Au vu des limitations rencontrées dans les cellules à homojonction classiques, de nouvelles structures de cellules solaires à base de silicium sont nécessaires afin de s'affranchir de ces verrous technologiques. Ainsi cette sous-partie se propose d'exposer dans un premiers temps le principe des structures de cellules dites à contact passivés. Suite à cela, les différentes structures de cellules à contact passivées seront détaillées et leurs limites technologiques exposées.

I.2.1. Objectifs des structures à contacts passivés

Les structures dites à contacts passivés visent à inhiber les limitations des structures à homojonction standard, en utilisant un contact indirect entre la grille métallique et le substrat de silicium. Ainsi deux structures basées sur l'insertion de couches de passivation de quelques nm d'épaisseur peuvent être identifiées pour les contacts passivés : la structure MIS (Métal/Isolant/Semi-conducteur) et la structure SIS (Semi-conducteur/Isolant/Semi-conducteur) (voir **Figure I- 10**) [23].



Figure I- 10 : Représentation schématique des deux voies de contacts passivés envisagées pour la passivation des contacts des cellules solaires silicium : la structure SIS (a) et la structure MIS (b).

La structure MIS, permet par le biais d'une couche de passivation intermédiaire, de limiter la recombinaison des porteurs minoritaires à l'interface entre le silicium et le métal, la vitesse de recombinaisons des porteurs minoritaires au niveau du contact pouvant alors se rapprocher alors de celle obtenue sur une surface passivée. Néanmoins la couche de passivation doit être ultra fine pour permettre aux porteurs de charges majoritaires de passer du silicium au contact par effet tunnel.

La structure SIS propose également l'insertion d'une fine couche de passivation entre deux couche semi-conductrice, une différence de dopage, c'est alors par la courbure de bande entre les deux semi-conducteurs que l'accélération des porteurs de charges à travers la couche de passivation est favorisée.

Ce type de jonction, répandu dans la communauté photovoltaïque, donne lieu à plusieurs approches structurelles des contacts passivés (voir **Figure I- 11**). Ces structures permettent alors de par la passivation chimique et par effet de champs, l'augmentation des valeurs de V_{OC} mais aussi de diminuer les recombinaisons au sein des dispositifs PV [24]. De manière générale, les structures à contacts passivés ont besoin de deux prérequis afin d'assurer un minimum de pertes par recombinaisons des porteurs de charges [22] :

- La présence d'une couche de passivation de surface, permettant, par passivation chimique et/ou par effet de champs, de limiter les sites de recombinaisons surfaciques. Cette couche de passivation se doit par ailleurs de ne pas limiter la conduction des porteurs. Ainsi elle peut être constituée d'un matériau isolant électriquement si son épaisseur est de l'ordre du nm, et le transport des porteurs de charges sera assuré dans ce cas par effet tunnel [26], [27] et/ou par pinholes [28], [29] et/ou hopping [30]. Elle peut aussi aider au transport des charges ou par défaut ne pas le limiter (cas des couches de silicium amorphe hydrogéné intrinsèques (a-Si :H (i)) [31]).
- La présence d'une couche séparatrice des porteurs de charges est elle aussi nécessaire. Cette dernière par sa sélectivité, permet le passage des charges minoritaires tout en repoussant les porteurs majoritaires vers le BSF. Cette sélectivité peut être obtenue par différence de niveaux de Fermi (cas des surdopages), d'énergies de gap différentes entre deux matériaux (cas de l'hétérojonction) ou de différence en travaux de sortie (cas des oxydes de métaux de transition (TMO)). Par ailleurs, il est important de noter que dans le cas de surdopages homojonctions, ces derniers pourront conduire à une augmentation des recombinaisons Auger [32], [33]. Dès lors il sera important de travailler sur les profils des surdopages afin d'optimiser l'effet du champ

électrique tout en diminuant les sites de recombinaison, et donc la quantité de dopants en présence [34]–[36].

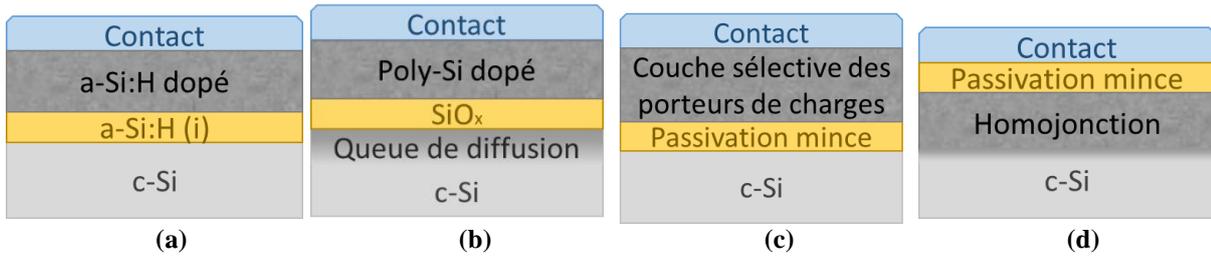


Figure I- 11 : Représentation schématique de différentes architectures de contacts passivés étudiées pour les cellules solaires à base de silicium cristallin : de type MIS (hétérojonction de silicium (a), poly-silicium dopé (b) et sans surdopage du silicium (c)) et de type SIS (basé sur une homojonction (d)). La couche de contact peut être métallique ou à base d'oxyde transparents conducteurs.

Dans la littérature, quatre technologies majeures de cellules solaires à contacts passivés à base de silicium sont identifiées : l'hétérojonction de silicium, les structures à base de couches de poly-silicium dopé sur oxyde de silicium (poly-Si/SiO_x), les approches n'utilisant pas de jonction de silicium dopé (oxydes de métaux de transition, matériaux organiques sélectifs...) et finalement les contacts passivés basés sur l'homojonction. Ces approches sont détaillées dans la suite de cette partie.

I.2.2. L'hétérojonction de silicium : une technologie mature

Les structures à hétérojonction de silicium représentent la technologie la plus mature au niveau industriel dans la famille des contacts passivés. En effet cette technologie, est entrée en production dès 1997 grâce à Sanyo (devenu Panasonic) [37]. Pour ces structures, le dopage n'est plus effectué en surface du wafer de silicium ; c'est une couche de silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) dopée obtenue par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour « Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition ») qui crée la jonction. La passivation chimique provient quant à elle de fines couches de silicium amorphe hydrogéné intrinsèque (a-Si :H (i)) insérées entre le substrat et la couche a-Si:H dopée. Malgré leur très faible épaisseur (quelques nm), ces jonctions de silicium amorphe hydrogéné sont très résistives, un contact direct de la grille métallique sur ces jonctions ne peut donc pas être envisagé car trop de pertes par résistance série émaneraient du dispositif. Ainsi pour faciliter la prise de contact, des Oxydes Transparents Conducteurs (OTC, aussi appelés TCO pour « Transparent Conductive Oxides ») sont utilisés afin de faciliter la collecte des charges, via un contact pleine plaque. La haute transparence des OTC ainsi qu'un indice optique adapté permet la transmission des rayonnements jusqu'au substrat de silicium. De manière standard ces couches d'OTC sont constituées d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO pour « Indium Tin Oxide ») déposé par pulvérisation cathodique (PC). La métallisation est alors réalisée par sérigraphie de pâte à base d'argent nécessitant un recuit à 200°C afin d'en favoriser l'adhérence et la conduction. Une schématisation d'une structure de cellule à hétérojonction de silicium ainsi que le procédé de fabrication associé sont détaillés **Figure I- 12**.

Il est important de noter que cette structure présente son émetteur en face avant qui est comparable à la plupart des structures de cellules solaires à base de silicium. Néanmoins, beaucoup de structure de cellules solaires à hétérojonction présentent un émetteur inversé [38] : la jonction P-N se trouve sur la face arrière du dispositif et n'est donc pas sujette à une exposition directe du rayonnement. Cette configuration en émetteur inversé est très présente pour ce type de structure. L'implémentation de l'émetteur en face arrière des dispositifs permet, pour la face arrière des dispositifs, d'alléger les contraintes optiques sur les OTC (et donc en améliorer les propriétés électriques) ainsi que sur

l'ombrage lié à la métallisation au niveau de l'émetteur permettant alors l'optimisation de la collecte des charges [39]. Dans le cas contraire où l'émetteur est en face avant des dispositifs alors un travail avancé sur le dopage, l'amincissement voire la cristallinité des couches d'a-Si:H dopée est nécessaire afin de limiter les pertes optiques dans la cellule. Une implémentation de l'émetteur en face arrière permet alors de réaliser une couche a-Si:H (p) plus épaisse ce qui induit un meilleur effet de champs. Cependant, la technologie des émetteurs inversés nécessite de bonne qualité du substrat de silicium qui se doit d'avoir une grande durée de vie volumique des porteurs de charges, pour maximiser l'acheminement du courant jusqu'à l'émetteur sans recombinaison [38].

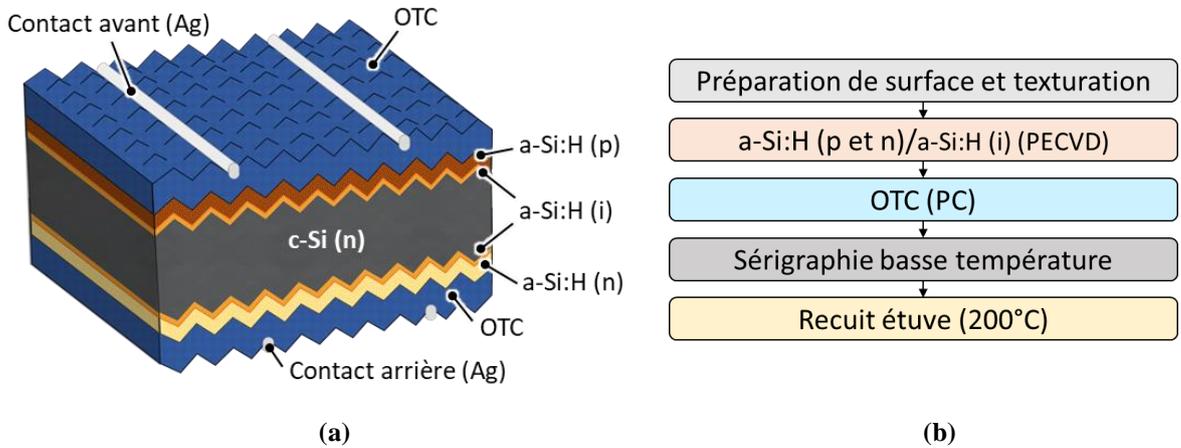


Figure I- 12 : Schématisation d'une cellule à hétérojonction de silicium à émetteur standard (a) et du procédé de fabrication associé (b).

De manière générale cette technologie présente énormément d'intérêts mais aussi plusieurs inconvénients. Ces derniers, développés dans les paragraphes suivants, sont résumés dans la **Table I- 1**. Il est important de noter que le contact indirect entre la grille métallique et le substrat de silicium permet l'obtention de valeurs de V_{OC} allant jusqu'à 750mV [40] sur un dispositif final. Cela en fait donc des cellules très peu recombinantes pouvant atteindre des rendements de conversions de 26,33% [41] (pour des configurations à contacts inter-digités en face arrière). Par ailleurs, le court procédé de fabrication des cellules [42] permet une simplification de la production mais aussi une réduction des coûts de production. Finalement la structure bifaciale de la cellule permet un gain non négligeable en production d'électricité effective.

Table I- 1 : Avantages et inconvénients de la technologie à hétérojonction de silicium.

Avantages	Inconvénients
Technologie mature et industrialisée	Sensibilité aux températures > 230°C
Haut rendement	Pâtes de sérigraphie à base de polymères
Procédé simplifié	Forte consommation d'Argent
Bifacialité	Nécessite substrat à haute durée de vie volumique initiale
Utilisation de substrats fins possible	Utilisation d'ITO
Pas de dégradation sous éclairnement	Absorption résiduelle dans les couches d'a-Si:H
	Implémentation sur ligne préexistante impossible

Par ailleurs, le procédé de fabrication basse température des cellules à hétérojonction de silicium permet de par l'absence de contrainte thermique l'utilisation plus aisée de substrats de c-Si mince [40],

[43]. Cependant, les couches de silicium amorphe hydrogéné se dégradent pour des températures excédant 250°C [44]. Cette sensibilité thermique est incompatible avec l'utilisation des pâtes de sérigraphie standard dans l'industrie photovoltaïque silicium, qui contiennent de la fritte de verre et nécessitent un recuit court et chaud (supérieur à 750°C généralement) [45], [46]. L'utilisation de telles pâtes est donc à proscrire pour les cellules solaires à hétérojonction de silicium. Ainsi de nouvelles pâtes ont dû être formulées pour de telles applications. A base de matériaux organiques, ces pâtes prennent contacts à basse température (< 250°C). Néanmoins, de par la présence de polymères, elles sont globalement moins conductrices ; ainsi, une plus grande quantité de pâte est nécessaire afin d'assurer un bon contact [47]–[49]. Cette quantité peut-être notamment obtenue par impressions successives, ce qui nécessite alors un alignement parfait des impressions afin de ne pas trop impacter la largeur des lignes qui pourrait alors affecter le taux d'ombrage. Par ailleurs leur formulation riche en argent les rend plus chères et moins viables industriellement [50].

D'une manière générale, la température des procédés impacte le matériau silicium. En effet, pour les procédés standard (haute température) des étapes de diffusion d'hydrogène dans le volume du silicium ou des traitements « getter » permettent la réduction de défauts volumiques par réparation ou extraction de défauts respectivement [51]–[53]. Ainsi les technologies « basse température » comme l'hétérojonction de silicium nécessitent des substrats de grande qualité volumique initiale afin de favoriser leurs performances [54]. Néanmoins, il est important de noter que ces dernières ne présentent pas de phénomène de dégradation sous éclairage (appelé LID, pour « Light Induced Degradation ») de par le type n des substrats utilisés majoritairement pour ces architectures [55].

Si le contact électrique créé par l'ITO est très bon, l'utilisation de ce OTC pour l'hétérojonction reste controversée pour son coût, son absorption dans l'infra-rouge ou même sa toxicité. Au vu de ces limitations, des alternatives à l'ITO doivent être trouvées (pour plus de détails voir la *partie I.3.1.b. (p.47)*). Par ailleurs, l'absorption résiduelle des couches d'a-Si:H dopée limite le courant des dispositifs photovoltaïques. Pour pallier à cela plusieurs instituts travaillent sur l'amincissement des couches d'ITO mais aussi sur sa micro-cristallisation qui au-delà du gain optique pourrait améliorer la tenue en température des dispositifs.

Au-delà des apports ou des limitations de la technologie de cellules solaires à hétérojonction de silicium, il réside une barrière majeure au déploiement massif d'une telle structure sur le marché global. En effet, le passage à une technologie hétérojonction impliquerait un fort coût pour les lignes industrielles existantes. Leur implémentation au sein du marché devrait se faire via de nouvelles lignes de fabrication et non par l'évolution de lignes de productions préexistantes à cause de la trop grosse différence de procédés avec ceux des structures à homojonction standards.

I.2.3. Le poly-silicium dopé : une alternative industrielle

Les structures incluant des couches de poly-silicium (poly-Si), ont été introduites comme une possibilité technologique dès les années 1980 [56], [57]. Néanmoins, ces dernières n'ont vraiment commencé à être étudiées pour les contacts passifs qu'à partir des années 2010. De manière générale de telles jonctions sont constituées d'une couche de poly-Si fortement dopé sur un oxyde ultra-mince aidant à la passivation chimique de l'interface. Les oxydes interfaciaux sont alors souvent des oxydes de silicium (SiO_x) pouvant être formés par voie chimique humide [58], traitements UV-Ozone [59], ou croissance thermique [60]. De la même façon, le poly-Si peut être déposé par différentes techniques comme par PECVD [60]–[63] ou dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD pour « Low Pressure Chemical Vapor Deposition ») [64]. Ces couches peuvent, par ailleurs, être dopées in-situ [65] ou ex-situ par implantation de dopant [64], [66], diffusion thermique via une source gazeuse [60] ou

via un oxyde dopé [67]. Par ailleurs, si la cristallinité des couches de poly-Si peut être obtenue dès l'étape de dépôt [64] il est envisageable d'utiliser un dépôt de couche amorphe ou partiellement cristallisée, suivi d'un recuit de cristallisation à haute température (750°C-1050°C) [63]. Ce dernier peut permettre la cristallisation contrôlée de la couche déposée, et donc l'optimisation de la taille et de la morphologie des grains, ainsi que la création de chemins de conduction au sein de l'oxyde d'interface par amincissement local de la couche de SiO_x [29]. Néanmoins, un compromis est à trouver pour optimiser le recuit sans trop détériorer l'oxyde à haute température [65]. Finalement un recuit de recristallisation permet aussi l'activation et la diffusion de dopants jusque dans le substrat de c-Si, à travers l'oxyde. Cette queue de diffusion peut-être très avantageuse pour l'effet de champs et at les courbures de bande afin d'aider les charges à traverser l'oxyde d'interface [68]. Néanmoins, une queue de diffusion trop grande au sein du substrat de silicium pourra réduire les propriétés de passivation de la jonction [69].

Cette brique technologique permet ainsi de créer une jonction passivante, résistante en température qui est très versatile lors de l'intégration en dispositif. Ainsi énormément de structures sont proposées dans la littérature afin de favoriser l'intégration du poly-Si. Trois d'entre elles sont représentées dans la **Figure I- 13**. De cette façon, en utilisant des substrats de type n, les cellules présentant des jonctions à base de poly-Si dopé ne devraient pas être sensibles à la LID.

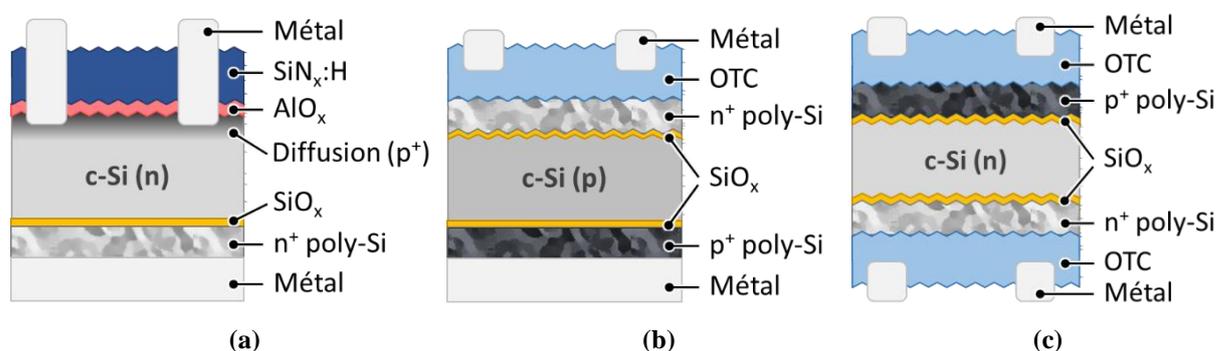


Figure I- 13 : Présentation non exhaustive de différentes structures de cellules à base de couches de poly-Si dopé proposées dans la littérature avec : une implémentation en face arrière d'une structure avec émetteur homojonction standard [61] (a), une intégration double face avec un contact métallique pleine plaque en face arrière et un OTC en face avant [58] (b) et une intégration double face du poly-Si contacté par OTC des deux côtés [64] (c).

Différentes approches peuvent être considérées pour contacter ce type de structure. Soit par contact métallique direct sur le poly-Si pleine plaque ou localisé, ou bien grâce à des couches transparentes et conductrice comme dans les structures à hétérojonction de silicium. Ainsi, le poly-Si peut être intégré en face arrière de dispositifs homojonction (voir **Figure I- 13 (a)**) et donc implémenté au sein de ligne de production déjà établie. Pour de telles structures, des rendement atteignant 25.1% pour des cellules de 4 cm² ont été obtenus en 2015 [62]. Néanmoins, les développements ainsi que l'intégration en dispositif de couches de poly-Si dopée, ne s'effectue aujourd'hui qu'à l'échelle du laboratoire et sur de petites dimensions. L'un des défis majeurs de cette technologie reste son intégration industrielle sur des substrats de grande taille.

D'autres défis majeurs ne sont pas à négliger afin de pouvoir considérer une implémentation des couches de poly-Si dopée à l'échelle industrielle. Dans un premiers temps, l'intégration des couches de poly-Si déposées sur des substrats texturés semble compromise car contrairement à un dépôt sur surface plane, ces dernières peuvent présenter un niveau passivation plus faible [70]. En effet, si le poly-Si dopé permet l'amélioration de la passivation par effet de champs, c'est la couche de SiO_x à l'interface poly-

Si/c-Si qui permet une bonne passivation chimique. Ainsi, l'inhomogénéité de croissance de l'oxyde au niveau des pointes ou vallées de pyramides, ou bien sur une orientation cristalline (111) (correspondant à l'orientation des faces des pyramides) contrairement au (100) des surface plane diminue fortement les propriétés passivantes des empilements poly-Si/SiO_x/c-Si.

Dans un second temps, la prise de contact sur le poly-Si semble dégrader fortement la passivation. En effet, des couches de poly-Si minces permettent de limiter l'absorption du rayonnement au sein de la couche (particulièrement important pour des intégrations en face avant ou pour la face arrière de cellules bifaciales). Ainsi, si l'on considère une métallisation par pâte de sérigraphie cette dernière peut diffuser à travers l'oxyde tunnel pour des épaisseurs de poly-Si minces (< 100 nm) créant alors un contact direct avec le substrat de silicium, ce qui augmente le courant de saturation localement [71]. Par ailleurs, si l'on considère une métallisation par impression de pâte de sérigraphie non traversante ou toute autre technique de dépôt de métallisation (évaporation assistée par faisceau d'électron, pulvérisation cathodique) des dégradations de la passivation sont aussi constatées. En effet, l'évaporation peut causer une dégradation de l'oxyde d'interface entraînant un cloquage de la couche de poly-Si d'où cette chute de passivation [72]. La pulvérisation cathodique, pouvant permettre le dépôt d'électrodes métalliques ou d'OTC, peut engendrer une forte diminution des propriétés de passivation de par la dégradation de surface engendrée par le bombardement ionique [73].

L'ensemble des avantages et des inconvénients liés à cette nouvelle brique technologique que sont les jonctions de poly-Si dopé sur oxyde mince est résumé dans la **Table I- 2**.

Table I- 2: Avantages et inconvénients des technologies à base de poly-Si dopé¹.

Avantages	Inconvénients
Grande diversité d'architectures possibles	
Implémentation sur production existante possible	Échelle laboratoire uniquement
Diversité des méthodes de dépôt envisageables	Absorption optique des couches
Bifacialité ?	Baisse de la passivation sur surface texturée
Implémentation haute température possible	Dégradation de la passivation après métallisation
Pas de dégradation sous éclairnement (si c-Si (n))	

I.2.4. Les cellules sans surdopage de silicium : une voie novatrice

Jusqu'ici et de manière traditionnelle, deux différentes techniques de dopage sont utilisées pour créer des zones de contacts sélectifs pour les trous ou pour les électrons : le dopage du substrat de silicium par diffusion ou implantation de dopants ou le dépôt de couches de silicium dopé (amorphe ou polycristallin). Néanmoins, ce type d'approche limite les performances des dispositifs soit par recombinaisons dans les zones surdopées (approche homojonction standard) ou absorption optique (dans les couches de silicium dopé amorphe ou polycristallin). Ainsi, de nouvelles approches émergent dans le domaine PV : les jonctions sans dopage, réalisées à l'aide d'oxydes de métaux de transition (ou

¹ Ce tableau récapitule de l'état développement de la technologie poly-Si avant le début de ces travaux (novembre 2016). La recherche ayant été particulièrement active sur les couches poly-Si dopées ces dernières années, ces dernières ont fortement gagné en maturité technologique. Pour exemple, des lignes de production commencent maintenant à émerger [75], et le poly-Si se retrouve ainsi commercialisé en module [76].

TMO pour « Transparent Metal Oxide »), de matériaux organiques, ou d'oxydes ou de sels de métaux alcalin ou alcalino-terreux [74].

Une différence de concentration de porteurs de charges permet de créer une sélectivité des porteurs, le contact sélectif peut-être induit par la courbure de bande dans le semi-conducteur [77]. Toute couche permettant ce phénomène pourra être sélective pour les électrons ou les trous et remplacer l'effet d'un surdopage. De manière générale, les couches les plus utilisées pour le transport des trous sont MoO_x [78]–[80], WO_x [79], [81], tandis que TiO_x [81], [82], LiF_x [80] et ZnO [83] peuvent être utilisés pour le transport d'électrons. Une liste, non exhaustive, des candidats à la réalisation de contacts sélectifs est introduite dans la **Figure I- 14** ; ces derniers sont représentés en fonction de leur affinité électronique.

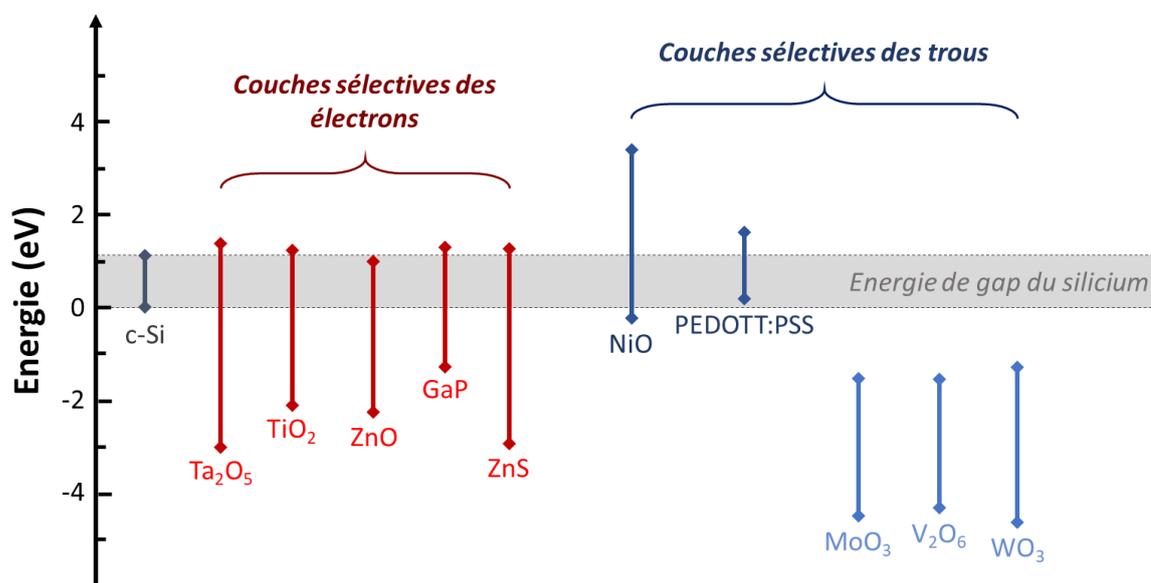


Figure I- 14 : Schématisation des affinités électroniques, exprimées en électronvolts, de différents matériaux pouvant servir à la sélectivité des électrons (en rouge) ou des trous (en bleu) [74], [85], [86]. Ces valeurs sont indicatives, elles peuvent varier selon la technique de dépôt utilisée, la stœchiométrie du matériau mais aussi son taux de dopage. Les travaux de sortie des différents matériaux ne sont pas représentés ici car ces derniers sont très dépendants du niveau de dopage du matériau et de sa structure cristallographique.

La sélectivité induite via des couches semi-conductrices peut émaner d'une différence d'affinité électronique ou bien de travaux de sortie. Il est important de noter que les valeurs de travaux de sortie ou d'affinité électroniques peuvent fortement varier en fonction des matériaux considérés, de leur stœchiométrie, des méthodes de fabrication et de la présence dopants [84].

Si l'on considère une sélectivité par affinité électronique alors, il faut considérer un recouvrement des énergies de gap des deux semi-conducteurs considérés. Ainsi, lorsque le niveau des bandes de conduction, respectivement de valence, sont très proches, le matériau considéré pourra potentiellement être sélectif pour les électrons, ou les trous respectivement. Néanmoins, la sélectivité par affinité électronique, n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour les jonctions par oxydes de métaux de transition. En effet, les valeurs des travaux de sortie (énergie entre le niveau de Fermi et celui du vide ; non représenté dans la **Figure I- 14**) jouent un rôle primordial dans la sélectivité des oxydes de métaux de transition [74], [85]. En effet, si l'on considère le MoO_x , V_2O_6 ou même le WO_x , ces derniers apparaissent dans la **Figure I- 14** en tant que couche sélective pour les trous. Pour ces dernières, ce sont les forts travaux de sorties qui implique une courbure de bande. De la même manière, un matériau à très faible travail de sortie serait sélectif pour les électrons. Afin de mieux appréhender la différence entre

sélectivité par affinité électronique ou travail de sortie, une schématisation des diagrammes de bandes est proposé **Figure I- 15** pour chacun de ces cas.

Outre la sélectivité des charges assurée par ces couches, ces dernières n'assurent pas nécessairement une bonne passivation chimique de la surface du substrat de silicium. Dès lors, de fines couches de passivation sont souvent introduites afin de limiter les recombinaisons de surface. Classiquement des couches d'a-Si:H (i) peuvent être utilisées mais limitent alors l'utilisation en température des structures. Des couches ultraminces d'AlO_x ou de SiO_x ont également pu être testées. De la même façon, une conductivité latérale insuffisante pouvant être constatée au sein de ces couches sélectives, l'utilisation d'OTC est alors nécessaire afin d'assurer l'acheminement du courant électrique jusqu'aux électrodes, l'ITO déposé par pulvérisation cathodique est alors généralement utilisé. Un schéma de ces structures est proposé **Figure I- 16**.

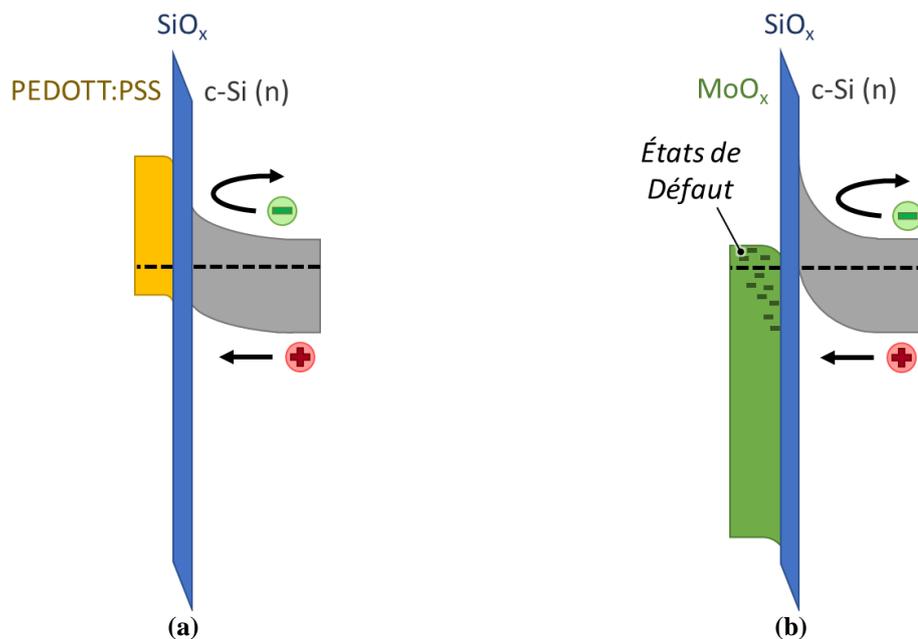


Figure I- 15 : Représentation d'un contact sélectif pour les trous, lorsque la courbure de bande est induite via l'affinité électronique des matériaux [87] (a) ou bien par différence de travaux de sortie [88] (b). Les matériaux représentés ici, PEDOTT:PSS et MoO_x ont été choisis car illustrant les deux types de phénomènes de courbures de bande exposés ici. La couche d'oxyde de silicium représentée sur les schémas, illustre la couche ultramince de passivation de surface, permettant la passivation chimique des défauts du substrat de silicium cristallin. Le SiO_x a ici été choisi de manière arbitraire, et cette couche pourrait tout aussi bien être de l'a-Si :H (i) ou tout autre couche permettant de bonne passivation chimique du c-Si.

Finalement, ce type de dispositif présente de forts potentiels de rendement notamment du fait de la bonne transparence des TMO au rayonnement ainsi qu'une facilité d'intégration pour des cellules bifaciales. Néanmoins, si ce type de dispositif a permis des rendements de conversion allant jusqu'à 22.5% (avec présence d'a-Si:H (i)) [78], l'ensemble des développements réalisés à ce jour reste à l'échelle laboratoire sur des substrats de petites tailles (4cm²). L'ensemble des avantages et des inconvénients liés à cette nouvelle brique technologique que sont les jonctions sans surdopage du silicium sont résumés dans la **Table I- 3**.

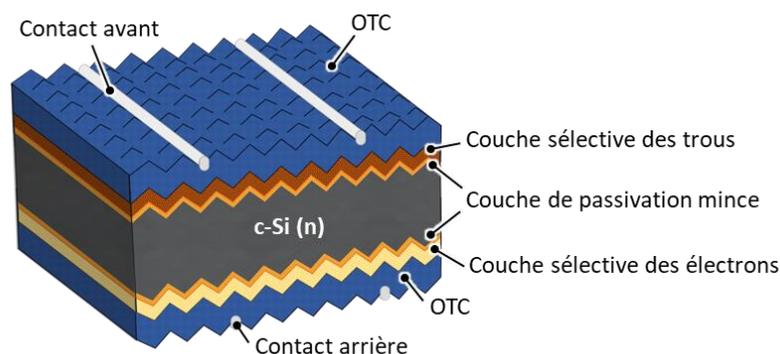


Figure I- 16 : Schématisation d'une cellule sans surdopage de silicium.

Table I- 3: Avantages et inconvénients des technologies sans surdopage de silicium².

Avantages	Inconvénients
Forte transparence des couches de TMO	Échelle laboratoire uniquement
Bifacialité	Optimisation de nouveaux matériaux nécessaire
	Sensibilité thermique (a-Si:H (i), organiques)
	Utilisation d'ITO

I.2.5. Contacts passivés basés sur une homojonction

Les différentes structures à contacts passivés développés actuellement dans la communauté scientifique, ne comportent pas de zones fortement surdopées utilisées classiquement dans le silicium cristallin. En effet, ces dernières présentent énormément de limitations technologiques (voir *partie I.1.4.b.*), en particulier dues au contact direct entre la zone surdopée et la métallisation. Dès lors que ce contact direct est présent un compromis doit être trouvé afin de limiter la densité de courant de saturation caractérisant les recombinaisons de porteurs de charges (se reporter à la **Figure I- 8**).

Il est cependant possible de surpasser cette contrainte par l'intégration d'un contact indirect sur une homojonction de silicium. Afin de minimiser le courant de saturation, le surdopage de l'homojonction doit être peu concentré et la jonction devient alors plus résistive. Sous réserve d'une bonne passivation chimique de la surface du substrat, l'utilisation d'OTC permet d'aider à la conduction latérale de la jonction résistive (voir **Figure I- 17**), tout en agissant en tant que couche antireflet. Les couches de nitrure de silicium hydrogéné ne semblent pas adaptées pour ce genre d'approche, d'une part car leur caractère isolant n'améliore pas la conduction de la jonction créée, et d'autre part car les pâtes de sérigraphie utilisées pour traverser de telles couches et prendre contact sur la jonction dégraderaient l'état de passivation de surface.

Les profils de dopants peu profonds et homogènes sont difficilement réalisables par diffusion thermique classique par voie gazeuse. Les techniques d'implantations des dopants (par faisceau d'électron ou immersion plasma) seront alors à privilégier. En effet, ces dernières permettent de gérer

² De la même façon que pour le poly-Si cette table récapitule de l'état développement des technologies à base de TMO avant le début de ces travaux (novembre 2016). La recherche a depuis bien avancé, notamment les couches d'a-Si :H (i) servant à la passivation ne sont plus systématique et sont souvent remplacée par du SiO_x [89], [90] ou de l'AlO_x [90], [91] afin de permettre une plus grande stabilité thermique. Par ailleurs, face au nombre d'oxydes sélectifs développé à l'époque, certains matériaux semblent aujourd'hui dominer : TiO_x pour le contact sélectif des électrons et MoO_x pour le contact sélectif des trous [92]. Néanmoins, la technologie reste au stade de recherche et développement et n'est pas industrialisée car pas assez compétitive face aux technologies à hétérojonction de silicium ou à base de poly-Si dopée.

la dose d'ions implantés mais aussi la profondeur de l'implantation en ajustant la température du recuit d'activation. Ce type de profils plus minces permet de réduire le nombre de défauts au sein du surdopage et donc de sites de recombinaisons. C'est seulement dans le cas des dopages très concentrés en surface ($> 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) et très peu profonds ($< 0.1 \mu\text{m}$) que l'on pourrait théoriquement obtenir de faibles courants de saturation même si la surface n'est pas bien passivée. [36]. Des procédés de recuit thermique rapide, recuit par lampe flash ou bien même recuit laser (voir **Figure I- 18**) sont nécessaires pour obtenir ces profils « passivants ». L'utilisation de ces techniques de recuits non standard dans le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques à base de silicium à homojonction, représenterait alors un coût d'investissement pour les industriels. Néanmoins, des recuits thermiques standard, bien que moins versatiles que des recuits rapides, peuvent permettre une grande diversité de profils de dopants. L'obtention de la passivation de surface est alors être obtenue par couches passivantes minces [93], [94] et/ou hydrogénation.

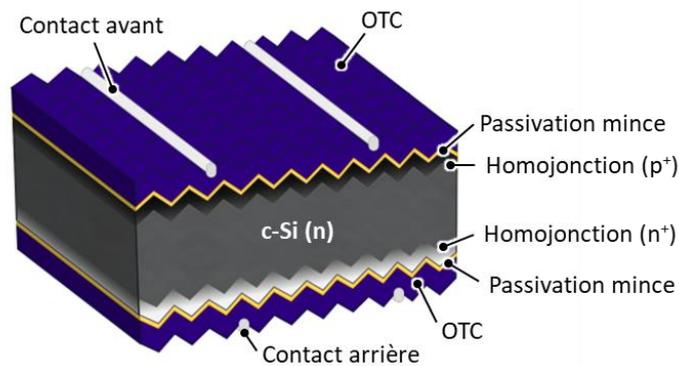


Figure I- 17 : Schématisation d'une cellule à contacts passivés basés sur une homojonction.

La passivation par couches minces peut être obtenue grâce à différents matériaux pouvant permettre de limiter les recombinaisons surfaciques par la réduction des liaisons pendantes et donc de la densité de pièges à l'interface (D_{it}). Par ailleurs, la passivation de surface peut être obtenue par effet de champ lorsqu'une forte densité de charges fixes (Q_f) est présente proche de l'interface entre la couche et le silicium. Une telle densité de charges fixes au sein d'une couche de passivation permet de repousser les porteurs majoritaires.

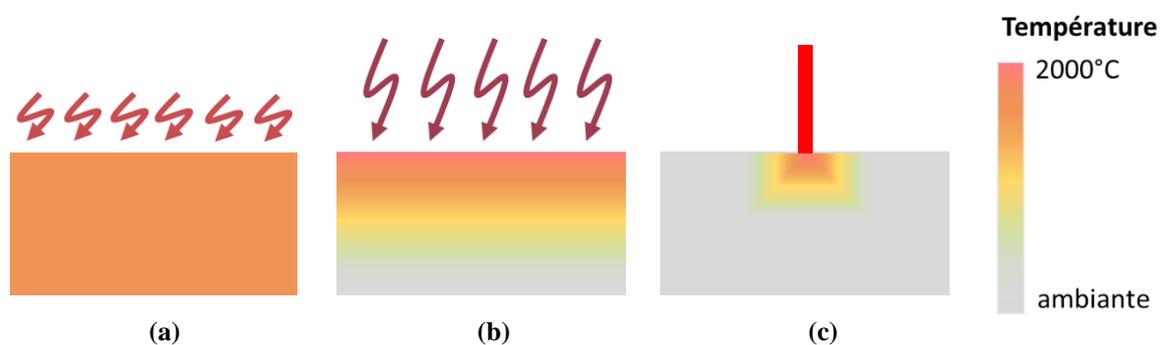


Figure I- 18 : Représentation schématique de la répartition de la chaleur lors du procédé d'activation des dopants par recuit thermique rapide (a), recuit par lampe flash (b) ou scan laser (c). Cette répartition de la chaleur impacte directement la zone où les dopants pourront diffuser et être activés.

De plus, elle favorise le transport des porteurs minoritaires à collecter. Ainsi une forte concentration de charges fixes limite les recombinaisons. A priori, les couches de passivation ultraminces, n'étant pas source d'hydrogène (ou qu'en trop petite quantité), ces dernières ne permettent pas la guérison éventuelle de défauts volumique ou en surface des substrats de silicium. Une représentation graphique

de différentes couches de passivation en fonction de leur Q_f et D_{it} est proposée **Figure I- 19**. Dans le cadre de ces travaux, les couches d' AlO_x , sélective des trous, de SiO_x sélective des électrons, et d' $a-Si:H$ (i) non sélectives mais à fort potentiel de passivation chimique seront étudiées.

Au-delà d'aider à la guérison de défauts volumiques au sein du substrat, les procédés d'hydrogénation peuvent participer à la passivation surfacique du silicium en saturant les liaisons pendantes. Classiquement, pour les cellules à homojonctions standard, l'hydrogène est apporté par environ 75nm de $SiN_x:H$ déposé par PECVD. Néanmoins, ce matériau isolant déposé en couche ultramince procurerait trop peu d'hydrogène pour assurer la passivation. Par ailleurs, les dépôts de PECVD minces (< 2 nm) restent souvent inhomogènes, de par la forte sensibilité de la réaction chimique à l'état de surface et au phénomène de croissance par nucléation localisée. Ainsi, il semble nécessaire de développer des procédés d'hydrogénation compatibles avec ces nouvelles structures.

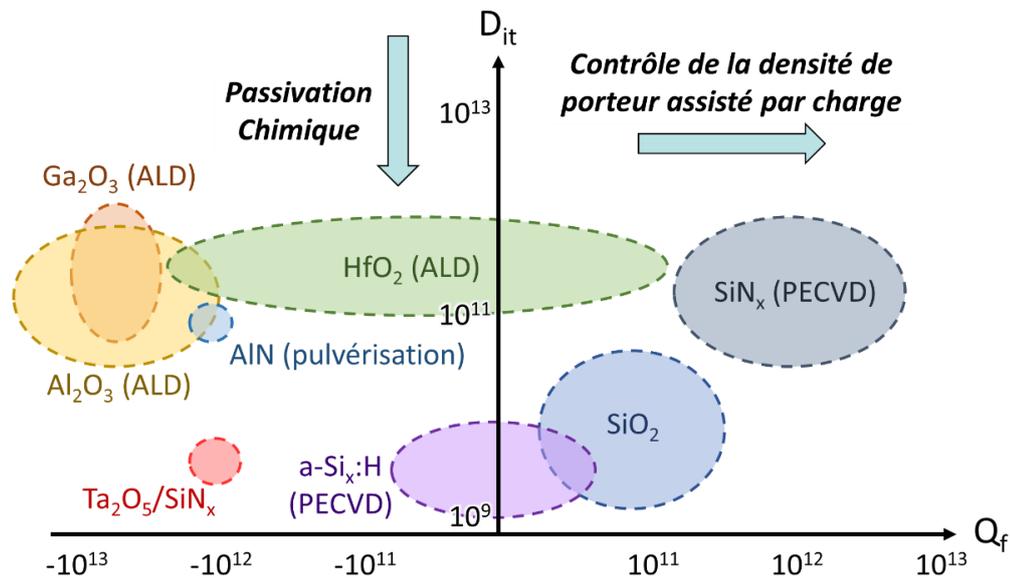


Figure I- 19 : Représentation de différents matériaux permettant la passivation du silicium. Ces derniers sont représentés en fonction de leur charges fixes (Q_f en cm^{-2}) et de la densité de pièges à l'interface avec le silicium (D_{it} en $cm^{-2}eV^{-1}$) [98].

Quelle que soit la technique de passivation envisagée une attention particulière sera portée à la surface des homojonctions peu dopées. En effet, pour minimiser les recombinaisons surfaciques, une faible densité de défauts de surface est nécessaire. Le contact, pour ces structures étant effectué par OTC, il semble nécessaire de développer des dépôts d'OTC par des procédés non agressifs ou dont les dégradations de surface pourront être réparées par traitement thermique, plasma ou hydrogène.

De manière générale, à l'heure actuelle, très peu de recherches sont effectuées sur les contacts passivés pour des cellules à homojonction (voir **Figure I- 11 (d)**). L'intégration d'OTC sur différents profils de dopant du silicium a été testée avec ou sans insertion de couches de passivation ultraminces de SiO_x [95] ou d' AlO_x [96], [97]. Ainsi, si plusieurs avantages théoriques aux contacts passivés basé sur l'homojonction peuvent être identifiés, ses inconvénients sont encore à déterminer lors du développement de cette brique technologique (voir **Table I- 4**).

Table I- 4 : Avantages et inconvénients des homojonctions passivantes.

Avantages	Inconvénients
Implémentation sur production existante possible	
Suppression du contact direct Métal/c-Si	Peu de recherche sur le sujet
Utilisation d'homojonctions mince possible	Approche à développer
Implémentation haute température possible	
Bifacialité	
Pas de dégradation sous éclairement (si c-Si (n))	

I.3. Utilisation d'oxydes transparents conducteurs pour les contacts passivés

Si au début de ces travaux de thèse différentes structures de cellules à contacts passivées existaient déjà à l'échelle laboratoire, voire industrielle pour l'hétérojonction de silicium, des limitations non négligeables de ces structures sont encore à considérer. Ainsi, cette dernière sous-partie, expose l'importance que les OTC pourraient jouer dans l'intégration des contacts passivés pour des cellules solaires à base de silicium à contacts passivés. Finalement, les trois nouvelles structures de cellules solaires que ce manuscrit propose d'investiguer ainsi que les briques technologiques à développer seront exposées.

I.3.1. Les OTC : une brique technologique nécessaire mais à développer

Les oxydes transparents conducteurs sont grandement utilisés et considérés pour l'ensemble des technologies de cellules solaires à base de silicium à contacts passivés. Si ces matériaux agissent en tant que couche antireflet et aident à la conduction au sein des structures, la couche standard d'ITO déposé par pulvérisation cathodique présente aussi quelques limitations de par la présence d'indium mais aussi des dégradations de surface liées au bombardement ionique. Cette *partie I.3.1.* justifie l'utilisation de ces couches pour les structures à contacts passivés mais souligne aussi les défis technologiques liés au développement de ces matériaux.

I.3.1.a. Vers une conduction des charges simplifiées

Dans les cellules solaires à homojonction standard, la couche antireflet étant isolante électriquement, l'intégralité du transport des charges jusqu'à la métallisation s'effectue au sein de la jonction. Cette dernière doit avoir une excellente conduction latérale afin de limiter les pertes résistives (**Figure I- 20 (a)**). Ainsi au-delà des problématiques de prise de contact et de passivation, les profils de dopant doivent être relativement profonds et concentré afin de permettre la collecte du courant électrique [99], [100].

Dans les structures à contacts passivés (hétérojonction de silicium, poly-Si fins ou encore sans surdopage du silicium), les jonctions très résistives et/ou fines ne participent que très peu à la conduction latérale des charges. Dès lors l'utilisation de couches d'OTC peu résistives est nécessaire [101]. Cette contrainte sur la résistivité très faible des couches d'OTC limite le choix du matériau. La conduction dans les OTC, comme l'ITO, s'effectue par lacunes d'oxygène ; dès lors des dépôts présentant le plus de lacunes d'oxygène sont à privilégier [102]. Les techniques de dépôt par pulvérisation cathodique sont alors de très bons candidats : l'oxygène peut être dissocié par le plasma et ainsi changer son inclusion au sein de la couche par rapport à celle de la cible céramique. Il est cependant important de

noter que si les lacunes d'oxygène participent à la conduction de la couche, la présence d'une forte concentration d'oxygène permet une meilleure transparence des dépôts [102]–[104].

Pour les approches basées sur un dopage homojonction ou des couches poly-Si épaisses (option envisageable pour des intégrations en face arrière des dispositifs), les contraintes sur l'OTC sont différentes. En effet, ces jonctions présentent une conductivité importante et dans ce cas le transport latéral des charges pourra être assuré à la fois dans la jonction et dans l'OTC, relaxant alors les contraintes de transports à la fois dans la jonction et l'OTC (voir **Figure I- 20 (b)**). De cette façon, un compromis peut être trouvé entre la résistivité de la jonction et celle de l'OTC.



Figure I- 20 : Schématisation du transport des charges si le contact localisé avec la grille métallique se trouve au niveau de la jonction (a) et si la conduction est assistée par un OTC pleine plaque déposé entre la jonction et la grille de contact.

1.3.1.b. L'indium, une limitation non négligeable

Si les propriétés opto-électriques de l'ITO sont très bonnes, son utilisation reste controversée. En effet, il augmente drastiquement les dépenses d'exploitation (aussi appelé OPEX pour « Operational Expenditure ») de la production de cellules. Tout d'abord, l'indium a un prix élevé mais surtout instable, des variations de prix entre 345\$US/kg et 705\$US/kg pour de l'indium pur à 99.99 % ayant été enregistré ces cinq dernières années [105]. De plus, l'indium est recensé dans la liste des matériaux critiques au niveau de son approvisionnement. En effet, très utilisé dans les technologies d'écrans plats, ce dernier ne présente pas beaucoup d'alternatives. Par ailleurs la production d'indium provient majoritairement des sous-produits de la production du zinc. Dès lors, il existe une dépendance de la production de l'indium vis-à-vis de celle du zinc et ce indifféremment de la demande en indium sur le marché mondial [106]. L'instabilité de la production en zinc est alors un grand frein d'un point de vue industriel.

Au-delà, de ces aspects économiques, la toxicité de l'indium, notamment sous forme d'ITO, n'est pas non plus à négliger. Des effets néfastes sur la santé ont été recensés après des études d'exposition d'indium et d'ITO sur des animaux. L'inhalation prolongée peut augmenter les risques cancérogènes, et l'apparition de tumeur du poumon notamment [107], [108]. Des mesures de sécurité supplémentaires sont alors à prendre au sein de l'industrie notamment pour les opérations de maintenance et de changement de cible ITO.

Face à ces problématiques, des matériaux alternatifs, abondants, non toxiques et peu onéreux sont à rechercher afin de développer une alternative viable et industrialisable aux couches d'oxyde d'indium dopées à l'étain. Si la recherche sur les différents OTC est active, la majorité des alternatives étudiées (comme l'oxyde d'indium dopé au tungstène (IWO) ou bien l'oxyde d'indium dopé au cérium (ICO)) pour leurs propriétés électriques et optiques ne s'affranchissent pas encore de l'indium [109], [110]. D'autres alternatives basées sur l'oxyde de zinc dopé (aluminium [111]–[114] ou bore [115]–[117]) sont aussi en cours de développement. Ces matériaux très prometteurs, semblent présenter des

problématiques d'intégration (pertes résistives [114], stabilité [118], [119]). Ainsi, si l'émergence de dépôts d'OTC pauvres en indium semble être nécessaire, un travail de développement et de compréhension de ces matériaux reste à faire afin de permettre l'intégration en cellules industrielles³.

1.3.1.c. OTC : un rôle à jouer pour la passivation de surface ?

Classiquement, les couches d'OTC sont réalisées par pulvérisation cathodique. Cette technique de dépôt est peu onéreuse et s'intègre facilement sur une ligne de production. Elle n'est cependant pas nécessairement adaptée à toutes les structures de cellules solaires car le bombardement ionique occasionné a tendance à dégrader la surface des substrats. Cette dégradation peut-être partiellement inhibée grâce aux paramètres de dépôt : en limitant la puissance du bombardement, en ajustant la température de dépôt ou en modifiant les paramètres du plasma par exemple [122]–[124]. Néanmoins, de manière standard, dans les cellules à hétérojonction de silicium notamment, ces dégradations surfaciques peuvent être annulées grâce à des recuits post-dépôt entre 150°C et 220°C [73], [125], [126].

Si la réparation des défauts de surface via un recuit est possible pour des structures à hétérojonction de silicium standard, ce n'est pas forcément le cas si l'on considère d'autres approches basées sur des couches ultra-minces et/ou des matériaux différents de l'a-Si:H. Ainsi, de nouvelles voies de préservation de la passivation sont proposées dans la littérature, notamment le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour « Chemical Vapor Deposition »). En effet, contrairement au dépôt physique en phase vapeur (PVD pour « Physical Vapor Deposition »), comme c'est le cas pour la pulvérisation cathodique, l'accroche des dépôts CVD n'est pas mécanique mais se fait par croissance d'une zone de nucléation sur la surface réactive via une réaction chimique. Cette accroche chimique permet ainsi de préserver la morphologie et la qualité de la surface. Ainsi pour préserver la surface, l'OTC peut être déposé grâce ces techniques de dépôts « douces » [112], ou bien ces dépôts peuvent être utilisés en tant que couches barrière à la dégradation occasionnée par la pulvérisation cathodique [127], [128].

1.3.2. Développement d'OTC passivants pour les cellules à contacts passivés

1.3.2.a. Les OTC passivants : une approche versatile et industrialisable

Comme évoqué dans la *partie 1.3.1*, afin de favoriser l'industrialisation des contacts par oxydes transparents conducteurs pour les cellules solaires à base de silicium plusieurs développements ont encore à être menés. En effet des couches sans indium et ne dégradant pas les propriétés de surface doivent émerger. Par ailleurs de nouvelles technologies à contacts passivés très prometteuses stimulent l'intérêt de la communauté de recherche sur les cellules photovoltaïques (voir *partie 1.2*). Or pour l'ensemble de ces structures les contacts par OTC ont un double rôle à jouer. En effet au-delà de l'aide à la conduction que ces derniers peuvent apporter (voir *partie 1.3.1.a*) ils pourraient aussi participer à la passivation notamment grâce à l'intégration d'une couche de passivation ultramine à l'interface avec la jonction ou grâce à des procédés d'hydrogénation (voir *partie 1.2.5*). Si cette participation à la passivation est particulièrement intéressante pour une intégration sur des jonctions non passivantes intrinsèquement (comme c'est le cas pour les surdopages homojonctions en général), elle peut aussi participer à l'amélioration des propriétés passivantes de certaines jonctions grâce aux mécanismes d'hydrogénation [63].

³ Il est intéressant de noter que si de nombreux problèmes étaient recensés au début de ces travaux, beaucoup d'instituts ont travaillé sur le développement de couches d'AZO ces trois dernières années, qu'il soit déposé par pulvérisation cathodique [120] ou Atomic Layer Deposition. De récents résultats ont même montré des résultats très prometteurs d'intégration d'AZO sur cellules à hétérojonction de silicium ne présentant pas d'impact sur les pertes résistives [121].

Ainsi ces travaux de thèse visent au développement d'OTC passivants pour une intégration possible sur trois types de structures bifaciales compatibles avec des procédés haute température :

- Les cellules basées entièrement sur la technologie homojonction (voir **Figure I- 21 (a)**) : ces structures au procédé simplifié, restent proche des standards industriels. Néanmoins leurs performances dépendent entièrement des propriétés passivantes des OTC à développer dans ces travaux de thèse.
- Les cellules intégrant une homojonction en face avant et du poly-Si en face arrière (voir **Figure I- 21 (b)**) : si pour ce procédé la passivation de la face avant dépend entièrement du développement des OTC passivants, la face arrière devrait présenter de bonnes propriétés de passivation grâce à la couche de poly-Si dopée.
- Les cellules intégrant du poly-Si dopé sur les deux faces du dispositif (voir **Figure I- 21 (c)**) : ce procédé permettrait une intégration bifaciale des couches de poly-Si dopées. Néanmoins, le développement de cette structure implique l'intégration de couches de poly-Si sur surface texturée ce qui peut créer une diminution de leurs propriétés de passivation [59]. Ces dernières devront par ailleurs être minces (≤ 20 nm) et peu absorbantes afin de maximiser les performances du dispositif.

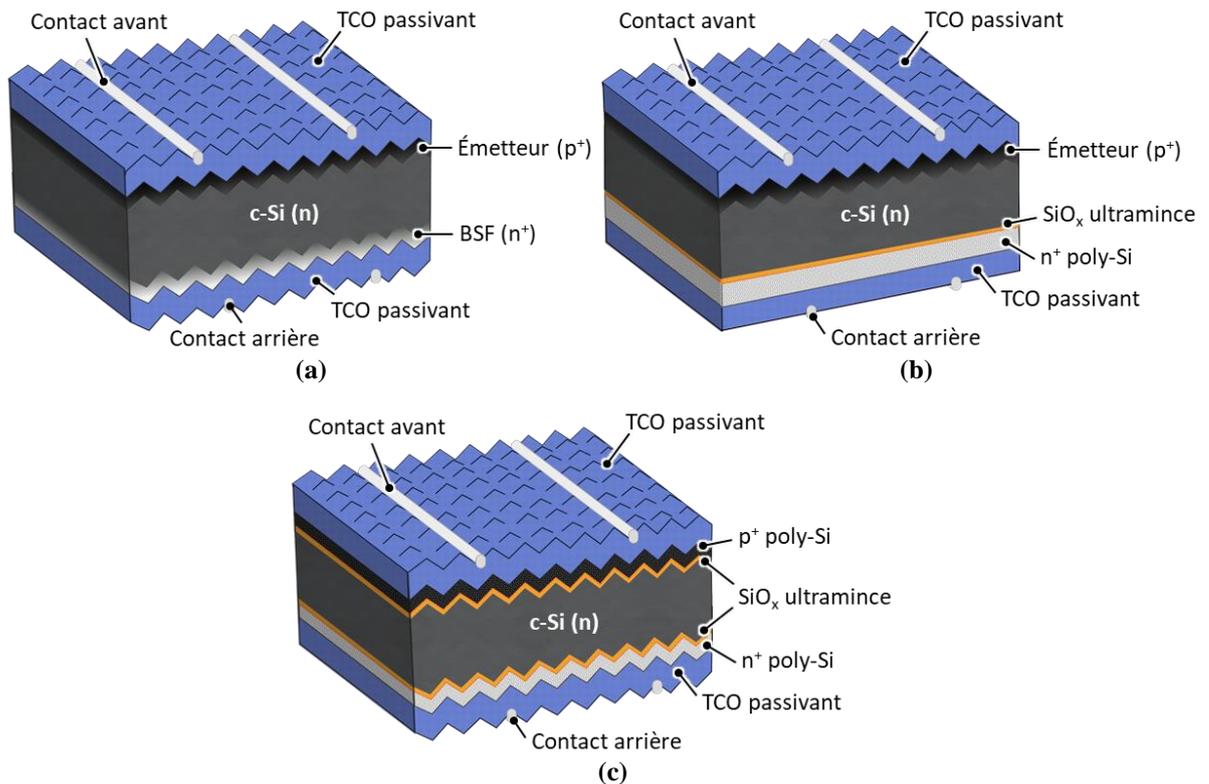


Figure I- 21 : Structures de cellules incluant des contacts par OTC passivant à développer à l'issue de ces travaux de thèse. Une structure basée sur des surdopages homojonction uniquement (a), une structure basé sur un surdopage homojonction en face avant et une jonction à base de poly-Si sur oxyde en face arrière (b) et une structure incluant du poly-Si de part et d'autre du substrat de silicium (c).

1.3.2.b. Objectifs et challenges de cette étude

Au vu des structures de cellules visées mais aussi de l'ensemble de l'état de l'art développé ci-dessus, deux problématiques majeures sont identifiées pour ces travaux de thèse. Dans un premier temps, le développement de couches d'oxydes transparents conducteurs pauvres en indium et ne

dégradant pas la passivation sera mené. Dans un second temps, le développement de contacts passivés basés sur des couches de poly-Si sur oxyde ou simplement sur une homojonction sera effectué.

Concernant les OTC sans Indium, l'oxyde de zinc a été choisi comme oxyde de prédilection. En effet ce matériau déjà étudié dans certains instituts semble être un excellent candidat pour remplacer l'ITO. Par ailleurs, deux techniques de dépôt, la pulvérisation cathodique standard et l'ALD seront étudiées et comparées dans l'objectif de développer un OTC aux propriétés électriques et optiques à minima équivalentes à celle de l'ITO standard. Ainsi, dans un souci de rigueur, les propriétés de ces deux types d'AZO seront comparées à un ITO standard déposé par pulvérisation cathodique.

Une fois la couche transparente conductrice développée, l'obtention de la passivation sera étudiée. Au vu des structures envisagées (voir **Figure I- 21**), différentes approches seront abordées : le dépôt de couches de passivation ultraminesces à l'interface OTC/homojonction, l'hydrogénation par dépôt de couche chargée en hydrogène sur l'OTC mais aussi l'implémentation de couches de poly-Si dopé obtenu par LPCVD.

Une fois les briques OTC et passivation développées, une attention particulière sera portée à l'analyse de leur intégration en dispositifs. De cette façon le transport des charges, la prise de contact métallique mais aussi les performances des cellules photovoltaïques incluant les développements menés seront étudiées.

Ainsi, suite à ce chapitre d'état de l'art et après avoir détaillé l'ensemble du matériel et des méthodes employées au cours de ces études (Chapitre II), le développement des couches d'OTC pauvres en Indium sera abordé dans le Chapitre III. Ensuite, le développement de nouvelles voies de passivation et d'hydrogénation avancées sera évoqué dans le Chapitre IV. Finalement, le Chapitre V s'intéressera aux problématiques liées à l'intégration des briques technologiques développées précédemment dans des dispositifs fonctionnels.

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961.
- [2] M. J. Kerr, P. Campbell, and A. Cuevas, "Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells," in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002.*, 2002, pp. 438–441.
- [3] G03 Committee, "Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37 Tilted Surface," ASTM International.
- [4] S. Rein, *Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- [5] M. Z. Rahman, "Modeling Minority Carrier's Recombination Lifetime of p-Si Solar Cell," *International Journal of Renewable Energy Research*, vol. 2, no. 1, pp. 117–122, 2012.
- [6] M. G. Hudedmani, V. M. Soppimath, and C. K. Jambotkar, "A Study of Materials for Solar PV Technology and Challenges," *Eur. J. Appl. Eng. Sci. Res.*, vol. 1, no. 5, pp. 1–13, 2017.
- [7] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, Sep. 1952.

- [8] R. N. Hall, “Electron-Hole Recombination in Germanium,” *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 2, pp. 387–387, Jul. 1952.
- [9] B. Haave, “N-type Czochralski silicon ingots-Oxygen-related defects in the last solid fraction,” Master’s Thesis, NTNU, 2016.
- [10] G. Coletti, “Impurities in silicon and their impact on solar cell performances,” Utrecht, 2011.
- [11] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, and A. Stella, “Oxygen precipitation in silicon,” *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 9, pp. 4169–4244, May 1995.
- [12] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, and A. Cuevas, “Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 16, p. 165202, Oct. 2012.
- [13] Y. Miyamura, H. Harada, S. Nakano, S. Nishizawa, and K. Kakimoto, “Relationship between carbon concentration and carrier lifetime in CZ-Si crystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 486, pp. 56–59, Mar. 2018.
- [14] O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina, M. H. A. Rifai, and M. Werner, “Shunt types in crystalline silicon solar cells,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 12, no. 7, pp. 529–538, 2004.
- [15] H. Hieslmair and J. Appel, “Effects of injection-level dependent bulk lifetime on cell properties,” in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2016, pp. 2434–2439.
- [16] “International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV): 2018 Results,” ITRPV, VDMA, Frankfurt am Main, Germany, 10th Edition, Mar. 2019.
- [17] S. R. Dhariwal and A. P. Kulshreshtha, “Theory of back surface field silicon solar cells,” *Solid-State Electron.*, vol. 24, no. 12, pp. 1161–1165, Dec. 1981.
- [18] “IHS Markit - PV Module Supply Chain Tracker.” 2018.
- [19] P. P. Altermatt and K. R. McIntosh, “A Roadmap for PERC Cell Efficiency towards 22%, Focused on Technology-related Constraints,” *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 17–21, 2014.
- [20] T. Röder, P. Grabitz, S. Eisele, C. Wagner, J. R. Köhler, and J. H. Werner, “0.4% absolute efficiency gain of industrial solar cells by laser doped selective emitter,” in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2009, pp. 000871–000873.
- [21] B. Hallam *et al.*, “Efficiency enhancement of i-PERC solar cells by implementation of a laser doped selective emitter,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 134, pp. 89–98, Mar. 2015.
- [22] F. Ye *et al.*, “22.13% Efficient industrial p-type mono PERC solar cell,” in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2016, pp. 3360–3365.
- [23] J. Shewchun, D. Burk, and M. B. Spitzer, “MIS and SIS solar cells,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 27, no. 4, pp. 705–716, Apr. 1980.
- [24] M. A. Green and A. W. Blakers, “Advantages of metal-insulator-semiconductor structures for silicon solar cells,” *Sol. Cells*, vol. 8, no. 1, pp. 3–16, Feb. 1983.
- [25] S. W. Glunz *et al.*, “Passivating and Carrier-selective Contacts - Basic Requirements and Implementation,” in *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2017, pp. 2064–2069.
- [26] J. Shewchun, R. Singh, and M. A. Green, “Theory of metal-insulator-semiconductor solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 2, pp. 765–770, Feb. 1977.

- [27] F. Feldmann *et al.*, “Charge carrier transport mechanisms of passivating contacts studied by temperature-dependent J-V measurements,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 178, pp. 15–19, May 2018.
- [28] T. F. Wietler *et al.*, “Pinhole density and contact resistivity of carrier selective junctions with polycrystalline silicon on oxide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 25, p. 253902, Jun. 2017.
- [29] R. Peibst *et al.*, “Working principle of carrier selective poly-Si/c-Si junctions: Is tunnelling the whole story?,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 60–67, Dec. 2016.
- [30] M. Grünewald and P. Thomas, “A hopping model for activated charge transport in amorphous silicon,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 94, no. 1, pp. 125–133, 1979.
- [31] M. Taguchi, E. Maruyama, and M. Tanaka, “Temperature Dependence of Amorphous/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 2R, p. 814, Feb. 2008.
- [32] A. Cuevas, G. Giroult-Matlakowski, P. A. Basore, C. DuBois, and R. King, “Extraction of the surface recombination velocity of passivated phosphorus-doped silicon emitters,” in *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1994, pp. 1446–1449.
- [33] P. P. Altermatt *et al.*, “Numerical modeling of highly doped Si:P emitters based on Fermi–Dirac statistics and self-consistent material parameters,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 6, pp. 3187–3197, Sep. 2002.
- [34] A. Lanterne, “Etude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium,” Université de Grenoble, INES, Le Bourget du Lac, France, 2014.
- [35] B. Paviet-Salomon, “Procédés de dopage et de recuit laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques au silicium cristallin,” Université de Strasbourg, 2012.
- [36] B. Min, J. Krügener, M. Müller, K. Bothe, and R. Brendel, “Fundamental consideration of junction formation strategies for phosphorus-doped emitters with $J_{0e} < 10 \text{ fA/cm}^2$,” *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 126–130, Sep. 2017.
- [37] M. Tanaka, S. Okamoto, S. Tsuge, and S. Kiyama, “Development of hit solar cells with more than 21% conversion efficiency and commercialization of highest performance hit modules,” in *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003*, 2003, vol. 1, p. 955–958 Vol.1.
- [38] R. Varache, A. Valla, N. Nguyen, and D. Muñoz, “Front Side Recombination Losses Analysis in Rear Emitter Silicon Heterojunction Solar Cells,” *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 302–309, Jan. 2014.
- [39] M. Bivour *et al.*, “Doped Layer Optimization for Silicon Heterojunctions by Injection-Level-Dependent Open-Circuit Voltage Measurements,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, no. 2, pp. 566–574, Mar. 2014.
- [40] M. Taguchi *et al.*, “24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, no. 1, pp. 96–99, Jan. 2014.
- [41] S. Saomoto, “World’s Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell — A World First in a Practical Cell Size.” New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) ; Kaneka Corporation, 14-Sep-2016.

- [42] A. Descoeurdes *et al.*, “Low-temperature processes for passivation and metallization of high-efficiency crystalline silicon solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 175, pp. 54–59, Nov. 2018.
- [43] A. Augusto, E. Looney, C. del Cañizo, S. G. Bowden, and T. Buonassisi, “Thin silicon solar cells: Pathway to cost-effective and defect-tolerant cell design,” *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 706–711, Sep. 2017.
- [44] M. Mikolášek *et al.*, “The influence of post-deposition annealing upon amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 189, pp. 1–6, Nov. 2014.
- [45] M. A. Green, “Crystalline silicon solar cells,” in *Clean Electricity from Photovoltaics*, vol. 1, M. D. Archer and R. Hill, Eds. 2001, p. 868.
- [46] C. Battaglia, A. Cuevas, and S. De Wolf, “High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives,” *Energy Env. Sci*, vol. 9, no. 5, pp. 1552–1576, 2016.
- [47] M. Galiazzi *et al.*, “Fine Line Double Printing and Advanced Process Control for Cell Manufacturing,” *Energy Procedia*, vol. 67, pp. 116–125, Apr. 2015.
- [48] D. Zhang, J. Moyer, and W. Zhang, “Front contact pastes with increased aspect ratio to achieve higher efficiency on screen printed solar cells,” in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2009, pp. 001321–001324.
- [49] X. Chen, K. Church, H. Yang, I. B. Cooper, and A. Rohatgi, “Improved front side metallization for silicon solar cells by direct printing,” in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2011, pp. 003667–003671.
- [50] P. P. Altermatt *et al.*, “Learning from the Past to Look Beyond the Roadmap of PERC Si Solar Cell Mass Production,” presented at the 35th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Brussels, 2018, pp. 215–221.
- [51] M. G. Young, “Reduction in Recombination Current Density in Boron Doped Silicon Using Atomic Hydrogen,” University of Arkansas, Fayetteville, 2017.
- [52] B. Hallam *et al.*, “The role of hydrogenation and gettering in enhancing the efficiency of next-generation Si solar cells: An industrial perspective: Role of hydrogenation and gettering for next-generation Si solar cells,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 214, no. 7, p. 1700305, Jul. 2017.
- [53] A. Y. Liu, C. Sun, V. P. Markevich, A. R. Peaker, J. D. Murphy, and D. Macdonald, “The gettering effect of dielectric films for silicon solar cells,” presented at the IEEE PVSC, Washington D.C., 2017.
- [54] S. De Wolf, A. Descoeurdes, Z. C. Holman, and C. Ballif, “High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review,” *green*, vol. 2, no. 1, pp. 7–24, 2012.
- [55] J. Lindroos and H. Savin, “Review of light-induced degradation in crystalline silicon solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 147, pp. 115–126, Apr. 2016.
- [56] F. A. Lindholm, A. Neugroschel, M. Arienzo, and P. A. Iles, “Heavily doped polysilicon-contact solar cells,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 6, no. 7, pp. 363–365, Jul. 1985.
- [57] N. G. Tarr, “A polysilicon emitter solar cell,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 655–658, Dec. 1985.

- [58] F. Feldmann, M. Simon, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Carrier-selective contacts for Si solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 18, p. 181105, May 2014.
- [59] A. Moldovan *et al.*, “Tunnel oxide passivated carrier-selective contacts based on ultra-thin SiO₂ layers grown by photo-oxidation or wet-chemical oxidation in ozonized water,” in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2015, pp. 1–6.
- [60] D. Yan, A. Cuevas, J. Bullock, Y. Wan, and C. Samundsett, “Phosphorus-diffused polysilicon contacts for solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 142, pp. 75–82, Nov. 2015.
- [61] B. Nemeth *et al.*, “Low temperature Si/SiO_x/pc-Si passivated contacts to n-type Si solar cells,” in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2014, pp. 3448–3452.
- [62] S. W. Glunz *et al.*, “The irresistible charm of a simple current flow pattern - 25% with a solar cell featuring a full-area back contact,” presented at the 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, 2015.
- [63] G. Nogay *et al.*, “Silicon-Rich Silicon Carbide Hole-Selective Rear Contacts for Crystalline-Silicon-Based Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 51, pp. 35660–35667, Dec. 2016.
- [64] R. Peibst *et al.*, “Implementation of n⁺ and p⁺ Poly Junctions on Front and Rear Side of Double-Side Contacted Industrial Silicon Solar Cells,” *32nd Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 323–327, Jul. 2016.
- [65] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 270–274, Jan. 2014.
- [66] U. Römer *et al.*, “Ion Implantation for Poly-Si Passivated Back-Junction Back-Contacted Solar Cells,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 5, no. 2, pp. 507–514, Mar. 2015.
- [67] R. M. Swanson, “Back side contact solar cell with doped polysilicon regions,” Dec-2008.
- [68] J. Krügener *et al.*, “Dopant diffusion from p⁺-poly-Si into c-Si during thermal annealing,” in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd*, 2016, pp. 2451–2454.
- [69] Y. Tao, V. Upadhyaya, Y. Huang, C. Chen, K. Jones, and A. Rohatgi, “Carrier selective tunnel oxide passivated contact enabling 21.4% efficient large-area N-type silicon solar cells,” in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2016, pp. 2531–2535.
- [70] S. Mack, F. Feldmann, A. Moldovan, M. Lenes, J.-M. Luchies, and M. Wolf, “Impact of Surface Morphology and Interfacial Oxide Thickness on Passivation Quality of p⁺ Polysilicon Passivating Contacts,” presented at the 35th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Brussels, 2018, pp. 587–590.
- [71] H. E. Çiftçinar *et al.*, “Study of screen printed metallization for polysilicon based passivating contacts,” *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 851–861, Sep. 2017.
- [72] B. Nemeth *et al.*, “Polycrystalline silicon passivated tunneling contacts for high efficiency silicon solar cells,” *J. Mater. Res.*, vol. 31, no. 06, pp. 671–681, Mar. 2016.
- [73] B. Demareux, S. De Wolf, A. Descoedres, Z. Charles Holman, and C. Ballif, “Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 17, p. 171604, Oct. 2012.

- [74] J. Melskens, B. W. H. van de Loo, B. Macco, L. E. Black, S. Smit, and W. M. M. Kessels, "Passivating Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells: From Concepts and Materials to Prospects," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 8, no. 2, pp. 373–388, Mar. 2018.
- [75] M. Osbourne, "Imec and Jolywood R&D collaboration on bifacial n-PERT solar cells hits a record 23.2% efficiency," *PV Tech*, 08-Apr-2019. [Online]. Available: <https://www.pv-tech.org/news/imec-and-jolywood-rd-collaboration-on-bifacial-n-pert-solar-cells-hits-a-re>. [Accessed: 23-Jul-2019].
- [76] M. Osbourne, "Trina Solar launches 425Wp bifacial i-TOPCon module," *PV Tech*, 13-Jun-2019. [Online]. Available: <https://www.pv-tech.org/products/trina-solar-launches-425wp-bifacial-i-topcon-module>. [Accessed: 23-Jul-2019].
- [77] U. Wurfel, A. Cuevas, and P. Wurfel, "Charge Carrier Separation in Solar Cells," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 5, no. 1, pp. 461–469, Jan. 2015.
- [78] J. Geissbühler *et al.*, "22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 8, p. 081601, Aug. 2015.
- [79] M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, and M. Hermle, "Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 142, pp. 34–41, Nov. 2015.
- [80] J. Bullock *et al.*, "Efficient silicon solar cells with dopant-free asymmetric heterocontacts," *Nat. Energy*, vol. 1, no. 3, p. 15031, Jan. 2016.
- [81] J. Bullock *et al.*, "Survey of dopant-free carrier-selective contacts for silicon solar cells," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd*, 2016, pp. 0210–0214.
- [82] X. Yang, Q. Bi, H. Ali, K. Davis, W. V. Schoenfeld, and K. Weber, "High-Performance TiO₂-Based Electron-Selective Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 28, pp. 5891–5897, Jul. 2016.
- [83] S. Zhong *et al.*, "Exploring co-sputtering of ZnO:Al and SiO₂ for efficient electron-selective contacts on silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 194, pp. 67–73, Jun. 2019.
- [84] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, and Z.-H. Lu, "Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 76–81, Jan. 2012.
- [85] J. Schmidt, R. Peibst, and R. Brendel, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: Present and future," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 187, pp. 39–54, Dec. 2018.
- [86] P. Stradins *et al.*, "Passivated tunneling contacts to n-type wafer silicon and their implementation into high performance solar cells," National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2014.
- [87] K. A. Nagamatsu *et al.*, "Titanium dioxide/silicon hole-blocking selective contact to enable double-heterojunction crystalline silicon-based solar cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 12, p. 123906, Mar. 2015.
- [88] L. G. Gerling *et al.*, "Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 145, pp. 109–115, Feb. 2016.
- [89] V. Titova and J. Schmidt, "Implementation of full-area-deposited electron-selective TiO_x layers into silicon solar cells," *AIP Adv.*, vol. 8, no. 12, p. 125023, Dec. 2018.

- [90] G. Masmitjà *et al.*, “Interdigitated back-contacted crystalline silicon solar cells with low-temperature dopant-free selective contacts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 9, pp. 3977–3985, 2018.
- [91] H. T. Nguyen *et al.*, “Influence of a Gold Seed in Transparent V₂O_x/Ag/V₂O_x Selective Contacts for Dopant-Free Silicon Solar Cells,” *IEEE J. Photovolt.*, pp. 1–6, 2018.
- [92] D. De Ceuster, “Passivating Contacts: Prospects for high-volume manufacturing,” presented at the PVSC 2019, Chicago, Jun-2019.
- [93] A. ur Rehman *et al.*, “Development and prospects of surface passivation schemes for high-efficiency c-Si solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 166, pp. 90–97, May 2018.
- [94] J. Panigrahi, Vandana, R. Singh, and P. K. Singh, “Study of Al₂O₃/ZnO multilayers for silicon surface passivation,” in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2016, pp. 2964–2966.
- [95] D. L. Young *et al.*, “Carrier Selective, Passivated Contacts for High Efficiency Silicon Solar Cells based on Transparent Conducting Oxides,” *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 733–740, 2014.
- [96] G. G. Untila *et al.*, “Passivation of boron-doped p+-Si emitters in the (p+nn+)Si solar cell structure with AlO_x grown by ultrasonic spray pyrolysis,” *Sol. Energy*, vol. 98, pp. 440–447, Dec. 2013.
- [97] W. Yoon *et al.*, “Transparent conducting oxide-based, passivated contacts for high efficiency crystalline Si solar cells,” in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2015, pp. 1–4.
- [98] A. Cuevas, T. Allen, J. Bullock, Y. Wan, X. Zhang, and others, “Skin care for healthy silicon solar cells,” in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd*, 2015, pp. 1–6.
- [99] S. Werner, E. Lohmüller, A. Wolf, and F. Clement, “Extending the limits of screen-printed metallization of phosphorus- and boron-doped surfaces,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 37–42, Dec. 2016.
- [100] M. Dahlinger, K. Carstens, J. R. Köhler, R. Zapf-Gottwick, and J. H. Werner, “Laser Doped Screen-printed Back Contact Solar Cells Exceeding 21% Efficiency,” *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 410–415, Jan. 2014.
- [101] M. Bivour, S. Schröer, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Silicon heterojunction rear emitter solar cells: Less restrictions on the optoelectrical properties of front side TCOs,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 120–129, Mar. 2014.
- [102] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, “Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 5, p. 2631, 1998.
- [103] H. Askari, H. Fallah, M. Askari, and M. C. Mohammadiyeh, “Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings,” *ArXiv Prepr. ArXiv14095293*, 2014.
- [104] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, and J. Stollenwerk, “Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films,” *Thin Solid Films*, vol. 326, no. 1, pp. 72–77, Aug. 1998.
- [105] U.S. Geological Survey and U.S. Department of the Interior, *Mineral Commodity Summaries*. Virginia, 2019.

- [106] W. C. Pat Shank III, B. E. Kimball, A. C. Tolcin, and D. E. Guberman, "Chapter I - Germanium and Indium," in *Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*, vol. Professional Paper 1802–I, U.S. Department of the Interior - U.S. Geological Survey, 2017, pp. I1–I27.
- [107] S. Augy, C. Guérin, and J. Lamour, "Risques sanitaires associés à l'indium et ses composés," Ecole Nationale de la Santé Publique, 2006.
- [108] E. M. Bomhard, "The toxicology of indium tin oxide," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 45, pp. 282–294, Jul. 2016.
- [109] E. Kobayashi and Y. Watabe, "Rear-emitter Silicon Heterojunction Solar Cells with Cerium Oxide-doped Indium Oxide," presented at the EU PVSEC, 2014.
- [110] M. Morales-Masis, S. D. Wolf, R. Woods-Robinson, J. W. Ager, and C. Ballif, "Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 5, p. 1600529, 2017.
- [111] G. Luka *et al.*, "Aluminum-doped zinc oxide films grown by atomic layer deposition for transparent electrode applications," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 12, pp. 1810–1815, Dec. 2011.
- [112] B. Macco, D. Deligiannis, S. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, M. Zeman, and W. M. M. Kessels, "Influence of transparent conductive oxides on passivation of a-Si:H/c-Si heterojunctions as studied by atomic layer deposited Al-doped ZnO," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 12, p. 122001, Dec. 2014.
- [113] W. L. Chen, G. S. Shen, Z. Wu, Z. Li, and R. J. Hong, "Optimizing transparent conductive Al-doped ZnO thin films for SiN_x free crystalline Si solar cells," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 7, pp. 7566–7572, Jul. 2016.
- [114] P. Carroy, D. Muñoz, F. Ozanne, A. Valla, P. Mur, and G. Rodriguez, "Analysis of Different Front and Back TCO on Heterojunction Solar Cells," *31st Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 359–364, Nov. 2015.
- [115] A. Tomasi *et al.*, "Transparent electrodes in silicon heterojunction solar cells: Influence on carrier recombination," in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd*, 2015, pp. 1–3.
- [116] A. Tomasi *et al.*, "Transparent Electrodes in Silicon Heterojunction Solar Cells: Influence on Contact Passivation," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, no. 1, pp. 17–27, Jan. 2016.
- [117] S. Martin de Nicolas, "a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells: back side assessment and improvement," Université Paris-Sud, 2012.
- [118] T. Minami, T. Miyata, and T. Yamamoto, "Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 17, no. 4, pp. 1822–1826, Jul. 1999.
- [119] S. Tabassum, E. Yamasue, H. Okumura, and K. N. Ishihara, "Damp heat stability of AZO transparent electrode and influence of thin metal film for enhancing the stability," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 7, pp. 3203–3208, Jul. 2014.

- [120] T. F. Wietler *et al.*, “High Temperature Annealing of ZnO:Al on Passivating POLO Junctions: Impact on Transparency, Conductivity, Junction Passivation, and Interface Stability,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 9, no. 1, pp. 89–96, Jan. 2019.
- [121] J.-P. Niemelä *et al.*, “Rear-emitter silicon heterojunction solar cells with atomic layer deposited ZnO:Al serving as an alternative transparent conducting oxide to In₂O₃:Sn,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 200, p. 109953, Sep. 2019.
- [122] T. Konishi and K. Ohdaira, “Indium tin oxide sputtering damage to catalytic chemical vapor deposited amorphous silicon passivation films and its recovery,” *Thin Solid Films*, Jan. 2017.
- [123] K. Tao *et al.*, “The impact of indium tin oxide deposition and post annealing on the passivation property of TOPCon solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 176, pp. 241–247, Dec. 2018.
- [124] A. H. T. Le *et al.*, “Damage to passivation contact in silicon heterojunction solar cells by ITO sputtering under various plasma excitation modes,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 192, pp. 36–43, Apr. 2019.
- [125] D. Zhang, A. Tavakoliyaraki, Y. Wu, R. A. C. M. M. van Swaaij, and M. Zeman, “Influence of ITO deposition and post annealing on HIT solar cell structures,” *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 207–213, Jan. 2011.
- [126] A. Morales-Vilches *et al.*, “Recovery of Indium-tin-oxide/silicon Heterojunction Solar Cells by Thermal Annealing,” *Energy Procedia*, vol. 44, pp. 3–9, 2014.
- [127] F. Feldmann *et al.*, “High and Low Work Function Materials for Passivated Contacts,” *Energy Procedia*, vol. 77, pp. 263–270, Aug. 2015.
- [128] B. Demarex *et al.*, “Atomic-Layer-Deposited Transparent Electrodes for Silicon Heterojunction Solar Cells,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, no. 6, pp. 1387–1396, Nov. 2014.

Chapitre II

Matériels et méthodes expérimentales

Ce chapitre présente tout d'abord, les techniques permettant la fabrication de cellules photovoltaïques. Puis, dans un deuxième temps, les outils de caractérisation qui permettent d'obtenir des informations sur les dispositifs mais aussi les briques technologiques développées sont détaillées. Finalement, les différentes techniques de simulations utilisées au cours de ce travail de thèse sont définies dans une troisième partie.

Sommaire

II.1. Procédés associés à la fabrication de cellules solaires silicium	60
II.1.1. Préparation de surface des substrats de silicium.....	60
II.1.2. Réalisation de jonctions	61
II.1.3. Dépôts de couches minces fonctionnelles	64
II.1.4. Métallisation des précurseurs de cellules par sérigraphie	67
II.1.5. Ouverture de jonction.....	68
II.2. Méthodes de Caractérisation	68
II.2.1. Caractérisation des propriétés optiques	68
II.2.2. Caractérisation des propriétés électriques	70
II.2.3. Caractérisations spécifiques à l'application photovoltaïque	75
II.3. Simulations	76
II.3.1. Caractérisation des interfaces électriques par mesure 4-pointes	77
II.3.2. Modélisation des pertes résistives en série	78
II.4. Références bibliographiques du Chapitre II	78

II.1. Procédés associés à la fabrication de cellules solaires silicium

II.1.1. Préparation de surface des substrats de silicium

Après la croissance des lingots de silicium, ces derniers sont découpés en plaquettes minces ($\approx 180 \mu\text{m}$). Ces substrats présentent alors une surface fortement défectueuse et riche en impuretés. Il est ainsi nécessaire d'enlever cette couche surfacique par un traitement chimique [1].

De manière générale une texturation de surface de part et d'autre du substrat de silicium est réalisée. Ces surfaces texturées s'obtiennent par réaction chimique anisotrope au sein d'un bain chaud d'hydroxyde de potassium (KOH) à 3,1% [2], [3]. Cette solution favorise l'attaque préférentielle de certains plans cristallographiques permettant ainsi le passage d'une surface plane (100) à une texturation pyramidale aléatoire de quelques microns de hauteur, où les faces des pyramides sont orientées selon le plan (111) et leur base selon le plan (100) [4], [5]. La texturation des plaquettes permet ainsi de grandement réduire la réflectivité de la surface ce qui maximise le rayonnement transmis au substrat et donc la génération de porteurs dans les dispositifs (voir **Figure II-1**).

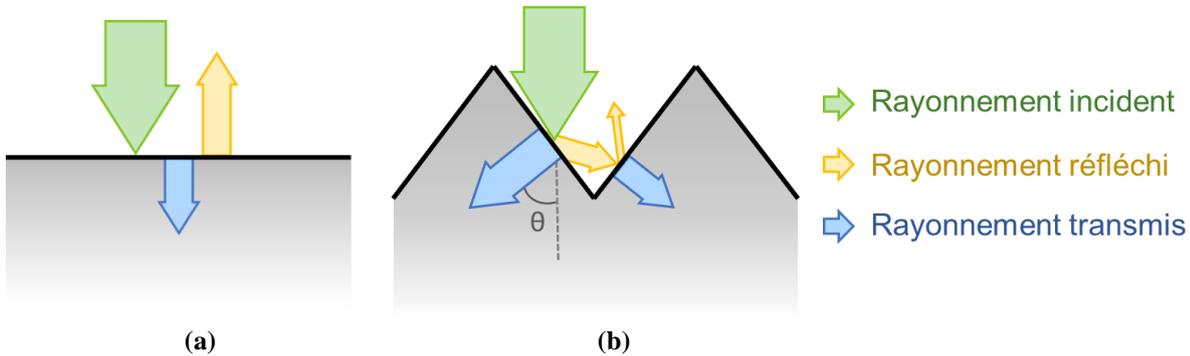


Figure II-1: Schématisation de la réflectivité sur une surface plane (a) et texturée (b).

Si la texturation de surface est primordiale en face avant des cellules photovoltaïques à base de silicium, un polissage de la face arrière par solution KOH, dilué à 20%, peut être envisagé. En effet, si le KOH, permet une gravure anisotrope des pyramides, à plus forte concentration et par changement de surfactant, cette gravure une gravure rapide, toujours anisotrope, permet la formation de mésas en surface du substrat liés à cette gravure préférentielle sur le 100 [6]. Le polissage de la face arrière du substrat de silicium peut permettre de diminuer les pertes par recombinaisons sans être néfaste aux propriétés optiques de la cellule [7]. Néanmoins, le polissage simple face peut engendrer une complexification du procédé de fabrication des cellules photovoltaïque, lorsque non combiné avec le retrait de couches non désiré, comme cela peut être le cas dans le procédé Al-BSF. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, cette solution ne sera envisagée que pour une implémentation de couches de poly-Si dopé en face arrière des dispositifs. En effet, pour l'heure les couches de poly-Si/SiO_x présentent de meilleures propriétés sur surface polie : le SiO_x mince peut présenter des inhomogénéités de croissance sur surface texturée qui peuvent altérer les propriétés de passivation de surface [8].

Ces traitements chimiques de polissage et texturation sont généralement suivis de nettoyages supplémentaires permettant l'élimination d'éventuelles traces d'impuretés métalliques mais aussi de la désoxydation des substrats. En fin de procédé il peut être intéressant de terminer par un rinçage ozoné pour obtenir en surface une couche de SiO_x homogène et stable dans le temps. Il est important de noter que ces étapes de nettoyage peuvent être réalisées après une étape de dopage du substrat de silicium. Par ailleurs, dans le cas de certains procédés comme pour la réalisation de couches d'a-Si:H (i) [9], la

présence d'un oxyde de surface est à éviter, et une étape de désoxydation dans le HF (acide fluohydrique) est alors nécessaire juste avant le dépôt.

II.1.2. Réalisation de jonctions

Deux types de jonctions peuvent être réalisées pour la fabrication des cellules solaires silicium : les jonctions P-N, et les jonctions « High-Low » (N^+ -N ou P^+ -P). Les jonctions P-N constituent l'émetteur de la cellule photovoltaïque ; elles sont généralement réalisées par création de zone surdopée p^+ sur un substrat de type n (ou de zone surdopée n^+ dans le cas où le substrat de silicium est de type p). Elles permettent l'apparition d'un champ électrique permettant l'accélération des porteurs de charges minoritaires du substrat vers la zone surdopée où elles sont collectées. Les jonctions « High-Low » permettent quant à elles la création d'un champ de surface repoussant les porteurs minoritaires et limitant ainsi les recombinaisons au sein du dispositif [10].

Pour les cellules silicium à homojonction standard, les étapes de surdopage n^+ ou p^+ sont réalisées classiquement par diffusion thermique à partir de précurseurs gazeux (typiquement $POCl_3$ et BCl_3/BBR_3). Le dopage par implantation par immersion plasma se présente comme une alternative intéressante et a également été utilisé dans ces travaux. Finalement au cours de cette thèse les jonctions créées par dépôt de couche de poly-Si/ SiO_x ont aussi été étudiées. Cette partie présente ainsi les différentes techniques de fabrication des jonctions mises en œuvre au cours de ce travail.

II.1.2.a. Dopage par diffusion thermique (voie gazeuse)

Pendant la diffusion thermique par voie gazeuse les wafers sont plongés dans une atmosphère riche en atomes dopants (accepteurs ou donneurs). Ces derniers réagissent avec l'oxygène présent pour se déposer sous la forme d'un oxyde dopé sur l'intégralité de la surface. Le procédé de diffusion thermique est réalisé à haute température (entre $800^\circ C$ et $1000^\circ C$) et est constitué de deux étapes : une première de dépôt de l'oxyde dopé et une seconde de redistribution des dopants de l'oxyde dopé vers le substrat de silicium créant ainsi une zone surdopée [11]. Suite à cette étape de diffusion thermique, une désoxydation dans un bain de HF est généralement réalisée afin d'éliminer la couche d'oxyde dopé présente en surface.

De manière générale, le dopage n^+ a été réalisé grâce à l'inclusion de phosphore sur une profondeur d'environ $0,60 \mu m$, alors que le dopage p^+ a été réalisé par inclusion de bore sur une profondeur de $0,40 \mu m$. L'oxyde de silicium ayant tendance à capter le bore par affinité, il repousse le phosphore ce qui donne lieu à la déplétion, respectivement l'augmentation, de la concentration en surface des dopants en surface des substrats (voir **Figure II- 2**).

Afin d'éviter la diffusion des mêmes atomes dopants sur les deux faces du wafer une barrière de diffusion peut être placée sur la face à protéger. Cette couche protectrice réalisée par un dépôt diélectrique (habituellement $SiO_x:H$ ou $SiN_x:H$ par PECVD) est ensuite enlevée par traitement chimique avant d'effectuer le second dopage ou de continuer la suite du procédé.

II.1.2.b. Dopage par implantation ionique par immersion plasma

L'implantation ionique consiste à introduire des espèces précédemment ionisées au sein d'un matériau cible en les accélérant par l'application d'une différence de potentiel. Classiquement, l'implantation ionique est réalisée par faisceau d'ions ; la sélection des espèces implantées est alors effectuée grâce à un filtre de masse qui permet, selon l'angle de déviation, la sélection par champ magnétique d'une seule masse ionique. Si cette technique est fortement utilisée en micro-électronique,

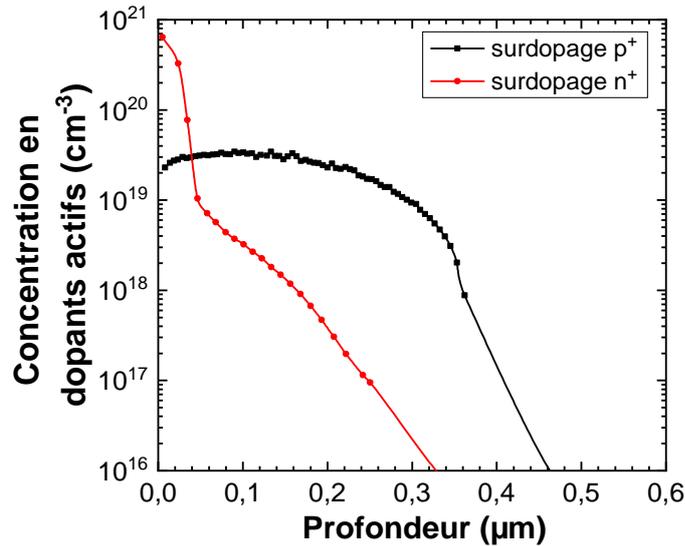


Figure II- 2 : Profils en dopants actifs de jonctions p⁺ (bore) et n⁺ (phosphore) réalisées par voie gazeuse.

elle n'est pas très répandue dans l'industrie photovoltaïque à cause de son coût élevé et ses faibles cadences de production.

Récemment, la technique innovante d'implantation ionique par immersion plasma (aussi connue sous le sigle PIII pour « Plasma Immersion Ion Implantation ») a gagné l'intérêt des industriels de par sa plus forte cadence de production, le moindre coût des équipements par rapport aux implanteurs par faisceau d'ions, mais aussi par la versatilité des profils que peuvent offrir les techniques d'implantation par rapport à la diffusion thermique classique [12], [13].

L'immersion plasma consiste à placer le substrat à implanter sous vide (environ 10⁻⁶ mbar) directement en contact avec la source d'ions. Le gaz contenant l'espèce à implanter est alors introduit dans la chambre et ionisé par plasma. Grâce à une différence de potentiel pulsée (de l'ordre du kV) entre le porte échantillon (cathode) et l'enceinte de dépôt, les ions positifs présents dans le plasma sont accélérés et implantés en surface de l'échantillon. Une représentation schématique d'un système d'implantation par immersion plasma est présentée sur la **Figure II- 3**.

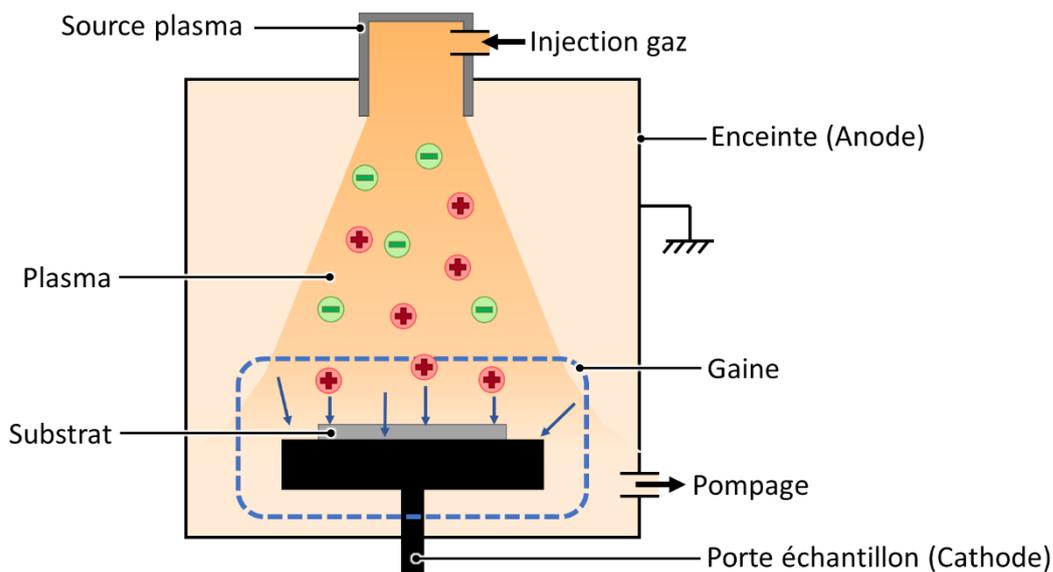


Figure II- 3 : Schématisation d'un système d'implantation ionique par immersion plasma.

Suite à l'implantation, une zone amorphe riche en dopants est créée en surface du substrat, et la diffusion thermique de ces dopants est obtenue par un recuit haute température (entre 800°C et 1050°C). Ce dernier est nécessaire pour permettre la diffusion et l'activation des dopants mais aussi la guérison des défauts créés lors de l'implantation. La température de recuit influence ainsi fortement la profondeur du profil de dopants, tandis que le pic de concentration à la surface du substrat est quant à lui dépendant de la dose d'ions implantés.

Pour cette étude l'implantation ionique par immersion plasma a été réalisée dans un équipement Pulsion Solar de la société française IBS (Ion Beam Services). Cet équipement industriel développé spécifiquement pour des applications photovoltaïques, permet par ses fortes cadences et sa capacité de chargement de 21 plaquettes simultanément son implémentation au sein d'une ligne de production [14].

II.1.2.c. Dépôt de poly-Si dopé par LPCVD

Comme décrit en *partie I.2.3*, le poly-Si dopé déposé sur SiO_x mince représente une alternative prometteuse aux homojonctions standard. En effet, cet empilement permet à la fois la sélectivité et le transport des charges mais assure également d'excellentes propriétés de passivation de surface. Ainsi, pour cette étude, l'analyse et l'intégration de telles couches au sein des dispositifs, notamment en face arrière, ont été réalisées. S'il existe différentes possibilités de réaliser les couches de poly-Si dopées, dans le cadre de ces travaux, ces couches de poly-Si mince ont été obtenues par LPCVD en utilisant un dopage phosphore in-situ. Dans ce cadre, l'équipement industriel HORTUS de SEMCO SmarTech a été utilisé.

De manière générale, la technique de dépôt chimique en phase vapeur (où CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») consiste à introduire dans une chambre de dépôt des précurseurs gazeux qui vont alors, grâce à une énergie d'activation (généralement thermique ou plasma dans le cas de la PECVD), réagir chimiquement avec la surface du substrat à recouvrir. Dans le cas où plusieurs précurseurs sont nécessaires à la formation de la couche mince ces derniers peuvent par ailleurs interagir entre eux. Le principe de fonctionnement des dépôts CVD est rappelé **Figure II- 4**. Les dépôts par LPCVD sont des dépôts CVD ayant lieu à pression sub-atmosphérique [15], [16].

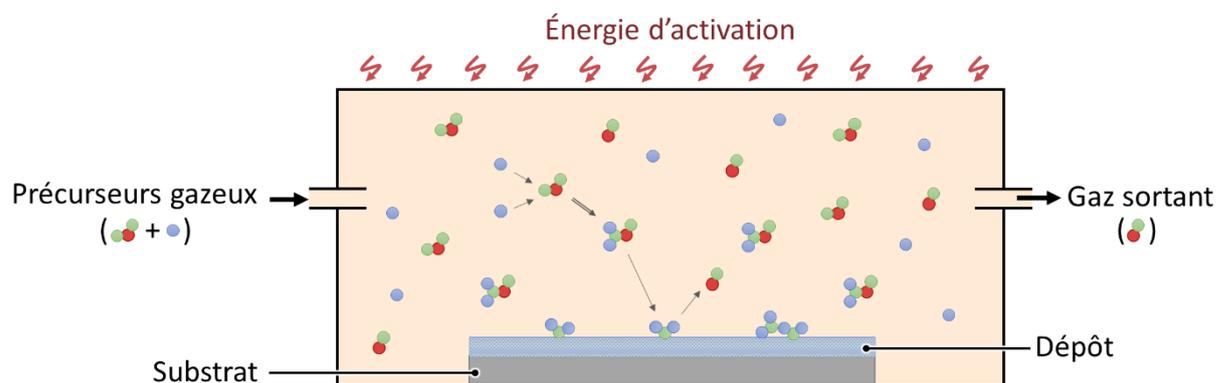


Figure II- 4 : Principe de fonctionnement des dépôts CVD.

Un rinçage ozoné a été réalisé avant tout dépôt de jonction de poly-Si dopé afin de maximiser l'homogénéité du dépôt mais aussi les propriétés de passivation des dispositifs. Cet oxyde mince formé en surface du substrat de silicium, est ensuite thermalisé sous injection de dioxygène (O₂) au sein de la chambre LPCVD afin de permettre sa densification et une meilleure stœchiométrie. Suite à cette thermalisation le dépôt de silicium dopé partiellement cristallisé [17] est réalisé autour de 600°C par introduction de silane (SiH₄) et de phosphine (PH₃). Suite à cette étape de dépôt, un recuit haute

température (850-950°C) est nécessaire afin de permettre une meilleure cristallisation du dépôt, l'activation des charges et la formation d'une queue de diffusion mince dans le substrat de silicium [18].

II.1.3. Dépôts de couches minces fonctionnelles

La fabrication de couches minces est indispensable aux dispositifs photovoltaïques à base de silicium. En effet afin de maximiser les propriétés optiques, de passivation voire de conduction, l'ajout de films fonctionnalisés est nécessaire. Classiquement pour les cellules à homojonction standard, des dépôts de films antireflets hydrogénés de $\text{SiN}_x\text{:H}$ déposés par PECVD sont réalisés. Ces derniers sont parfois couplés à des couches d' AlO_x et de SiO_x réalisées par voie thermique, PECVD ou ALD, afin de maximiser les propriétés de passivation. Dans le cadre des nouvelles structures de cellules envisagées pour cette étude, d'autres matériaux et techniques de dépôt ont été investiguées afin de permettre la réalisation de couches conductrices (OTC) permettant également l'obtention de la passivation de surface. De cette façon des techniques de dépôt chimique, PECVD et ALD, mais aussi physique comme la Pulvérisation cathodique (PC), ont été utilisées. Ces différentes techniques ainsi que les matériaux déposés via ces dernières sont exposés dans cette sous partie.

II.1.3.a. La PECVD

Les dépôts par PECVD, sont eux aussi une sous-catégorie des dépôts CVD [15], [16]. Ainsi, l'énergie d'activation des précurseurs gazeux est apportée grâce à un plasma. Cette technique permet notamment de réduire les temps et les températures de dépôt par rapport à un dépôt CVD standard. Dans le cadre de cette étude deux matériaux différents ont pu être déposés par PECVD, le $\text{SiN}_x\text{:H}$ et l'a-Si:H (i).

La couche de nitrure de silicium hydrogéné a pour objectif premier de minimiser la réflexion de la lumière à la surface du substrat. Cette couche antireflet, permet aussi, grâce à sa forte concentration en hydrogène, la réparation de défauts surfaciques et volumiques du silicium par la saturation des liaisons pendantes [19]–[21]. Le dépôt de $\text{SiN}_x\text{:H}$, est réalisé à basse fréquence par injection de SiH_4 et d'ammoniac (NH_3). Classiquement les dépôts sont réalisés autour de 450°C mais dans le cadre de ces travaux des dépôts à plus basse température (330°C) ont aussi été investigués. L'épaisseur de dépôt à réaliser peut être modifiée via la variation du temps de dépôt. Deux équipements différents ont pu être utilisés afin de réaliser les dépôts de $\text{SiN}_x\text{:H}$:

- L'équipement TWYN industriel développé par SEMCO SmarTech, permettant de réaliser des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ standard optimisées a été utilisé comme référence.
- Un équipement versatile développé par Vegatec nous a permis de faire des tests de dépôt sous différentes conditions mais aussi sur des échantillons pouvant être potentiellement contaminants (présence d'AZO contenant aluminium et zinc) et nécessitant un équipement dédié.

Les dépôts d'a-Si:H (i) ont quant à eux été réalisés dans un équipement industriel développé par Meyer Burger. Ces dépôts ont été effectués à 200°C, et sur des substrats de silicium désoxydés au préalable. Généralement, pour les technologies à hétérojonction de silicium des couches d'a-Si:H (i) entre 2 et 7 nm d'épaisseur sont réalisées pour permettre une bonne passivation chimique de la surface, puis des couches d'a-Si:H dopées n^+ ou p^+ sont ensuite ajoutées sur la couche intrinsèque afin d'améliorer la passivation par effet de champs mais aussi d'assurer le transport des charges. Dans le cadre de notre étude, les couches d'a-Si:H (i) seront investiguées de deux façons différentes :

- En tant que couches de passivation minces pour des structures à homojonctions avancées. Ainsi l'objectif sera l'obtention d'une bonne passivation de surface ($i\text{-}V_{OC} > 700\text{mV}$) pour des épaisseurs inférieures à 2 nm afin de permettre le passage des charges.

- En tant que couches de passivation de référence : des couches standard de a-Si:H (i) épaisses de 7 nm permettront d'évaluer les dégradations de passivation liées au dépôt des OTC.

II.1.3.b. Dépôt par ALD thermique

Pour la technique de dépôt par ALD thermique, les précurseurs de la réaction sont introduits l'un après l'autre sans que ceux-ci ne se retrouvent jamais simultanément dans la chambre du dépôt. Ceci est obtenu grâce à un système de purge du réacteur entre chaque injection de gaz. Cette technique permet alors la formation du dépôt par superposition de couches atomiques et c'est la répétition de ce procédé pendant un certain nombre de cycles qui donnera l'épaisseur de la couche. Pour les équipements standards, les dépôts s'effectuent sous vide secondaire, et la stabilité thermique de la chambre au cours des dépôts est primordiale afin d'assurer la conformité et l'homogénéité des couches minces. La **Figure II- 5** schématise le dépôt par ALD thermique en prenant pour exemple la formation d'oxyde de zinc (ZnO). Dans le cadre de ces travaux l'ALD thermique a été employée afin de réaliser des dépôts d' AlO_x et d'AZO.

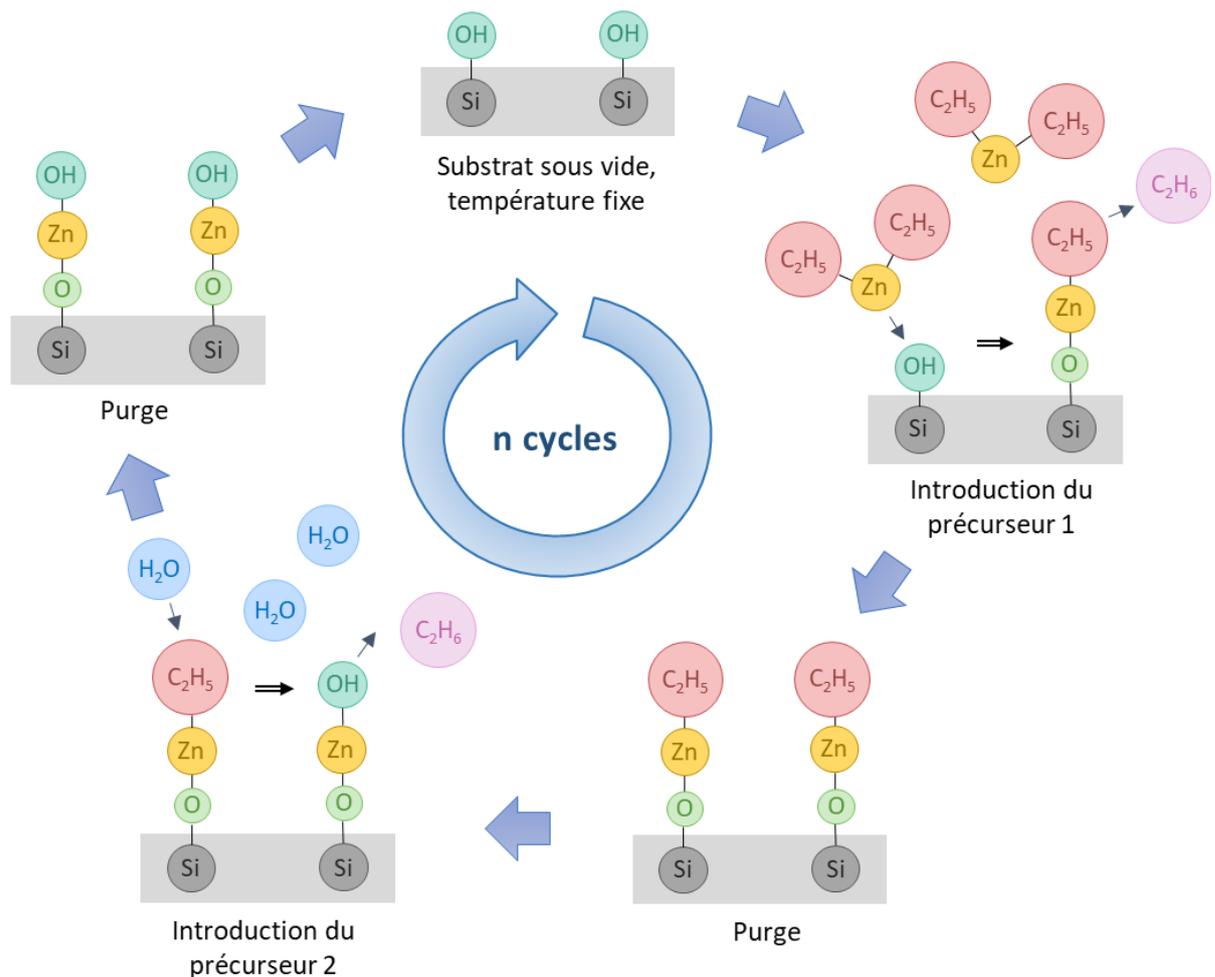


Figure II- 5 : Déroulement du procédé de dépôt de ZnO par ALD.

Les dépôts d'alumine dans le réacteur sont effectués à 200°C avec comme précurseurs le TMA (triméthylaluminium : $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$) et l'ozone (O_3). En pratique, l'eau est souvent utilisée comme oxydant à la place de l'ozone, néanmoins, les dépôts peuvent présenter alors une instabilité notable des propriétés de passivation dans le temps [22]. L' AlO_x a été utilisé en tant que couche passivante à la fois afin de tester ses propriétés en tant que passivation ultramince (< 2 nm) mais aussi en référence pour des couches allant de 5 nm à 10 nm d'épaisseur.

Le procédé de dépôt d'AZO par ALD-thermique bien que théoriquement similaire à ce qui a été expliqué précédemment, diffère légèrement de par l'incorporation d'atomes d'aluminium dans l'oxyde de zinc. En effet trois précurseurs sont alors à considérer : le TMA, le DEZ (diéthylzinc : $(C_2H_5)_2Zn$) et l'eau. Le dépôt est réalisé en effectuant un dépôt de ZnO (alternance de DEZ et H_2O) puis en introduisant le TMA de manière régulière en remplacement du DEZ, permettant ainsi le dopage de l'oxyde de zinc par l'aluminium [23]. Les couches d'AZO sont utilisées comme OTC, nécessitant des couches de plusieurs dizaines de nanomètres (entre 40 nm et 100 nm), Ce procédé ayant été développé pendant la thèse, plusieurs ratios de précurseurs DEZ/TMA ont été étudiés afin de pouvoir déterminer la couche présentant les meilleures propriétés électriques et optiques.

II.1.3.c. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (PC) appartient à la famille des dépôt PVD : la formation du dépôt sur le substrat ne se fait pas par réaction chimique avec la surface mais par accroche mécanique [15]. Les dépôts par PC permettent la fabrication rapide de couches à faible coût ; néanmoins, cette technique peut entraîner une dégradation de la surface de l'échantillon et des couches de passivation le cas échéant [24]–[26].

Cette technique de dépôt consiste à placer les échantillons sous vide, et à créer un plasma (d'argon (Ar) dans le cas des dépôts considérés) au sein de la chambre de dépôt. Les ions Ar^+ du plasma vont alors bombarder la cible du matériau à déposer grâce à une différence de potentiel entre le porte-échantillon et la cible. Les atomes alors éjectés peuvent éventuellement réagir avec certaines espèces présentes au sein du plasma (par exemple du dioxygène O_2) avant de se déposer sur le substrat. Une schématisation du principe de fonctionnement des dépôts par pulvérisation cathodique est proposée **Figure II- 6**. Plusieurs paramètres de dépôt peuvent modifier les propriétés (morphologiques, optiques, électriques) de la couche déposée comme la composition de la cible, la température, la pression de la chambre, la puissance du bombardement ionique ainsi que le flux de gaz précurseurs pendant le dépôt.

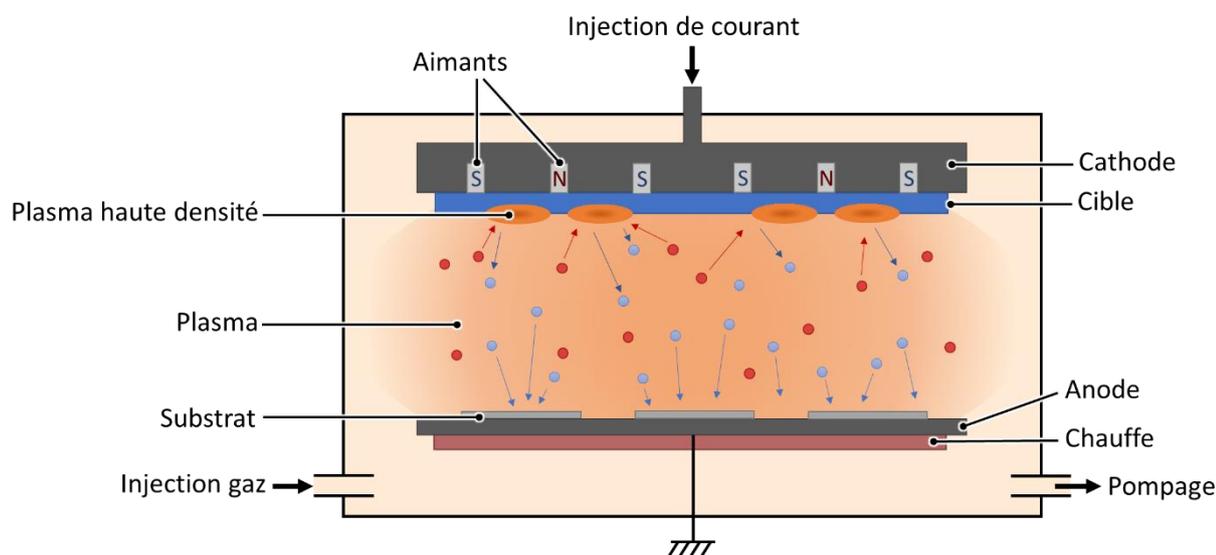


Figure II- 6 : Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.

Dans le cadre de cette thèse, les dépôts par PC ont été utilisés afin de déposer des OTC (AZO et ITO) ainsi que des électrodes métalliques d'argent pour les caractérisations de la résistivité spécifique de contact (voir *partie II.2.2.d. p.73.*). L'intégralité des dépôts a par ailleurs été réalisée grâce à une injection de courant direct (ou DC pour « Direct current »). Les dépôts d'argent ont été effectués à

travers des masques métalliques apposés sur les échantillons. Afin de maximiser la conduction des couches d'argent, des dépôts épais (600 nm) ont été réalisés à 25°C sous plasma d'ions Ar⁺.

Les dépôts d'OTC quant à eux ont été réalisés à 200°C. Les dépôts d'ITO ont été faits à partir d'une cible constituée à 97% d'oxyde d'indium (In₂O₃) pour 3% d'oxyde d'étain (SnO₂). La cible utilisée pour les dépôts d'AZO était quant à elle composée à 98% d'oxyde de zinc (ZnO) et à 2% d'alumine (Al₂O₃). Si les dépôts d'ITO ont été réalisés à partir de recettes préexistantes optimisées pour des cellules à hétérojonction de silicium haute performance ; les dépôts d'AZO ont quant à eux dû être développés spécifiquement pour ces travaux (voir *partie III.1 p.78*).

Il est important de noter que le flux d'O₂ pouvant être injecté pendant le dépôt des OTC peut avoir un fort impact sur les propriétés de la couche déposée. En effet, l'oxygène, très réactif avec les particules éjectées de la cible céramique, agit directement sur la composition du matériau et influence directement sa conductivité et sa transparence [27]. Effectivement, le transport des charges s'effectuant en partie par lacunes d'oxygène au sein de l'OTC, une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène tendra à diminuer le nombre de lacunes, limitant ainsi la conductivité de la couche. Au niveau optique cet ajout d'oxygène peut cependant les rendre plus stœchiométriques et donc plus transparentes [28]. De manière générale, un compromis entre transparence et conductivité est à trouver pour ces matériaux.

II.1.4. Métallisation des précurseurs de cellules par sérigraphie

Les métallisations des cellules solaires à base de silicium sont industriellement réalisées par sérigraphie de pâtes à base d'Ag et/ou d'Al. L'étape de sérigraphie consiste à déposer localement une pâte métallique (à travers un écran) sur les précurseurs de cellules solaires. Cette prise de contact par une grille métallique optimisée permet de limiter l'ombrage sur la plaquette et donc de maximiser le nombre de porteurs de charge photogénérés tout en permettant une collecte optimale de ces charges. Afin d'assurer la conformité du dépôt de pâte (homogénéité de l'épaisseur, continuité des lignes sérigraphiées) plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors du dépôt, comme la viscosité de la pâte, sa température, la vitesse et l'angle de la racle mais aussi la pression appliquée sur l'écran ainsi que la distance entre l'écran et le substrat. De par la diversité des structures de cellules à base de silicium cristallin, il existe une grande diversité de pâtes de sérigraphie. Néanmoins deux grandes familles peuvent être clairement identifiées : les pâtes « haute température » (HT) et les pâtes « basse température » (BT).

Les pâtes HT sont généralement utilisées pour les procédés de cellules à homojonction. Elles sont composées de particules métalliques pour assurer le transport des charges, de liants organiques afin de faciliter l'impression de la pâte et de fritte de verre. Cette dernière est essentielle et permet la pénétration du métal à travers la couche anti-réfléchissante de SiN_x:H mais aussi une bonne adhérence de la pâte au substrat. Ces pâtes nécessitent un recuit rapide à haute température (supérieure à 800°C [29], [30]). Par ailleurs, ce recuit permet l'évaporation des éléments organiques laissant alors en présence majoritairement les particules métalliques et la fritte de verre sur le dispositif final. Afin d'atteindre ces hautes températures, les recuits de cellules sont réalisés au sein d'un four à passage chauffé par lampes infrarouges. Ce dernier, constitué de différentes zones de chauffe permet l'acheminement des cellules au sein de chaque zone par un tapis roulant à une vitesse contrôlée.

Différents métaux peuvent être présents dans les pâtes de sérigraphie haute température. Classiquement l'argent et l'aluminium sont utilisés seuls ou en combinaison [31]. L'aluminium pouvant être un dopant il est utilisé seul dans les structures Al-BSF ou en combinaison avec l'argent afin de contacter des dopages de type p⁺. Les dopages de type n⁺ quant à eux sont généralement contactés par des pâtes de sérigraphie à base d'argent uniquement. Pendant longtemps, les frittes de verre au sein des

pâtes de sérigraphie étaient à base de plomb (PbO), mais récemment pour des raisons de sécurité et toxicité, la production tend vers des solutions sans plomb, ce dernier a alors été remplacé totalement ou partiellement par le tellurium (TeO ou $\text{Te}_x\text{Pb}_y\text{O}_z$) [32], [33]. Ces ajouts métalliques aident à l'agglomération de la pâte, son adhérence et sa conductivité mais aussi à diminuer son coût.

Les pâtes BT sont utilisées pour des applications ne supportant pas des températures excédant 300°C comme les structures à hétérojonction de silicium. Ces pâtes sont polymériques : leur base principalement organique avec des inclusions d'argent assure l'adhérence de la pâte sur la cellule. De par la forte présence de composés organiques, ces pâtes ne peuvent supporter des traitements à fort budget thermique qui leur ferait perdre leur adhérence. Par ailleurs, leur plus faible teneur en métal peut nécessiter l'utilisation d'une plus grande quantité de pâte (notamment par dépôt successifs) afin d'assurer une conductivité suffisante du contact [34], [35]. Cette pâte est alors recuite à basse température (<350°C) afin d'assurer l'agglomération des particules métalliques sans détériorer les particules organiques assurant l'adhérence de la grille.

II.1.5. Ouverture de jonction

Les courts-circuits sont à éviter au sein du dispositif afin de maximiser ses performances en limitant les pertes résistives. Ainsi, la résistance parallèle (R_{shunt}) de la cellule solaire doit être la plus grande possible (voir **Figure I-6** p.26). Lors de la fabrication plusieurs procédés peuvent générer des courts-circuits sur les bords de la cellule comme par exemple, un léger recouvrement des jonctions n^+ et p^+ , ou des couches OTC générant un contact électrique entre les faces avant et arrière de la cellule solaire. Afin d'éviter tout court-circuit l'isolation des jonctions est alors nécessaire. Pour cela, une ouverture laser en face avant, voire le clivage laser, des bords de plaques peut être réalisé grâce à un laser de type Nd:YAG [27].

II.2. Méthodes de Caractérisation

Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées, afin de comprendre au mieux l'ensemble des développements technologiques menés au cours de cette thèse.

II.2.1. Caractérisation des propriétés optiques

II.2.1.a. Spectrophotométrie

Afin d'augmenter le courant de court-circuit des cellules solaires à base de silicium, le nombre de photons absorbés dans le substrat cristallin doit être maximisé. Ainsi, il est primordial d'optimiser les propriétés optiques des différentes couches de la structure. Pour cela les transmission (T), réflexion (R) et absorption (A) des couches minces à déposer sur les cellules solaires doivent être caractérisées. Les paramètres T, R et A, exprimés en %, sont mesurés dans la gamme d'absorption du silicium (300-1200nm) ainsi qu'aux plus grandes longueurs d'ondes qui permettent d'appréhender les propriétés électriques (concentration de porteurs) des matériaux.

Afin de permettre l'extraction des paramètres R, T, A des matériaux, ceux-ci sont déposés sur des substrats de verre de caractéristiques optiques connues. Il est fait l'hypothèse que les couches déposées sur verre ont les mêmes caractéristiques optiques que celles déposées sur substrat de silicium. Ces échantillons sont placés au sein d'un spectrophotomètre (de l'équipementier Perkinelmer), constitué d'une sphère intégrante, d'une photodétecteur, d'un obturateur. La sphère intégrante du dispositif réfléchit entièrement la lumière pour des longueurs d'ondes entre 200 nm et 2500 nm. Elle est utilisée

selon deux configurations distinctes, nécessaires pour extraire les trois paramètres optiques T, R et A (voir **Figure II- 7**). Dans le cas de mesure de transmission, un spectralon (élément fortement réfléchissant [36]) est utilisé afin de confiner l'intégralité du rayonnement au sein de la sphère intégrante.

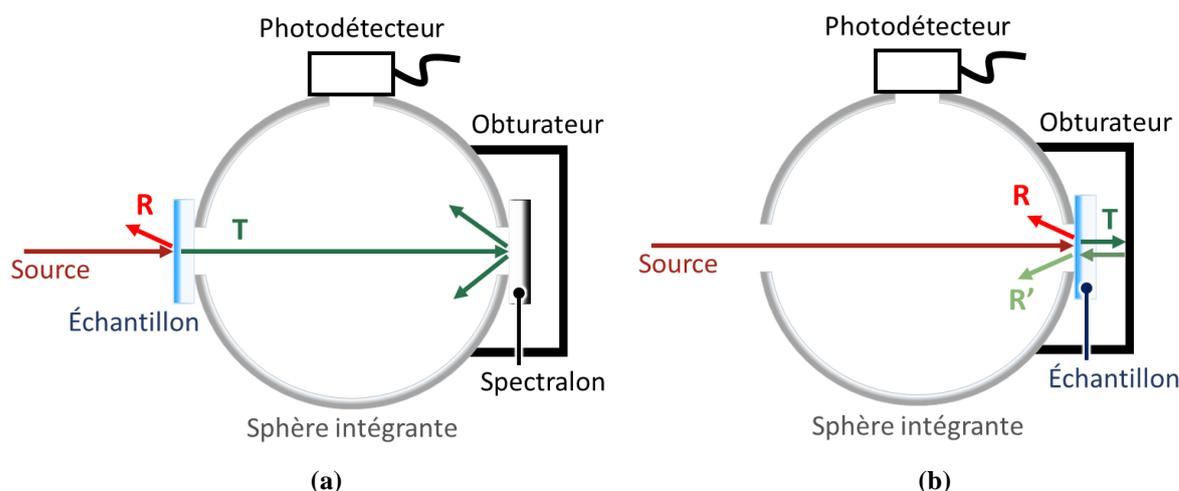


Figure II- 7 : Configuration du spectrophotomètre en transmission (a) et réflexion (b).

Si la transmission extraite de ces mesures renseigne sur la transmission de l'ensemble dépôt/verre, la réflectivité mesurée ($R_{\text{mesurée}}$) quant à elle émane de la somme de la réflectivité de l'échantillon (R) ainsi que de la réflectivité parasite (R') due à la réflexion sur l'obturateur. Ainsi, R peut être exprimé selon l'équation II-1 :

$$R = R_{\text{mesurée}} - R' \quad (\text{II- 1})$$

D'après la **Figure II- 7 (b)**, R' peut alors être défini par l'équation II-2 :

$$R' = T \times \frac{R_{\text{obturateur}}}{100} \times \frac{T}{100} = \frac{T^2 \times R_{\text{obturateur}}}{100^2} \quad (\text{II- 2})$$

$R_{\text{obturateur}}$, exprimé en %, est la valeur de réflectivité mesurée en configuration « réflexion » sans présence d'échantillon

Dès lors l'absorption de la couche/verre peut être déterminée par l'équation II-3 :

$$A = 100 - T - R \quad (\text{II- 3})$$

Il est important de souligner que l'ensemble des valeurs de T, R et A exposée au cours de cette thèse correspondent aux valeurs de l'ensemble couche/verre et non de la couche seule. Ainsi le substrat de verre influe sur les valeurs numériques de par ses propres caractéristiques optiques (forte réflectivité notamment). De plus l'empilement air/couche mince/silicium donne lieu à des réflexions multiples aux interfaces qui ne sont pas prises en compte. Par ailleurs, les valeurs de transmission effective (T_{eff}), réflectivité effective (R_{eff}) et absorption effective (A_{eff}) traitées dans la suite du manuscrit correspondent à la normalisation de T, R et A selon le nombre de photons incidents à chaque longueur d'onde du spectre AM1.5G.

II.2.1.b. Ellipsométrie

La mesure d'ellipsométrie permet la caractérisation non destructive et sans contact de couches minces. Le principe de fonctionnement de la technique, rappelé **Figure II- 8**, repose sur l'analyse d'un changement de polarisation d'un rayonnement monochromatique après réflexion sur l'échantillon à caractériser. La mesure est réalisée sur une plage de longueur d'onde étendue (280-2500 nm) et pour

un angle d'incidence nul afin de permettre l'analyse des données. Dès lors le signal mesuré est ajusté aux modèles optiques des couches à caractériser grâce – dans ces travaux – au logiciel Delta Psi 2 de la société Jobin-Yvon.

Dans le cadre de cette étude, l'ellipsométrie a permis le suivi de procédés de dépôt connus (SiN_x :H, ITO) mais aussi l'analyse des dépôts d'AZO en développement. Pour l'intégralité des couches, les données d'ellipsométrie ont été analysées par un modèle de Tauc-Lorentz-Drude. L'oscillateur de Tauc-Lorentz reflète alors l'absorption bande-à-bande et les propriétés optiques dans la région UV-visible du spectre, tandis que l'oscillateur Drude reflète l'absorption des porteurs libres dans la gamme infrarouge [37]. Il est important de noter que pour l'ensemble des caractérisations ellipsométriques, un modèle multicouche a été utilisé comprenant : une couche supérieure de rugosité, d'un dépôt dense et une couche de substrat de silicium. L'analyse des données par ajustement au modèle mathématique approprié, permet alors l'extraction de l'épaisseur des dépôts ainsi que des coefficients d'extinction (k) et l'indice de réfraction (n).

Par ailleurs, afin de permettre le bon déroulement de la mesure d'ellipsométrie, une parfaite planéité du substrat est nécessaire. Ainsi, la mesure sur les échantillons texturés destinés à la réalisation de cellules photovoltaïques est impossible. Des échantillons spécifiques en silicium cristallin d'orientation (100) « poli optique » ont été utilisés afin de permettre la réalisation de ces mesures.

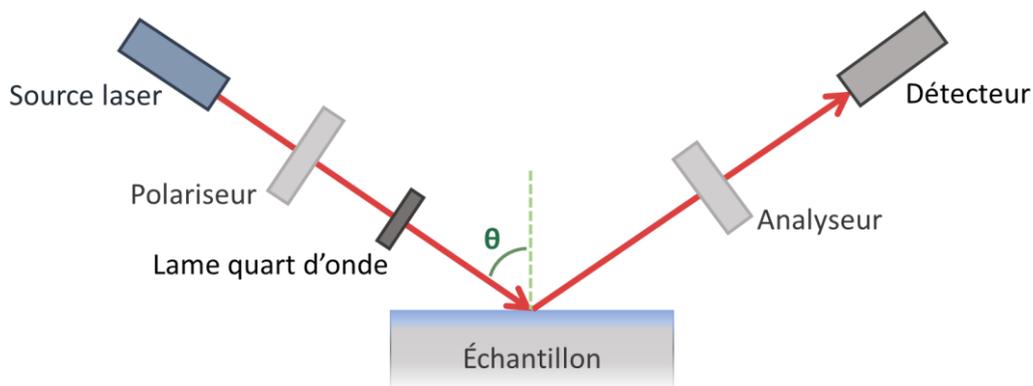


Figure II- 8 : Principe de fonctionnement de la mesure par ellipsométrie.

II.2.2. Caractérisation des propriétés électriques

II.2.2.a. Mesures 4-pointes

Afin de mesurer la résistance par carré ou la résistivité d'un matériau, des mesures « quatre pointes » peuvent être réalisées [38]. Le dispositif est constitué de quatre pointes alignées et équidistantes. Afin de réaliser la mesure, les deux pointes aux extrémités injectent et collectent le courant (I) alors que les pointes centrales mesurent la différence de potentiel au sein de la couche (V), ou de l'empilement de couches (voir **Figure II- 9**).

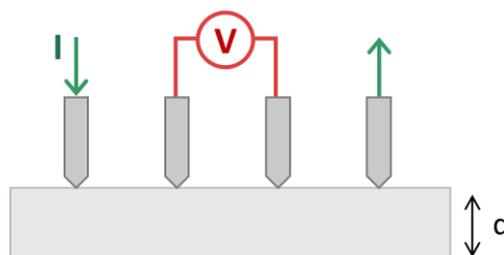


Figure II- 9 : Schématisation de la mesure quatre pointes en ligne où d représente l'épaisseur du substrat, de la couche ou de la jonction P-N à caractériser.

La résistance par carré (où R_{Sheet} pour « Sheet Resistance ») du matériau à caractériser est exprimée en Ω/sq est déterminée par l'équation II-4 :

$$R_{Sheet} = K \times \frac{V}{I} \quad (II-4)$$

K est un coefficient sans dimension, caractéristique de la géométrie de la mesure. Dans le cas particuliers des pointes alignées équidistantes : $K = \pi / \log(2)$ [39]

Ainsi, pour des matériaux conducteurs uniformément dopés (OTC/verre ou substrat de silicium nu et ne présentant pas de jonction) il est possible d'extraire la résistivité (ρ , exprimée en $\Omega.cm$) grâce à l'équation II-5 :

$$\rho = \frac{R_{Sheet}}{d} \quad (II-5)$$

d exprimé en mètre est l'épaisseur de la couche ou de l'échantillon caractérisé

Les mesures « quatre pointes » peuvent à la fois être utilisées directement sur des substrats de silicium nu, avec des jonctions ou présentant des couches minces en surface. Dès lors la mesure R_{Sheet} sera dépendante de la circulation des charges au sein de ces différentes couches. Par exemple, la caractérisation d'une jonction P-N ne donnera la valeur R_{Sheet} que de la zone P ou N dans laquelle pénètrent les pointes, alors que dans le cas d'une jonction N⁺-N l'ensemble du dispositif (jonction + substrat) sera pris en compte dans la mesure.

Par ailleurs afin de caractériser uniquement les propriétés des couches minces d'OTC par mesure 4-pointes deux types d'échantillons ont pu être réalisés :

- Des dépôts d'OTC directement sur substrat de verre. Le substrat de verre, isolant, permet au courant délivré par l'équipement d'être confiné au sein de la couche conductrice. Ici, comme dans le cas des caractérisations optiques, il est supposé que la couche d'OTC déposée sur substrat de verre est équivalente à celle déposée sur substrat de silicium.
- Des dépôts d'OTC sur un oxyde de silicium thermique épais formé sur un substrat de silicium. L'oxyde thermique de 200 nm permet alors l'isolation électrique entre la couche conductrice et le substrat de silicium forçant les charges à circuler uniquement au sein de la couche à caractériser. Dans ce cas, il est également supposé que la couche d'OTC déposée sur oxyde thermique est équivalente à celle déposée sur substrat de silicium.

II.2.2.b. Effet Hall

Pour un semi-conducteur d'épaisseur négligeable devant la longueur et la largeur de l'échantillon, l'application d'un courant électrique longitudinal et d'un champ magnétique perpendiculairement aux faces de l'échantillon dévie la trajectoire des porteurs de charges. Ces derniers s'accumulent alors de part et d'autre de l'échantillon tout en se propageant comme illustré sur la **Figure II- 10**. La différence de potentiel ainsi créée au sein du matériau conducteur, appelée tension de Hall (V_H), dépend alors du courant (I), du champ magnétique (B) ainsi que de la densité de porteurs de charges libres au sein du matériau [40], [41].

Ainsi pour une épaisseur connue de semi-conducteur, il est possible de déterminer la conductivité (σ) de l'échantillon, sa densité de porteurs de charges libres (N) ainsi que leur mobilité (μ). En absence de champ magnétique, à une injection de courant connue, la mesure de V_H permet le calcul de la résistivité du matériau (voir équation II-6).

$$\rho = \frac{V_H}{Id} \quad (\text{II- 6})$$

d est l'épaisseur de la couche ou de l'échantillon caractérisé

La conductivité, exprimée en $(\Omega.m)^{-1}$ est alors calculée selon l'équation II-7.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II- 7})$$

Sous l'application du champ magnétique (B , en tesla), on peut alors exprimer la densité de porteurs de charges libres N (équation II-8) ainsi que leur mobilité μ (équation II-9).

$$N = \frac{IB}{V_H q d} \quad (\text{II- 8})$$

$$\mu = \frac{\sigma}{Nq} \quad (\text{II- 9})$$

q représentant la charge élémentaire exprimée en coulomb, paramètre fixé à $q=1,6.10^{-19}C$

Les mesures par effet Hall ont été réalisées afin de caractériser les propriétés électriques (σ , μ , N) des couches d'oxydes transparents conducteurs. Afin de garantir des résultats comparables, l'intégralité des mesures a été réalisée à température fixée (300K). Les couches d'OTC caractérisées par effet Hall, ont été déposées sur des substrats carrés de verre afin de mesurer uniquement les propriétés électriques de la couche considérée. Les épaisseurs des dépôts ont été préalablement déterminées par ellipsométrie.

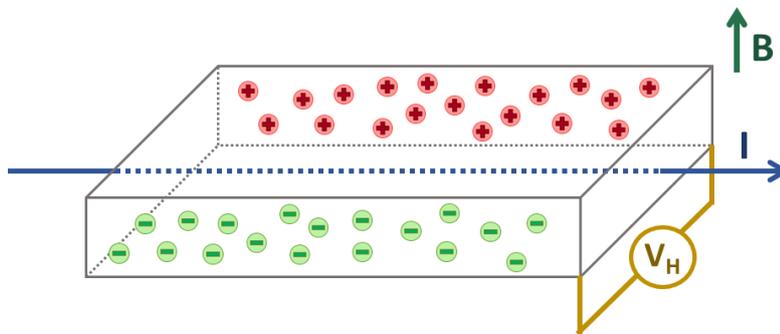


Figure II- 10 : Schématisation de la déviation des porteurs de charges lors de mesures par effet Hall (injection de courant en présence d'un champ magnétique).

II.2.2.c. Mesures ECV

Les mesures électrochimiques de capacité-tension (ou ECV pour « Electrochemical Capacitance-Voltage ») permettent l'obtention des profils de concentration en dopants actifs [42]. Pour cela la surface de l'échantillon est mise en contact avec un électrolyte de HF et fluorure d'ammonium (NH_4F) afin de créer un contact Schottky. La surface de l'échantillon est alors gravée par polarisation du contact, et la mesure en dopants actifs est obtenue par mesures de capacité-tension (C-V). C'est l'alternance entre gravure contrôlée et mesure C-V qui permet de remonter à la quantité de dopants actifs selon la profondeur de gravure. Connaissant la profondeur gravée entre l'échantillon et une contre-électrode, il est possible de remonter au profil de concentration de dopants actifs effectifs au sein du substrat de silicium.

Les mesures ECV peuvent être réalisées sur des échantillons de silicium polis ainsi que texturés. Néanmoins, si cette mesure est réalisée sur des substrats texturés, les mesures ECV doivent être corrigées par un facteur d'aire correspondant à la surface développée. Cette mesure donnant par ailleurs

une estimation de la résistance par carré de la jonction, la précision des mesures peut être vérifiée par une mesure 4-pointes dans ces zones surdopées.

II.2.2.d. Mesure des résistivités de contacts et mesures TLM

L'étude du contact entre deux matériaux conducteurs est de première importance pour la réalisation de dispositifs électroniques. Si le premier modèle de transport de courant à travers un contact ohmique développé en 1968 tendait à négliger la présence de résistance d'interface [43] la technique de caractérisation des interfaces électriques ohmiques par méthode de longueur de transfert (ou TLM pour « Transfer Length Method ») émerge dès 1969 [44] [45].

Différents dispositifs expérimentaux permettent la mesure des résistances de contact, cependant, les structures de caractérisation par plots de contact espacés d'une distance croissante sur les interfaces à caractériser (voir **Figure II- 11 (a)**) constituent une référence de par leur reproductibilité, leur faible marge d'erreur et leur facilité de mise en œuvre technologique [46]. La méthode TLM fait donc office de référence dans le domaine des cellules photovoltaïques, notamment pour analyser les contacts directs métal/Si et métal/OTC. Néanmoins, cette technique « classique » nécessite la fabrication d'échantillons dédiés.

Afin de simplifier la fabrication d'échantillons pour la caractérisation TLM, un bâti de mesure développé par la société GP Solar a été utilisé au cours de cette thèse. Ce dernier permet l'analyse des résistances de contact à partir de lignes de métallisation équidistantes, la distance entre les plots étant alors variée en sélectionnant un nombre variable de lignes pour chaque mesure. Une schématisation des échantillons nécessaires à la mesure sur le GP Solar étant illustré **Figure II- 11 (b)**. Cette méthode pratique permet, par ailleurs, la mesure rapide de l'échantillon, ce dernier pouvant provenir d'une cellule finie découpée en bandelette de largeur connue.

Si la méthode TLM est fiable elle peut être difficile à mettre en œuvre pour des multicouches afin de déterminer des résistances de contacts à chaque interface. En effet, la réalisation de plots de contact requiert soit un alignement parfait des motifs de dépôt soit une gravure contrôlée anisotrope créant ainsi une complexité technologique. Dans le cadre de cette étude, c'est par alignement des motifs de dépôt qu'ont été réalisés les échantillons.

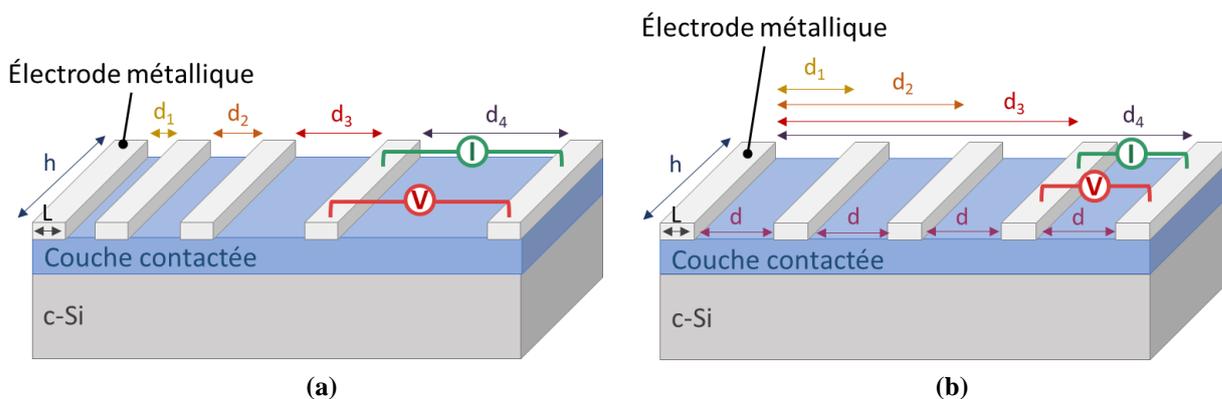


Figure II- 11 : Représentation schématique des échantillons de mesures de résistivité de contact par TLM dans le cas de mesures « classiques » (a) ou GP Solar (b).

Afin de déterminer la résistance de contact aux différentes interfaces, des mesures successives I-V sous obscurité sont réalisées entre les différents plots. La résistance par carré de la couche est alors considérée constante et la résistance de l'électrode métallique négligeable devant celle de la couche. Différentes valeurs de résistance sont alors extraites pour différentes distances inter-plots (d_x). La

variation de la résistance en fonction de la distance inter-plot est alors linéaire (voir **Figure II- 12**) et l'ordonnée à l'origine de cette courbe équivaut à deux fois la valeur de la résistance de contact (R_{contact}).

Pour remonter à la valeur de résistance spécifique du contact (ρ_{contact}), l'extraction de la longueur de transfert ($L_{\text{transfert}}$), est nécessaire. Cette dernière correspond à la longueur réellement utilisée par les charges pour passer au niveau du contact. En effet, en fonction de la résistivité du contact mais aussi de la conductivité de la couche contactée, $L_{\text{transfert}}$ peut être inférieure ou égale à la largeur réelle des plots métalliques (L). Ainsi, pour une largeur des plots métalliques (L) négligeable devant leur longueur (h) [47] la résistance de contact s'exprime selon l'équation II-10 :

$$R_{\text{contact}} = \frac{L_{\text{transfert}}}{h} \cdot R_{\text{Sheet}} \cdot \coth\left(\frac{L}{L_{\text{transfert}}}\right) \quad (\text{II- 10})$$

La résistivité spécifique de contact de l'interface investiguée peut être calculée d'après l'équation II-11 :

$$\rho_{\text{contact}} = L_{\text{transfert}}^2 \cdot R_{\text{Sheet}} \quad (\text{II- 11})$$

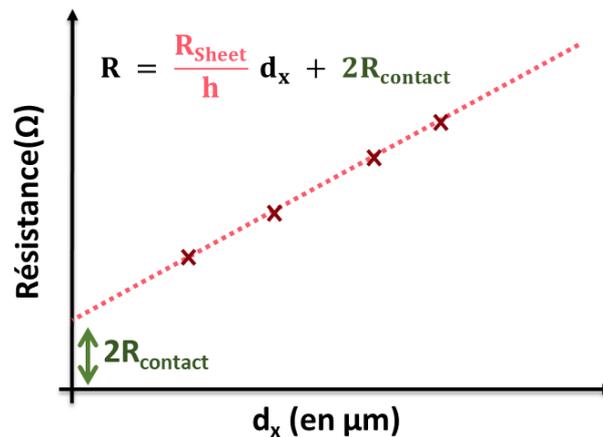


Figure II- 12 : Valeurs de résistance mesurées en fonction de la distance inter-plots, permettant la détermination de la résistance de contact, ainsi que l'équation associée à la régression linéaire des mesures expérimentales. R_{Sheet} représente la résistance par carré de la couche contactée et h représente la longueur des électrodes.

II.2.2.e. Caractérisation de la résistance de ligne

Afin de caractériser uniquement la résistance des lignes de métallisation, la sérigraphie est effectuée sur des échantillons de silicium comportant une couche isolante électriquement (SiN_x :H ou SiO_x épais). Par ailleurs, pour ces caractérisations, le substrat de silicium ne présente pas de zone surdopée, ainsi, seule la capacité de transport de courant au sein de la métallisation est extraite des mesures.

La mesure de résistance de ligne (R_{ligne}) est effectuée par mesure I-V sur la grille métallique. Ainsi un courant fixe est injecté entre deux busbars, séparés d'une distance connue ; ce dernier passe ainsi par les doigts de métallisation. Par la mesure de tension entre les deux busbars, il est possible de remonter à la résistance entre les deux bus (R_{bus}) par la loi d'Ohm. Le principe de fonctionnement de la mesure est illustré **Figure II- 13**.

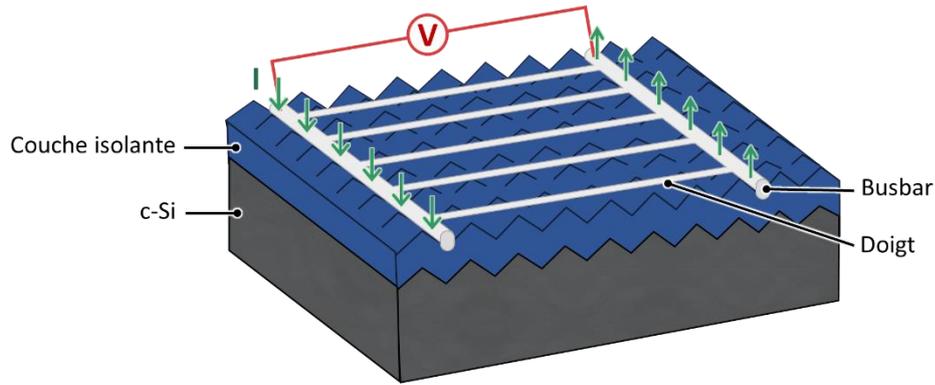


Figure II- 13 : Principe de mesure de la résistance de ligne d'une grille métallique.

Une fois la mesure I-V réalisée il est possible d'extraire la résistance de ligne, en $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, grâce à l'équation II-10 :

$$R_{\text{ligne}} = \frac{R_{\text{bus}} \cdot N_{\text{ligne}}}{d_{\text{bus}}} \quad (\text{II- 12})$$

R_{bus} exprimé en Ω , représente la résistance mesurée par le dispositif entre deux busbars

N_{ligne} , sans dimension, représente le nombre de lignes de métallisation entre les deux busbars

d_{bus} , en centimètre, représente la distance inter-busbars

Dès lors la résistivité de ligne (ρ_{ligne}), exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}$, peut être exprimée selon l'équation II-11 :

$$\rho_{\text{ligne}} = R_{\text{ligne}} \cdot l_{\text{ligne}} \cdot h_{\text{ligne}} \quad (\text{II- 13})$$

l_{ligne} exprimé en cm, représente la largeur d'une ligne de métallisation

h_{ligne} , exprimé en cm, représente la hauteur d'une ligne de métallisation

II.2.3. Caractérisations spécifiques à l'application photovoltaïque

II.2.3.a. Mesure de durée de vie des porteurs de charge : IC-PCD

Afin de déterminer la durée de vie effective des porteurs de charge (τ_{eff}) dans un substrat c-Si, il est possible de mesurer la décroissance de la photoconductance d'un échantillon après excitation lumineuse. En effet, pendant l'éclairement, des paires électron-trous sont générées dans le silicium, augmentant la conductance de l'échantillon. Après l'illumination, les recombinaisons des porteurs de charges dans le volume du matériau ainsi qu'au niveau des interfaces diminuent alors peu à peu la conductance au sein de l'échantillon jusqu'à son niveau initial (à l'équilibre). Ainsi, des mesures de décroissance de photoconductance couplée inductivement (où IC-PCD pour « Inductively coupled PhotoConductance Decay ») peuvent être utilisées afin de caractériser τ_{eff} .

Dans le cadre de cette étude, l'équipement WCT-120 développé par Sinton Instruments a été utilisé [48]. Cet appareil permet une mesure non destructive et sans contact grâce à un pont radiofréquence produisant une tension proportionnelle à la conductivité de l'échantillon. L'intensité de la lumière est déterminée par rapport à une cellule de référence calibrée. Selon la durée de vie effective des porteurs dans l'échantillon, deux modes de mesure peuvent être utilisés sur le bâti de caractérisation :

- Si $\tau_{\text{eff}} \leq 200 \mu\text{s}$: la mesure est effectuée en régime quasi stable (ou QSS pour « Quasi Steady State ») [49]. Ainsi l'intensité du flash lumineux, plus long, décroît lentement au cours du temps. Dans ces conditions, si τ_{eff} est bien inférieure à la constante de décroissance du flash, alors l'échantillon est à chaque instant en régime quasi-permanent.

- Si $\tau_{\text{eff}} \geq 200 \mu\text{s}$: la mesure est effectuée en régime transitoire (aussi nommé « transient »). Pour ce mode de caractérisation l'équipement envoie un flash lumineux court afin de créer un déséquilibre éphémère. La mesure débute après extinction du flash.

Les mesures IC-PCD permettent alors la détermination de la durée de vie effective des porteurs de charges aux sein des échantillons, cette dernière dépendant alors de leur durée de vie volumiques mais aussi surfacique (voir *partie I.1.3.b p.23*) et peut être exprimée selon l'équation I-3 rappelée ci-dessous.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \left(\frac{1}{\tau_{\text{radiative}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} \right) + \frac{1}{\tau_{\text{surfacique}}} \quad (\text{I- 4})$$

Outre la détermination de τ_{eff} , la mesure IC-PCD, permet aussi de calculer la tension de circuit ouvert implicite ($i\text{-}V_{\text{OC}}$), de facteur de forme implicite ($i\text{-}FF$) ainsi que de courant de saturation des porteurs (J_0) [50], [51]. Cette technique permet donc le suivi des propriétés du substrat de silicium au cours de la fabrication des cellules, ainsi que l'évaluation des propriétés de passivation de surface des différents empilements à développer. Pour cela il est préférable de réaliser cette caractérisation sur des substrats symétriques, ayant vu le même procédé de part et d'autres du substrat de silicium.

II.2.3.b. I-V sous illumination

La caractérisation des cellules photovoltaïques passe nécessairement par la détermination de ses propriétés électriques : V_{oc} , FF , J_{sc} et η (voir *partie I.1.2 p.20*). Toutes ces valeurs sont extraites des courbes de densité de courant en fonction de la tension, tracées sous éclairage AM1.5G. Ainsi la mesure J-V sous un simulateur solaire permet d'obtenir les propriétés électriques de la cellule considérée. La température de mesure pouvant modifier les propriétés électriques, l'ensemble des mesures I-V sous le simulateur solaire ont été effectuées à une température constante de 25°C.

II.2.4. Récapitulatif des techniques de caractérisations

Le tableau récapitulatif ci-dessous résume les différentes techniques de caractérisations optiques, électriques et spécifiques à l'application photovoltaïque ainsi que les paramètres extraits de ces dernières.

Table II- 1 : Récapitulatif des techniques de caractérisation employées au cours de ces travaux.

Méthode de caractérisation	Paramètres extraits	Structure de test
Spectrophotométrie	T,R,A	dépôt /verre
Ellipsométrie	Epaisseur, indices optiques (n, k)	dépôt/c-Si poli
Mesure 4-pointes	R_{sheet} , ρ	dépôt/verre ou dépôt/oxyde
Effet Hall	σ , μ , N	dépôt/verre
ECV	Profil de dopants actifs	Surdopage/c-Si
TLM	ρ_{contact}	Métal/dépôt/c-Si
Résistance de ligne	R_{ligne} , ρ_{ligne}	Grille métallique/isolant
IC-PCD	τ_{eff} , $i\text{-}V_{\text{OC}}$, $i\text{-}FF$, J_0	dépôt/c-Si
I-V sous illumination	η , FF , V_{OC} , J_{sc}	Cellule PV

II.3. Simulations

II.3.1. Caractérisation des interfaces électriques par mesure 4-pointes

Comme vu dans la *partie II.2.2.d p.70*, la caractérisation des résistivités de contact aux interfaces est classiquement effectuée par des mesures TLM. Néanmoins si cette méthode est fiable, elle requiert la fabrication d'échantillons spécifiques et peut être difficile à mettre en œuvre pour des contacts formés par de multiples couches. En effet, la réalisation de plots de contact nécessite un alignement parfait des motifs de dépôt que l'on peut obtenir soit par masquage lors des dépôts, soit par une gravure contrôlée anisotrope après les dépôts. Face à ces contraintes, une nouvelle voie de caractérisation électrique des interfaces a été investiguée.

Une cellule photovoltaïque peut être représentée par un circuit électrique équivalent. Ainsi, l'extraction des résistances de contact entre deux couches (semi-conductrices) de nature/composition différente est possible via un modèle résistif équivalent [52]. De cette façon seule une mesure 4-pointes permettrait d'extraire la résistance du contact (voir **Figure II- 14**) entre différentes couches (OTC/c-Si par exemple).

La mesure de R_{Sheet} correspond à une mesure de résistance globale du dispositif, en d'autre terme, c'est la résistance équivalente du circuit associé à l'empilement électrique du dispositif (*équation II-14*).

$$R_{\text{Sheet}} = R_{\text{équivalente}} = \frac{2R_{\text{contact}}R_{\text{OTC}} + R_{\text{Si}}R_{\text{OTC}}}{2R_{\text{contact}} + R_{\text{Si}} + R_{\text{OTC}}} \quad (\text{II- 14})$$

Si l'on connaît les résistances de couche du silicium et de l'ITO on obtient par le calcul R_c (*équation II-15*).

$$R_{\text{contact}} = \frac{R_{\text{Si}}R_{\text{ITO}} - R_{\text{Sheet}}R_{\text{Si}} - R_{\text{Sheet}}R_{\text{ITO}}}{2(R_{\text{Sheet}} - R_{\text{ITO}})} \quad (\text{II- 15})$$

Sous réserve de modification du schéma électrique équivalent, ce raisonnement est exportable aux multicouches déposées sur silicium. Ainsi, par des mesures 4-pointes successives sur les échantillons en fabrication, il serait théoriquement possible d'évaluer la capacité des charges à circuler au sein du dispositif. Cette technique non destructive développée pendant cette thèse vise ainsi une meilleure compréhension des pertes résistives aux différentes interfaces électriques ainsi que leur caractérisation afin de pouvoir prédire les performances de la cellule photovoltaïque finale.

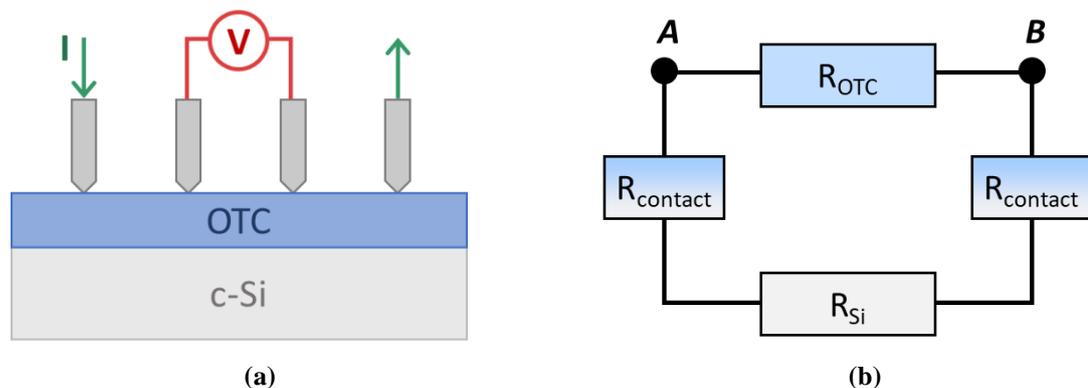


Figure II- 14 : Représentation de la mesure quatre pointes sur un échantillon OTC/c-Si (a) et le schéma électrique équivalent (b).

II.3.2. Modélisation des pertes résistives en série

Comme vu précédemment, le facteur de forme des cellules photovoltaïques peut être fortement diminué par des pertes par résistance série. Qualitativement, ces pertes peuvent être estimées par différence entre le p-FF extrait de la mesure Suns- V_{OC} et le FF issu de la mesure J-V sous illumination.

Afin de mieux comprendre leur origine au sein des dispositifs, un calcul de ces pertes au niveau des surdopages ainsi que du contact métallique a été mené au cours de cette étude. Dans les dispositifs contactés par OTC, comme c'est le cas dans cette thèse, les valeurs de résistance par carré de l'émetteur ou du BSF sont à considérer pour l'ensemble OTC/jonction.

On peut alors définir les pertes par résistance série dans l'émetteur par l'équation II-16 et à l'interface entre la grille métallique et l'émetteur par l'équation II-17 [53], [54]:

$$R_{Série_émetteur} = \frac{1}{3} R_{Sheet_émetteur} \left(\frac{d_{doigts}}{2} \right)^2 \quad (II- 16)$$

$R_{Série_émetteur}$, exprimée en $\Omega.cm^2$, représente la résistance série surfacique de l'émetteur

$R_{Sheet_émetteur}$, exprimée en Ω/sq , représente la résistance par carré de l'émetteur

d_{doigts} , exprimée en cm, représente la distance entre deux doigts de la grille métallique, dans le cadre de cette étude d_{doigts} est fixée à 0,18cm pour l'ensemble des cellules.

$$R_{séries_contact} = \frac{d_{doigts}}{2} (\rho_{contact\ metal/jonction} \cdot R_{Sheet_émetteur})^{1/2} \quad (II- 17)$$

$R_{séries_contact}$, exprimée en $\Omega.cm^2$, représente la résistance série surfacique issue du contact entre la grille métallique et l'émetteur

$\rho_{contact}$, exprimée en $\Omega.cm^2$, représente la résistivité du contact à l'interface entre la métallisation et l'émetteur

Suite au calcul de ces paramètres, il est possible de remonter à une perte théorique de facteur de forme [55], afin de la comparer aux pertes effectives constatées par différence entre le p-FF et le FF. Il est important de noter que des valeurs de résistance série peuvent aussi être obtenues pour le BSF en utilisant les valeurs correspondant aux propriétés de la face arrière du dispositif. Par ailleurs, la résistance série totale dépend des paramètres $R_{série_jonction}$ et $R_{série_contact}$ de la face avant ainsi que de la face arrière du dispositif mais aussi des pertes dans les grilles de contacts métalliques ainsi que dans le volume du substrat de silicium.

Références bibliographiques du Chapitre II

[1] R. Souidi, "Etudes des propriétés physiques et chimiques de la surface des substrats de Silicium après découpe dans les applications aux cellules solaires photovoltaïques," Jun. 2018.

[2] A. A. Fashina *et al.*, "Surface texture and optical properties of crystalline silicon substrates," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 7, no. 6, p. 063119, Nov. 2015.

[3] D. L. King and M. E. Buck, "Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells," in *The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1991*, 1991, pp. 303–308 vol.1.

- [4] W. L. Bailey, M. G. Coleman, C. B. Harris, and I. A. Lesk, "Texture etching of silicon: method," US4137123A, 30-Jan-1979.
- [5] J. N. Ximello Quiebras, "Wet chemical textures for crystalline silicon solar cells," PhD Thesis, 2013.
- [6] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel, "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions I. Orientation dependence and behavior of passivation layers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 11, pp. 3612–3626, 1990.
- [7] J. Horzel *et al.*, "Development of Rear Side Polishing Adapted to Advanced Solar Cell Concepts," *26th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 2210–2216, Oct. 2011.
- [8] S. Mack, F. Feldmann, A. Moldovan, M. Lenes, J.-M. Luchies, and M. Wolf, "Impact of Surface Morphology and Interfacial Oxide Thickness on Passivation Quality of p+ Polysilicon Passivating Contacts," presented at the 35th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Brussels, 2018, pp. 587–590.
- [9] K. O. Davis *et al.*, "Impact of ozone-based cleaning on surface recombination with different passivation materials," in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2015, pp. 1–3.
- [10] S. R. Dhariwal and A. P. Kulshreshtha, "Theory of back surface field silicon solar cells," *Solid-State Electron.*, vol. 24, no. 12, pp. 1161–1165, Dec. 1981.
- [11] D. Mathiot, "Dopage et Diffusion dans le Silicium," *Cours En Ligne Sur Httpwww-Phase Cstrasbourg Fr~MathiotRessourcesDopageDiff Pdf*, 2002.
- [12] T. Michel *et al.*, "Phosphorus emitter engineering by plasma-immersion ion implantation for c-Si solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 133, pp. 194–200, Feb. 2015.
- [13] A. Lanterne, "Etude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium," Université de Grenoble, INES, Le Bourget du Lac, France, 2014.
- [14] A. Lanterne *et al.*, "Plasma Immersion Ion Implantation for Emitter and BSF Doping in N-type PERT Solar Cells with a Single Activation Anneal," *Proc. 44th IEEE PVSEC Wash. DC*, 2017.
- [15] G. Béranger and H. Mazille, "Revêtements et traitements de surface. Approche technologique," *Tech. Ing.*, vol. Matériaux | Traitements des matériaux, no. M1426, Jun. 2005.
- [16] C. E. Morosanu, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*. Elsevier, 2016.
- [17] T. I. Kamins, "Structure and Properties of LPCVD Silicon Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 3, pp. 686–690, Jan. 1980.
- [18] J. Krügener *et al.*, "Dopant diffusion from p+-poly-Si into c-Si during thermal annealing," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd*, 2016, pp. 2451–2454.
- [19] R. S. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer, and P. R. Wilshaw, "Dielectric surface passivation for silicon solar cells: A review: Dielectric surface passivation for silicon solar cells," *Phys. Status Solidi A*, vol. 214, no. 7, p. 1700293, Jul. 2017.
- [20] M. G. Young, "Reduction in Recombination Current Density in Boron Doped Silicon Using Atomic Hydrogen," University of Arkansas, Fayetteville, 2017.

- [21] B. Hallam *et al.*, “The role of hydrogenation and gettering in enhancing the efficiency of next-generation Si solar cells: An industrial perspective: Role of hydrogenation and gettering for next-generation Si solar cells,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 214, no. 7, p. 1700305, Jul. 2017.
- [22] L. Bounaas, “Etude et intégration de matériaux avancés pour la passivation face arrière de cellules photovoltaïques minces,” Université Aix-Marseille, 2014.
- [23] P. Banerjee, W.-J. Lee, K.-R. Bae, S. B. Lee, and G. W. Rubloff, “Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 4, p. 043504, 2010.
- [24] A. H. T. Le *et al.*, “Damage to passivation contact in silicon heterojunction solar cells by ITO sputtering under various plasma excitation modes,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 192, pp. 36–43, Apr. 2019.
- [25] B. Demaurex, S. De Wolf, A. Descoedres, Z. Charles Holman, and C. Ballif, “Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 17, p. 171604, Oct. 2012.
- [26] T. Konishi and K. Ohdaira, “Indium tin oxide sputtering damage to catalytic chemical vapor deposited amorphous silicon passivation films and its recovery,” *Thin Solid Films*, Jan. 2017.
- [27] H. Askari, H. Fallah, M. Askari, and M. C. Mohmmadiyeh, “Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings,” *ArXiv Prepr. ArXiv14095293*, 2014.
- [28] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, and J. Stollenwerk, “Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films,” *Thin Solid Films*, vol. 326, no. 1, pp. 72–77, Aug. 1998.
- [29] M. M. Hilali, A. Rohatgi, and B. To, “Review and Understanding of Screen-Printed Contacts and Selective-Emitter Formation,” National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), 2004.
- [30] K. Ren, T. Ye, Y. Zhang, and A. Ebong, “The Role of Nano-crystallites on Conduction Mechanisms of Current Through Ag Gridlines of Si Solar Cells,” *MRS Adv.*, vol. 4, no. 5–6, pp. 311–318, ed 2019.
- [31] S. Werner, E. Lohmüller, A. Wolf, and F. Clement, “Extending the limits of screen-printed metallization of phosphorus- and boron-doped surfaces,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 37–42, Dec. 2016.
- [32] K. Ren, V. Unsur, A. Chowdhury, Y. Zhang, and A. Ebong, “The impact of tellurite glass on contact resistance of the fire through dielectric (FTD) c-Si solar cell with lightly doped emitter,” in *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC 34th EU PVSEC)*, 2018, pp. 1051–1054.
- [33] K. R. Mikeska, M. Lu, and W. Liao, “Tellurium-based screen-printable conductor metallizations for crystalline silicon solar cells,” *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 0, no. 0.
- [34] Y. Li, H.-S. Kim, J. Yi, D. Kim, and J.-Y. Huh, “Improved Electrical Performance of Low-Temperature-Cured Silver Electrode for Silicon Heterojunction Solar Cells,” *IEEE J. Photovolt.*, vol. 8, no. 4, pp. 969–975, Jul. 2018.

- [35] M. Galiazzo *et al.*, “Fine Line Double Printing and Advanced Process Control for Cell Manufacturing,” *Energy Procedia*, vol. 67, pp. 116–125, Apr. 2015.
- [36] D. H. Goldstein, “Polarization signature research,” Air Force Research Laboratory, Final Report, 2003.
- [37] A. D Alvarez, L. Ferre Llin, A. Mellor, D. J. Paul, and N. J. Ekins-Daukes, “ITO and AZO films for low emissivity coatings in hybrid photovoltaic-thermal applications.”
- [38] L. B. Valdes, “Resistivity Measurements on Germanium for Transistors,” *Proc. IRE*, vol. 42, no. 2, pp. 420–427, Feb. 1954.
- [39] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.
- [40] C. Jacoboni, *Theory of Electron Transport in Semiconductors: A Pathway from Elementary Physics to Nonequilibrium Green Functions*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [41] R. Green, “Hall effect measurements in materials characterization,” *White Pap.*, no. 3111, 2011.
- [42] P. Blood and J. W. Orton, “The electrical characterisation of semiconductors,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 41, pp. 157–257, Feb. 1978.
- [43] D. P. Kennedy and P. C. Murley, “A Two-Dimensional Mathematical Analysis of the Diffused Semiconductor Resistor,” *IBM J. Res. Dev.*, vol. 12, no. 3, pp. 242–250, May 1968.
- [44] H. Berger, “Contact resistance on diffused resistors,” in *1969 IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers*, 1969, vol. XII, pp. 160–161.
- [45] H. Murrmann and D. Widmann, “Current crowding on metal contacts to planer devices,” in *1969 IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers*, 1969, vol. XII, pp. 162–163.
- [46] H. H. Berger, “Contact Resistance and Contact Resistivity,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, no. 4, pp. 507–514, Jan. 1972.
- [47] D. K. Schroder and D. L. Meier, “Solar cell contact resistance—A review,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 637–647, May 1984.
- [48] Sinton Instruments, “WCT120 Photoconductance Lifetime Tester User Manual.” .
- [49] R. A. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings, “Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization,” in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996*, 1996, pp. 457–460.
- [50] R. A. Sinton and A. Cuevas, “Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 17, pp. 2510–2512, Oct. 1996.
- [51] A. Cuevas and R. A. Sinton, “Characterisation and Diagnosis of Silicon Wafers and Devices,” in *Practical Handbook of Photovoltaics*, T. Markvart and L. Castañer, Eds. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, pp. 227–252.

[52] G. G. Untila, T. N. Kost, A. B. Chebotareva, and E. D. Kireeva, "Contact resistance of indium tin oxide and fluorine-doped indium oxide films grown by ultrasonic spray pyrolysis to diffusion layers in silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, pp. 26–33, Jun. 2015.

[53] D. L. Meier and D. K. Schroder, "Contact resistance: Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 31, no. 5, pp. 647–653, May 1984.

[54] D. L. Meier *et al.*, "Determining Components of Series Resistance from Measurements on a Finished Cell," in *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, 2006, vol. 2, pp. 1315–1318.

[55] D. Pysch, A. Mette, and S. W. Glunz, "A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 18, pp. 1698–1706, Nov. 2007.

Chapitre III

Etude des oxydes transparents conducteurs

Cette partie du manuscrit expose le développement des couches d'oxydes transparents conducteurs sans indium pour les cellules à contacts passivés. Ainsi ce chapitre aborde successivement, l'optimisation des couches d'oxydes de zinc dopé à l'aluminium pour les applications photovoltaïques, l'étude du comportement de ces couches en température puis enfin l'analyse des dégradations des propriétés de surface liées aux différents dépôts.

Sommaire

III.1. Développement de couches d'OTC sans indium.....	84
III.1.1. Propriétés de l'ITO (PC).....	84
III.1.2. Développement de l'AZO (ALD).....	85
III.1.3. Développement de l'AZO (PC).....	86
III.2. Interaction en température.....	88
III.2.1. Impact du recuit sur les dépôts d'ITO (PC).....	88
III.2.2. Impact du recuit sur l'AZO (ALD).....	89
III.2.3. Impact du recuit sur l'AZO (PC).....	90
III.2.4. Bilan et comparaison des OTC après recuit optimisé.....	91
III.3. Développement d'OTC ne dégradant pas les surfaces.....	91
III.3.1. Vers des bicouches ITO (PC)/AZO (ALD).....	91
III.3.2. Dégradations de surface en fonction des OTC.....	93
Conclusions du Chapitre III.....	93
Références bibliographiques du Chapitre III.....	94

III.1. Développement de couches d'OTC sans indium

Les OTC ont un double rôle à jouer dans les cellules solaires à contacts passivés : ils doivent agir en tant que couches à la fois anti-reflet, afin de maximiser les interactions photon/silicium, et aussi conductrices, pour permettre le bon transport et la collecte des porteurs de charge. Différents paramètres sont alors à améliorer pour le développement de ces OTC :

- Les propriétés électriques: l'objectif est ici d'obtenir une forte conductivité des OTC (et donc une faible valeur de résistance par carré)
- Les propriétés optiques : il est nécessaire d'atteindre de hautes valeurs de transmission effective du rayonnement T_{eff} dans la gamme spectrale de fonctionnement du silicium cristallin (300-1200 nm)

Classiquement, des couches d'ITO par PC sont utilisées afin de contacter les structures de cellules solaires à contacts passivés. Néanmoins, l'indium présente un coût élevé [1] et une potentielle toxicité [2], tandis que la pulvérisation cathodique peut dégrader la passivation de surface des dispositifs [3] (voir *partie I.3.1 p.40*). Il existe donc un réel besoin de développement d'OTC à la fois sans indium et n'induisant pas de dégradations de la surface. Dans un premier temps, cette sous partie s'intéresse au développement de couches d'AZO par voies PC et ALD. Afin d'optimiser les propriétés des matériaux, leur résistance par carré sera d'abord optimisée puis l'analyse des propriétés optiques sera effectuée.

Au regard des différentes contraintes à considérer sur les propriétés optiques et électriques, il est possible de définir le facteur de mérite d'un OTC [4]–[6] selon les *équations III-1* et *III-2* :

$$f_{\text{mérite 1}} = \frac{1}{R_{\text{Sheet}} \cdot \ln(1-A_{\text{eff}})} \quad (\text{III- 5})$$

$$f_{\text{mérite 2}} = \frac{T_{\text{eff}}^{10}}{R_{\text{Sheet}}} \quad (\text{III- 2})$$

Où $f_{\text{mérite 1}}$ et $f_{\text{mérite 2}}$ sont exprimés en Ω^{-1} . A_{eff} et T_{eff} sont respectivement la transmission et l'absorption moyennées sur la plage spectrale d'intérêt.

Ces facteurs de mérite seront utilisés dans la suite de ce manuscrit afin de comparer, les performances des couches d'OTC développées.

III.1.1. Propriétés de l'ITO (PC)

Conventionnellement utilisé dans les technologies de cellules solaires à hétérojonction de silicium, l'ITO (PC) présente d'excellentes propriétés optiques et électriques. Un récapitulatif de ses propriétés rappelé dans la **Table III- 1**, servira de référence pour le développement de couches d'OTC sans indium. Afin d'extraire les propriétés optiques et électriques des couches d'OTC, plusieurs techniques de caractérisation seront utilisées sur des échantillons OTC/verre (mesure 4-pointes (R_{Sheet}), effet Hall (σ , μ , N), spectrophotométrie (T_{eff} , A_{eff}) et sur des échantillons OTC/c-Si poli optique (ellipsométrie ($n_{633\text{nm}}$, épaisseur de couche)).

Table III- 1: Propriétés électriques et optiques de 100 nm d'ITO (PC) déposé sur verre.

Matériau considéré	R_{Sheet} (Ω/sq)	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	N (cm^{-3})	T_{eff} (%)	A_{eff} (%)	$n_{633\text{nm}}$
ITO (PC) 100 nm	116	889	23,5	$2,4 \cdot 10^{20}$	78,2	2,7	1,98

III.1.2. Développement de l'AZO (ALD)

Afin de développer un matériau AZO (ALD) optimal, une étude sur le pourcentage d'aluminium incorporé dans la couche d'oxyde de zinc (ZnO) doit être menée. Pour cela, des dépôts de 100 nm d'AZO sur des échantillons de verre et de silicium poli optique ont été réalisés pour différents rapports de cycles DEZ:TMA. Le nom de ces dépôts a été attribué selon le nombre de cycles de DEZ réalisés pour 1 cycle de TMA, par exemple, si n cycles de DEZ sont réalisés pour 1 cycle de TMA alors le nom du dépôt sera $n:1$.

Pour déterminer le pourcentage d'aluminium dans les couches, une estimation a été calculée en supposant que le rapport entre le nombre d'atomes d'aluminium déposés à chaque cycle et le nombre d'atomes de zinc déposés à chaque cycle est constant. On peut alors estimer le pourcentage d'atomes d'aluminium dans la couche par l'équation III-3 :

$$\% \text{at Al calculé} = \frac{\text{nombre cycles TMA}}{\text{nombre cycles TMA} + \text{nombre cycles DEZ}} \times 100 \quad (\text{III- 6})$$

Les résultats obtenus par cette méthode sont reportés **Table III- 2** et comparés avec des résultats de pourcentage atomique de la littérature [7]. La différence entre les valeurs calculées et celles de la littérature est due à l'absence de prise en compte dans le calcul de la quantité effective déposée en ZnO et AlO_x pour chaque cycle ALD, cette dernière étant, d'après la littérature, beaucoup plus faible que celle du ZnO.

Table III- 2: Pourcentage atomique d'aluminium calculé pour chaque rapport DEZ :TMA étudié.

Rapport DEZ :TMA	ZnO	60:1	40:1	30:1	25:1	20:1	10:1
%at Al calculé	0	1,6	2,4	3,2	3,9	4,8	9,1
%at Al mesuré [7]	0	-	1,5	-	-	3,0	8,1

Pour chacun des rapports DEZ:TMA la variation en résistance par carré est représentée **Figure III- 1**. Bien que les couches de ZnO non dopées à l'aluminium présentent des valeurs de R_{Sheet} très élevées, un optimum de conduction peut être défini pour un rapport DEZ:TMA de 20:1 où R_{Sheet} vaut alors 252 Ω/sq . Cet optimum électrique ayant été déterminé, l'ensemble des propriétés électriques et optiques de la couche d'AZO (ALD) 20:1 de 100 nm sont répertoriées **Table III- 3**. On constate que, pour des dépôts de 100 nm, les propriétés électriques de l'AZO (ALD) sont inférieures à celle de l'ITO (PC) notamment au niveau de la mobilité des porteurs de charges libres qui s'avère faible au sein de l'AZO (ALD). Cependant, ce dépôt d'AZO (ALD) présente d'excellentes propriétés optiques avec un gain de presque 5 points de pourcentage en T_{eff} et de 1 point de pourcentage en A_{eff} par rapport à l'ITO (PC) standard pour des épaisseurs de 100 nm de couches déposées sur verre.

La **Table III- 3** présente par ailleurs, l'ensemble des propriétés électriques et optiques des couches d'AZO (ALD) 20:1 d'épaisseurs variables (de 20 nm à 100 nm). Ainsi, il peut être observé que si l'épaisseur de la couche d'AZO (ALD) diminue alors l'intégralité de ses propriétés électriques se dégradent (chute du nombre de porteurs de charges et de leur mobilité) mais une amélioration des propriétés optique apparaît (diminution de l' A_{eff} et augmentation de la T_{eff}). Ainsi, plus les dépôts d'AZO (ALD) sont minces, plus ils tendent à être isolants et à ne plus permettre le bon transport des charges. Si des couches d'AZO (ALD) d'épaisseurs inférieures ou égales à 50 nm ne peuvent être utilisées en monocouche antireflet sur silicium, leur développement reste nécessaire car leur dépôt n'endommage pas le silicium. En effet, les cellules à contacts passivés peuvent voir leurs propriétés dégradées par le bombardement ionique présent lors de dépôts par pulvérisation cathodique. Il est possible de développer des empilements ITO (PC)/AZO (ALD) permettant la protection des propriétés de passivation des

dispositifs grâce au dépôt par ALD [8]–[10]. Ainsi, si seulement 20 nm d’AZO (ALD) pourraient suffire pour protéger la surface des dégradations, cette épaisseur d’AZO (ALD) ne semble pas être suffisamment conductrices. Dès lors, afin de maximiser les propriétés électriques et optiques, mais aussi limiter la proportion d’indium au sein de l’empilement, des bicouches de 50 nm d’ITO (PC) déposées sur 50 nm d’AZO (ALD) seront investiguées dans la suite de ces travaux (voir *partie III.3. p.91*).

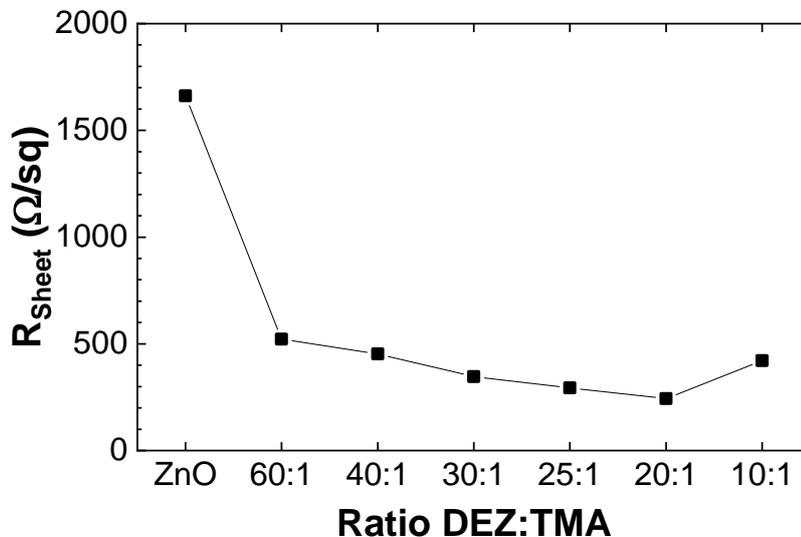


Figure III- 1 : Variation de la résistance par carré de 100 nm d’AZO (ALD) déposé sur verre pour différents rapport DEZ:TMA.

Table III- 3: Propriétés électriques et optiques de la couche d’AZO (ALD) 100 nm déposée sur verre optimisée électriquement.

Matériau considéré	R _{Sheet} (Ω/sq)	σ (Ω ⁻¹ .m ⁻¹)	μ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	N (cm ⁻³)	T _{eff} (%)	A _{eff} (%)	n _{633nm}
ITO (PC) 100 nm	116	889	23,5	2,4.10 ²⁰	78,2	2,7	1,98
AZO (ALD) 100 nm	252	424	8,3	3,3.10 ²⁰	83,3	1,6	1,89
AZO (ALD) 50 nm	651	382	8,1	3,0.10 ²⁰	85,5	1,4	1,91
AZO (ALD) 30 nm	1196	267	7,6	2,2.10 ²⁰	88,3	0,8	1,86
AZO (ALD) 20 nm	Non mesurable (trop résistif)				90,0	0,7	1,90

III.1.3. Développement de l’AZO (PC)

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors du développement de couches déposées par pulvérisation cathodique. En effet, la puissance de bombardement de la cible (P), la pression de gaz dans l’enceinte de dépôt ($p_{totale} = p_{Ar} + p_{O_2}$), la température de chauffe du porte substrat (T_{chauffe}) ou encore le pourcentage de dioxygène réactif en présence sont autant de paramètres différents à prendre en considération. L’optimisation électrique des dépôts d’AZO (PC) a été effectuée par variations successives de chacun des paramètres considérés. R_{sheet} a été mesuré par un dispositif 4-pointes. Ces résultats sont représentés **Figure III- 2**.

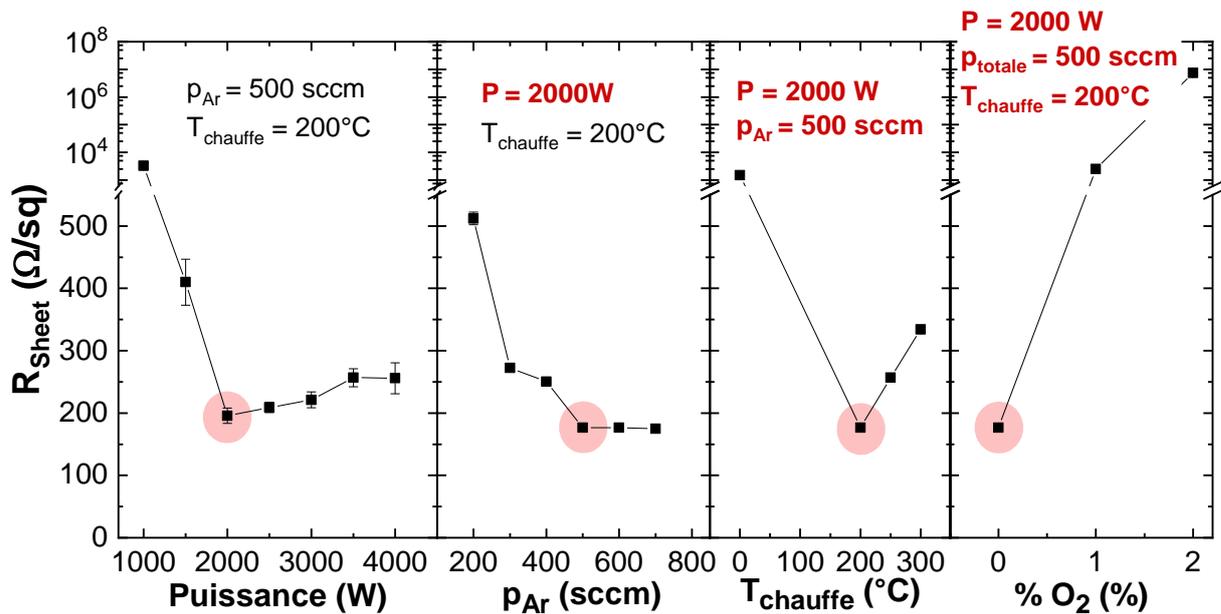


Figure III- 2 : Variation de la résistance par carré de l'AZO (PC) pour différents paramètres de dépôt. Les paramètres de dépôt indiqués en rouge correspondent aux valeurs optimisées dans cette étude.

Dans un premier temps, les paramètres de dépôt ont été fixés arbitrairement et l'analyse de la puissance a été effectuée. Pour ces manipulations le dioxygène n'était pas introduit dans la chambre PC ($p_{\text{totale}} = p_{\text{Ar}}$). Les meilleures performances ont été obtenues pour une puissance de 2000 W. Ce paramètre a donc été fixé pour la suite de l'étude. De la même façon, des études sur la pression totale de gaz en réaction ($p_{\text{Ar}} = p_{\text{totale}}$) et sur la température de chauffe du porte substrats ont été réalisées successivement, permettant de fixer un optimum pour $p_{\text{totale}} = 500$ sccm et $T_{\text{chauffe}} = 200^\circ\text{C}$. Finalement, une étude sur le taux d' O_2 en réaction a été réalisée. Ainsi, pour une pression totale de 500 sccm, des rapports de 1% ($p_{\text{Ar}} = 495$ sccm et $p_{\text{O}_2} = 5$ sccm) et 2% ($p_{\text{Ar}} = 490$ sccm et $p_{\text{O}_2} = 10$ sccm) d' O_2 ont été étudiés. Une augmentation du taux d' O_2 induisant une hausse importante de la résistance par carré, les dépôts d'AZO (PC) n'intégrant pas d'oxygène seront privilégiés. L'ensemble des propriétés électriques et optiques de la couche optimisée d'AZO (PC) de 100 nm sont répertoriées dans la **Table III- 4**. Il est alors possible de constater que les propriétés électriques de l'AZO (PC) sont meilleures que les propriétés de l'ITO (PC). Cependant, ce dépôt d'AZO (PC) présente des propriétés optiques limitées avec notamment une plus forte absorption effective que l'ITO (PC).

Table III- 4: Propriétés électriques et optiques de la couche d'AZO (PC) 100 nm déposée sur verre optimisée électriquement.

Matériau considéré	R_{Sheet} (Ω/sq)	σ ($\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$)	μ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	N (cm^{-3})	T_{eff} (%)	A_{eff} (%)	$n_{633\text{nm}}$
ITO (PC) 100 nm	116	889	23,5	$2,4.10^{20}$	78,2	2,7	1,98
AZO (PC) 100 nm	106	938	11,6	$5,0.10^{20}$	74,1	13,5	1,85

Dans cette sous partie, des dépôts d'AZO (ALD) ou (PC) ont été développés. Afin de mieux comparer le potentiel de ces couches, leurs facteurs de mérite ainsi que celui de la référence ITO (PC) sont représentés **Figure III- 3**. Pour les deux facteurs de mérite définis aux *équations III-1* et *III-2*, les mêmes tendances peuvent être observées. L'ITO (PC) semble alors surpasser les dépôts d'AZO (PC) et (ALD). C'est en effet l'OTC présentant le meilleur compromis électrique/optique.

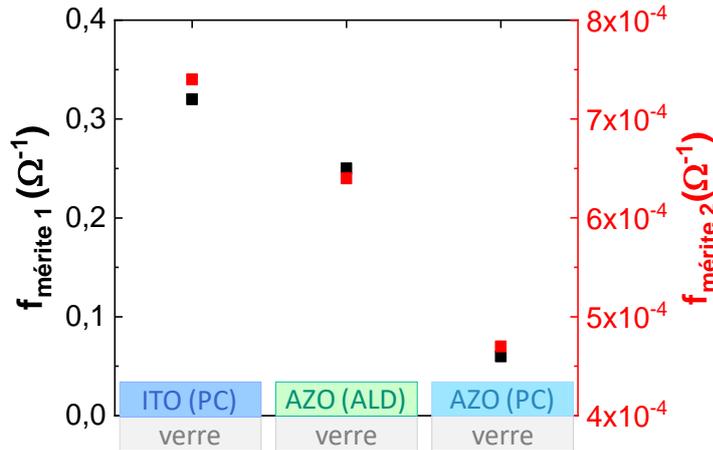


Figure III- 3 : Variation des facteurs de mérite des couches d'AZO (ALD) et AZO (PC) comparés à la référence ITO (PC) pour des épaisseurs de 100 nm déposées sur verre.

III.2. Impact des recuits en température sur les OTC

Les OTC étant classiquement utilisés dans les structures de cellules à hétérojonction de silicium, ces derniers ne subissent que des traitements thermiques à faibles températures (inférieures à 250°C) de par la sensibilité des couches d'a-Si:H à ces traitements. Or, la fabrication d'OTC (ou les post-traitements) à haute température pourraient permettre une amélioration de leurs propriétés électriques et optiques [11]–[13]. Les équipements de dépôt disponibles ne permettant pas une augmentation de la température de dépôt, seule une étude des propriétés des OTC suite à des recuits de 5 minutes en étuve à différentes températures est proposée dans cette sous partie.

III.2.1. Impact du recuit sur les dépôts d'ITO (PC)

L'évolution de la résistance par carré des couches d'ITO (PC) suite à des recuits sous air pour des températures allant de 200°C à 500°C est représentée **Figure III- 4**. Une diminution de la résistance par carré de la couche d'ITO (PC) peut être constatée jusqu'à 400°C. Ainsi, un optimum électrique de cette couche est obtenu pour un recuit pendant 5 minutes à 400°C sous air. L'intégralité des propriétés de cette couche avant et après le recuit optimisé est reportée **Table III- 5**. L'amélioration des propriétés électriques de l'ITO (PC) après recuit optimisé provient d'une plus grande mobilité des porteurs de charges dans la couche avec un gain de + 15,8 cm².V⁻¹.s⁻¹. Par ailleurs, l'augmentation des propriétés électriques est accompagnée d'une amélioration des propriétés optiques de la couche avec un gain de 4,2 points de pourcentage en T_{eff} et de 1,5 points de pourcentage en A_{eff} par rapport à l'ITO (PC) non recuit.

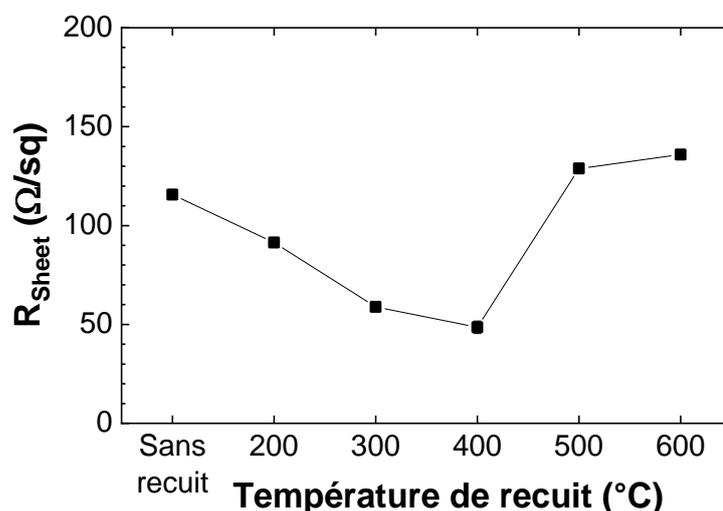


Figure III- 4 : Variation de la résistance par carré de couches de 100 nm d'ITO (PC) en fonction de la température de recuit sous air.

Table III- 5: Propriétés électriques et optiques de couches de 100 nm d'ITO (PC) déposée sur verre sans recuit et après recuit optimisé.

Matériau considéré	R _{Sheet} (Ω/sq)	σ (Ω ⁻¹ .m ⁻¹)	μ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	N (cm ⁻³)	T _{eff} (%)	A _{eff} (%)	n _{633nm}
ITO (PC) 100 nm	116	889	23,5	2,4.10 ²⁰	78,2	2,7	1,98
ITO (PC) 100 nm (recuit 400°C - air)	48,6	2065	39,3	3,3.10 ²⁰	82,4	1,2	1,95

III.2.2. Impact du recuit sur l'AZO (ALD)

L'évolution de la résistance par carré de couches d'AZO (ALD) de 50 nm suite à des recuits pour des températures allant de 250°C à 550°C est représentée **Figure III- 5**. Différentes atmosphères de recuit sont étudiées ici : un premier type de recuit sous air et à pression atmosphérique, un second recuit sous vide ($\sim 10^{-2}$ mbar), où un pompage est effectué tout le long du procédé (hors refroidissement du four), un recuit sous balayage azote (N₂) et un dernier sous balayage d'argon hydrogéné (Ar-H₂). Pour les recuits sous balayage N₂ et Ar-H₂, 5 minutes de pompage sont effectuées avant la montée en température, le balayage commençant ensuite lors de la mise en chauffe et continuant pendant le palier en température.

Les résultats montrent que globalement la résistance par carré de la couche d'AZO (ALD) augmente avec la température de recuit, quelle que soit l'atmosphère de recuit. Cette augmentation est particulièrement marquée pour les recuits sous air. En effet, une telle augmentation de la résistance de la couche pourrait être liée à une augmentation de sa teneur en oxygène qui le phénomène de conduction par lacune d'oxygène [12]. Les recuits sous atmosphère contrôlée (Ar-H₂, N₂, vide) permettent alors de limiter cette augmentation de la résistivité des couches sans pour autant l'inhiber. Ainsi, l'optimum électrique des couches d'AZO (ALD) est obtenu sans aucun recuit.

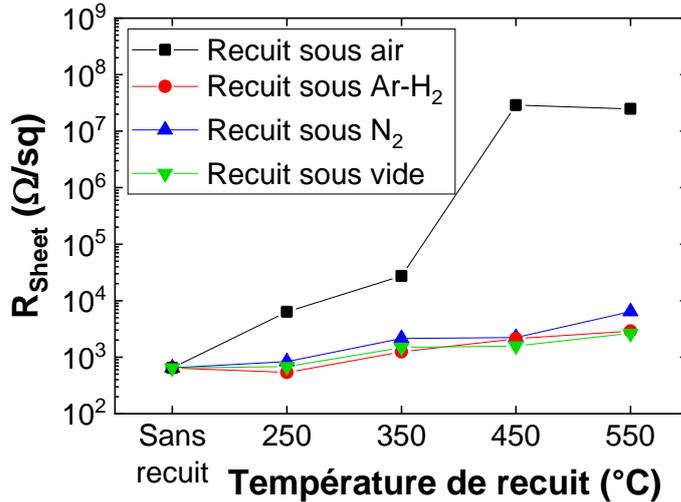


Figure III- 5 : Variation de la résistance par carré de couches de 50 nm d'AZO (ALD) en fonction de la température de recuit sous air, Ar-H₂, N₂ ou vide.

III.2.3. Impact du recuit sur l'AZO (PC)

L'évolution de la résistance par carré des couches d'AZO (PC) de 100 nm suite à des recuits de 5 minutes pour des températures allant de 200°C à 500°C est représentée **Figure III- 6**. Les couches d'AZO (PC) pouvant présenter des interfaces résistives avec la métallisation lorsque recuite sous air [14], deux atmosphères de recuit (air et N₂) sont ici étudiées.

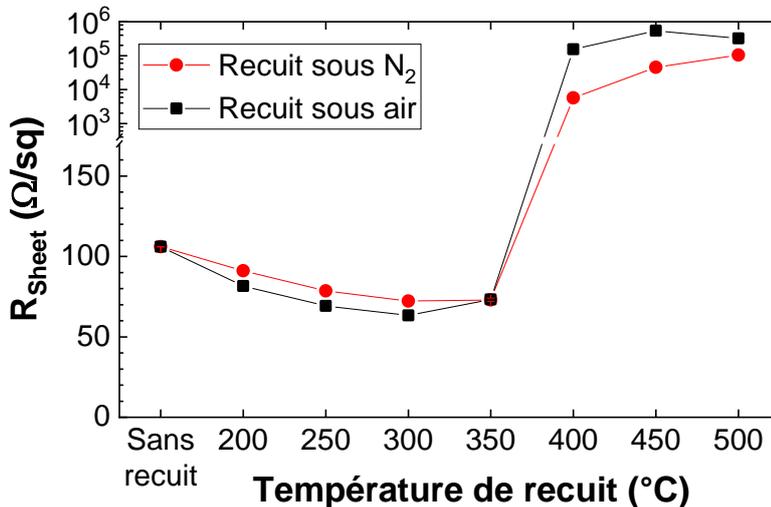


Figure III- 6 : Variation de la résistance par carré de couches de 100 nm d'ITO (PC) en fonction de la température de recuit sous air et N₂.

Une diminution de la résistance par carré de la couche d'AZO (PC) peut être constatée jusqu'à 300-350°C. Un optimum électrique de cette couche est alors défini pour un recuit de 5 minutes à 350°C sous N₂ ainsi que 300°C sous air. Néanmoins, pour les recuits sous air, une amélioration drastique des propriétés optiques entre un recuit à 300°C et 350°C fixe l'optimum de recuit des couches d'AZO (PC) à 350°C pour les deux atmosphères. Les propriétés de cette couche ayant subi les recuits optimisés sous air et N₂, comparée à l'ITO (PC) recuit ou non sont reportées **Table III- 6**. Il apparaît alors que l'amélioration des propriétés électriques de l'AZO (PC) après recuit optimisé provient majoritairement d'une augmentation du nombre de porteurs de charges. Par ailleurs, l'augmentation des propriétés électriques est accompagnée d'une amélioration des propriétés optiques de la couche notamment pour

un recuit sous air avec un gain de 8,1 points de pourcentage en T_{eff} et de 8,8 points de pourcentage en A_{eff} par rapport à l'AZO (PC) non recuit. Cependant, bien que les valeurs de T_{eff} soient équivalentes à celle de l'ITO (PC) recuit, l'AZO (PC) semble encore trop absorbant.

Table III- 6: Propriétés électriques et optiques de couches de 100 nm d'AZO (PC) déposée sur verre sans recuit et après recuit optimisé comparées à l'ITO (PC).

Matériau considéré	R_{Sheet} (Ω/sq)	σ ($\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$)	μ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	N (cm^{-3})	T_{eff} (%)	A_{eff} (%)	$n_{633\text{nm}}$
ITO (PC) 100 nm	116	889	23,5	$2,4.10^{20}$	78,2	2,7	1,98
ITO (PC) 100 nm (recuit 400°C - air)	48,6	2065	39,3	$3,3.10^{20}$	82,4	1,2	1,95
AZO (PC) 100 nm	106	938	11,6	$5,0.10^{20}$	74,1	13,5	1,85
AZO (PC) 100 nm (recuit 350°C - air)	73	1358	12,9	$6,6.10^{20}$	82,2	4,7	1,76
AZO (PC) 100 nm (recuit 350°C - N_2)	73	1385	11,9	$7,2.10^{20}$	81,3	7,8	1,80

III.2.4. Bilan et comparaison des OTC après recuit optimisé

La disparité constatée entre les valeurs de transmission et d'absorption effective de l'AZO (PC) se traduit par une différence des facteurs de mérite 1 et 2 (voir **Figure III- 8**). En effet, le facteur de mérite 1 et le facteur de mérite 2 présentent une pondération différente des propriétés optiques et électriques, l'AZO (PC) recuit semble alors plus performant selon le calcul de $f_{\text{mérite } 2}$. Quoiqu'il en soit, l'ITO (PC) recuit présente le meilleur facteur de mérite de par ses meilleures propriétés optiques et électriques. Malgré tout, si l'AZO (ALD) présente les plus faibles propriétés électriques, il présente aussi les meilleures propriétés en transmission et absorption effective. Cependant, le facteur de mérite ne tient pas compte des problématiques de transport des charges à l'interface. Ainsi, la définition de ces facteurs de mérite permet une première évaluation globale des OTC développés, mais semble trop restrictive dans la pondération des propriétés électriques de ces couches. En effet, théoriquement il faudrait prendre en compte les propriétés de l'ensemble OTC/jonction et non les propriétés de l'OTC seul. Par ailleurs, une prise en compte des interfaces électriques au sein de tels facteurs serait un avantage pour la sélection des matériaux transparents conducteurs présents dans les cellules à contacts passivés.

III.3. Développement d'OTC ne dégradant pas les surfaces

III.3.1. Vers des bicouches ITO (PC)/AZO (ALD)

Au-delà de l'utilisation d'indium, l'une des réticences à l'emploi des couches minces d'ITO (PC) reste la technique de dépôt utilisée. En effet, la pulvérisation cathodique peut induire une dégradation des surfaces qui diminue les propriétés de passivation des couches actives dans les cellules solaires [3]. Un besoin existe donc de développer des OTC sans indium et n'induisant pas de dégradations de la passivation de surface. L'une des solutions envisagées dans la littérature est la réalisation de bicouches ITO (PC)/AZO (ALD) [9], [10], car, en effet, pour ces empilements l'AZO (ALD) agit comme une barrière au bombardement. Si une épaisseur de 20 nm d'AZO (ALD) peut être suffisante afin de préserver les surfaces des dégradations [10], de meilleures propriétés électriques et optiques ont été

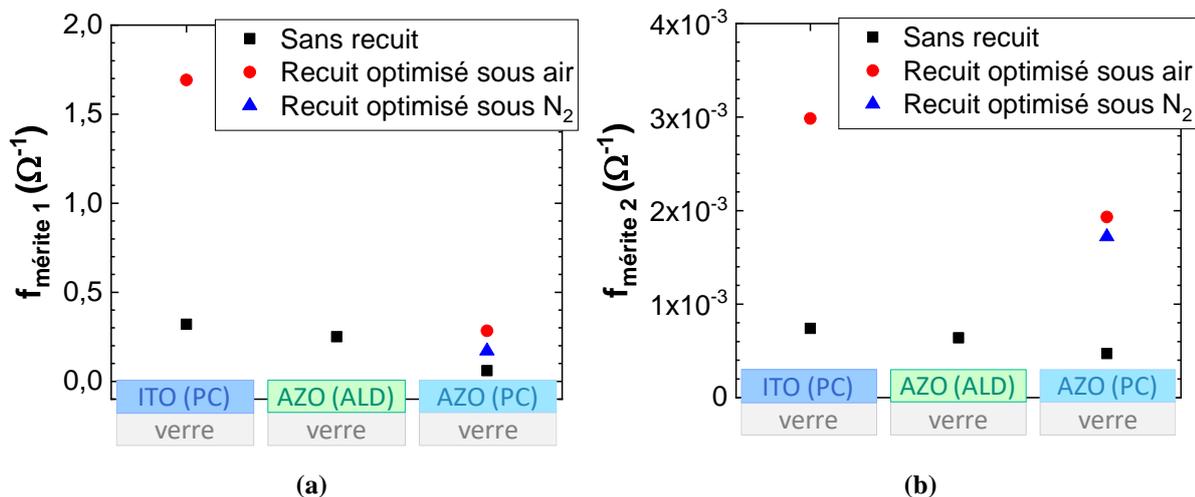


Figure III- 7 : Variation des facteurs de mérite des couches d'AZO (ALD) et AZO (PC) comparées à la référence ITO (PC) pour des épaisseurs de 100 nm déposées sur verre.

obtenues dans ces travaux pour des empilements de 50 nm d'ITO (PC) déposés sur 50 nm d'AZO (ALD). Une plus grande épaisseur d'AZO dans la bicouche permet par ailleurs de diminuer drastiquement le taux d'indium utilisé. Des empilements AZO (PC)/AZO (ALD) pourraient théoriquement être développés pour obtenir des OTC non dégradants et sans indium ; cependant les propriétés optiques trop faibles de l'AZO (PC) n'ont pas encouragé ces développements.

Un récapitulatif des propriétés des différentes couches d'OTC développées (avant recuit) dans le cadre de cette thèse est alors proposé **Table III- 7**. Comme attendu, les propriétés de la bicouche sont situées entre celles des monocouches d'ITO (PC) et celles de l'AZO (ALD). Ainsi, la bicouche permet l'amélioration des propriétés électriques de l'AZO (ALD) par la couche d'ITO fortement conductrice mais aussi de meilleures propriétés optiques que les monocouches d'ITO (PC) grâce à l'AZO (ALD) fortement transparent. Les facteurs de mérite de la bicouche en comparaison des monocouches d'ITO (PC) et d'AZO (ALD) sont représentés **Figure III- 8**. Encore une fois, une différence de comportement des facteurs de mérite 1 et 2 peut être constatée. En effet, la bicouche apparaît soit comme un intermédiaire aux monocouches ($f_{\text{mérite 2}}$) soit comme meilleure ($f_{\text{mérite 1}}$) selon la pondération propriétés optiques/électriques considérée par les facteurs de mérite. Quoi qu'il en soit, si elle est combinée avec une jonction présentant un fort transport latéral des charges et de bonnes propriétés de contact à l'interface AZO (ALD)/jonction, la bicouche pourrait permettre un fort gain en courant au sein des dispositifs PV sans pour autant occasionner de pertes résistives.

Table III- 7: Comparaison des propriétés électriques et optiques des différentes couches de 100 nm d'OTC/verre non recuites.

Couche considérée	R_{Sheet} (Ω/sq)	σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	N (cm^{-3})	T_{eff} (%)	A_{eff} (%)	$n_{633\text{nm}}$
ITO (PC) 100 nm	116	889	23,5	$2,4 \cdot 10^{20}$	78,2	2,7	1,98
AZO (ALD) 100 nm	252	424	8,3	$3,3 \cdot 10^{20}$	83,3	1,6	1,89
AZO (PC) 100 nm	106	938	11,6	$5,0 \cdot 10^{20}$	74,1	13,5	1,85
ITO (PC) 50 nm / AZO (ALD) 50 nm	173	588	17,2	$2,1 \cdot 10^{20}$	80,9	1,5	1,93

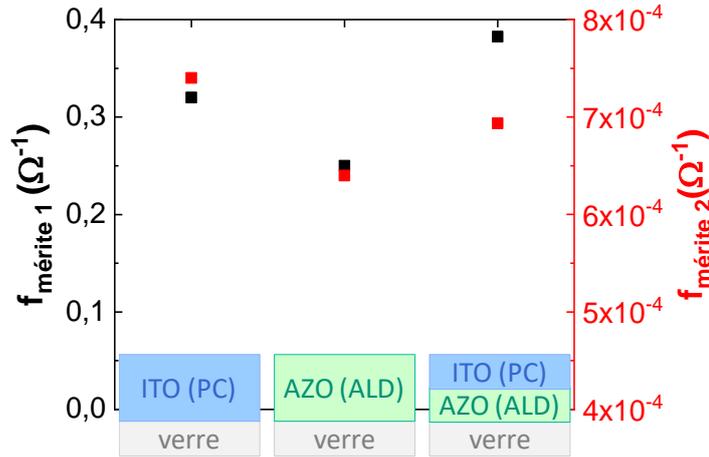


Figure III- 8 : Variation des facteurs de mérite des couches d'ITO (PC) et AZO (ALD) comparées à la bicouche ITO (PC)/AZO (ALD) pour des épaisseurs de 100 nm déposées sur verre.

III.3.2. Dégradations de surface en fonction des OTC

Une étude des dégradations pouvant être liées aux procédés de dépôt des OTC est proposée ici. Sur des substrats de type n ($\rho_{c-Si} = 2,4 \Omega.cm$) texturés, des dépôts d'a-Si:H (i) (PECVD) de 7 nm d'épaisseur ont été réalisés suite au nettoyage HF des plaquettes. Une étude de l'évolution des différents échantillons OTC/a-Si:H (i) après des traitements thermiques a également été réalisée, car un regain de passivation peut être obtenu après recuit [15]–[17]. Les couches d'a-Si:H (i) pouvant se dégrader pour des températures supérieures à 300°C, l'étude thermique n'exécède pas cette valeur et une référence d'a-Si:H (i) non recouverte par un OTC est étudiée en recuit pour en vérifier la stabilité. Les recuits sont réalisés sous air pendant 5 minutes.

La variation de la qualité de passivation des différents échantillons OTC/a-Si:H (i) est représentée **Figure III- 9**. Sans recuit, seuls les dépôts d'AZO (ALD) et de bicouche permettent de ne pas dégrader la passivation de surface. Ainsi, l'AZO (ALD) permet un dépôt non dégradant pour la passivation, qu'il soit utilisé en monocouche ou comme couche barrière aux dégradations liées à la pulvérisation cathodique. Le recuit des échantillons fait apparaître différents comportements en fonction des OTC considérés. En effet, la référence ne subit pas de dégradation tout comme les échantillons présentant la monocouche d'AZO (ALD) tandis que les échantillons d'AZO (PC) présentent une réparation totale des propriétés de passivation après un recuit à 300°C. Les échantillons d'ITO (PC) ont quant à eux tendance à se dégrader après recuit, surtout dans le cas d'une monocouche.

Conclusions du Chapitre III

Ce chapitre a permis le développement et l'analyse en température de couches d'ITO (PC), d'AZO (PC) et d'AZO (ALD). Si l'on compare les propriétés de ces différents OTC, il apparaît que les couches d'ITO présentent de très bonnes propriétés optiques et électriques surtout après recuit, cependant les dégradations de surfaces pourraient être limitantes. Par ailleurs, les couches d'AZO (ALD) deviennent très résistives suite à un recuit thermique, qu'il soit sous air ou sous atmosphère contrôlée. Enfin, l'AZO (PC) pourrait être une alternative intéressante de par ses propriétés globalement améliorées suite aux étapes de recuit.

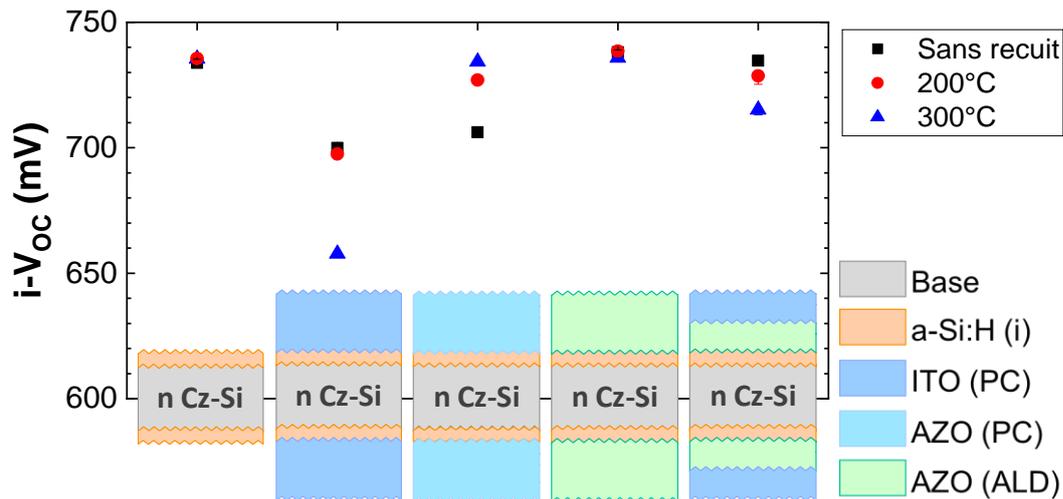


Figure III- 9. Impact du dépôt OTC sur la passivation de surface d'échantillons OTC/a-Si:H (i) et évolution suite à des traitements thermiques.

Pour des utilisations sans recuit thermique, seules deux solutions non dégradantes au niveau de la passivation semblent envisageables: les monocouches d'AZO (ALD) ou les bicouches ITO (PC)/AZO (ALD). Si les monocouches d'AZO (ALD) présentent de meilleures propriétés optiques, les bicouches sont plus conductrices. Ainsi, selon le transport latéral dans la jonction et les résistances de contact aux interfaces OTC/jonction et OTC/métal, l'une ou l'autre des options pourrait être favorisée.

Finalement, les facteurs de mérite définis dans la littérature ne tiennent pas compte des problématiques de transport des charges à l'interface ou d'un potentiel co-transport des charges dans la jonction et l'OTC. Une redéfinition de ces derniers pour les applications photovoltaïques pourrait alors être envisagée peut-être en remplaçant la résistance par carrée de la couche d'OTC déposée sur verre par celle de la couche d'OTC déposée sur la jonction d'intérêt.

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] U.S. Geological Survey et U.S. Department of the Interior, *Mineral Commodity Summaries*. Virginia, 2019.
- [2] E. M. Bomhard, « The toxicology of indium tin oxide », *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 45, p. 282-294, juill. 2016.
- [3] B. Demaurex, S. De Wolf, A. Descoeurdes, Z. Charles Holman, et C. Ballif, « Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 17, p. 171604, oct. 2012.
- [4] O. Tosoni, « Conception, élaboration et intégration d'électrodes transparentes optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques. », Université de Grenoble, Grenoble, 2013.
- [5] R. Jaramillo et S. Ramanathan, « Kelvin force microscopy studies of work function of transparent conducting ZnO:Al electrodes synthesized under varying oxygen pressures », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 2, p. 602-605, févr. 2011.
- [6] S. S. Shinde, P. S. Shinde, S. M. Pawar, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, et K. Y. Rajpure, « Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films », *Solid State Sci.*, vol. 10, n° 9, p. 1209-1214, sept. 2008.

- [7] P. Banerjee, W.-J. Lee, K.-R. Bae, S. B. Lee, et G. W. Rubloff, « Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 4, p. 043504, 2010.
- [8] M. Nicolai, M. Zanucoli, F. Feldmann, M. Hermle, et C. Fiegna, « Analysis of Silicon Solar Cells With Poly-Si/SiO_x Carrier-Selective Base and Emitter Contacts », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 8, n° 1, p. 103-109, janv. 2018.
- [9] F. Feldmann *et al.*, « High and Low Work Function Materials for Passivated Contacts », *Energy Procedia*, vol. 77, p. 263-270, août 2015.
- [10] B. Demarex *et al.*, « Atomic-Layer-Deposited Transparent Electrodes for Silicon Heterojunction Solar Cells », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, n° 6, p. 1387-1396, nov. 2014.
- [11] T. F. Wietler *et al.*, « High Temperature Annealing of ZnO:Al on Passivating POLO Junctions: Impact on Transparency, Conductivity, Junction Passivation, and Interface Stability », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 9, n° 1, p. 89-96, janv. 2019.
- [12] T. Minami, T. Miyata, et T. Yamamoto, « Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 17, n° 4, p. 1822-1826, juill. 1999.
- [13] S. Calnan et A. N. Tiwari, « High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 7, p. 1839-1849, janv. 2010.
- [14] A. B. Morales-Vilches *et al.*, « ZnO:Al/a-SiO_x front contact for polycrystalline-silicon-on-oxide (POLO) solar cells », *AIP Conf. Proc.*, vol. 1999, n° 1, p. 040016, 2018.
- [15] T. Konishi et K. Ohdaira, « Indium tin oxide sputtering damage to catalytic chemical vapor deposited amorphous silicon passivation films and its recovery », *Thin Solid Films*, janv. 2017.
- [16] D. Zhang, A. Tavakoliyaraki, Y. Wu, R. A. C. M. M. van Swaaij, et M. Zeman, « Influence of ITO deposition and post annealing on HIT solar cell structures », *Energy Procedia*, vol. 8, p. 207-213, janv. 2011.
- [17] A. Morales-Vilches *et al.*, « Recovery of Indium-tin-oxide/silicon Heterojunction Solar Cells by Thermal Annealing », *Energy Procedia*, vol. 44, p. 3-9, 2014.

Chapitre IV

Obtention de couches d'OTC passivantes

L'obtention d'une excellente passivation de surface est primordiale pour les cellules photovoltaïques afin d'obtenir des dispositifs performants. Ainsi ce chapitre expose les différentes solutions technologiques innovantes pour obtenir cette passivation avec des couches d'OTC: le développement de couches de passivation ultraminces à l'interface c-Si/OTC, l'hydrogénation des OTC par couches diélectriques et enfin le développement d'empilements OTC/poly-Si/SiO_x/c-Si

Sommaire

IV.1. Développement de couches de passivation ultraminces	98
IV.1.1. Potentiel de passivation de couches ultraminces	98
IV.1.2. Implémentation des couches de passivation ultraminces sur des surdopages	99
IV.1.3. Analyse des interactions entre l'OTC et les couches de passivation ultraminces	100
IV.2. Hydrogénation par couches diélectriques	101
IV.2.1. Développement d'empilements diélectrique/OTC passivants	102
IV.2.2. Comportement électrique des empilements d'OTC passivants développés	106
IV.2.3. Implémentation des couches développées sur des surdopages homojonction.....	107
IV.3. Développement de couches de n⁺ poly-Si.....	108
IV.3.1. Passivation obtenue par la couche de n ⁺ poly-Si	109
IV.3.2. Impact de l'hydrogène sur les propriétés de passivation des couches n ⁺ poly-Si.....	109
IV.3.3. Impact des dépôts d'OTC sur la passivation.....	110
IV.3.4. Dépôt d'empilements diélectrique/OTC pour le n ⁺ poly-Si	112
Conclusions du Chapitre IV	113
Références bibliographiques du Chapitre IV	114

IV.1. Développement de couches de passivation ultraminces

Si les OTC peuvent permettre un contact pleine plaque avec une homojonction, ces couches ne présentent pas de propriétés passivantes. Ainsi, dans cette première sous-partie, le développement de couches de passivations ultraminces entre le substrat de silicium et la couche d'OTC est investigué. Afin de permettre leur fonctionnement, plusieurs contraintes sont à considérer pour la couche de passivation:

- D'excellentes performances en passivation des couches considérées sont nécessaires afin de limiter les recombinaisons en surface du substrat de silicium et maximiser l'efficacité des dispositifs. Ainsi, des valeurs de $i-V_{OC}$ supérieures à 700mV sur surdopage homojonction sont visées afin de pouvoir permettre la réalisation de dispositifs à haut rendement de conversion.
- De très fines couches passivantes doivent être utilisées. En effet, afin de permettre le passage des charges de la jonction jusqu'au contact par OTC, la couche passivante doit pouvoir laisser passer les porteurs de charges par effet tunnel, ainsi que par des chemins de conduction localisés (pinholes). Dans cette optique, des couches ultraminces d'épaisseur inférieure à 2 nm sont visées pour ces applications.

IV.1.1. Potentiel de passivation de couches ultraminces

Trois matériaux différents ont été étudiés ici : l' AlO_x par ALD, le SiO_x thermique et l'a-Si:H (i) par PECVD. Les couches d' AlO_x ont subi un traitement d'hydrogénation (ou FGA pour « Forming Gas Annealing ») afin d'activer les charges fixes au sein de la couche et ainsi maximiser les propriétés de passivation de surface [1], [2]. La fabrication des couches de SiO_x a été réalisée par voie humide par le biais d'un traitement chimique finissant par un rinçage ozoné. Afin de permettre leur densification et leur croissance, ces dernières ont par la suite été recuites sous atmosphère riche en dioxygène (O_2) à différentes températures afin de faire varier les épaisseurs d'oxyde. Les couches d'a-Si:H (i), réalisées par PECVD, ont été fabriquées avec différentes durées de dépôts afin de faire varier leur épaisseur. Il est important de noter que contrairement aux couches d' AlO_x ou de SiO_x étudiées ici, le matériau a-Si:H n'est pas totalement isolant ce qui peut potentiellement relaxer la contrainte d'épaisseur fine vis à vis du transport des charges.

Afin d'analyser le potentiel de passivation des différentes couches, ces dernières ont été déposées sur des substrats de silicium cristallin (c-Si) de type n ($\rho_{c-Si} = 2,3 \Omega.cm$) préalablement texturés et nettoyés chimiquement. Par ailleurs, afin d'analyser l'impact d'un dépôt d'OTC sur ces couches ultraminces, une analyse de l' $i-V_{OC}$ en fonction de l'épaisseur des différentes couches de passivation avant et après dépôt d'AZO (ALD) a été menée et est représentée **Figure IV- 1**. L'AZO (ALD) a ici été choisi car moins agressif que les dépôts par PC (voir *partie I.3.2 p.42*).

Ainsi, après dépôt de la couche de passivation (AlO_x , SiO_x ou a-Si:H (i)), l' $i-V_{OC}$ des échantillons augmente avec l'épaisseur de la couche passivante considérée. Pour l'ensemble des couches de passivation considérées et pour les épaisseurs visées (< 2 nm), la valeur de $i-V_{OC}$ maximale obtenue est de 670 mV : cette valeur correspond à un dépôt de 2 nm d' AlO_x (ALD) et permet un gain net de +150mV par rapport à un substrat non passivé. Ainsi, la passivation des couches testées ne semble a priori pas suffisante sur des substrats de silicium de type n ne présentant pas de surdopage homojonction car inférieure à l'objectif fixé de 700 mV. Cependant, pour ces très fines épaisseurs de matériau, la passivation chimique et par effet de champ (charges fixes Q_f) évoluent suite au dépôt des couches supérieures d'OTC. Concernant les couches d' AlO_x ou de SiO_x , une diminution des $i-V_{OC}$ est observée après dépôt d'AZO (ALD) sur les couches minces. Ainsi, il semblerait qu'une interaction entre la couche

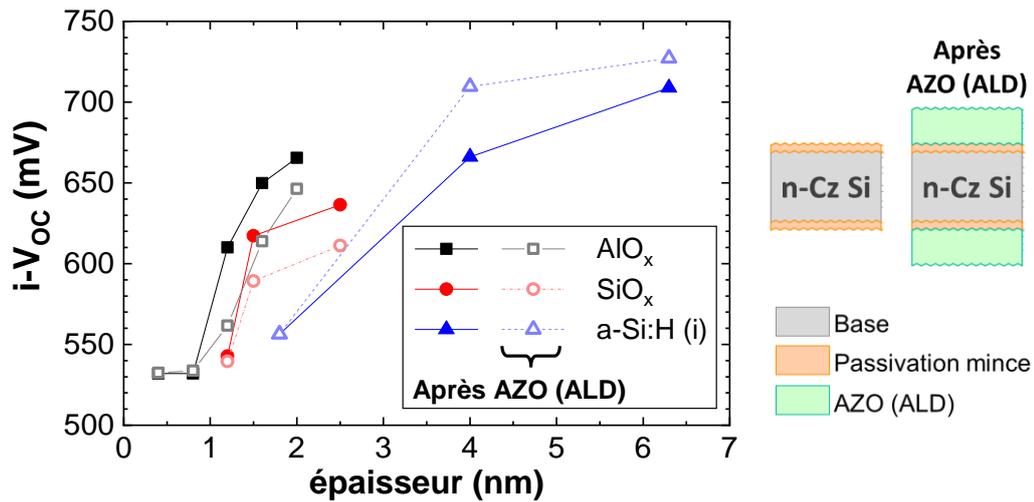


Figure IV- 1: Mesures i - V_{oc} des substrats de Si type n (sans surdopage) avec AZO/passivation ultramince

d'AZO déposée par ALD à 200°C et les couches de passivation minces existantes. Plusieurs possibilités sont alors à considérer :

- Une dégradation physique des couches de passivation par l'AZO (ALD) : dégradation des qualités de passivation par le budget thermique du dépôt AZO (ALD)
- Une dégradation chimique des couches de passivation par l'AZO (ALD) : réaction chimique entre la couche de passivation et l'AZO déposé diminuant les propriétés passivantes de la couche
- Effet de champ de l'AZO (type n) qui contrebalance les charges fixes des couches passivantes considérées

Les couches d'a-Si:H (i) peuvent procurer d'excellentes passivations chimiques pour des épaisseurs supérieures à 4 nm, et ces propriétés s'améliorent après le dépôt d'AZO. Comme a-Si:H (i) perd ses propriétés de passivation à des températures supérieures à 300°C, son utilisation n'est pas compatible avec les procédés de fabrication standard des cellules à homojonction. Ainsi, la suite de cette étude sur la passivation ultramince, se concentrera uniquement sur les couches de SiO_x et AlO_x.

Deux axes seront alors abordés dans la suite de cette étude sur les couches de passivation minces pour les surdopages homojonction. Dans un premier temps les couches d'AlO_x et SiO_x seront étudiées sur des surdopages homojonction p⁺ et n⁺ réalisés par voie gazeuse (BCl₃ et POCl₃). Dans un second temps, une analyse de l'interaction entre les couches de passivation minces d'AlO_x et le dépôt d'AZO (ALD) sera menée afin de comprendre les mécanismes de dégradation de la passivation.

IV.1.2. Implémentation des couches de passivation ultraminces sur des surdopages

Pour cette étude, des substrats de silicium cristallin ($\rho_{c-Si} = 2,3 \Omega \cdot \text{cm}$) de type n préalablement texturés et nettoyés chimiquement, ont subi des diffusions thermiques de dopants bore ou phosphore afin de former des échantillons p⁺/n/p⁺ et n⁺/n/n⁺ avec des valeurs de R_{sheet} de l'ordre de 80 Ω/sq pour les deux surdopages. L'analyse de l' i - V_{oc} en fonction de l'épaisseur des différentes couches de passivation avant et après dépôt d'AZO (ALD) est représentée en **Figure IV- 2**.

De par les charges fixes (Q_f) négatives ou positives au sein des couches d'AlO_x, et SiO_x, respectivement, de meilleures performances sur dopage p⁺, respectivement n⁺, peuvent être constatées après dépôt de la couche mince passivante. C'est ainsi qu'ont été atteintes des performances en i - V_{oc} allant jusqu'à 651 mV pour 2 nm d'AlO_x sur dopage p⁺ et 627 mV pour 1,5 nm de SiO_x sur dopage n⁺. Cependant, ces résultats de passivation restent insuffisants face aux objectifs fixés et diminuent

fortement après dépôt d'AZO (ALD). Une compréhension des interactions entre ces couches de passivation minces et le dépôt d'AZO (ALD) est donc nécessaire.

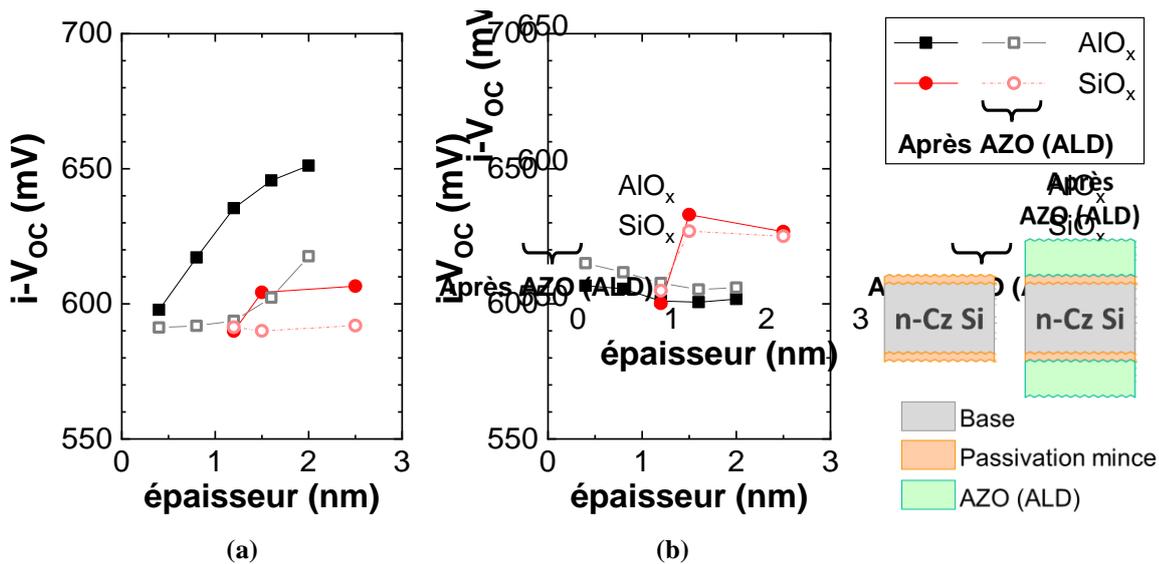


Figure IV- 2: Mesures $i-V_{oc}$ des substrats de Si type n avec surdopage p^+ (a) et n^+ (b) et AZO/passivation ultramince.

IV.1.3. Analyse des interactions entre l'OTC et les couches de passivation ultraminces

Afin de mieux comprendre les interactions entre les couches minces passivantes et le dépôt d'AZO (ALD), une étude de cas pour une couche d' AIO_x de 1,2 nm d'épaisseur a été menée. L'impact du budget thermique du dépôt d'AZO, de l'effet de champ de la couche d'OTC déposé mais aussi d'une interaction chimique entre les couches d'AZO et de passivation est analysé en **Figure IV- 3**.

La valeur d' $i-V_{oc}$ obtenue par la couche d' AIO_x seule et celle de cette même couche ayant subi le budget thermique ($200^\circ C$ pendant environ 3 heures) du dépôt d'AZO par ALD reste stable à une valeur de 645 mV. Il semble donc que le budget thermique associé au dépôt d'AZO (ALD) ne soit pas source de dégradation de la passivation.

Afin d'étudier l'impact de l'effet de champ créé par la couche d'OTC sur la passivation, le dépôt d'AZO (ALD) optimisé a été comparé à un dépôt de ZnO (ALD). Cette comparaison est possible car les deux dépôts sont réalisés au sein de la même chambre, à la même température et avec un temps de procédé similaire. Cependant, la couche de ZnO n'étant pas dopée à l'aluminium, le nombre de porteurs de cette dernière est très inférieur à celui de la couche d'AZO (ALD) optimisée ($N_{ZnO} = 2,75 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ contre $N_{AZO} = 2,90 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ pour des couches de 100 nm déposées sur verre). De par cette forte différence de porteurs de charges au sein des couche d'OTC, les couches d'AZO peuvent présenter une plus grande sélectivité des porteurs de charges et induire un plus fort champ électrique qu'une couche de ZnO. Néanmoins, la dégradation de passivation induite par le dépôt de ZnO est tout aussi importante que celle de l'AZO. L'effet de champ créé par la couche d'OTC ne paraît donc pas suffisant à lui seul pour diminuer les propriétés de passivation.

Le budget thermique ou le champ électrique induit par l'AZO ne pouvant alors pas être incriminés comme la cause de la diminution des propriétés de passivation, l'interaction chimique entre la couche d'AZO et la couche de passivation reste à vérifier. Pour cela, une gravure sélective de la couche d'AZO a été effectuée par voie chimique. En effet, si l'AZO est attaqué par une solution diluée de HCl, ce n'est absolument pas le cas de l' AIO_x . Les résultats alors obtenus montrent un regain de passivation suite à l'attaque chimique de l'AZO ; néanmoins les valeurs de $i-V_{oc}$ obtenues restent inférieures aux valeurs

initiales. Ainsi, il est possible que la couche d' AlO_x ait réagi avec l'AZO afin de former une couche d'AZO fortement dopée en alumine à l'interface. Cette dernière peut alors être dissoute par HCl, diminuant alors les propriétés de passivation de l'échantillon.

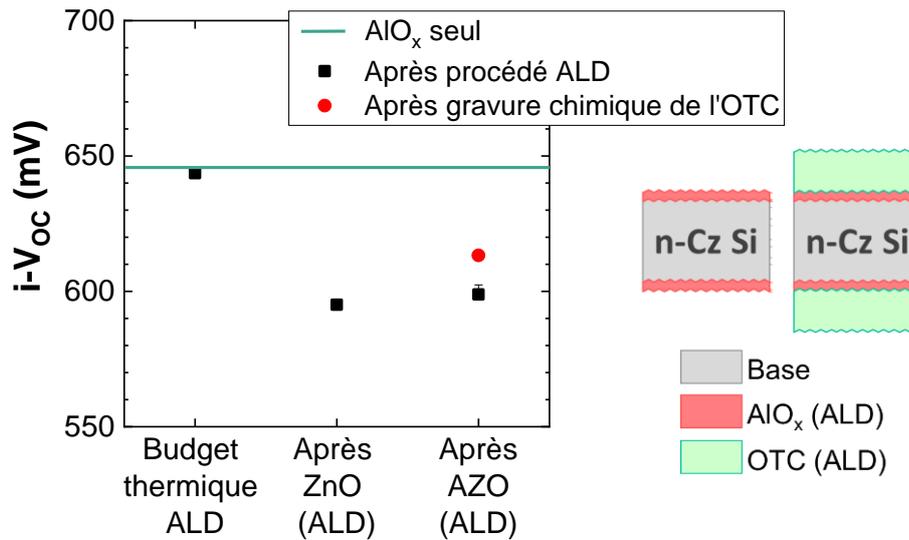


Figure IV- 3: Impact sur $i-V_{OC}$ du dépôt d'OTC et du budget thermique associé sur une couche de passivation ultramince d' AlO_x (1,2nm).

Face à la perte de passivation des couches minces déposées sur surdopage homojonction suite au dépôt d'AZO (ALD) mais aussi, aux performances insuffisantes en $i-V_{OC}$ procurées par ces approches, des solutions alternatives doivent être étudiées. Ainsi, d'autres couches minces passivantes ont été envisagées, comme l'oxyde d'hafnium (HfO_x) [3] ou l'oxyde de titane (TiO_x) [4] voire des nano-couches stratifiées du type $\text{AlO}_x\text{-TiO}_x$ [5], [6].

Des résultats préliminaires ont été obtenus avec des couches minces d' HfO_x déposées par ALD thermique à 200°C avec le précurseur Tetrakis(diméthylamido)hafnium(IV) (aussi connu sous le nom de TDMAH) et H_2O comme oxydant. Bien que les propriétés de passivation d' HfO_x soient raisonnables avec des couches de 5 nm ($i-V_{OC} = 670$ mV), elles restent inférieures à celles de l' AlO_x pour une même épaisseur, peut-être à cause d'une plus faible concentration en charges fixes négatives à l'interface. Bien que cette option n'ait pas abouti à des résultats directement utilisables dans le cadre de ces travaux, les matériaux high-k représentent néanmoins de nouvelles voies de recherche prometteuses.

IV.2. Hydrogénation par couches diélectriques

La précédente sous-partie de ce chapitre a permis d'aboutir à des résultats prometteurs mais insuffisants avec les approches OTC/passivation ultramince/homojonction. De nouvelles voies de passivation ont été explorées, basées sur des procédés d'hydrogénation, étape qui semble être clef afin d'obtenir d'excellentes propriétés de passivation volumique et surfacique des dispositifs, [7], [8]. Pour cette raison, cette sous-partie s'intéresse au développement de nouvelles couches compatibles avec les OTC et pouvant également être source d'hydrogène.

Plus précisément, il s'agit ici de développer des empilements diélectriques hydrogénés déposés sur des couches d'AZO de 50 nm d'épaisseur. Dans cette optique, le diélectrique est utilisé pour l'hydrogénation des dispositifs tout en maintenant un contact électrique pleine plaque grâce à la sous-couche d'OTC. Dans un souci d'éliminer l'indium des dispositifs mais aussi afin de limiter la contamination par l'indium des équipements de dépôt PECVD qui pourrait être néfaste aux propriétés

des substrats de silicium [9], seules les couches d'AZO par ALD et PC ont été investiguées ici. L'intégralité de l'étude a été réalisée sur des substrats de silicium Cz de type n et de résistivité $\rho_{c-Si} = 1,7 \Omega \cdot \text{cm}$. Suite au procédé de nettoyage chimique, les plaquettes ont subi un rinçage ozoné qui crée un oxyde chimique mince et uniforme en surface du substrat de c-Si.

IV.2.1. Développement d'empilements diélectrique/OTC passivants

Dans un premier temps, afin de déterminer le type d'empilement diélectrique/AZO à développer pour la passivation de surdopages homojonction, les propriétés de différents dépôts d'AZO (ALD) seul ou en combinaison avec des couches d' AlO_x (ALD) et/ou $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) ont été étudiées sur des substrats polis chimiquement. Au cours de ce premier essai, les dépôts d' AlO_x ont été réalisés à 200°C par alternance de cycle de TMA et d' O_3 au sein du bâti d'ALD thermique afin d'obtenir des couches de 10nm d'épaisseur. Les dépôts de $\text{SiN}_x\text{:H}$ par PECVD ont quant à eux été réalisés à 330°C pour une épaisseur finale de 75nm. Par ailleurs, la diffusion d'hydrogène vers les interfaces et le volume du substrat de silicium pouvant être favorisée thermiquement, une étape de recuit dans un four infrarouge à passage a été réalisée pour l'ensemble des échantillons à différentes températures (550 à 900°C). La variation du $i\text{-}V_{\text{OC}}$ des différents empilements avec la température de recuit est reportée **Figure IV- 4**.

Les échantillons d'AZO et d' AlO_x/AZO ne présentent qu'une faible amélioration de leurs propriétés de passivation lors du recuit ($i\text{-}V_{\text{OC}} < 610 \text{ mV}$). Par conséquent, une couche d' AlO_x (ALD) de 10 nm d'épaisseur ne semble pas fournir suffisamment d'hydrogène pour améliorer les propriétés de passivation de l'AZO. Cependant, si l'ajout d'un empilement $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{AlO}_x$ au-dessus de l'AZO (ALD) permet une légère amélioration des $i\text{-}V_{\text{OC}}$ jusqu'à 606 mV juste après le dépôt du diélectrique, c'est par le recuit des échantillons de $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{AZO}$ et $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{AlO}_x/\text{AZO}$, à 650°C et 900°C respectivement, que des optimums de passivation, à 649 mV et 701 mV respectivement, sont obtenus. Ainsi, pour la suite de cette étude, une optimisation des empilements $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{AZO}$ et $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{AlO}_x/\text{AZO}$ sera effectuée et elle sera basée sur quatre axes:

- La technique de dépôt utilisée pour l'AZO (ALD ou PC).
- La température de dépôt du $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD).
- L'épaisseur de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) déposé.
- La morphologie de surface des substrats de silicium.

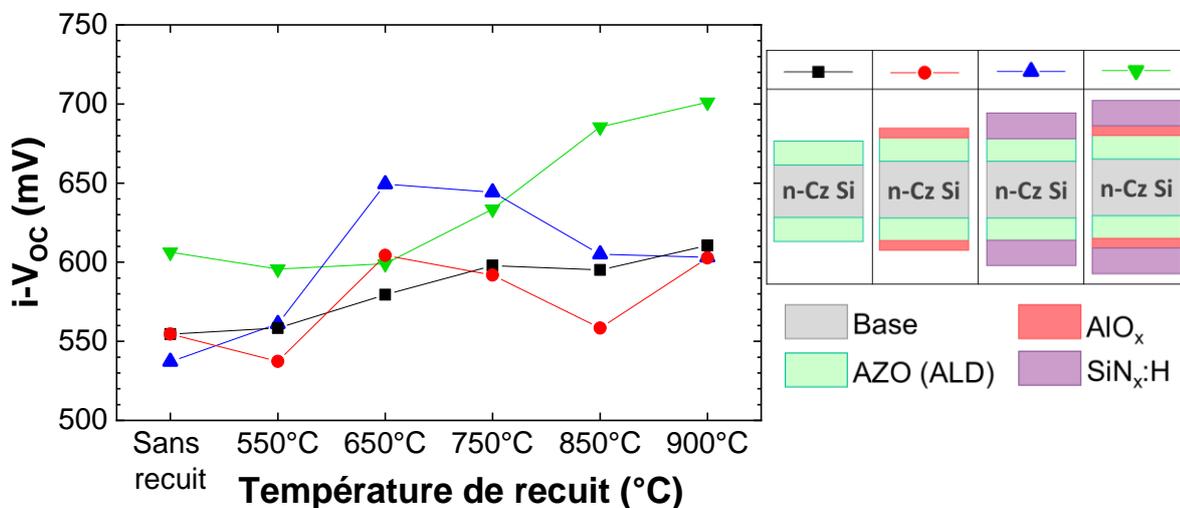


Figure IV- 4: Influence d'un recuit rapide à haute température sur $i\text{-}V_{\text{OC}}$ d'empilements d'AZO passivants.

Dans un premier temps, une comparaison entre les empilements $\text{SiN}_x\text{:H/AZO}$ et $\text{SiN}_x\text{:H/AIO}_x\text{/AZO}$ avec des couches d'AZO déposées par ALD et PC a été effectuée. Ainsi, l'évolution en $i\text{-V}_{\text{OC}}$ des différents empilements déposés sur substrat de c-Si poli chimiquement en fonction de la température de recuit est présentée **Figure IV- 5**. Si une amélioration des $i\text{-V}_{\text{OC}}$ après recuit peut être constatée pour l'ensemble des empilements, ces résultats montrent aussi que les propriétés de passivation des échantillons avec AZO (PC) sont inférieures à celles des échantillons avec de l'AZO (ALD). Comme vu dans la *partie III.3.2 p.87*, même si un recuit permet la récupération des propriétés de passivation dans certaines conditions, les dépôts d'OTC par PC génèrent une dégradation de surface par le bombardement ionique [10]–[12]. Or, comme évoqué précédemment, les substrats de silicium ont subi un rinçage ozoné en fin de procédé de nettoyage chimique créant alors un oxyde chimique fin en surface des plaquettes. Ainsi, la différence de performance entre les empilements où l'AZO a été déposé par PC ou ALD pourrait provenir de dégradations de la couche de SiO_x chimique superficiel lors du procédé de pulvérisation cathodique. Cette couche superficielle pourrait permettre l'amélioration des mécanismes de passivation chimique de l'échantillon par fixation de l'hydrogène aux liaisons pendantes en surface du c-Si [13].

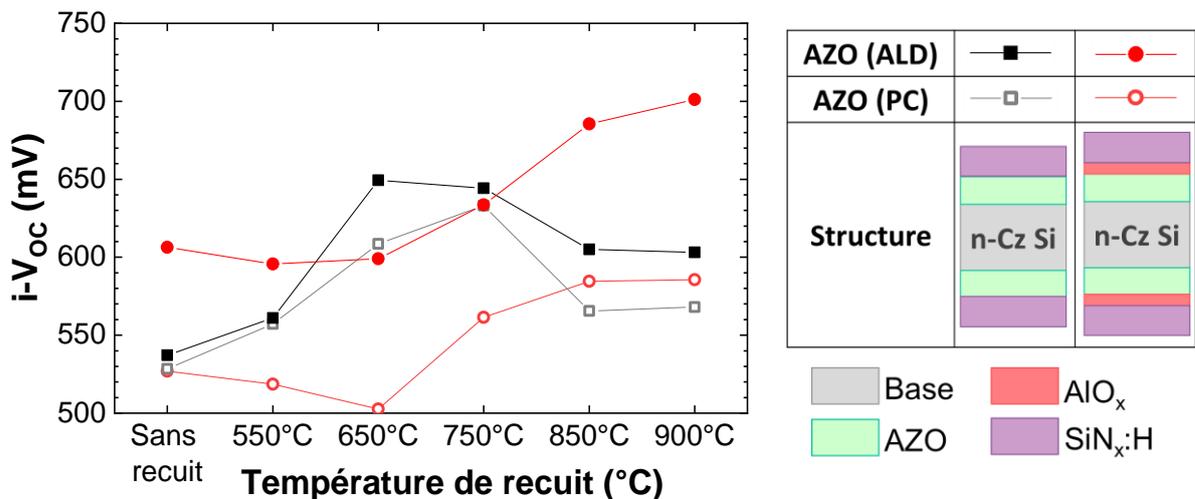


Figure IV- 5: Influence d'un recuit rapide à haute température sur $i\text{-V}_{\text{OC}}$ d'empilements d'AZO passivants déposés par PC ou ALD.

Si les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) déposées précédemment ont été réalisées à 330°C , augmenter la température de dépôt de $\text{SiN}_x\text{:H}$ pourrait permettre une meilleure hydrogénation [14]. De ce fait, l'évolution de $i\text{-V}_{\text{OC}}$ des différents empilements, en fonction de la température de recuit, lorsque $\text{SiN}_x\text{:H}$ est déposé à 330°C et 450°C sur substrat de c-Si poli chimiquement est présentée **Figure IV- 6**. Ainsi, pour des dépôts de $\text{SiN}_x\text{:H}$ réalisés à 450°C , une amélioration des $i\text{-V}_{\text{OC}}$ juste après le dépôt est constatée avec des valeurs de 627 mV pour l'empilement $\text{SiN}_x\text{:H/AZO}$ et 678 mV pour $\text{SiN}_x\text{:H/AIO}_x\text{/AZO}$ (à noter que l'AZO est ici déposé par ALD). Il se produit donc, pendant le dépôt de $\text{SiN}_x\text{:H}$ à 450°C , une diffusion de l'hydrogène du $\text{SiN}_x\text{:H}$ au travers de l'AZO (ALD), alors que cette diffusion lors du dépôt semble moins efficace à 330°C . De plus, les dépôts de $\text{SiN}_x\text{:H}$ réalisés à 450°C permettent l'obtention d' $i\text{-V}_{\text{OC}} > 700\text{ mV}$ après un recuit au four à passage à 750°C pour les échantillons de $\text{SiN}_x\text{:H/AZO}$ ou $\text{SiN}_x\text{:H/AIO}_x\text{/AZO}$.

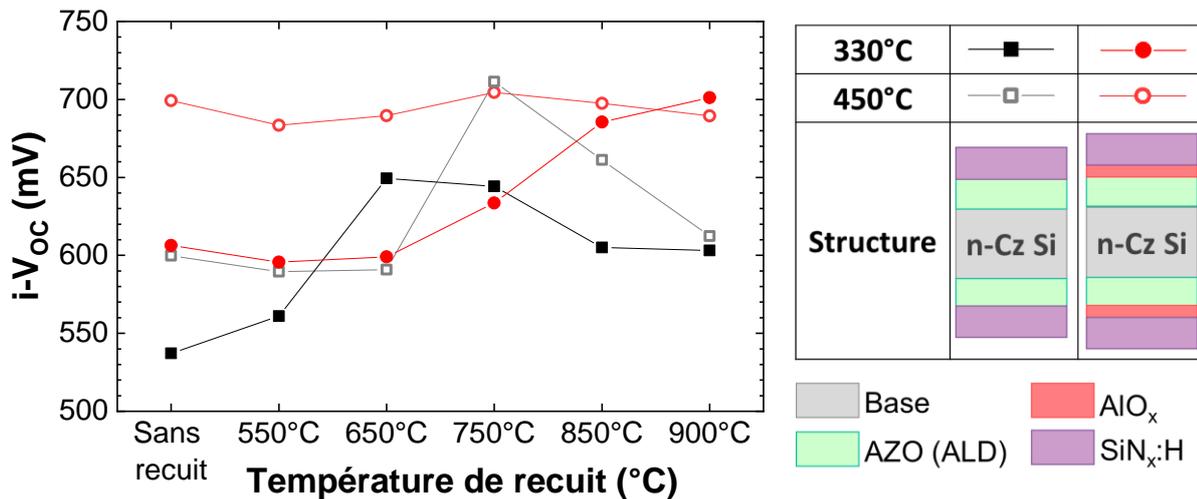


Figure IV- 6: Comparaison des empilements d’AZO passivants pour des couches de SiN_x:H déposées à 330°C et 450°C et influence d’un recuit rapide à haute température sur i-Voc.

Si de bons résultats de passivation peuvent être obtenus grâce à 75 nm de SiN_x:H sur AZO (ALD) ou sur AlO_x/AZO (ALD), ces empilements ne sont pas optimisés optiquement pour une utilisation comme couche anti-reflets dans les dispositifs. En effet, une réduction de l’épaisseur de SiN_x:H doit être envisagée afin de limiter les pertes optiques occasionnées. Pour cette raison, la **Figure IV- 7** compare les valeurs de i-V_{OC} d’empilements diélectriques/AZO pour des dépôts de SiN_x:H épais (75 nm) et fins (30 nm) déposés à 450°C sur substrat de c-Si poli chimiquement en fonction de la température de recuit. Bien qu’un amincissement des couches de SiN_x:H permette une amélioration des propriétés optiques des empilements développés, ce dernier semble légèrement dégrader les propriétés de passivation pour des surfaces du c-Si polies chimiquement.

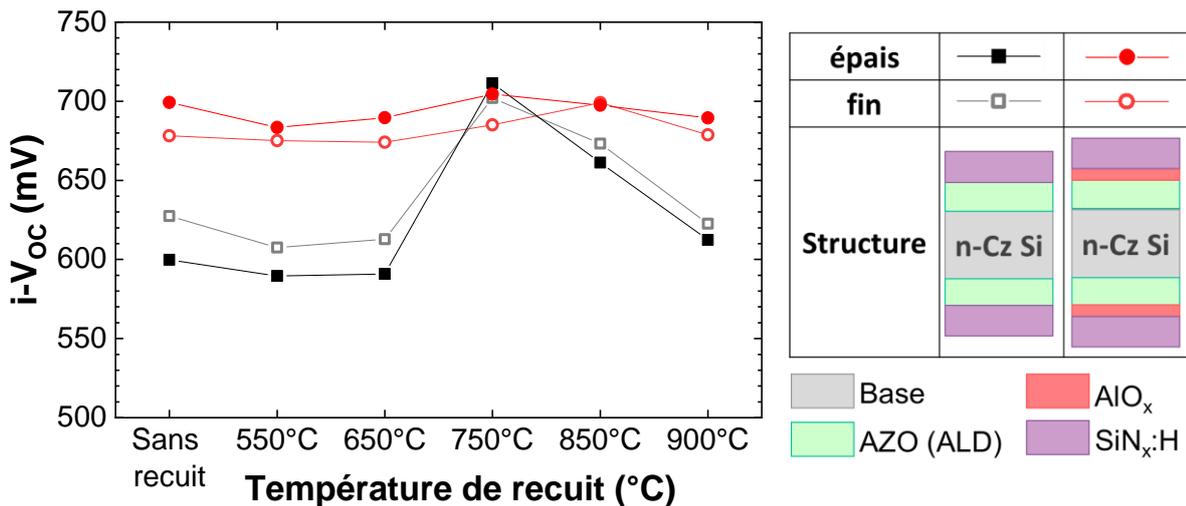


Figure IV- 7: Comparaison des empilements d’AZO passivants pour des couches de SiN_x:H épaisses (75 nm) et fines (30 nm) et influence d’un recuit rapide à haute température sur i-Voc.

Si l’hydrogénation de substrats de silicium de type n par des empilements diélectriques/AZO fonctionne pour des surfaces polies chimiquement, l’analyse des propriétés de passivation sur des substrats texturés est nécessaire afin de pouvoir implémenter la technologie en face avant de dispositifs photovoltaïques. Ainsi, la **Figure IV- 8** représente l’évolution de i-V_{OC} en fonction de la température de recuit des différents empilements étudiés sur surface polie ou texturée chimiquement pour des SiN_x:H de 30 nm déposés à 450°C. Ainsi, si les empilements de SiN_x:H/AZO et de SiN_x:H/AlO_x/AZO permettent l’obtention d’i-V_{OC} > 700 mV sur des substrats de c-Si polis chimiquement, ce n’est pas le

cas sur des substrats texturés. En effet pour les échantillons texturés, les $i-V_{OC}$ ne dépassent pas 650 mV après recuit. Une telle différence dans les performances de passivation peut être due à une densité de défauts plus importante à l'interface AZO/c-Si pour des substrats texturés que pour des substrats polis menant alors à plus de recombinaisons des porteurs de charges dans cette zone [15], [16].

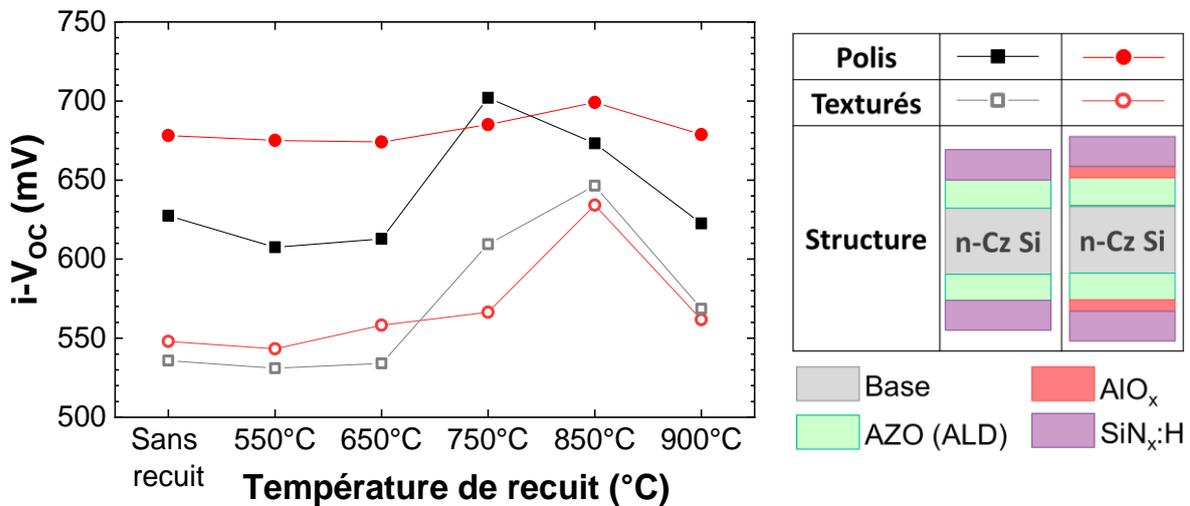


Figure IV- 8: Comparaison des empilements d'AZO passivants déposés sur surface polie chimique et texturée et influence d'un recuit rapide à haute température sur $i-V_{OC}$.

Ces développements ont donc permis d'aboutir à des empilements diélectrique/AZO à fort potentiel de passivation constitués de 50 nm d'AZO (ALD), d'une couche de 10 nm d' AlO_x (ALD) et de 30 nm de $SiN_x:H$ déposé par PECVD à 450°C.

Les empilements développés ici peuvent permettre l'obtention d' $i-V_{OC} > 700$ mV sur des substrats polis chimiquement. Des voies d'amélioration, non explorées dans ces travaux, pourraient permettre l'amélioration de ce potentiel notamment sur des substrats texturés. Deux voies d'amélioration peuvent alors être définies :

- L'amélioration de la passivation chimique de surface par modification de l'interface AZO/c-Si. Il serait possible d'utiliser des couches de SiO_x plus épaisses ou plus denses (SiO_x thermique, densification par traitement plasma), de changer la nature de la couche passivante (AlO_x , HfO_x) ou encore d'améliorer la conformité de la couche sur surface texturée en modifiant la forme des pyramides ou en utilisant des techniques de dépôt conformes comme l'ALD.
- L'amélioration de la teneur en hydrogène de l'empilement. Il serait possible de modifier les ratios de gaz NH_3 : SiH_4 ou les paramètres du plasma pendant le dépôt de $SiN_x:H$, d'étudier le changement de précurseurs pour le dépôt d' AlO_x (ALD (en changeant l' O_3 par de l' H_2O notamment), ou même d'ajouter une couche superficielle de $SiO_x:H$, agissant alors comme une potentielle source supplémentaire d'hydrogène. Cette dernière pourrait également améliorer les performances optiques du dispositif grâce à son indice de réfraction proche de 1,5 [17], [18].

Suite à ces optimisations, les empilements de $SiN_x:H/AZO$ et de $SiN_x:H/AlO_x/AZO$ développés doivent être testés sur des surdopages homojonction. De plus, bien que la texturation soit nécessaire pour la face avant des dispositifs, elle limite la passivation des empilements développés. De cette façon si pour la face avant des dispositifs ces empilements seront tout de même déposés sur des substrats texturés et surdopés p^+ , dans l'optique d'une intégration en face arrière des dispositifs, les couches optimisées seront implémentées sur des surdopages n^+ réalisés sur des substrats texturés mais aussi polis chimiquement.

IV.2.2. Comportement électrique des empilements d'OTC passivants développés

Comme vu en *partie III.2.2 p.83*, le recuit sous air de couches d'AZO (ALD) diminue considérablement sa densité de porteurs libres et sa résistance par carré augmente avec la température de recuit. Des étapes de recuit sous atmosphère contrôlée peuvent être envisagées pour limiter l'effet de l'oxygène ; ils ne correspondent cependant pas aux traitements thermiques standard utilisés dans la production de cellules solaires à homojonction industrielles. Par ailleurs, si l'AZO (ALD) ne présente pas intrinsèquement de propriétés passivantes, il peut, en combinaison avec des diélectriques riches en hydrogène, permettre d'atteindre des $i-V_{OC} > 700$ mV. Ces conclusions ont été obtenues sur des substrats c-Si de type n après une étape de recuit rapide à haute température dans un four à passage. Ainsi, l'étude de l'influence d'un recouvrement de l'AZO (ALD) par des couches diélectriques sur ses propriétés électriques suite à des étapes de recuit haute température semble nécessaire.

Pour étudier l'évolution du R_{Sheet} de l'AZO, les différents empilements ont été déposés sur des couches épaisses de SiO_x thermique afin d'être isolées électriquement du substrat de c-Si. La variation de la résistance par carré de l'intégralité des empilements diélectrique/AZO après recuit dans un four à passage est représenté en **Figure IV- 9**.

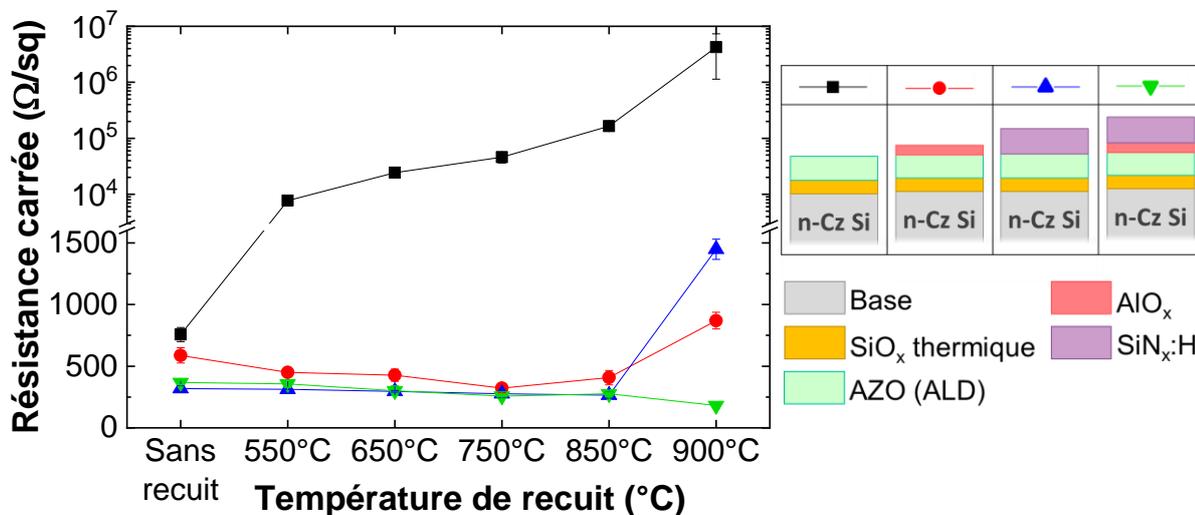


Figure IV- 9: Evolution de la résistance carrée des empilements d'AZO passivants en fonction de la température de recuit.

Dans un premier temps, les valeurs de R_{Sheet} des différents empilements avant recuit sont comparées. On constate que les trois empilements diélectrique/AZO (ALD) présente une diminution de la résistance par carré par rapport à la monocouche d'AZO. Ce résultat est inattendu de par la nature isolante des couches diélectriques $SiN_x:H$ et l'épaisseur égale d'AZO déposée sur l'ensemble des échantillons. Pour les échantillons AlO_x/AZO , ce changement pourrait provenir d'un changement de dopage Al au sein de la couche d'AZO (ALD) pendant le procédé ALD. Quant à l'influence d'un dépôt de $SiN_x:H$ sur la résistance de la sous-couche d'AZO, cela pourrait être dû au procédé d'hydrogénation induit pendant le procédé PECVD. En effet, il est bien connu que l'utilisation d'hydrogène soit pendant le dépôt des OTC [19], [20], soit par post-recuit sous $Ar-H_2$ [21] ou post-traitement plasma [22], [23] peut conduire à l'amélioration des propriétés électriques des OTC. Cette amélioration a été attribuée à la diffusion de complexes O-H en dehors de la couche d'OTC, entraînant une augmentation de la quantité de lacune d'oxygène au sein de la couche d'AZO [23]. Ainsi, comme d'après les résultats de passivation montrés dans la partie IV-I, l'hydrogène semble diffuser à travers le dépôt d'AZO lors du dépôt de $SiN_x:H$

(PECVD) effectué à 450°C. Il pourrait en résulter une augmentation de la concentration en porteurs libres dans la couche d'AZO, améliorant ainsi la conductivité du matériau. Néanmoins, de par la présence de la surcouche diélectrique, des mesures par effet Hall n'ont pas pu être faites sur ces échantillons afin de vérifier cette hypothèse. En effet, les couches SiN_x:H et AlO_x étant isolantes, la mesure de la couche inférieure d'AZO par effet Hall ne peut être réalisée sans gravure sélective préalable de ces couches isolantes superficielles. La gravure n'étant pas envisageable par voie chimique de par la forte réactivité de l'AZO au HF, une gravure sèche, non disponible dans le cadre de ces travaux, serait à envisager.

Si l'on considère à présent l'évolution de la résistance par carré de ces empilements avec la température de recuit, différents comportements apparaissent. Tout d'abord et comme attendu, une forte augmentation de R_{Sheet} peut être observée lorsque l'AZO (ALD) est utilisé en monocouche. En effet, le recuit dans le four à passage ayant lieu sous air, ce dernier dégrade les propriétés électriques de la couche. Néanmoins, l'utilisation d'un recouvrement par une couche diélectrique limite ce phénomène. Ainsi, la R_{Sheet} tend à diminuer avec les recuits puis à augmenter à partir de 850°C pour les empilements AlO_x/AZO et SiN_x:H/AZO. Les empilements SiN_x:H/AlO_x/AZO permettent quant à eux une diminution de la résistance par carré jusqu'à des recuits à 900 ° C. Ainsi, il semble que les couches diélectriques de SiN_x:H et AlO_x, ou leur combinaison, permettent de protéger le dépôt d'AZO (ALD) de l'air lors de recuits. Ce résultat confirme alors la possibilité d'utiliser des empilements diélectriques/AZO (ALD) comme des couches transparentes, passivantes et conductrices. Leur fonctionnement sur des surdopages homojonctions reste alors à vérifier.

IV.2.3. Implémentation des couches développées sur des surdopages homojonction

L'objectif des études menées ici est de déterminer la possibilité de passiver des surdopages homojonction pour de potentielles intégrations dans la fabrication des cellules. Des échantillons symétriques p⁺/n/p⁺ et n⁺/n/n⁺ ont été réalisés par diffusion gazeuse de bore ou de phosphore dans des substrats c-Si de type n de résistivité ρ_{c-Si} = 1,7 Ω.cm. Les jonctions diffusées dans le c-Si ne permettent pas à elles seules l'obtention d'une bonne passivation de surface ; ainsi, cette partie propose d'investiguer l'utilisation des empilements diélectrique/OTC comme couches passivantes pour des surdopages homojonction classiques.

Dans un premier temps, les empilements de SiN_x:H/AZO et de SiN_x:H/AlO_x/AZO ont été déposés sur des échantillons texturés après la diffusion symétrique de bore par voie gazeuse, R_{Sheet p⁺/n/p⁺} = 120 Ω/sq, afin d'étudier leur fonctionnement pour la passivation de la face avant des dispositifs photovoltaïques. La variation des i-V_{OC} en fonction de la température de recuit dans le four à passage pour les différents échantillons est représentée en **Figure IV- 10**. Aucune amélioration de la passivation de surface n'est constatée après l'étape de dépôt de SiN_x:H. Malgré tout, des valeurs de i-V_{OC} encourageantes proches de 650 mV ont été obtenues avec l'empilement SiN_x:H/AlO_x/AZO après une étape de recuit à 850°C. Ces résultats, bien que limités, semblent principalement influencés par la texturation chimique des substrats de silicium, comme le montre la **Figure IV- 8**.

Dans un second temps, les empilements SiN_x:H/AZO et de SiN_x:H/AlO_x/AZO ont été déposés sur des échantillons après une diffusion symétrique de phosphore par voie gazeuse (R_{Sheet} = 100 Ω/sq) afin d'étudier leur utilité pour la passivation de la face arrière des dispositifs photovoltaïques. Cette étude a par ailleurs été menée avec des substrats texturés et polis, la morphologie de surface ayant un impact moindre en face arrière des dispositifs. La variation des i-V_{OC} en fonction de la température de recuit dans le four à passage pour les échantillons texturés et polis chimiquement, est représentée **Figure IV- 11**. Une baisse générale de la passivation peut être constatée avec la température de recuit pour

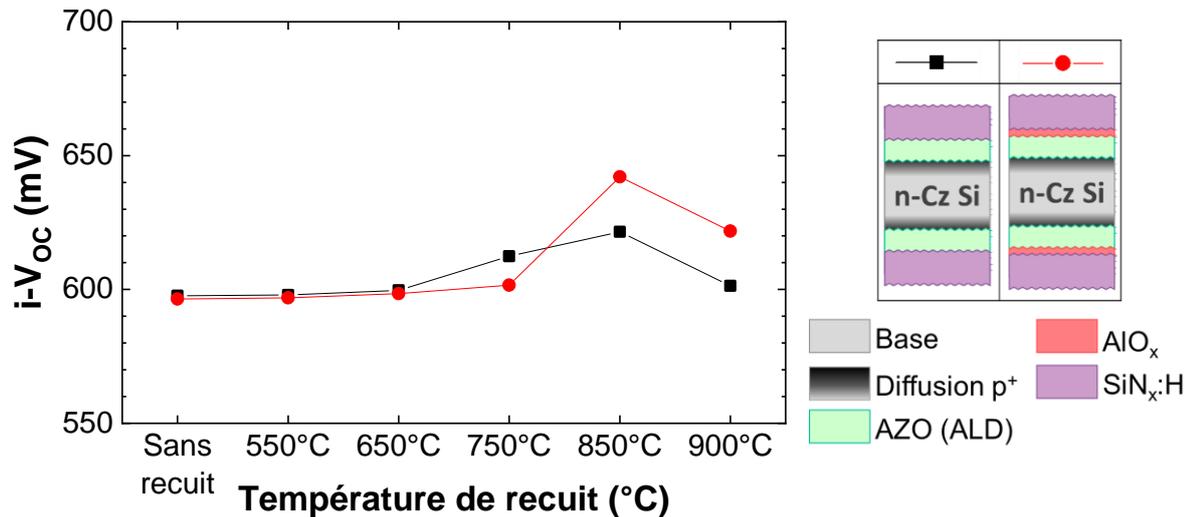


Figure IV- 10: Etude en température des empilements d'AZO passivants sur surdopage bore créé par diffusion thermique et sur substrats texturés.

l'ensemble des échantillons. Néanmoins, des valeurs de $i-V_{OC}$ encourageantes supérieures à 650 mV ont été obtenues avec l'empilement $SiN_x:H/AIO_x/AZO$ non recuit sur des substrats polis chimiquement uniquement.

Ainsi, les résultats prometteurs obtenus grâce à des empilements passivants de diélectrique/OTC, fournissent une preuve de concept pour cette nouvelle approche de cellules à contacts passivés. Néanmoins, si des valeurs de $i-V_{OC}$ supérieures à 650 mV peuvent être obtenues indépendamment pour des surdopages bore et phosphore, un recuit à 850°C est nécessaire pour permettre la passivation du dopage bore alors que toute étape de recuit semble dégrader les performances sur surdopage phosphore. Dès lors, l'utilisation de cette approche nécessite encore des travaux d'optimisation pour une utilisation dans des dispositifs à homojonctions bifaciaux.

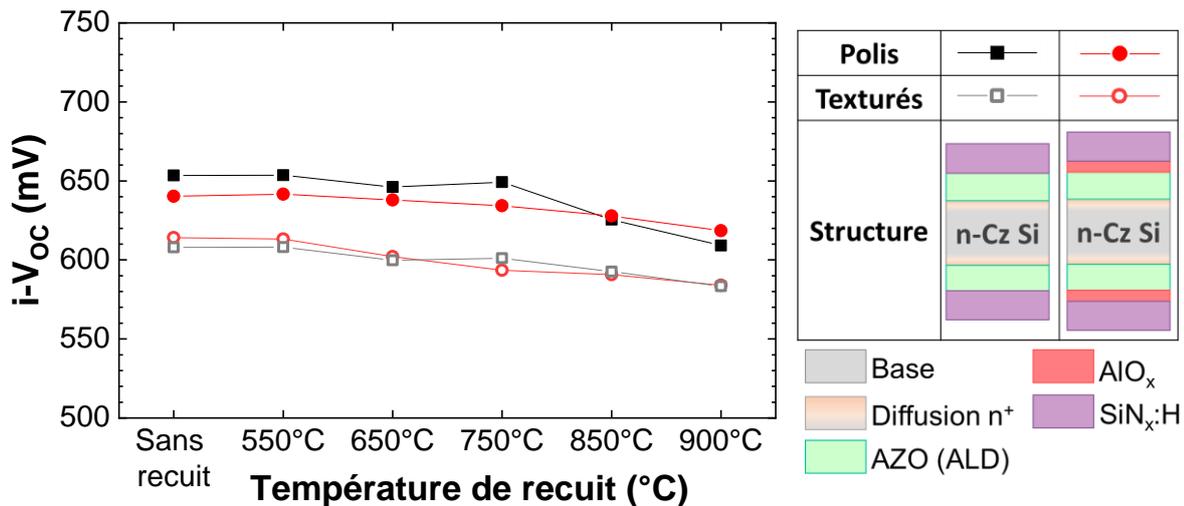


Figure IV- 11: Etude en température des empilements d'AZO passivants sur surdopage phosphore créé par diffusion thermique et sur substrats texturés et polis.

IV.3. Développement de couches de n^+ poly-Si

Au vu des faibles performances en passivation des empilements diélectrique/AZO sur surdopage phosphore (n^+) et particulièrement suite à un recuit haute température, le développement d'alternatives

a été mené. Ces dernières années, les empilements poly-Si/SiO_x ont gagné l'attention générale en permettant une excellente sélectivité des porteurs de charges ainsi que d'excellentes performances en V_{OC} par effet de charges couplé à la passivation chimique de l'interface poly-Si/c-Si. Néanmoins, l'intégration de jonctions poly-Si présente quelques défis majeurs :

- L'absorption optique de ces couches contraint fortement leur utilisation en face avant des dispositifs
- Une diminution des propriétés de passivation sur des surfaces texturées
- La difficulté à prendre contact par des pâtes de sérigraphie sur des couches minces

Ainsi, les développements exposés ci-dessous s'intéresseront à des couches de poly-Si dopé au phosphore de 35 nm, déposées sur des substrats de silicium de type n polis chimiquement et de résistivité $\rho_{c-si} = 1,7 \Omega.cm$. Le dopage sera ici réalisé par injection de PH₃ pendant le dépôt LPCVD de la couche poly-cristalline de silicium. La couche de SiO_x mince à l'interface poly-Si/c-Si est quant à elle issue d'un rinçage ozoné qui sera par la suite thermalisé au sein du tube LPCVD avant le dépôt de la couche de n⁺ poly-Si [24], [25].

IV.3.1. Passivation obtenue par la couche de n⁺ poly-Si

Après le dépôt de n⁺ poly-Si effectué autour de 600°C dans un tube LPCVD, les couches dopées sont déjà partiellement cristallisées. Cependant, une étape de recuit haute température (750-1000°C) peut être bénéfique aux jonctions n⁺ poly-Si. En effet, cette étape peut avoir plusieurs fonctions :

- L'activation des dopants au sein de la couche de n⁺ poly-Si, permettant alors la diminution des défauts recombinants au sein de la couche mais aussi l'accroissement de l'effet de champ.
- La création d'une queue de diffusion au sein du substrat cristallin, permettant un renforcement du champ électrique et facilitant l'accélération des porteurs de charges à travers le SiO_x. Cette dernière se doit quand même d'être de profondeur restreinte pour ne pas induire trop de recombinaisons [26].
- Un amincissement local de l'oxyde d'interface mais aussi un changement de sa stœchiométrie permettant alors une meilleure passivation chimique globale tout en favorisant le passage des charges [27].

Ainsi afin d'étudier l'impact d'un recuit de cristallisation du n⁺ poly-Si sur la passivation, les valeurs d'i-V_{OC} avant et après cette étape réalisée à 850°C sont représentées **Figure IV- 12**. Initialement, les échantillons de n⁺ poly-Si ont des i-V_{OC} autour de 664 mV. Le recuit de cristallisation permet d'obtenir des valeurs d'i-V_{OC} allant jusqu'à 720 mV et une moyenne d'i-FF allant jusqu'à 85,9%. Cette étape de recuit semble donc primordiale pour obtenir des jonctions de n⁺ poly-Si fortement passivantes.

IV.3.2. Impact de l'hydrogène sur les propriétés de passivation des couches n⁺ poly-Si

Une fois les couches de n⁺ poly-Si cristallisées, leurs propriétés peuvent être améliorées par des procédés d'hydrogénation. En effet, ces derniers peuvent améliorer les propriétés des matériaux et des interfaces en diminuant les liaisons pendantes, particulièrement aux joints de grains de la couche poly-cristalline. Par ailleurs, une étape de recuit haute température en four à passage peut être nécessaire pour les approches utilisant des contacts directs par pâtes de sérigraphie traversantes. Ainsi, les propriétés de la couche poly-Si suite à un recuit au four à passage, et pour différents diélectriques en surface ont été suivies et sont représentés **Figure IV- 13**.

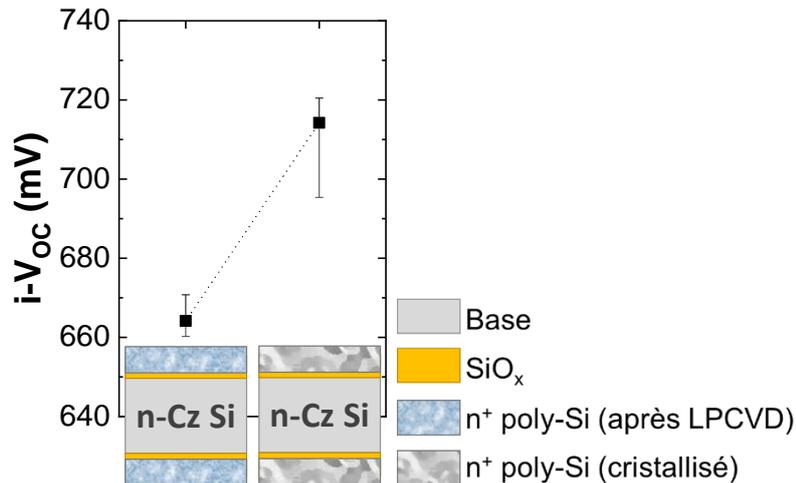


Figure IV- 12: i-V_{OC} des échantillons de n⁺ poly-Si avant et après recuit de cristallisation à 850°C. Les valeurs moyennes, minimum et maximum pour 50 échantillons sont représentées ici.

L'hydrogénation des échantillons de n⁺ poly-Si grâce au dépôt de couches de SiN_x:H ou SiN_x:H/AIO_x permet un gain notable en i-V_{OC} (jusqu'à + 20 mV). Dès lors, comme constaté dans d'autres études [28], [29], l'hydrogénation de ces jonctions semble primordiale afin d'augmenter encore leur potentiel passivant.

Dans un deuxième temps, l'évolution des propriétés des différentes couches après recuit dans le four à passage est ici discutée. Il apparaît que le recuit des échantillons de n⁺ poly-Si conduit à une diminution de leur i-V_{OC} avec la température de recuit. Ce comportement peut être dû à une diffusion excessive d'oxygène dans les échantillons ou à la contamination de la couche de n⁺ poly-Si lors du recuit dans le four à passage. Si l'on considère à présent les échantillons diélectrique/AZO, aucune amélioration en i-V_{OC} ne peut être observée avec l'augmentation de la température de recuit. De plus, pour les échantillons AIO_x/n⁺ poly-Si et SiN_x:H/n⁺ poly-Si une forte chute des performances est observée pour des températures de recuit supérieures ou égales à 750°C ou 850°C respectivement. Néanmoins, l'ajout d'une couche d'AIO_x à l'interface SiN_x:H/n⁺ poly-Si limite considérablement la décroissance de la passivation de surface avec des valeurs de i-V_{OC} > 730 mV même après un recuit à 900°C. Ainsi, il semble que les empilements SiN_x:H/AIO_x peuvent jouer un rôle stabilisant dans l'exo-diffusion d'hydrogène de la structure n⁺ poly-Si [30], ou former une barrière efficace pour l'oxygène. De plus, pour les contacts directs métal /n⁺ poly-Si [31], [32] le recouvrement de la jonction avec une couche de SiN_x:H/AIO_x plutôt que de SiN_x:H seul permet une plus grande stabilité lors du recuit des échantillons. Cependant, si des pâtes de sérigraphie traversantes sont utilisées, il existe un risque fort de détérioration de la jonction mince de n⁺ poly-Si ; dans ce cas, l'utilisation de couches épaisses de poly-Si serait à privilégier. Dans le cas étudié ici, pour limiter l'absorption optique, seules des couches minces de poly-Si sont utilisées, nécessitant alors l'utilisation de contacts par couche OTC.

IV.3.3. Impact des dépôts d'OTC sur la passivation

Comme évoqué précédemment, l'hydrogénation par des couches de SiN_x:H permet l'amélioration des propriétés de passivation des empilements n⁺ poly-Si/SiO_x/c-Si. Dès lors, pour une prise de contact OTC sur le poly-Si deux approches peuvent être considérées :

- Le dépôt d'OTC sur des couches de poly-Si cristallisées non hydrogénées limitant alors les performances en i-V_{OC} à 720 mV sous réserve que la technique de dépôt OTC ne dégrade pas les propriétés de passivation.

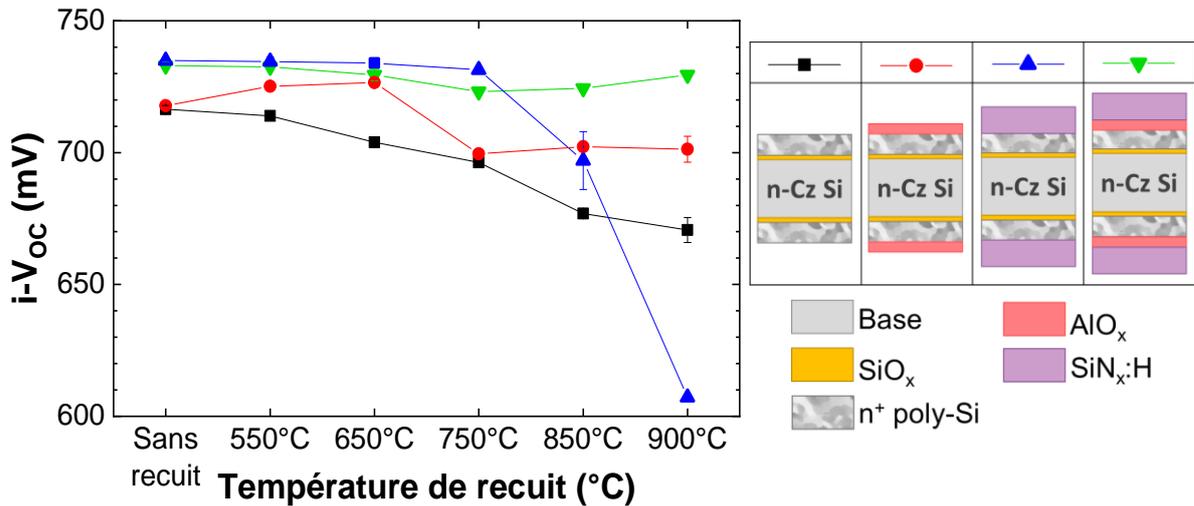


Figure IV- 13: Evolution de la passivation au cours de recuits haute température pour différentes couches diélectriques.

- Le dépôt d'OTC sur des couches de poly-Si préalablement hydrogénées par une couche de SiN_x:H qui devra ensuite être retirée par attaque chimique (HF par exemple). Cette approche peut permettre un gain de performance de +10 mV par rapport à des dépôts de n⁺ poly-Si simplement cristallisé, sous réserve ici encore que la technique de dépôt OTC ne dégrade pas les propriétés de passivation.

Ainsi, dans cette étude, ont été comparées les propriétés de passivation de couches de n⁺ poly-Si hydrogénées avant et après dépôt d'OTC. Par ailleurs, il a été préalablement vérifié qu'aucune dégradation des propriétés de passivation n'est induite par l'attaque chimique de la couche de SiN_x:H. De plus, la technique PC pouvant être plus agressive pour la surface et la passivation des échantillons (voir *partie III.3.2 p.82*) le dépôt ITO (PC) sera ici comparé au dépôt d'AZO (ALD) permettant d'éviter de telles dégradations. Les valeurs de $i-V_{OC}$ après dépôt d'OTC sont représentées en **Figure IV- 14**. Ces résultats confirment que l'utilisation d'un AZO (ALD), contrairement à l'ITO (PC), augmente les valeurs de $i-V_{OC}$ jusqu'à 733 mV pour des échantillons de poly-Si:H. Néanmoins, il semble, que pour des couches de n⁺ poly-Si de 35 nm aucune dégradation de la passivation ne soit à déplorer par dépôt d'AZO (ALD) ou d'ITO (PC) permettant ainsi l'intégration potentielle de ces deux matériaux au sein de dispositifs photovoltaïques incluant des couches sélectives à base de poly-Si.

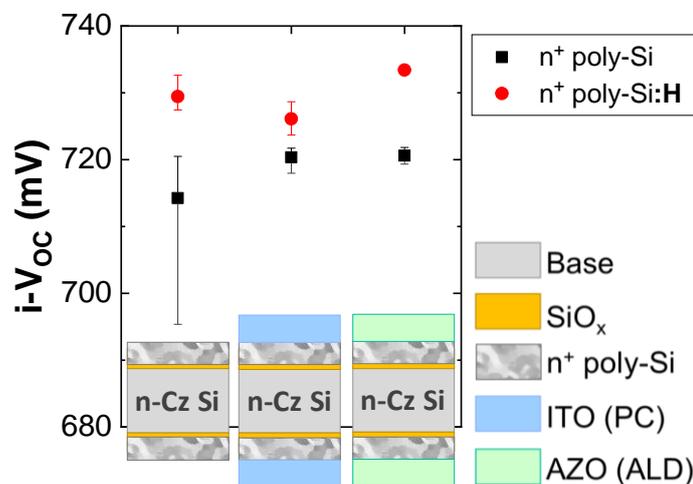


Figure IV- 14: Impact du dépôt d'OTC sur la passivation de couches de n⁺ poly-Si uniquement cristallisé (noir) ou préalablement hydrogénée (rouge).

Le comportement thermique des échantillons non hydrogénés a été évalué en effectuant des recuits sur les échantillons après le dépôt d'OTC (voir **Figure IV- 15**). Il apparaît que les propriétés de passivation des échantillons diminuent avec la température de recuit, en particulier pour les échantillons revêtus d'AZO (ALD) dont les valeurs de $i-V_{OC}$ chutent brutalement pour des températures excédant $650^{\circ}C$. Bien que les échantillons ITO/ n^+ poly-Si se dégradent eux aussi en température, ces derniers gardent des $i-V_{OC} > 690$ mV même après un recuit à $900^{\circ}C$.

Malgré tout, ces couches d'OTC ne permettent pas cette hydrogénation des couches de n^+ poly-Si qui pourrait être bénéfique au fonctionnement du dispositif. Bien que l'hydrogénation puisse être obtenue par dépôt de $SiN_x:H$ suivi de leur retrait par voie chimique, ce procédé compliqué semble difficilement intégrable au sein d'une ligne de production de cellules solaires. Il semble alors intéressant d'analyser le comportement des couches de n^+ poly-Si suite à leur hydrogénation via des empilements diélectrique/AZO.

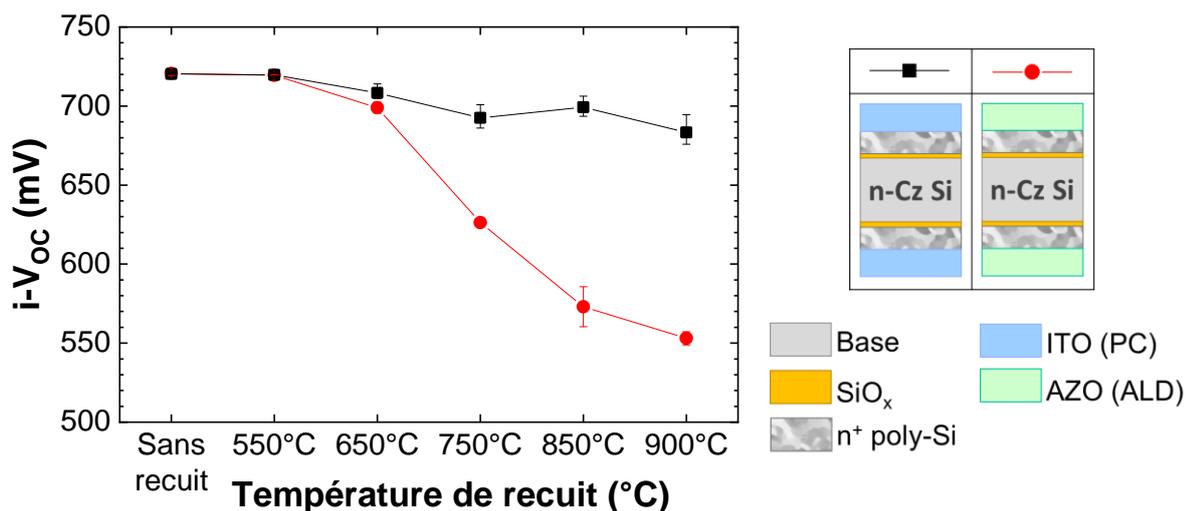


Figure IV- 15: Impact d'un recuit haute température en four à passage sur les propriétés passivantes d'empilements OTC/ n^+ poly-Si/ SiO_x /c-Si.

IV.3.4. Dépôt d'empilements diélectrique/OTC pour le n^+ poly-Si

Afin d'analyser la potentielle capacité d'amélioration de la passivation de n^+ poly-Si grâce à des empilements diélectrique/AZO (ALD), les $i-V_{OC}$ des différents empilements passivants suite à un recuit au four à passage, ont été déterminés (**Figure IV- 16**). Si les échantillons $AlO_x/AZO/n^+$ poly-Si et AZO/n^+ poly-Si ne permettent pas d'améliorer la passivation de surface, l'ajout d'une couche de $SiN_x:H$ superficielle entraîne une augmentation significative de $i-V_{OC}$, même sans étape de recuit supplémentaire. Ainsi, il semble que le dépôt de couches riches en H permette une passivation efficace des défauts d'interface et des joints de grains de la couche de poly-Si au travers de la couche AZO.

L'introduction d'empilements diélectrique/AZO au-dessus du n^+ poly-Si modifie considérablement la passivation des échantillons lors des recuits rapides. En effet, si les propriétés de passivation sont grandement réduites aux hautes températures de recuit pour l'échantillon AZO/n^+ poly-Si, l'introduction d'une couche d' AlO_x et / ou de $SiN_x:H$ au-dessus de l'AZO augmente la stabilité de la passivation lors du recuit. Ainsi, les couches diélectriques semblent non seulement utiles pour fournir de l'hydrogène, mais également pour stabiliser l'interface AZO/n^+ poly-Si. Ce sont cependant les empilements de $SiN_x:H/AZO/n^+$ poly-Si et $SiN_x:H/AlO_x/AZO/n^+$ poly-Si qui conduisent aux meilleurs résultats de passivation de surface avec des $i-V_{OC}$ autour de 700 mV jusqu'à des températures de recuit de $900^{\circ}C$.

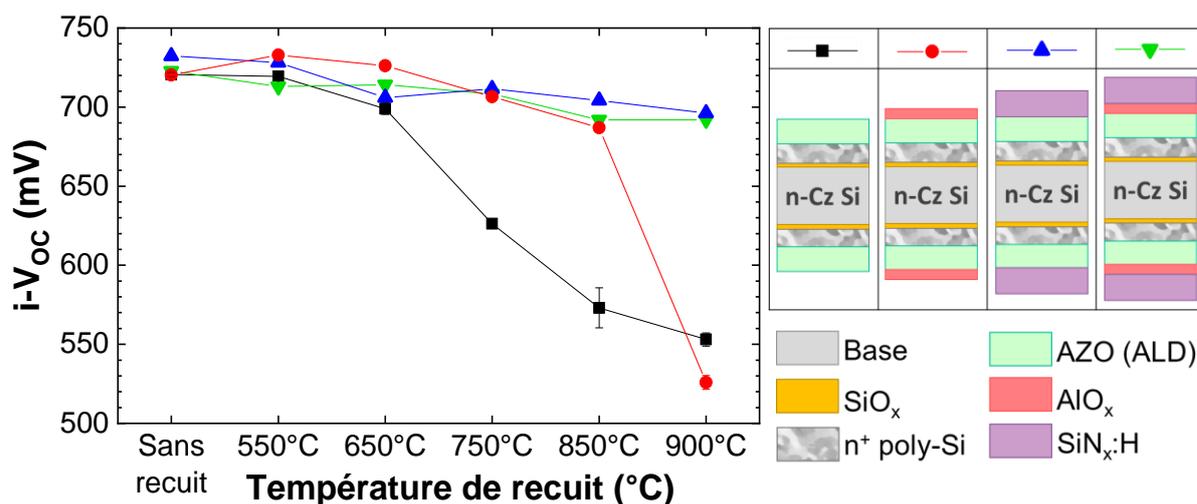


Figure IV- 16: Evolution de la passivation au cours de recuits haute température pour différents empilements diélectriques/AZO (ALD) déposés sur jonction mince de n⁺ poly-Si (LPCVD).

Conclusions du Chapitre IV

Ce chapitre visait à développer de nouvelles méthodes de passivation des contacts utilisant des OTC. Ainsi trois voies ont été investiguées :

- Les couches de passivation minces (AlO_x, SiO_x ou a-Si:H (i))
- Les empilements SiN_x:H/AlO_x/AZO (ALD) ou SiN_x:H/AZO (ALD) riches en hydrogène
- Les jonctions minces de n⁺ poly-Si (LPCVD) dopé in-situ

La première approche de passivation par couche mince déposée sur des surdopages homojonction, bien que prometteuse, conduit pour l'instant à des valeurs de $i-V_{OC}$ trop faibles qui, diminuent encore suite au dépôt d'OTC pour les matériaux testés ici. D'autres matériaux comme des couches de HfO_x, de TiO_x ou des nano-couches stratifiées du type AlO_x-TiO_x serait à investiguer pour ces approches.

Les empilements diélectriques/OTC, très prometteurs, permettent quant à eux l'obtention d' $i-V_{OC} > 700$ mV après recuit haute température sur des substrats non surdopés et polis chimiquement. Ces propriétés sont néanmoins fortement diminuées pour des surfaces texturées, ainsi que sur un surdopage homojonction de type p⁺ ou n⁺. Par ailleurs, si les couches d'AZO (ALD) sont généralement très sensibles au recuit sous air qui les rendent résistives, le recouvrement par des couches de SiN_x:H ou SiN_x:H/AlO_x agit comme une protection face au recuit, améliorant même la conductivité de la couche suite à un recuit haute température.

Finalement, les couches minces de n⁺ poly-Si/SiO_x développées ici, permettent d'obtenir des valeurs de $i-V_{OC}$ supérieures à 720 mV après recuit de cristallisation, pouvant être améliorées par des procédés d'hydrogénation. La finesse de ces couches nécessite une prise de contact par OTC car une sérigraphie de pâte traversante pourrait réduire les propriétés de passivation. Sur ces structures, les empilements diélectriques/AZO permettent non seulement l'apport d'hydrogène mais aussi une stabilisation des propriétés de passivation en température.

Au-delà de ces résultats de passivation et du développement d'OTC présenté dans le chapitre III, les problématiques d'intégration de ces briques technologiques au sein de cellules solaire restent à aborder. Ainsi, le chapitre V s'intéressera à la compréhension des interactions électriques au sein des dispositifs photovoltaïques intégrant des OTC mais aussi à la fabrication de cellules solaires avancées.

Références bibliographiques du Chapitre IV

- [1] S. Li, P. Repo, G. von Gastrow, Y. Bao, et H. Savin, « Effect of ALD reactants on blistering of aluminum oxide films on crystalline silicon », in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th*, 2013, p. 1265–1267.
- [2] Y. Bao, S. Li, G. von Gastrow, P. Repo, H. Savin, et M. Putkonen, « Effect of substrate pretreatments on the atomic layer deposited Al₂O₃ passivation quality », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 33, n° 1, p. 01A123, nov. 2014.
- [3] J. Cui, Y. Wan, Y. Cui, Y. Chen, P. Verlinden, et A. Cuevas, « Highly effective electronic passivation of silicon surfaces by atomic layer deposited hafnium oxide », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 2, p. 021602, janv. 2017.
- [4] X. Yang, Q. Bi, H. Ali, K. Davis, W. V. Schoenfeld, et K. Weber, « High-Performance TiO₂ Based Electron-Selective Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 28, p. 5891-5897, juill. 2016.
- [5] I. Dirnstorfer *et al.*, « Al₂O₃-TiO₂ Nanolaminates for Conductive Silicon Surface Passivation », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, n° 1, p. 86-91, janv. 2016.
- [6] G. Masmitjà *et al.*, « Interdigitated back-contacted crystalline silicon solar cells with low-temperature dopant-free selective contacts », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 9, p. 3977-3985, févr. 2018.
- [7] M. G. Young, « Reduction in Recombination Current Density in Boron Doped Silicon Using Atomic Hydrogen », University of Arkansas, Fayetteville, 2017.
- [8] B. Hallam *et al.*, « The role of hydrogenation and gettering in enhancing the efficiency of next-generation Si solar cells: An industrial perspective: Role of hydrogenation and gettering for next-generation Si solar cells », *Phys. Status Solidi A*, vol. 214, n° 7, p. 1700305, juill. 2017.
- [9] H. Lignier, E. Picard, et S. Dubois, « Controlling surface contamination issues in the fabrication environment of high efficiency crystalline silicon-based homojunction solar cells », *Energy Procedia*, vol. 124, p. 745-751, sept. 2017.
- [10] A. Morales-Vilches *et al.*, « Recovery of Indium-tin-oxide/silicon Heterojunction Solar Cells by Thermal Annealing », *Energy Procedia*, vol. 44, p. 3-9, 2014.
- [11] A. H. T. Le *et al.*, « Damage to passivation contact in silicon heterojunction solar cells by ITO sputtering under various plasma excitation modes », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 192, p. 36-43, avr. 2019.
- [12] B. Demareux, S. De Wolf, A. Descoedres, Z. Charles Holman, et C. Ballif, « Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 17, p. 171604, oct. 2012.
- [13] J. Chen *et al.*, « Impact of firing on surface passivation of p-Si by SiO₂/Al and SiO₂/SiN_x/Al stacks », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 12, p. 126101, déc. 2011.
- [14] A. G. Aberle, *Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced Surface Passivation and Analysis*. University of New South Wales, 2004.

- [15] Y. Wan et K. R. McIntosh, « On the Surface Passivation of Textured C-Si by PECVD Silicon Nitride », *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, n° 4, p. 1229-1235, oct. 2013.
- [16] K. R. McIntosh et L. P. Johnson, « Recombination at textured silicon surfaces passivated with silicon dioxide », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 12, p. 124520, juin 2009.
- [17] M. Li, L. Zeng, Y. Chen, L. Zhuang, X. Wang, et H. Shen, « Realization of Colored Multicrystalline Silicon Solar Cells with SiO₂/SiN_x:H Double Layer Antireflection Coatings », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, p. 1-8, 2013.
- [18] N. Sahouane et A. Zerga, « Optimization of Antireflection Multilayer for Industrial Crystalline Silicon Solar Cells », *Energy Procedia*, vol. 44, p. 118-125, janv. 2014.
- [19] B. Zhu *et al.*, « Characteristics of Al-doped ZnO thin films prepared in Ar + H₂ atmosphere and their vacuum annealing behavior », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 31, n° 6, p. 061513, nov. 2013.
- [20] D. Gaspar, L. Pereira, K. Gehrke, B. Galler, E. Fortunato, et R. Martins, « High mobility hydrogenated zinc oxide thin films », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 163, p. 255-262, avr. 2017.
- [21] W. Li, L. Tang, J. Du, F. Xue, Z. Luo, et S. Liu, « Hydrogen annealed ZnO:B film grown by LPCVD technique as TCO for enhancing conversion efficiency of a-Si:H/ μ c-Si:H tandem solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 200, p. 109942, sept. 2019.
- [22] L. Ding, S. Nicolay, J. Steinhauser, U. Kroll, et C. Ballif, « Relaxing the Conductivity/Transparency Trade-Off in MOCVD ZnO Thin Films by Hydrogen Plasma », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, n° 41, p. 5177-5182, nov. 2013.
- [23] M. Morales-Masis *et al.*, « Hydrogen plasma treatment for improved conductivity in amorphous aluminum doped zinc tin oxide thin films », *APL Mater.*, vol. 2, n° 9, p. 096113, sept. 2014.
- [24] E. Bruhat, T. Desrues, D. Blanc-Pélissier, B. Martel, R. Cabal, et S. Dubois, « TCO contacts on poly-Si layers: High and low temperature approaches to maintain passivation and contact properties », *AIP Conf. Proc.*, vol. 2147, n° 1, p. 040001, août 2019.
- [25] E. Bruhat, T. Desrues, D. Blanc-Pélissier, B. Martel, R. Cabal, et S. Dubois, « Fired Hydrogenated AZO Layers: A New Passivation Approach for High Temperature Passivated Contact Solar Cells », *36th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, p. 208-213, oct. 2019.
- [26] J. Krügener *et al.*, « Dopant diffusion from p⁺-poly-Si into c-Si during thermal annealing », in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd*, 2016, p. 2451–2454.
- [27] J.-I. Polzin, F. Feldmann, B. Steinhauser, M. Hermle, et S. W. Glunz, « Study on the interfacial oxide in passivating contacts », *AIP Conf. Proc.*, vol. 2147, n° 1, p. 040016, août 2019.
- [28] P. Padhamnath *et al.*, « High-Quality Doped Polycrystalline Silicon Using Low-Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) », *Energy Procedia*, vol. 150, p. 9-14, sept. 2018.
- [29] H. Park *et al.*, « Passivation quality control in poly-Si/SiO_x/c-Si passivated contact solar cells with 734 mV implied open circuit voltage », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 189, p. 21-26, janv. 2019.
- [30] M. K. Stodolny *et al.*, « Novel Schemes of p⁺ poly-Si Hydrogenation Implemented in Industrial 6'' Bifacial Front-and-Rear Passivating Contacts Solar Cells », *35th EU-PVSEC Proc.*, p. 414-417, nov. 2018.

[31] D. L. Young *et al.*, « Front/Back Poly-Si/SiO₂ Passivated Contact Device with Voc > 720 mV », présenté à 35th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Brussels, 2018, p. 700-703.

[32] S. Duttagupta, N. Nandakumar, P. Padhamnath, J. K. Buatis, R. Stangl, et A. G. Aberle, « monoPolyTM cells: Large-area crystalline silicon solar cells with fire-through screen printed contact to doped polysilicon surfaces », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 187, p. 76-81, déc. 2018.

Chapitre V

Intégration des OTC développés et fabrication de cellules à contacts passivés

Suite au développement des couches d'OTC sans indium et des différentes techniques pour améliorer leurs propriétés de passivation de surface, ce dernier chapitre expose l'ensemble des études liées à l'intégration en cellule de ces matériaux. Ainsi, dans un premier temps, les interactions électriques entre les différentes briques technologiques seront traitées. Puis, dans un second temps, les problématiques liées à l'intégration des briques pour des dispositifs fabriqués à basse température d'une part et à haute température d'autre part seront adressées.

Sommaire

V.1. Etudes des interactions électriques OTC/jonction.....	118
V.1.1. Caractérisation des interactions électriques OTC/jonction par mesure 4-pointes.....	118
V.1.2. Analyse du transport des charges à l'interface OTC/zone surdopée	120
V.2. Etude des résistances électriques aux interfaces.....	124
V.2.1. Etude du contact métal/OTC.....	124
V.2.2. Etude du contact OTC/jonction.....	125
V.3. Intégrations cellules	128
V.3.1. Réalisation des structures de cellules étudiées	128
V.3.2. Comparaison des performances obtenues sur les différentes structures de cellules....	130
Conclusion du Chapitre V	133
Références bibliographiques du Chapitre V	134

V.1. Etudes des interactions électriques OTC/jonction

V.1.1. Caractérisation des interactions électriques OTC/jonction par mesure 4-pointes

L'extraction des résistances de contact à partir des mesures 4-pointes permet de comprendre les interactions électriques entre l'OTC et la jonction (voir *partie II.3.1 p.71*) [1]. Cette technique basée sur le calcul de la résistance équivalente des échantillons devrait permettre en effet l'extraction de la résistance de contact aux interfaces par caractérisation non destructive au cours du procédé de fabrication des cellules solaires. Pour cela, une connaissance précise des valeurs de résistance par carré de chacune des couches du dispositif est nécessaire.

Afin d'analyser les capacités de telles analyses ainsi que de la fiabilité du modèle, cette étude s'intéresse à l'interface électrique entre l'AZO (ALD) et des substrats de silicium pouvant présenter différents types de jonctions. Les valeurs de résistances par carré des matériaux nécessaires au calcul utilisé dans ce modèle ont été mesurées et sont reportées **Table V- 1**.

Table V- 1 : Résistance par carré utilisées dans la simulation des résistances de contact à l'interface AZO/substrat non surdopé ou AZO/surdopage.

$R_{\text{Sheet AZO/verre}}$	$R_{\text{Sheet c-Si (n)}}$	$R_{\text{Sheet p+/n}}$	$R_{\text{Sheet n+/n/n+}}$
565 Ω/sq	150 Ω/sq	75 Ω/sq	35 Ω/sq

Dans un premier temps, une simulation de l'évolution de la résistance par carré à l'interface AZO/jonction PN pour une jonction de résistance variable en fonction de $R_{\text{contact AZO/jonction}}$ est représentée **Figure V- 1**. $R_{\text{contact AZO/jonction}}$ est calculée grâce à l'équation II-14 rappelée ci-dessous :

$$R_{\text{Sheet}} = R_{\text{équivalente}} = \frac{2R_{\text{contact}}R_{\text{OTC}} + R_{\text{Si}}R_{\text{OTC}}}{2R_{\text{contact}} + R_{\text{Si}} + R_{\text{OTC}}} \quad (\text{II- 18})$$

Dans le cas d'une jonction PN, la circulation des charges au sein du substrat se limite à la zone surdopée, simplifiant ainsi le modèle de résistance équivalente à un modèle à deux couches : AZO et

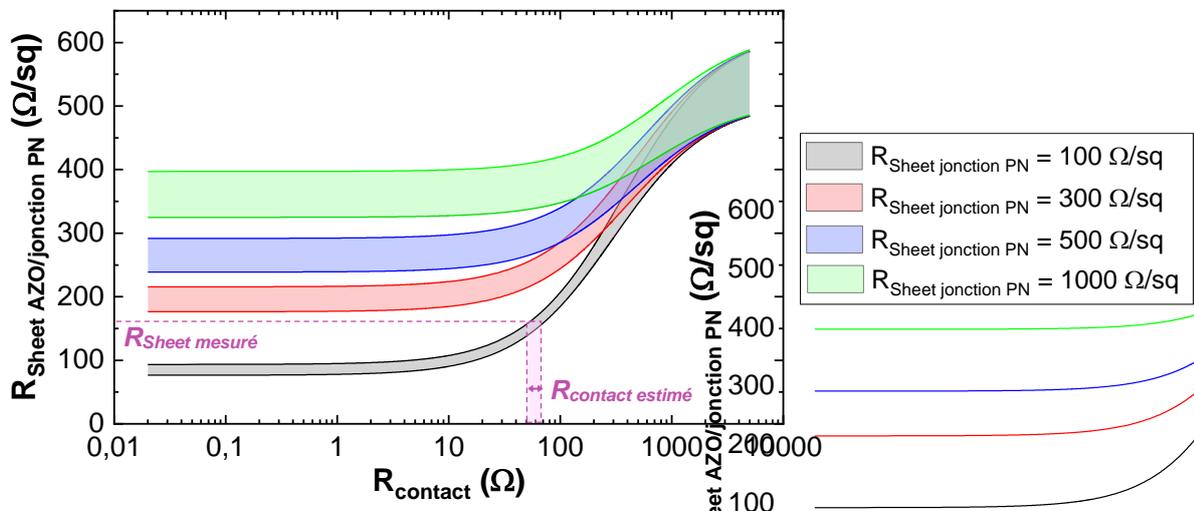


Figure V- 1 : Simulation de la résistance par carré globale AZO/jonction en fonction de la résistance de contact à l'interface AZO/jonction, pour quatre valeurs de résistance par carrée de la jonction (p+/n).

jonction PN. Une erreur relative de $\pm 10\%$ est considéré pour la mesure de R_{Sheet} . Pour les paramètres utilisés, ce modèle fait apparaître une inflexion se situant entre $R_{\text{contact}}=10 \Omega$ et $R_{\text{contact}}=100 \Omega$.

Néanmoins, l'extraction précise de la valeur résistance de contact ne semble pas possible. Cependant ce graphe montre bien deux zones distinctes : l'une avec un passage des charges dans l'intégralité de l'empilement considéré ($R_{\text{contact}} < 10 \Omega$) soit avec l'autre avec un passage des charges uniquement dans la couche OTC ($R_{\text{contact}} > 1000 \Omega$). Cette détermination binaire est alors possible uniquement pour des jonctions peu résistives. Afin d'améliorer la précision du modèle, il semble donc intéressant d'utiliser des structures de tests présentant une faible résistance de la jonction.

Afin d'être plus représentatif des structures de test utilisées dans ces travaux, trois structures avec leur schéma électrique et le calcul de résistance par carré équivalent sont proposées **Figure V- 2**. La couche optionnelle d' AlO_x à l'interface est représentative de l'approche « passivation tunnel ». Cette technique de caractérisation pourrait se montrer d'un grand intérêt pour analyser le passage des charges à travers des couches minces diélectriques. Pour des échantillons ne présentant pas cette couche d'interface le schéma électrique serait identique aux échantillons présentant une couche mince de

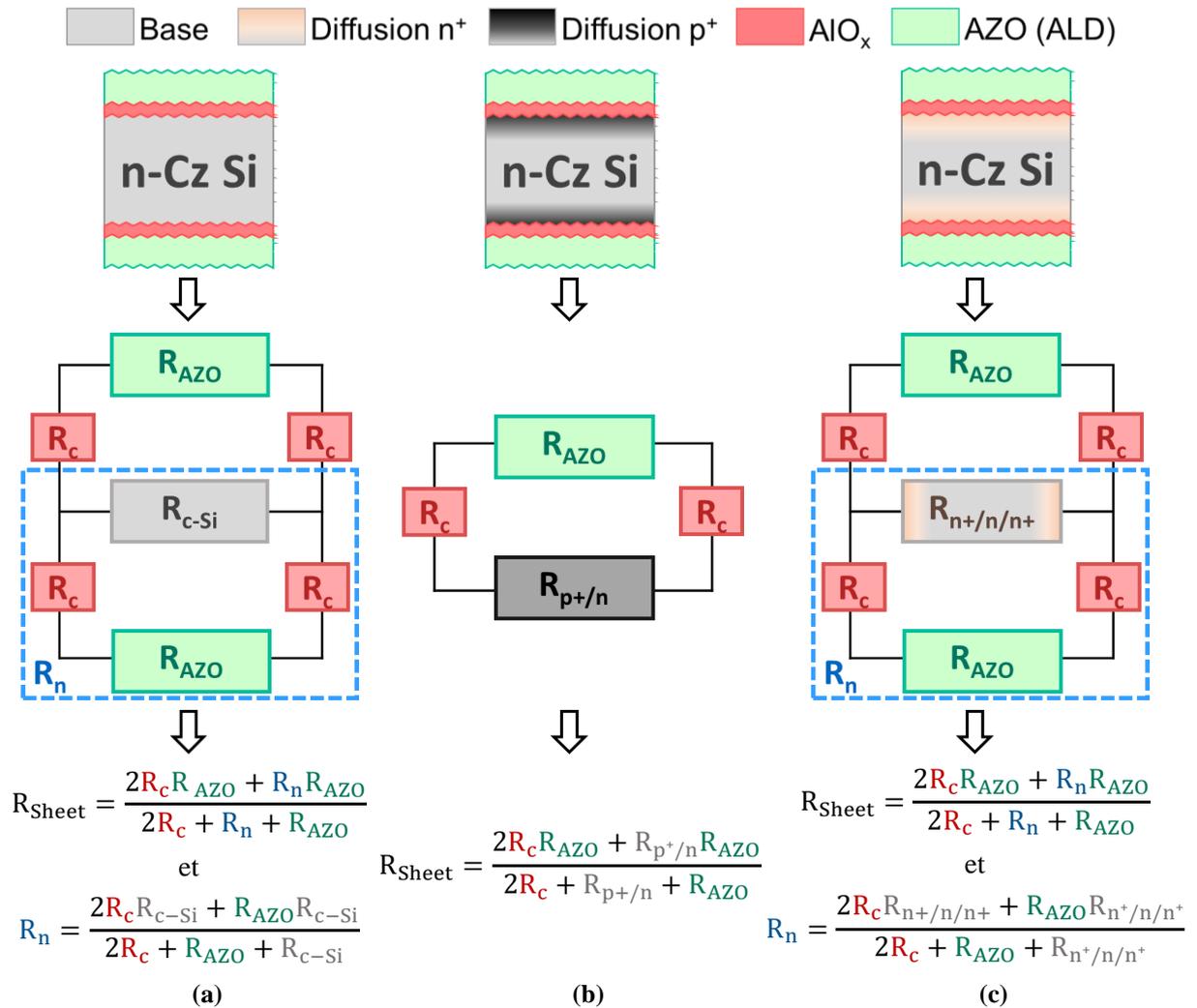


Figure V- 2 : Schématisation des différentes structures de test étudiées, ainsi que le schéma électrique équivalent et le calcul de résistance équivalente associés.

passivation, cette dernière étant considérée comme une barrière résistive. Grâce aux schémas électriques équivalents, il peut être constaté que, sauf pour le cas simple de la jonction PN, le passage des charges dans les structures s'effectue dans l'intégralité des couches schématisées.

Pour les structures ci-dessus, les courbes d'évolution de la résistance par carrée à l'interface AZO sur jonction en fonction des valeurs de $R_{\text{contact AZO/jonction}}$ peuvent être représentées (voir **Figure V- 3**).

Dès lors, ces données simulées peuvent être comparées aux valeurs expérimentales des mesures de résistance par carré des différentes structures (voir **Figure V- 4**) et plusieurs constats sur le modèle peuvent être dressés.

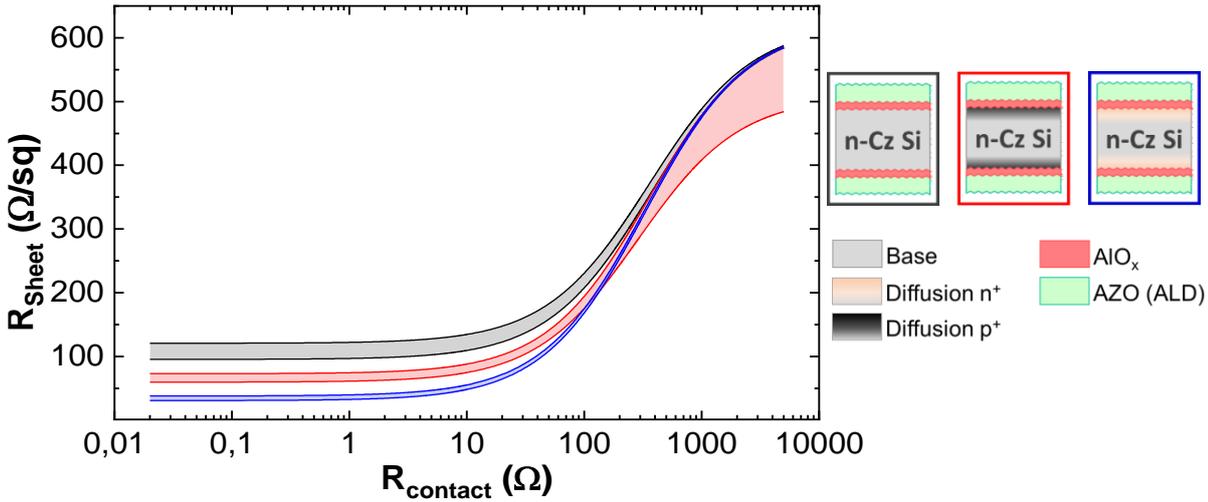


Figure V- 3 : Simulation des courbes R_{Sheet} en fonction de la résistance de contact à l'interface AZO/substrat pour l'ensemble des échantillons étudiés.

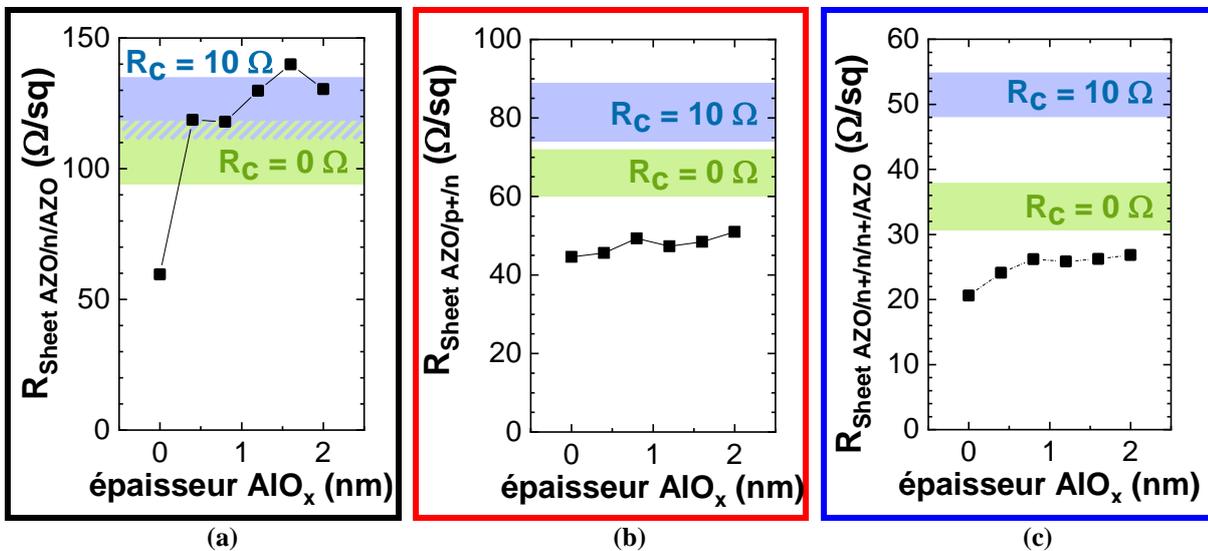


Figure V- 4 : Evolution de la résistance par carré d'échantillons incluant une couche d' AIO_x à l'interface AZO/substrat et positionnement de ces dernières face aux valeurs de résistance de contact simulées grâce au modèle $R_{contact}/4$ -pointes. Etudes des cas d'empilements AZO (ALD) / AIO_x déposés sur des substrats de type n non surdopé (a), sur des substrats type n surdopé symétriquement p^+ (b) ou n^+ (c).

Tout d'abord, le modèle semble fonctionner pour des échantillons de c-Si non dopés, avec une limite de $R_{contact} < 10 \Omega$. En revanche, pour l'ensemble des échantillons, les données expérimentales ne correspondent pas aux valeurs modélisées. En effet, les valeurs de résistance par carré extraites expérimentalement sont inférieures à ce qui est obtenu par la modélisation. Ainsi, la technique de caractérisation ne semble pour l'heure pas adaptée à la détermination de résistances de contact. Il est ainsi possible que les problèmes liés au modèle soient dus à la détermination de la résistance carrée de l'AZO (ALD) ; en effet cette dernière pourrait être différente pour une couche déposée sur verre et une couche déposée sur jonction. Par ailleurs, la conception des pointes du dispositif 4-pointes peut elle aussi jouer sur les valeurs de résistance carrée, pouvant mener à l'incertitude du modèle développé ici.

V.1.2. Analyse du transport des charges à l'interface OTC/zone surdopée

Dans les cellules solaires à homojonction standard, la couche antireflet étant isolante électriquement, l'intégralité du transport des charges jusqu'à la métallisation s'effectue dans la jonction. Or, pour les structures contactées par OTC, le transport latéral des charges peut être assuré à la fois dans la jonction et dans l'OTC. Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse des pertes par résistance série liées à l'interaction OTC/jonction est proposée ici [2], [3].

Pour cette étude, des couches d'ITO (PC) de résistances variables ont été fabriquées en faisant varier la pression partielle en oxygène pendant les dépôts (voir **Figure V- 5 (a)**). L'ITO (PC) a été choisi pour cette étude, sa résistivité pouvant être facilement modifiée. En effet, une plus grande présence de O₂ dans la chambre de PC permet une plus grande intégration d'oxygène au sein de la couche, diminuant alors le nombre de lacunes d'oxygène. Or, ces lacunes d'oxygène favorisent le transport des charges : une augmentation de leur nombre diminue de fait la résistance de la couche.

Ces couches d'ITO (PC) de résistances variables ont ensuite été déposées sur deux jonctions dopées au bore de résistances par carré différentes. La jonction de 200 Ω/sq est obtenue par implantation PIII et celle de 70 Ω/sq par diffusion gazeuse. Les profils en dopants actifs obtenus par mesure ECV pour ces deux jonctions sont représentés **Figure V- 5 (b)**.

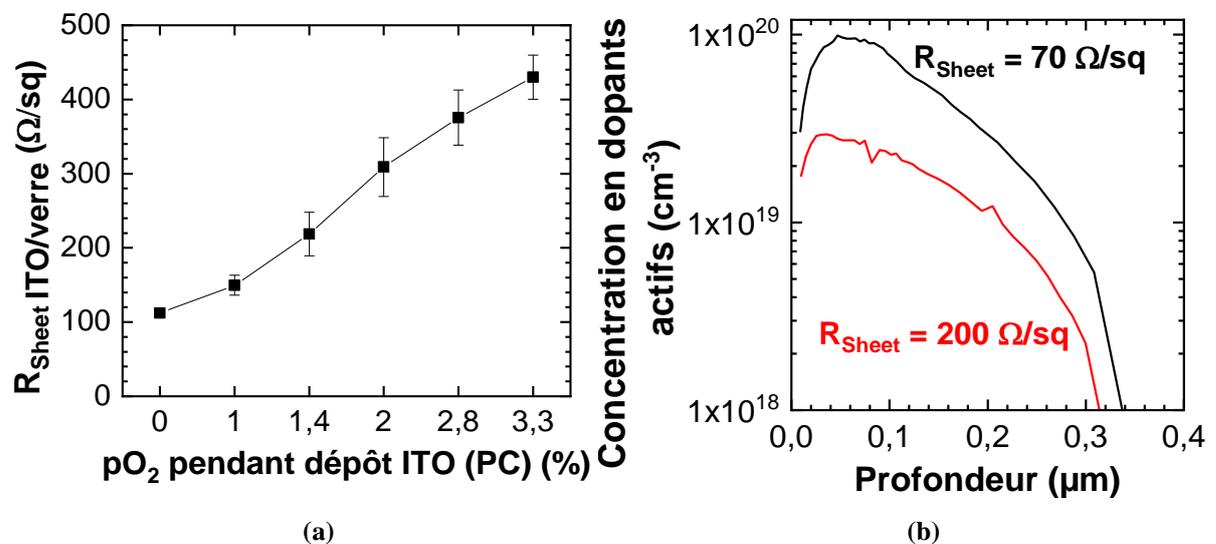


Figure V- 5 : Variation de la résistance par carré de couches de 100 nm d'ITO (PC) avec la pression d'oxygène dans la chambre de dépôt (p_{O_2}) (a) et profils en dopants actifs p^+ des émetteurs considérés dans ces expériences.

Afin de pouvoir extraire les différentes pertes résistives définies aux équations II-16 et II-17 (rappelées ci-dessous), les valeurs de résistance par carré de l'ensemble ITO/jonction ($R_{\text{Sheet_émetteur}}$) et de résistivité de contact à l'interface ITO/métal, doivent être déterminées.

$$R_{\text{Série_émetteur}} = \frac{1}{3} R_{\text{Sheet_émetteur}} \left(\frac{d_{\text{doigts}}}{2} \right)^2 \quad (\text{II- 19})$$

$$R_{\text{séries_contact}} = \frac{d_{\text{doigts}}}{2} \left(\rho_{\text{contact metal/jonction}} \cdot R_{\text{Sheet_émetteur}} \right)^{1/2} \quad (\text{II- 20})$$

$R_{\text{Série_émetteur}}$, exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, représente la résistance série surfacique de l'émetteur

$R_{\text{Sheet_émetteur}}$, exprimée en Ω/sq , représente la résistance par carré de l'émetteur

d_{doigts} , exprimée en cm, représente la distance entre deux doigts de la grille métallique, dans le cadre de cette étude d_{doigts} est fixée à 0,18cm pour l'ensemble des cellules.

ρ_{contact} , exprimée en $\Omega.\text{cm}^2$, représente la résistivité du contact à l'interface entre la métallisation et l'émetteur

La résistance par carré de l'émetteur a été déterminée à la fois expérimentalement par mesure 4-pointes sur les échantillons de test mais aussi par simulation grâce au modèle résistif, pour une résistance de contact non limitante fixée à 2Ω (voir **Figure V- 6 (a)**). Bien que pour la jonction obtenue par diffusion gazeuse l'expérience et la simulation soient un bon accord, c'est moins le cas pour la jonction résistive obtenue par implantation PIII. Cette différence peut être expliquée par une légère diminution de la résistance de l'ITO pour ces échantillons. Pour la suite de cette partie, les valeurs dénommées « expérimental » sont issues du calcul $R_{\text{série}}$ avec les valeurs de $R_{\text{Sheet émetteur}}$ expérimentales et les valeurs « simulation » sont, elles, des valeurs de $R_{\text{Sheet émetteur}}$ simulées. Globalement, il peut être observé une augmentation de la résistance par carré de l'émetteur avec la pression partielle $p\text{O}_2$. Cette augmentation peut être entièrement justifiée par l'augmentation de $R_{\text{Sheet ITO}}$ avec $p\text{O}_2$.

Les résistivités de contact entre la grille métallique en Ag et les couches d'ITO (PC) de différentes résistances sont extraites de mesures TLM (**Figure V- 6 (b)**). Après l'étape de sérigraphie, les valeurs de ρ_{contact} sont élevées. Néanmoins, après une étape de recuit sous air à 200°C pendant 20 minutes ces dernières diminuent fortement ($<10 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$), favorisant alors la collecte du courant au sein des dispositifs. Une légère augmentation de la résistivité de contact peut cependant être constatée avec l'incorporation de O_2 pendant le dépôt d'ITO (PC). En effet, la résistivité de contact est directement liée au transport des charges dans les couches étudiées. Ici, la résistance de couche de l'ITO (PC) augmentant avec son taux d'oxygène, elle devient moins conductrice ce qui impacte directement la résistivité de contact à l'interface métal/ITO (PC).

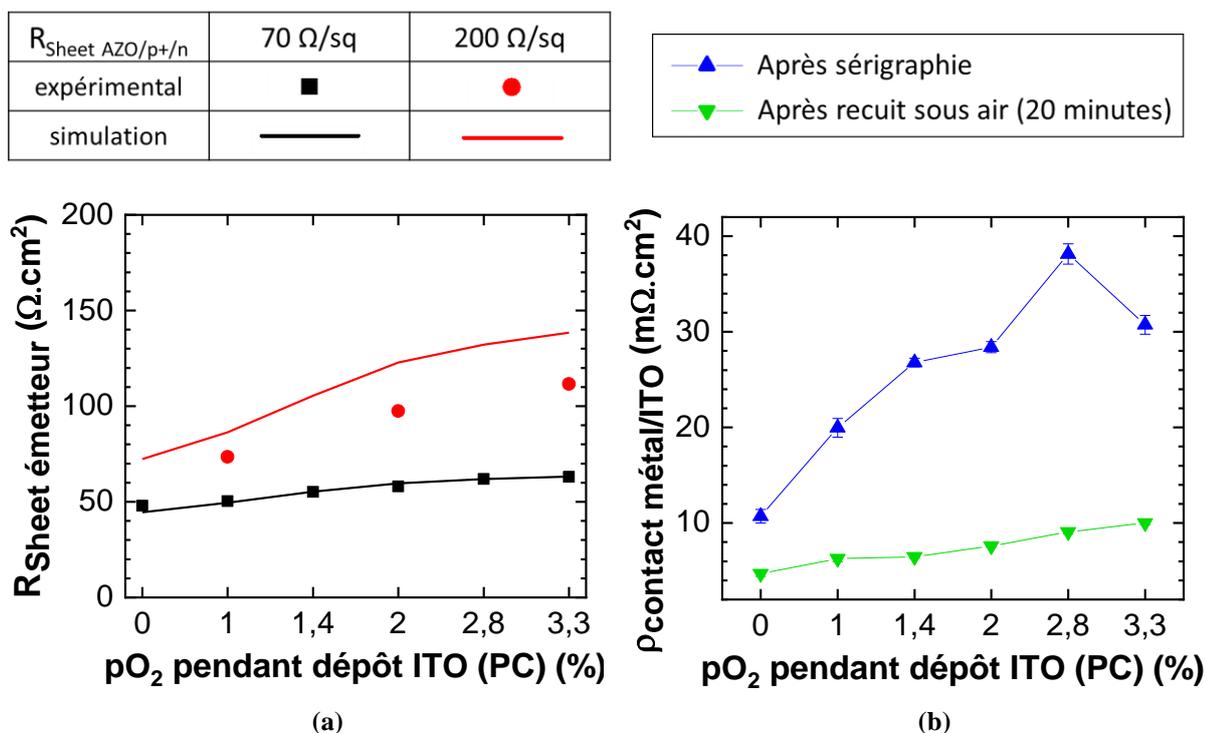


Figure V- 6 : Variation de la résistance par carré de l'empilement ITO/p⁺ pour les deux profils de dopants considérés (pour les données simulées, $R_{\text{contact ITO/p}^+}=2 \Omega$) (a) et variation de résistivité de contact à l'interface métal/ITO (PC) (b) pour une $p\text{O}_2$ variable pendant le dépôt d'ITO (PC).

Les paramètres nécessaires au calcul des pertes par résistance série au niveau de l'émetteur et du contact métal/ITO étant déterminés, ces dernières peuvent alors être calculées pour les différents ITO (PC) et profils de dopage bore étudiés (**Figure V- 7**). Par ailleurs il est possible de calculer les pertes

$R_{\text{Sheet AZO/p+/n}}$	70 Ω/sq	200 Ω/sq
expérimental	■	●
simulation	—	—

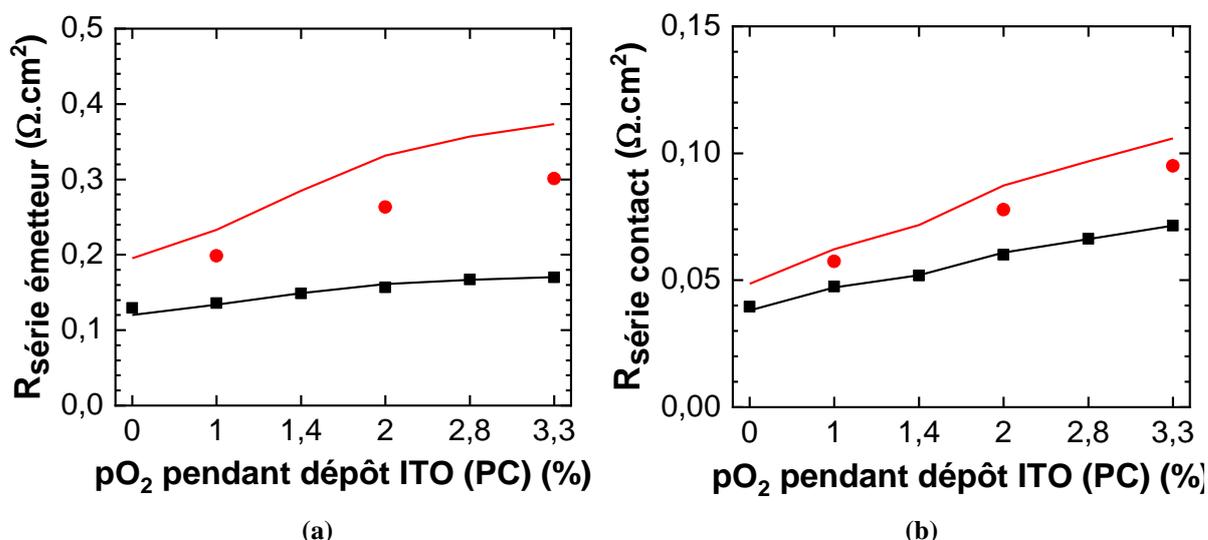


Figure V- 7 : Variation de la résistance série ici de la zone émettrice (a) et du contact métallique (b) pour les deux profils de dopants considéré et une pO_2 variable pendant le dépôt d'ITO (PC).

en FF liées aux pertes série ainsi déterminées [4]. Les résultats seront ainsi à la fois discutés en termes de pertes dues à la résistance série mais aussi en termes d'impact sur les valeurs de FF.

Le calcul de la résistance série liée à l'émetteur montre une augmentation de cette dernière avec le paramètre pO_2 . Dans le cas d'une jonction réalisée par diffusion gazeuse de bore ($R_{\text{Sheet p+}} = 70 \Omega/\text{sq}$), $R_{\text{Sheet émetteur}}$ des couches d'ITO augmente de $0,04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ quand pO_2 passe de $0,9 \%$ à $3,3 \%$, soit une perte de $0,2$ point de pourcentage en FF. Par ailleurs, pour les jonctions bore obtenues par PIII ($R_{\text{Sheet p+}} = 200 \Omega/\text{sq}$), de plus grandes pertes par résistance série liées à l'émetteur sont constatées. En effet, une augmentation de $0,2$

$\Omega \cdot \text{cm}^2$ des pertes résistives est observée pour les données simulées. Ainsi, une perte non négligeable de 1 point de pourcentage en FF est estimée entre des émetteurs à $70 \Omega/\text{sq}$ et à $200 \Omega/\text{sq}$ avec un dépôt d'ITO (PC) à pO_2 de $3,3\%$.

De la même façon, les pertes par résistance série liées au contact métal/OTC sont faibles pour des jonctions à $70 \Omega/\text{sq}$, avec une augmentation de $R_{\text{série contact}}$ de seulement $0,03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ soit une diminution de $0,15$ points de pourcentage en FF. Par ailleurs, dans le cas de la résistance série liée au contact métal/ITO, la résistance par carré de la jonction a peu d'impact sur les pertes résistives. En effet, une perte résistive de $0,04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (correspondant à $0,2$ points de pourcentage en FF) existe entre les deux surdopages considérés pour l'ITO le plus résistif.

Ainsi, les pertes résistives liées à l'interaction OTC/jonction, proviennent majoritairement de la résistance par carré de l'ensemble ITO/jonction. De cette façon, pour des jonctions très résistives (cas des cellules à hétérojonction de silicium), des OTC très conducteurs devront être utilisés pour limiter les pertes résistives. Néanmoins, dans le cas de jonctions fortement conductrices, un allègement des contraintes électriques sur les OTC pourra donc être envisagé.

V.2. Etude des résistances électriques aux interfaces

Les interfaces jouent un rôle primordial pour le transport des charges dans les dispositifs PV. En effet, les interactions entre matériaux, même conducteurs, peuvent aboutir à la formation d'interfaces résistives qui limitent les performances des dispositifs. Ainsi, même si les couches d'OTC développées présentent de bonnes propriétés électriques intrinsèques, l'étude de l'interaction de ces dernières avec la grille métallique d'une part et les surdopages d'autre part est nécessaire.

V.2.1. Etude du contact métal/OTC

V.2.1.a. Influence du recuit sur les propriétés des métallisations

Avant même d'analyser les interactions OTC/métallisation, la sélection d'une pâte de sérigraphie adaptée aux applications visées est nécessaire. En effet, les pâtes classiquement utilisées pour les cellules solaires silicium sont soit optimisées pour des températures de recuit/ prise de contact autour de 200-250°C (pâtes « organiques ») ou 600-900°C (pâtes à base de fritte de verre). A priori, aucune pâte standard n'est définie pour la gamme de température 300-400°C.

Les pâtes « haute température » sont théoriquement difficilement utilisables pour des températures inférieures à 750°C car leur adhérence est obtenue par fusion de la fritte de verre. Des tests de recuit des pâtes organiques à base d'argent ont donc été effectués pour des températures allant de 150°C à 450°C et sont reportés sur la **Figure V- 8**. Pour mesurer les propriétés de conduction de la métallisation, la sérigraphie a été effectuée sur couche épaisse de $\text{SiN}_x\text{:H}$ isolante, permettant le passage du courant uniquement dans la grille métallique. Ainsi, il semble que les propriétés de conduction de la pâte testée s'améliorent avec les recuits. En effet, ρ_{ligne} est élevée juste après le procédé de sérigraphie (700 $\mu\Omega\text{.cm}$), mais descend en dessous de 10 $\mu\Omega\text{.cm}$ après un recuit à 200°C pendant 5 minutes sous air. Cependant, si l'évaporation des composés organiques provoquée par des recuits à haute température améliore la conduction de la métallisation, son adhérence sur le substrat n'a pas été contrôlée dans cette étude. Dans le cas de bonnes propriétés de contact avec les OTC, cette perte potentielle d'adhérence aura peu d'impact sur les propriétés des cellules mais pourrait empêcher une éventuelle mise en module des cellules. Ainsi, dans une optique industrielle, le développement de pâtes optimisées pour ces

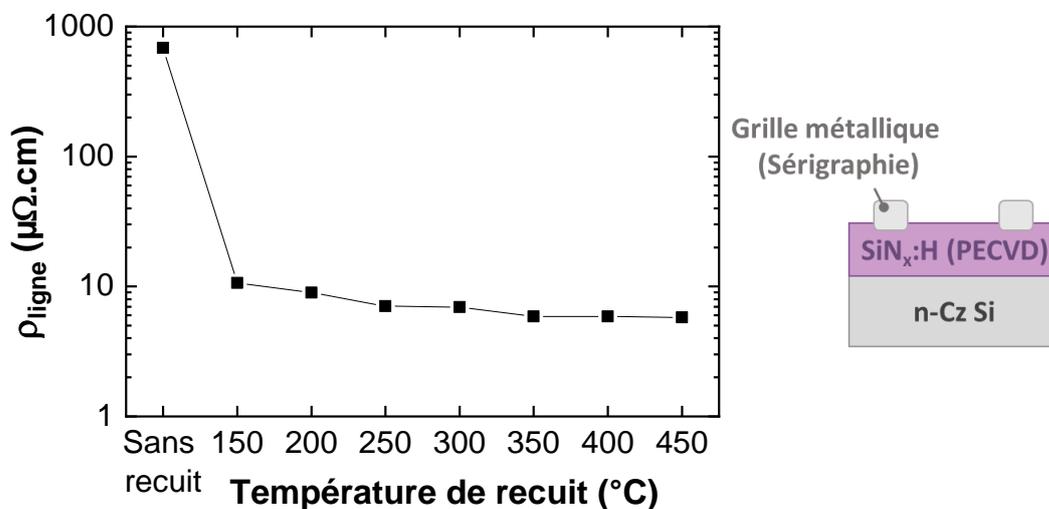


Figure V- 8 : Influence de la température de recuit sur la résistivité de ligne de métallisation pour des recuits sous air de 5 minutes.

températures de recuit serait à effectuer. Par ailleurs, même si les propriétés électriques intrinsèques à la métallisation s'améliorent, l'évolution des propriétés de contact avec les couches d'OTC doivent également être caractérisées.

V.2.1.b. Etude de la résistivité de contact à l'interface métal/OTC

Afin d'analyser les propriétés de contact électrique entre la grille métallique sérigraphiée (pâte « organique ») et les OTC, une étude de la résistivité de contact sur l'ITO (PC) a été menée pour deux épaisseurs de couches. Les dépôts d'ITO (PC) ont été effectués sur du SiO_x thermique épais afin d'isoler les couches transparentes conductrices du substrat de silicium. Les mesures de résistivité de contact à l'interface métal/ITO en fonction de la température de recuit sont représentées **Figure V- 9**. Ces résultats montrent une diminution de $\rho_{\text{contact métal/ITO}}$ pour des températures allant jusqu'à 300°C après des recuits de 5 minutes sous air. Par ailleurs, les propriétés de contact sont inférieures pour la couche d'ITO (PC) de 50 nm par rapport à celle de 100 nm. Les échantillons utilisés ici manquent cependant d'une propriété importante montrée dans la *partie V.1.2* : la conduction latérale partagée dans le cas d'empilement conducteurs. En effet, les échantillons testés ici ne présentent que la couche d'ITO (PC) pour transporter les charges latéralement : une diminution de l'épaisseur amène logiquement une augmentation de sa résistance globale. Or, si l'on considère un empilement ITO/AZO/jonction le transport des charges latéralement s'effectue dans la globalité de l'empilement et pas seulement dans les 50 nm d'ITO (PC). Ces résultats ne signifient donc pas que la collecte des charges sera moins effective pour des empilements ITO (PC) / AZO (PC) que pour des monocouches d'ITO (PC) de 100 nm. En effet, la résistance de contact extraite selon le protocole définit ici n'est pas représentative du transport des charges dans les dispositifs PV, et de nouvelles structures de tests prenant en compte l'intégralité de l'empilement OTC/jonction devraient être définies.

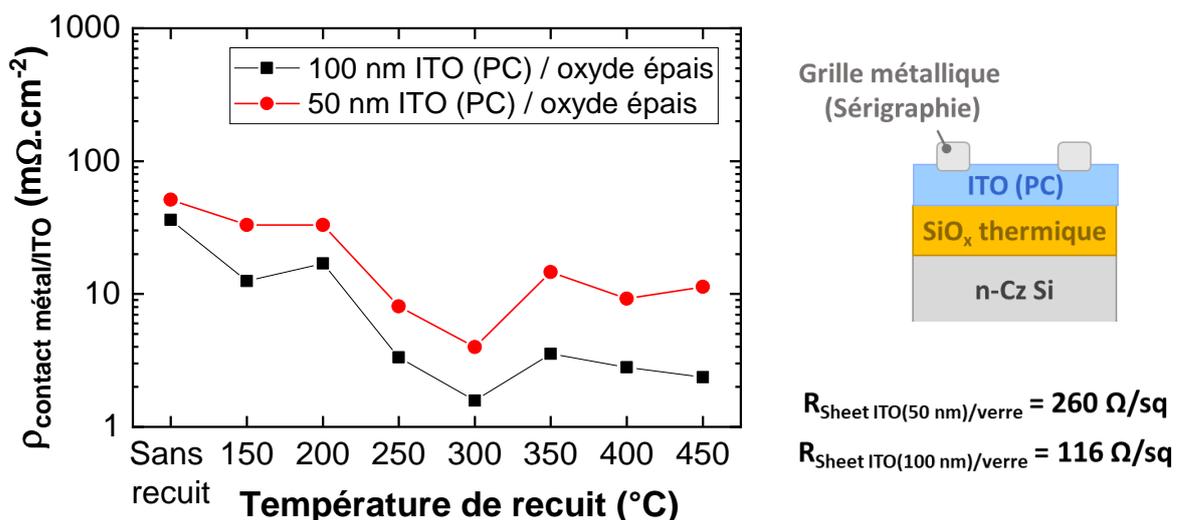


Figure V- 9 : Influence de la température de recuit sur la résistivité de contact à l'interface métallisation/ITO (PC) pour des recuits sous air de 5 minutes et deux épaisseurs d'ITO (PC).

V.2.2. Etude du contact OTC/jonction

Afin de caractériser les interfaces OTC/jonction, des échantillons TLM ont été réalisés grâce à l'utilisation d'un masquage effectué pendant les dépôts sur les substrats de silicium. Par ailleurs, l'électrode d'argent est ici réalisée par pulvérisation cathodique et non pas par sérigraphie afin d'utiliser

le même masque et ainsi faciliter l'alignement des dépôts. Afin de faire écho aux structures de cellules envisagées, deux configurations de contacts OTC/jonction sont ici étudiées. Dans un premier temps, l'interface OTC/homojonction est investiguée, notamment en étudiant l'influence d'une couche de passivation ultra-mince sur le passage des charges à l'interface. Dans un second temps, l'interface OTC/n⁺ poly-Si est caractérisée, et l'étude de ces contacts est réalisée dans les deux cas également après recuit. Par ailleurs, le contact OTC/jonction étant réalisé sur toute la surface des cellules, l'objectif est d'obtenir des valeurs de ρ_{contact} inférieures à 100 m Ω .cm².

V.2.2.a. Contact OTC/homojonction p⁺ et influence d'une couche de passivation ultramince

Afin d'analyser la résistivité de contact de l'interface OTC/ homojonction p⁺ en fonction de l'épaisseur d'une couche de passivation ultramince, différents dépôts d'AIO_x (ALD) ont été réalisés. Après le surdopage p⁺, réalisé par diffusion gazeuse sur des substrats de silicium de type n texturés, les couches d'AIO_x (ALD) de différentes épaisseurs ont été déposées puis activées par recuit FGA. Le dépôt pleine plaque de 50 nm d'AZO (ALD) a ensuite été réalisé puis des dépôts localisés de 50 nm d'ITO (PC) et de 600 nm d'Ag (PC). L'AZO (ALD) ne pouvant être réalisé localement par masquage, ce matériau a été gravé sélectivement dans une solution de HCl fortement diluée en fin de procédé, les zones préalablement recouvertes par l'ITO et l'Ag étant ainsi protégées de la gravure. La bicouche AZO (ALD) / ITO (PC) a été choisie pour ces échantillons afin de ne pas dégrader la couche de passivation mince lors de la pulvérisation cathodique. Suite aux mesures TLM, la courbe de $\rho_{\text{contact AZO/p}^+}$ en fonction de l'épaisseur d'AIO_x (ALD) superficielle a pu être déterminée et présentée **Figure V- 10**.

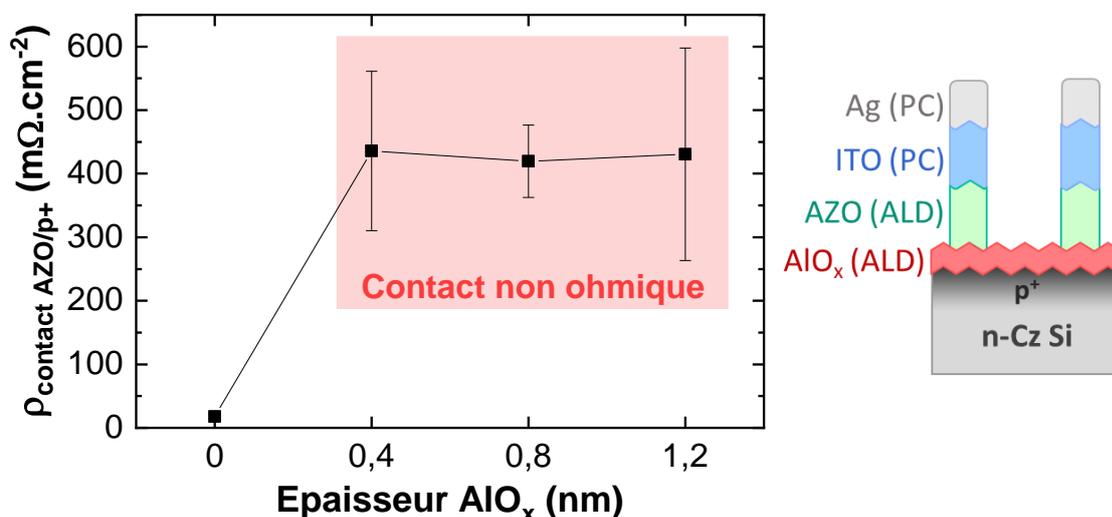


Figure V- 10 : Influence de l'épaisseur d'AIO_x à l'interface AZO/jonction sur la résistivité de contact.

Il apparaît que les valeurs de résistivité augmentent fortement par l'insertion de 0,4 nm d'AIO_x à l'interface. Les valeurs de $\rho_{\text{contact AZO/p}^+}$ dépassent alors fortement la limite de 100 m Ω .cm² fixée pour ce contact. L'intégration de la couche de passivation mince d'AIO_x pour les cellules semble alors compromise en l'état. Afin d'améliorer le passage des charges à cette interface, il serait possible de réaliser ces dépôts d'AIO_x sur des surfaces ayant subi un nettoyage HF pré-dépôt. En effet, ici, un rinçage ozoné ayant été réalisé avant le dépôt d'AIO_x, une épaisseur d'oxyde supplémentaire d'environ 1nm était présente. Néanmoins, cet oxyde est utile pour améliorer l'homogénéité de la couche d'AIO_x et ses propriétés passivantes. Ainsi, il sera probablement préférable, pour des développements futurs, d'étudier d'autres couches passivantes potentiellement conductrices, ou des empilements à base d'OTC passivants.

Par ailleurs, les résultats de la **Figure V- 10** montrent un palier dans les valeurs de $\rho_{\text{contact AZO/p}^+}$ pour l'intégralité des épaisseurs d' AlO_x à l'interface. Il faut noter que les courbes I-V réalisées par TLM ne sont pas ohmiques mais présentent un comportement « tunnel ». Les valeurs indiquées sont uniquement qualitative du non passage des charges à l'interface mais ne sont pas réellement quantitative car l'un des prérequis de la théorie TLM repose sur le caractère ohmique du contact afin de pouvoir extraire la valeur de résistivité de ce contact. De plus, les résultats obtenus par la mesure 4-pointes (voir **Figure V- 4 (b)**), semblaient indiquer de faibles résistances de contact à l'interface AZO/ AlO_x /jonction p^+ . Il est ainsi clair que le modèle $R_{\text{contact}}/4\text{-pointes}$ doit être amélioré.

Le passage des charges d'une homojonction p^+ vers un OTC peut être modifié par les traitements thermiques de l'échantillon (voir **Figure V- 11**). Un contact effectué par 100 nm d'ITO (PC) sur une homojonction p^+ présente d'excellentes propriétés ($< 100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) pour des températures de recuit de 5 minutes à 200°C ou 300°C sous air. Néanmoins, si le contact est effectué par des bicouches d'ITO (PC) / AZO (ALD), alors seul un recuit de 5 minutes à 200°C sous air permet l'obtention d'une ρ_{contact} satisfaisante. En effet, cette dernière devient trop élevée après un recuit à 300°C sous air. Cette limitation provient probablement d'une augmentation de la résistance de couche de l'AZO (ALD) lors d'un recuit sous air (voir *partie III.2.2. p.83*).

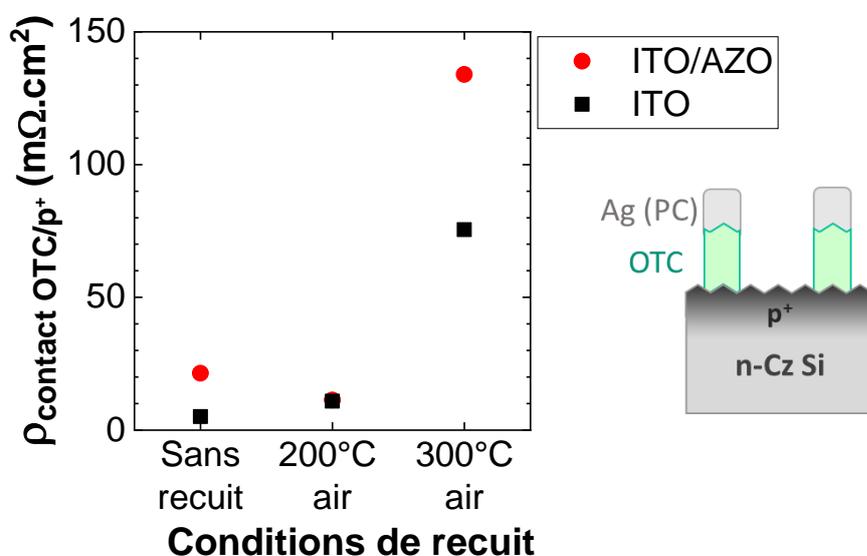


Figure V- 11 : Influence des conditions de recuit sur la résistivité de contact à l'interface OTC/jonction p^+ .

V.2.2.b. Contact OTC/ n^+ poly-Si

Afin d'analyser la résistivité de contact de l'interface OTC/ n^+ poly-Si, des dépôts de bicouches ITO (PC)/AZO (ALD) et de monocouches ITO (PC) ont été réalisés. Ces empilements étant dans la suite du manuscrit intégrés en dispositifs PV, il est nécessaire de vérifier que l'interface d'intérêt, OTC/ n^+ poly-Si, ne soit pas source de pertes résistives. Ainsi la jonction n^+ poly-Si/ SiO_x /c-Si a été réalisée sur des substrats de c-Si type n polis chimiquement. Les dépôts localisés d'OTC ont par la suite été réalisés similairement à ceux de la sous partie précédente (V.2.2.a). Afin d'analyser les propriétés de contact suite au recuit nécessaire à la pâte de sérigraphie organique, les échantillons ont été recuits à 200°C , 20 minutes sous air et sous N_2 . Suite aux mesures TLM, la courbe de $\rho_{\text{contact OTC}/\text{n}^+ \text{ poly-Si}}$ en fonction de l'épaisseur d' AlO_x (ALD) superficielle est proposée **Figure V- 12**.

Pour la monocouche d'ITO (PC) ainsi que pour la bicouche ITO (PC) / AZO (ALD), les valeurs de résistivité de contact à l'interface OTC/n⁺ poly-Si sont inférieures à l'objectif de 100 mΩ.cm² même avant le recuit. Néanmoins, une augmentation significative de $\rho_{\text{contact OTC/n}^+ \text{ poly-Si}}$ peut être observée pour les échantillons présentant la bicouche recuite sous air : une telle augmentation est probablement liée à l'augmentation de la résistivité de la couche d'AZO (ALD) après un recuit sous air (voir *partie III.2.2 p.83*). Ainsi, le recuit sous atmosphère contrôlée (N₂) permet de limiter l'augmentation de $\rho_{\text{contact OTC/n}^+ \text{ poly-Si}}$ et donc de stabiliser l'interface avec le n⁺ poly-Si. Par ailleurs, un recuit des échantillons au sein d'un four à passage infrarouge à 550°C ne semble pas impacter la résistivité de contact OTC/n⁺ poly-Si : cette dernière semble alors peu sensible aux procédés thermiques pour les conditions testées.

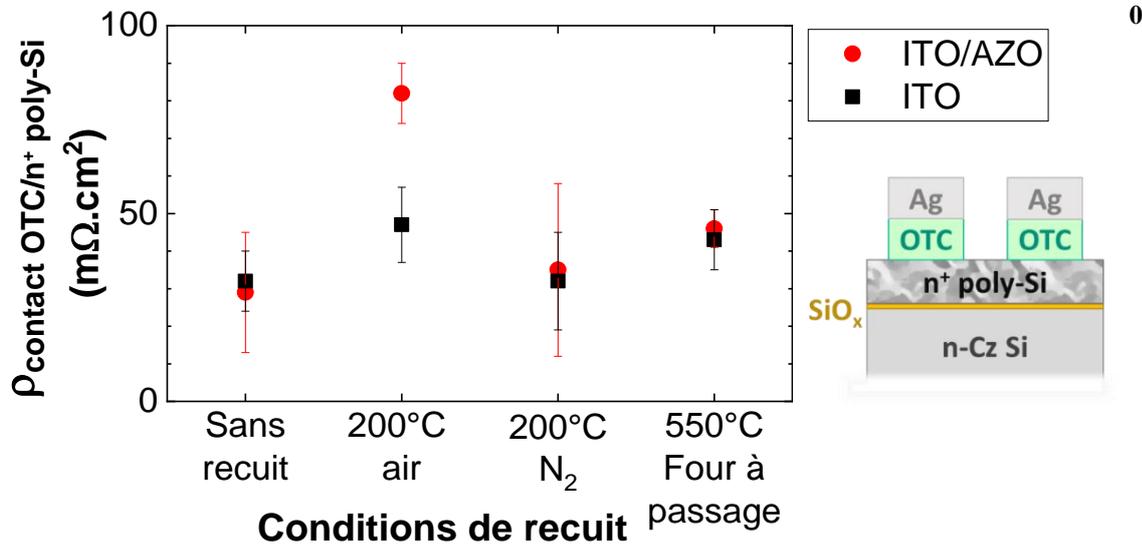


Figure V- 12 : Evolution de la résistivité de contact à l'interface OTC/n⁺ poly-Si pour la bicouche ITO (PC)/AZO (ALD) et la monocouche d'ITO (PC) en fonction des conditions de recuit.

V.3. Intégrations cellules

V.3.1. Réalisation des structures de cellules étudiées

Cette partie a pour but d'analyser le potentiel des structures de cellules à contacts passivés proposées dans la *partie I.3.2 p.42*. Ainsi trois architectures impliquant différents procédés de fabrication ont été réalisées (voir **Figure V- 13**) sur des substrats de type n :

Les cellules basées entièrement sur la technologie homojonction (voir **Figure V- 13 (a)**) : cette structure au procédé simplifié, reste proche des standards industriels (N-PERT). En effet, après la texturation des substrats de silicium, les surdopages bore et phosphore de part et d'autre du substrat ont été réalisés par diffusion gazeuse. Les substrats ont par la suite été nettoyés et ont subi un rinçage ozoné avant le dépôt de 100 nm d'OTC en surface, la sérigraphie et le recuit à 200°C et 300°C sous air pendant 20 minutes. Pour cette structure les performances attendues en V_{OC} et J_{SC} sont relativement faibles, car elle ne présente pas de passivation effective des contacts.

Les cellules intégrant une homojonction en face avant et une couche de poly-Si en face arrière (voir **Figure V- 13 (b)**), impliquant un procédé de fabrication plus complexe. En effet, après le polissage chimique des substrats, le nettoyage des plaquettes suivi d'un rinçage ozoné a lieu. Les plaquettes sont

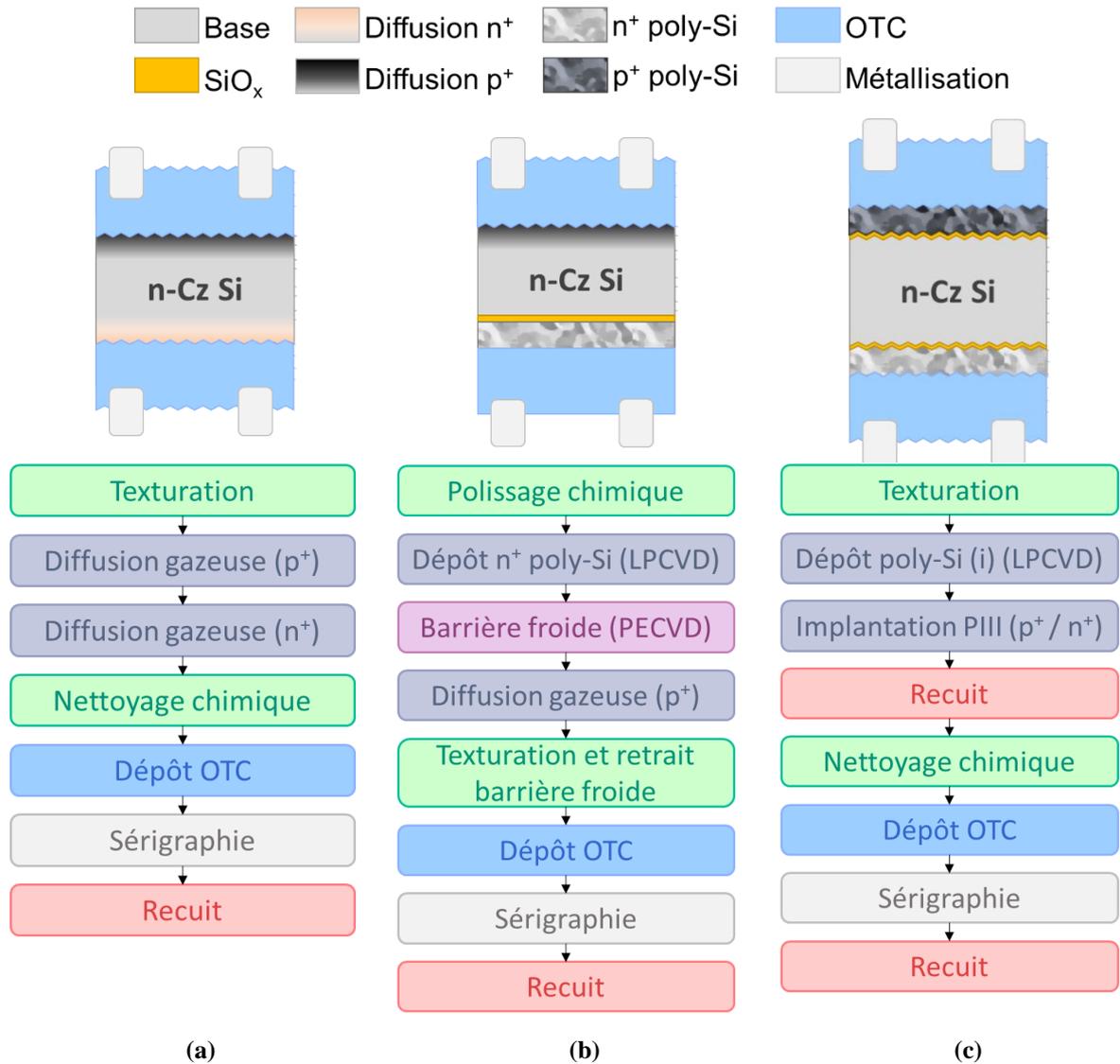


Figure V- 13 : Schématisation des structures de cellules réalisées dans le cadre de ces travaux.

ensuite introduites dans la chambre LPCVD afin de subir un dépôt double face de 100 nm de n⁺ poly-Si. Une barrière froide à base de nitrure de silicium (PECVD) est alors déposée sur la face arrière permettant de protéger le dépôt de n⁺ poly-Si pendant l'étape de texturation de la face avant. Suite à cette étape de texturation la barrière froide est maintenue sur la face arrière du dispositif pour servir de barrière au dopage pendant le procédé de diffusion gazeuse de bore utilisé pour la réalisation de la jonction en face avant. La cristallisation de la couche de poly-Si a lieu en même temps que le procédé de diffusion en face avant à 950°C. Une fois l'étape de diffusion terminée, la barrière froide doit alors être éliminée par voie chimique. Après un dernier nettoyage chimique (HF) pour enlever l'oxyde résiduel en surface du n⁺ poly-Si, les couches d'OTC sont déposées à la surface des précurseurs puis ces derniers sont métallisés et recuits à 200°C et 300°C pendant 5 minutes sous N₂. Pour cette structure les performances en V_{OC} et J_{SC} devraient être améliorées par rapport à la structure précédente, car elle présente une passivation du contact arrière.

Les cellules intégrant du poly-Si dopé sur les deux faces du dispositif (voir **Figure V- 13 (c)**) : ce procédé simplifié permet l'intégration bifaciale des couches de poly-Si dopées. Ici comme pour les précédentes approches, après la texturation des substrats de silicium, le nettoyage des plaquettes a lieu, suivi d'un rinçage ozoné. Les plaquettes sont ensuite introduites au sein de la chambre LPCVD afin de subir un dépôt double face de 20 nm ou 30 nm de poly-Si intrinsèque (poly-Si (i)). Les couches de poly-Si (i) sont alors dopées par implantation PIII de bore en face avant et de phosphore en face arrière du dispositif. Un co-recuit de cristallisation et d'activation des dopants est alors réalisé à 875°C pendant 30 minutes [5]. Les substrats sont par la suite nettoyés (HF) pour enlever l'oxyde résiduel avant le dépôt de 100 nm d'OTC, la sérigraphie et le recuit à 200°C et 300°C sous air pendant 5 minutes. Pour cette structure les performances en V_{OC} et J_{SC} devraient être améliorées par rapport aux structures précédentes, cette dernière présentant une passivation des contacts par la couche poly-Si sur oxyde déposée sur les deux faces.

V.3.2. Comparaison des performances obtenues sur les différentes structures de cellules

Cette sous partie traitera dans un premier temps de la comparaison des structures contactées par l'ITO (PC) standard puis dans un second temps s'intéressera à l'impact du remplacement de cet ITO (PC) standard par un empilement ITO (PC)/AZO (ALD) moins agressif pour les contacts passivés (voir *partie III.3 p.85*).

V.3.2.a. Comparatif des différentes structures de cellules proposées

Dans cette partie, les différentes structures de cellules fabriquées sont comparées, en utilisant une monocouche d'ITO (PC) comme OTC de référence. Par ailleurs, pour les cellules incluant des empilements poly-Si/SiO_x/c-Si double face, seule les cellules incluant des couches de 30 nm de poly-Si sont étudiées. L'intégralité des résultats cellules est présentée dans la **Figure V- 14**.

Si l'on compare dans un premier temps l'impact de la température de recuit des cellules intégrant des monocouches d'ITO (PC) sur les paramètres I-V, il apparaît que le recuit des échantillons à 300°C est bénéfique. En effet, pour l'intégralité des dispositifs, une augmentation du V_{OC} du J_{SC} et des FF est observée. Ce gain peut être expliqué par l'amélioration des propriétés électriques mais aussi optiques des couches d'ITO suite à leur recuit à 300°C sous air (voir *partie III.2.1 p.82*).

Si l'on compare la structure a homojonction bifaciale à celle n'intégrant du poly-Si qu'en face arrière du dispositif, il apparaît alors que les rendements de conversion de ces deux structures sont équivalents. Alors qu'on pourrait s'attendre à une hausse significative des performances en V_{OC} et J_{SC} de par la présence d'un contact passivé en face arrière, les performances ne sont pas supérieures : si une baisse des recombinaisons de surface semble être obtenue (amélioration du J_{SC}), cette dernière est entièrement contre-balançée par une chute du FF. Cette chute du FF, ainsi que les faibles valeurs de J_{SC} et V_{OC} , sont probablement dues au procédé complexe de fabrication des cellules. En effet, la couche de barrière froide doit être entièrement enlevée par voie chimique afin de permettre une bonne prise de contact des OTC sur la couche de n⁺ poly-Si. Il est possible que cette gravure dégrade les propriétés de passivation de surface et que des résidus de la barrière subsistent, dégradant alors fortement le contact à l'interface OTC / n⁺ poly-Si.

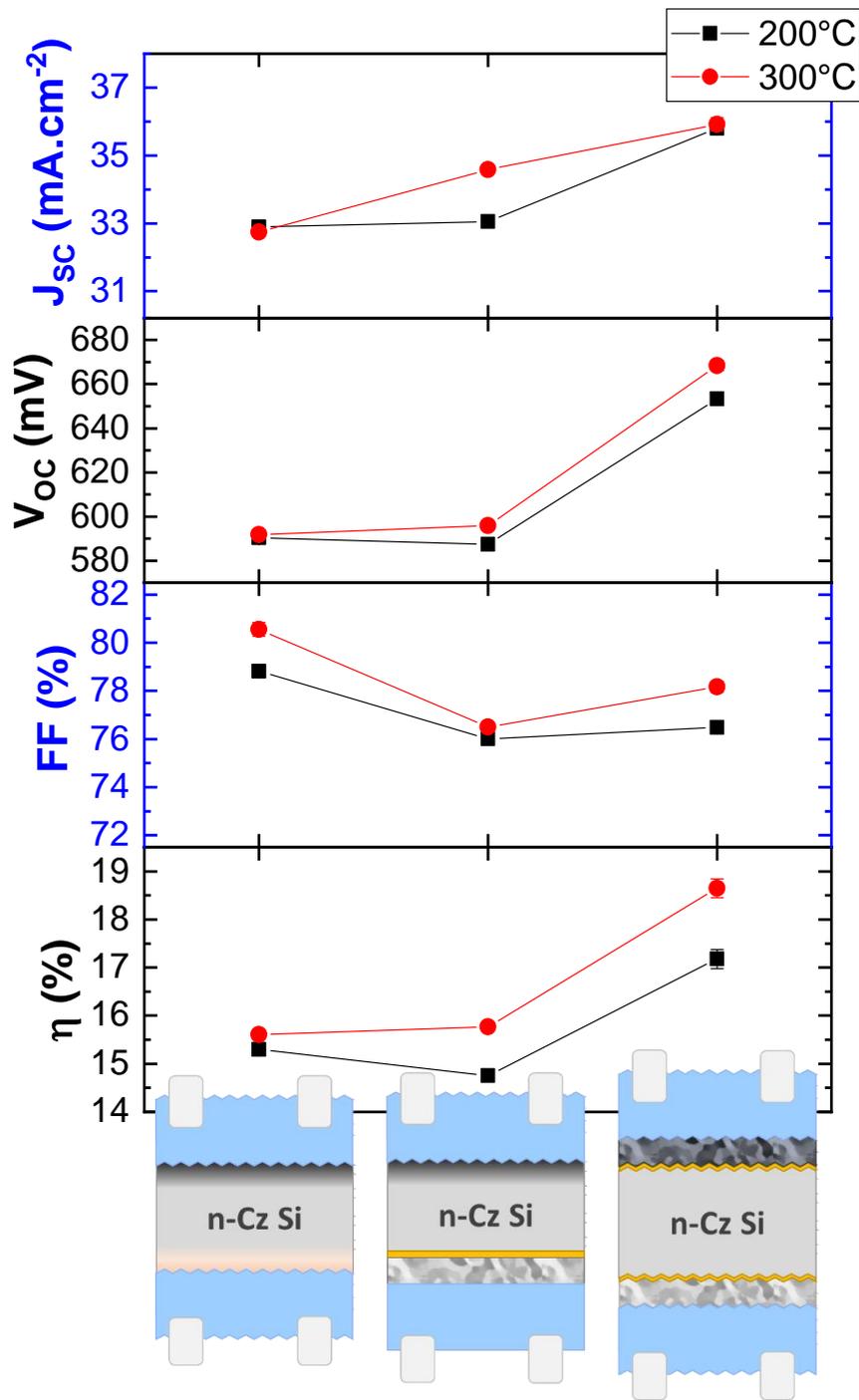


Figure V- 14 : Résultats cellules des différentes structures étudiées avec des monocouches d'ITO (PC).

La structure intégrant du poly-Si dopé de part et d'autre du substrat de c-Si permet quant à elle une forte amélioration des rendements de conversion avec un gain de plus de 2 points de pourcentage absolu par rapport aux autres structures. En effet, une hausse significative des performances en V_{oc} et J_{sc} de par la présence d'un contact passivé des deux côtés du substrat permet l'amélioration du rendement malgré des valeurs de FF limitées. Cette structure permet donc de diminuer drastiquement les recombinaisons de surface, mais des optimisations restent nécessaire au niveau des pertes résistives. Pour cela, il faudrait probablement optimiser la métallisation des couches OTC mais aussi du dopage

du poly-Si par implantation, ce qui pourrait permettre une amélioration non seulement des valeurs de FF mais également celles des autres paramètres I-V (J_{sc} et V_{oc}).

V.3.2.b. Intégration de bicouches ITO (PC) / AZO (ALD)

Dans cette partie, les contacts par monocouche d'ITO (PC) et bicouche ITO (PC) / AZO (ALD) sont comparés pour une intégration sur des structures intégrant 20 nm ou 30 nm de poly-Si dopé double face. L'intégralité des résultats cellules est présenté dans la **Figure V- 15**.

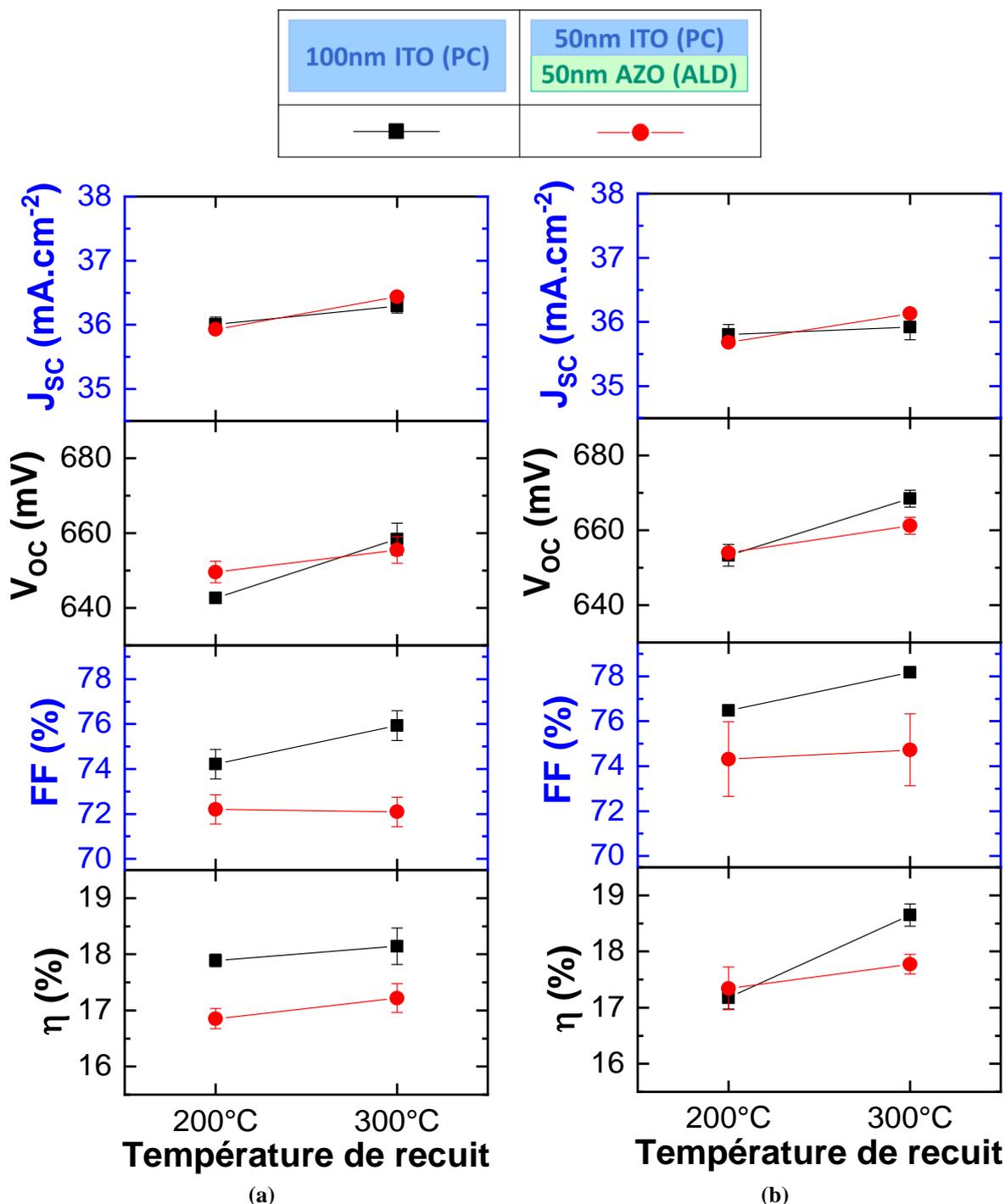


Figure V- 15 : Résultats cellules pour les structure intégrant 20 nm (a) ou 30 nm (b) de poly-Si dopé double face et pour des contacts OTC par des monocouches d'ITO (PC) ou de bicouches ITO (PC)/AZO (ALD).

Tout d'abord, si l'on compare les performances des dispositifs intégrant 20 nm ou 30 nm de poly-Si dopé, il apparaît que les structures intégrant des couches de poly-Si plus épaisses permettent de meilleurs rendements de conversion par le biais de meilleures performances à la fois en V_{OC} et en FF. L'amélioration de ces performances est probablement due à l'augmentation de l'épaisseur de la zone surdopée qui permet l'amélioration de la passivation par effet de champ mais aussi du transport latéral des charges au sein de la jonction. Néanmoins, de plus faibles valeurs de J_{SC} sont mesurées pour des couches de poly-Si de 30 nm probablement liées à une augmentation de l'absorption effective dans ces couches plus épaisses.

Globalement, l'intégration de bicouches ITO (PC) / AZO (ALD) entraîne une diminution du rendement de conversion de ces cellules. En effet, si un léger gain en J_{SC} dû aux meilleures performances optiques des bicouches peut être observé sur les structures à homojonctions bifaciales suite à un recuit à 200°C, la perte en FF entraînée par l'implémentation de l'empilement ITO (PC) / AZO (ALD) élimine tout bénéfice pour ces structures.

De plus, le recuit à 300°C des structures intégrant la bicouche semble introduire des pertes résistives supplémentaires par rapport à un recuit à 200°C sous air. En effet, les pertes en FF sont beaucoup plus importantes après un recuit à 300°C, surtout pour les structures à homojonctions bifaciales. Néanmoins, si la bicouche ne semble pas présenter d'avantage d'un point de vue électrique, son intérêt pour la structure intégrant des empilements poly-Si/SiO_x/c-Si est indéniable si des recuits à 200°C sont envisagés. En effet, ces structures, sensibles aux dégradations de surface générées par la pulvérisation cathodique, présentent une amélioration du V_{OC} pour un empilement ITO (PC)/AZO (ALD) à 200°C, notamment pour les structures intégrant des couches de poly-Si dopées de 20 nm d'épaisseurs plus sensibles aux phénomènes de dégradation. Ainsi, il apparaît que la bicouche, plus résistive que la monocouche d'ITO (PC), agit comme couche préservant la passivation de surface pour des approches basse température (< 200°C).

Conclusion du Chapitre V

Ce dernier chapitre a permis l'étude et la compréhension des interactions entre les couches d'OTC et les jonctions sous-jacentes. Une première partie a permis l'étude d'un modèle de détermination des résistances de contact par mesure 4-pointes qui, bien que prometteur, ne permet pas encore l'interprétation des données expérimentales. Cette première partie a aussi permis l'étude du transport des charges et des pertes résistives associées à l'implémentation d'OTC sur des structures à homojonctions. Il a alors été montré que la majorité des pertes résistives liées à l'interaction OTC/jonction provient de la résistance par carré de l'ensemble OTC/jonction. Ainsi, pour des jonctions très résistives, des OTC très conducteurs devront être utilisés pour limiter les pertes, mais dans le cas de jonctions fortement conductrices, un allègement des contraintes électriques sur les OTC peut être envisagé.

Dans une seconde partie, l'étude des interfaces électriques a été menée. Ainsi, l'étude du recuit de pâtes de sérigraphie à base d'argent a montré une amélioration globale des propriétés de sa conductivité mais aussi de la résistivité de contact avec l'ITO (PC), même à des températures supérieures à 250°C. Ces résultats permettent d'envisager leur utilisation pour les cellules développées par la suite. Néanmoins, dans une optique industrielle, le développement de pâtes optimisées pour des températures de recuit intermédiaires (300°C-500°C) serait à effectuer, particulièrement au niveau de l'adhérence et de la mise en module. Par ailleurs, l'étude de l'interface OTC/jonction a permis de mettre

en évidence d'excellentes propriétés de contact des OTC sur couches de n^+ poly-Si. L'intégration sur homojonction ne semble pas envisageable avec les couches minces de passivation AlO_x car ces dernières bloquent le passage des charges électriques. Il peut être intéressant pour des développements futurs d'étudier d'autres couches passivantes (HfO_x , TiO_x voire des nano-couches stratifiées du type $\text{AlO}_x\text{-TiO}_x$) ou des empilements à base d'OTC passivants ($\text{SiN}_x\text{:H/AlO}_x\text{/AZO}$ (ALD) ou $\text{SiN}_x\text{:H/AZO}$ (ALD)).

Finalement les intégrations des OTC sur des dispositifs PV ont permis de vérifier le potentiel des structures de cellules proposées au début de ce manuscrit. Il apparaît alors que l'implémentation simple d'OTC sur homojonction ne permet pas l'obtention de bonnes performances à cause de propriétés limitées de passivation de surface. Néanmoins, l'implémentation de couches de poly-Si dopées de part et d'autre du dispositif semble prometteuse : cette approche est particulièrement séduisante de par son procédé de fabrication simplifié. Cependant, la qualité de passivation sur ces structures n'étant pas dégradée par les dépôts d'ITO (PC), l'implémentation de bicouche d'ITO (PC) / AZO (ALD) n'a pas apporté de gain en V_{OC} mais uniquement un faible gain optique conduisant à une légère hausse du courant collecté dans le dispositif.

L'intégration de couches diélectrique/OTC passivantes n'a pas pu être réalisée au cours de cette étude. En effet, la métallisation des précurseurs de cellules reste une problématique à part entière. Quatre voies d'investigation présentant toutes leurs avantages et leurs limitations ont cependant été identifiées :

- Une prise de contact par sérigraphie traversante de pâte haute température. L'incertitude de cette approche est la localisation de la prise de contact. En effet, il est difficile de prévoir si la pâte de sérigraphie prendra contact au niveau de l'AZO (ALD), du poly-Si ou même traversera la couche mince de poly-Si visée.
- La sérigraphie de la métallisation avant le dépôt des couches diélectriques. Cette approche pouvant mener à la contamination métallique des enceintes de dépôts PECVD, elle n'a pas pu être étudiée lors de ces travaux.
- L'ouverture laser du diélectrique, impliquant alors des développements de procédés laser afin de n'ablater que les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ et AlO_x sans détériorer l'AZO (ALD). Par ailleurs, ce genre d'approche parfois agressive peut aussi créer des défauts recombinants au niveau de la zone de contact métallique [6], [7].
- La prise de contact par procédé avancé d'électroplating [8]. Cette approche n'étant malheureusement pas disponible dans l'institut de recherche.

Références bibliographiques du Chapitre V

[1] G. G. Untila, T. N. Kost, A. B. Chebotareva, et E. D. Kireeva, « Contact resistance of indium tin oxide and fluorine-doped indium oxide films grown by ultrasonic spray pyrolysis to diffusion layers in silicon solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, p. 26-33, juin 2015.

[2] E. Bruhat, T. Desrues, B. Grange, D. Blanc-Pélissier, et S. Dubois, « Bifacial crystalline silicon homojunction cells contacted with highly resistive TCO layers », *AIP Conf. Proc.*, vol. 1999, n° 1, p. 040004, août 2018.

[3] E. Bruhat, T. Desrues, D. Blanc-Pélissier, B. Grange, et S. Dubois, « Optimizing TCO Layers for Novel Bifacial Crystalline Silicon Homojunction Solar Cells Integrating Passivated Contacts », in *35th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2018, p. 610-613.

- [4] D. Pysch, A. Mette, et S. W. Glunz, « A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, n° 18, p. 1698-1706, nov. 2007.
- [5] R. Peibst *et al.*, « Building Blocks for Industrial, Screen-Printed Double-Side Contacted POLO Cells With Highly Transparent ZnO:Al Layers », *IEEE J. Photovolt.*, p. 1-7, 2018.
- [6] M. Dahlinger, K. Carstens, J. R. Köhler, R. Zapf-Gottwick, et J. H. Werner, « Laser Doped Screen-printed Back Contact Solar Cells Exceeding 21% Efficiency », *Energy Procedia*, vol. 55, p. 410-415, janv. 2014.
- [7] P. Padhamnath *et al.*, « Metal contact recombination in monoPoly™ solar cells with screen-printed & fire-through contacts », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 192, p. 109-116, avr. 2019.
- [8] A. Rodofili *et al.*, « Laser Transfer and Firing of NiV Seed Layer for the Metallization of Silicon Heterojunction Solar Cells by Cu-Plating », *Sol. RRL*, vol. 1, n° 8, p. 1700085, août 2017.

Conclusion Générale

Bien que les technologies de cellules solaires à base de silicium à homojonction dominent déjà actuellement le marché mondial, les performances de ces structures peuvent encore plus être améliorées. En effet, les contacts directs entre grille métallique et zones fortement surdopées sont sources de pertes non négligeables par recombinaisons des porteurs de charges. Face à cette limitation, de nouvelles structures de cellules voient le jour : les cellules à contacts passivés. Ces structures visent à délocaliser la prise de contact grâce à l'introduction de couches passivantes entre le substrat de silicium cristallin et la grille de métallisation, diminuant ainsi drastiquement les phénomènes de recombinaisons au sein des dispositifs.

La technologie de contacts passivés la plus connue reste celle des cellules à hétérojonction de silicium a-Si:H/c-Si. Cette technologie mature reste néanmoins limitée car éloignée du standard industriel mais aussi non compatible avec les procédés de fabrication faisant appel à des températures excédant 250°C. De plus, l'utilisation d'indium, matériau cher et dont la ressource est limitée, dans les couches d'Oxyde Transparent Conducteur (OTC) reste un frein à l'industrialisation de masse du procédé.

Face à ces problématiques, deux axes majeurs d'études ont été définis pour ces travaux :

- Développer des couches d'OTC sans indium afin de diminuer les pertes résistives et potentiellement diminuer les pertes par recombinaisons au niveau des contacts.
- Développer de nouvelles technologies de contacts passivés, compatibles avec des procédés à haute température (supérieures à 800°C), intégrables au sein de lignes de productions déjà existantes.

Développement d'oxydes transparents conducteurs

Afin d'étudier d'abord ces couches d'OTC sans indium, des dépôts d'oxyde de zinc dopé à aluminium (AZO) et déposés par Atomic Layer Deposition (ALD) et Pulvérisation Cathodique (PC) ont été comparés à des couches d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) déposées par PC. *Après dépôt, les couches d'AZO (PC) montrent de remarquables propriétés électriques et apparaissent comme une excellente alternative à celles d'ITO (PC), bien qu'elles restent encore trop absorbantes dans le spectre solaire. Les couches d'AZO (ALD), quant à elles, présentent d'excellentes propriétés optiques mais une conduction électrique moindre. Néanmoins, si la jonction possède une bonne conduction latérale, les propriétés électriques de la couche OTC sont moins critiques et l'utilisation de couches d'AZO (ALD) prend alors tout son sens dans une cellule à contacts passivés.*

Il est admis que le recuit thermique des couches d'OTC peut permettre l'amélioration des propriétés optiques et électriques des matériaux. Bien que ce phénomène n'ait pas été observé pour des couches d'AZO (ALD) qui deviennent très résistives suite au recuit (sous air ou sous atmosphère contrôlée), les

propriétés de l'ITO (PC) et de l'AZO (PC) s'améliorent bien avec le recuit. L'AZO (PC) présente même une transmission effective supérieures à celle de l'ITO (PC). *L'AZO (PC) peut ainsi être considérée comme une alternative intéressante aux dépôts standards d'ITO (PC) pour des applications nécessitant des recuits jusqu'à 350°C.* Par ailleurs, lorsque déposées sur des couches minces d'a-Si:H (i), les couches d'AZO (PC) observent une réparation des propriétés de passivation des échantillons suite à l'étape de recuit, faisant de ces dépôts une alternative sans indium intéressante.

Pour des utilisations sans recuit thermique, seules deux solutions semblent envisageables pour ne pas endommager la passivation de surface : les monocouches d'AZO (ALD) ou les bicouches ITO (PC)/AZO (ALD). Bien que les monocouches d'AZO (ALD) présentent de meilleures propriétés optiques, les bicouches s'avèrent plus conductrices. Dès lors, selon les contraintes électriques liées à la conduction latérale des charges au sein de la jonction et aux résistances de contact aux interfaces OTC/jonction et OTC/métal, l'une ou l'autre des options pourra être favorisée.

Optimisation de la passivation

Différentes approches ont été investiguées afin d'obtenir d'excellentes propriétés de passivation, compatibles avec des procédés de fabrication industriels. *Les couches minces déposées sur sur-dopages homojonction, bien que prometteuses, conduisent pour l'instant à des valeurs de $i-V_{OC}$ trop faibles (< 700 mV) avec les matériaux testés ici (AlO_x , SiO_x , a-Si:H (i)).* De plus, les interactions entre ces couches minces diélectriques et les dépôts d'OTC semblent pour l'heure réduire leurs propriétés de passivation.

Face à ces limitations, l'hydrogénation des interfaces par des empilements $SiN_x:H/AZO$ (ALD) et $SiN_x:H/AlO_x/AZO$ (ALD) a été développée. *Ces empilements diélectriques/OTC, très prometteurs, permettent quant à eux l'obtention d' $i-V_{OC} > 700$ mV après recuit à haute température* sur des substrats non surdopés et polis chimiquement. Ces propriétés de passivation sont néanmoins fortement diminuées par la texturation de surface et/ou la présence d'un surdopage homojonction de type p^+ ou n^+ . De plus, si les couches d'AZO (ALD) sont généralement très sensibles au recuit sous air qui les rend résistives, ce n'est pas le cas des empilements $SiN_x:H/AZO$ (ALD) et $SiN_x:H/AlO_x/AZO$ (ALD) : *une amélioration de la résistance par carré de la couche est constatée pour l'empilement $SiN_x:H/AlO_x/AZO$ (ALD) suite au recuit dans un four à passage pour des températures allant jusqu'à 900°C.* Ainsi, ces empilements sont compatibles avec les procédés de métallisation et de fabrication à haute température.

Finalement, des couches minces de n^+ poly-Si/ SiO_x ont été développées dans ces travaux. *Ces dernières permettent d'obtenir des valeurs de $i-V_{OC}$ supérieures à 720 mV après recuit de cristallisation, valeurs pouvant ensuite être encore améliorées par des procédés d'hydrogénation.* Néanmoins, la finesse de ces couches nécessite une prise de contact par OTC car une sérigraphie de pâte traversante pourrait réduire les propriétés de passivation. L'implémentation sur ces jonctions d'empilements diélectriques/AZO permet non seulement l'apport d'hydrogène mais aussi une stabilisation des propriétés de passivation à plus haute température.

Intégration des briques technologiques développées

Afin de mieux appréhender les pertes résistives liées à l'intégration d'OTC sur des structures à homojonction, une étude du transport des charges au sein des couches développées a été menée. Il apparaît alors que la majorité des pertes résistives liées à l'interaction OTC/jonction provient de la

résistance par carré de l'ensemble OTC/jonction. *Pour des jonctions très résistives, des OTC très conductrices devront être utilisés pour limiter les pertes, tandis que dans le cas de jonctions fortement conductrices, un allègement des contraintes électriques sur les OTC peut être envisagé.* Par ailleurs, l'étude de l'interface OTC/jonction a permis de mettre en évidence d'excellentes propriétés de contact des monocouches ITO (PC) et des bicouches ITO (PC / AZO (ALD) sur couches de n⁺ poly-Si ou dopages homojonction p⁺. Cependant, ces études ont aussi mis en évidence la difficulté du transport des charges électriques lorsqu'une couche mince de passivation AlO_x est présente à l'interface OTC/jonction.

Par ailleurs, la nécessité de développer des pâtes de sérigraphie adaptées à des procédés de recuits intermédiaires (300°C-500°C) a été mise en évidence. En effet, ces températures, optimales pour les propriétés électriques et optiques des OTC, ne conviennent pas aux pâtes de sérigraphie standard « organique » ou « haute température ». Néanmoins, *l'étude de pâtes de sérigraphie « organique » à base d'argent a montré une amélioration globale de ses propriétés de conductivité et de la résistivité de contact avec l'ITO (PC) lors des recuits, même à des températures supérieures à 250°C.* Cette étude permet d'envisager l'intégration de l'ITO (PC) en dispositifs photovoltaïques à homojonction, moyennant de possibles limitations liées à l'adhérence de la pâte pouvant bloquer l'intégration des cellules en module.

Finalement, les intégrations d'OTC sur dispositifs PV ont permis de vérifier le potentiel des structures de cellules haute température proposées dans ce manuscrit. Il apparaît alors que l'implémentation simple d'OTC sur homojonction, de par l'absence de passivation de surface, ne permet pas l'obtention de bonnes performances. Néanmoins, *l'implémentation de couches de poly-Si dopées de part et d'autre du dispositif semble prometteuse et permet une forte amélioration de la tension de circuit ouvert des dispositifs.* Cette approche est particulièrement séduisante de par son procédé de fabrication simplifié.

Perspectives

Pour finaliser des dispositifs à contacts passivés utilisant des OTC « haute température » envisagés dans ces travaux, l'intégration et le procédé de fabrication des cellules restent à perfectionner. Cependant plusieurs axes d'amélioration ont été identifiés :

- *Le développement de nouvelles couches minces pour la passivation de surdopages homojonction semble nécessaire.* Pour ne pas occasionner de pertes résistives, des couches conductrices et sélectives des porteurs de charges seraient à privilégier (comme des couches de HfO_x, de TiO_x ou des nano-couches stratifiées du type AlO_x-TiO_x).
- *Les empilements diélectriques/OTC passivants restent à optimiser.* Si une preuve de concept de ces approches a été fournie pendant ces travaux, les performances de passivation de ces couches pourraient être améliorées notamment au niveau de l'interface OTC/jonction mais aussi de l'incorporation d'hydrogène au sein de l'empilement. Par ailleurs, pour ces approches, une étude sur la prise de contact (idéalement par sérigraphie) est nécessaire afin de déterminer un procédé viable et potentiellement industrialisable.
- *L'étude de l'hydrogénation des OTC par des procédés alternatifs est nécessaire.* En effet, si l'approche diélectrique/OTC est séduisante, le développement de procédés d'hydrogénation sans utiliser de couches isolantes simplifierait leur intégration. Ainsi l'intégration l'hydrogène

au sein des OTC pendant leur dépôt ou par traitement plasma, voire par implantation d'hydrogène pourraient être investiguées.

- Finalement, *un intérêt particulier pourra être porté au développement de structures présentant des couches de poly-Si dopé/SiO_x/c-Si de part et d'autre du substrat*. En effet, de par le procédé simplifié que cette approche propose, le potentiel de rendement mais aussi de diminution des coûts de fabrication à l'échelle industrielle rend cette structure potentiellement compétitive. Néanmoins, des optimisations sont encore à mener afin d'améliorer les procédés de sérigraphie, de dopage mais aussi d'hydrogénation de ces dispositifs.

L'intégralité de ces développements à venir pourront par ailleurs être combinés afin d'optimiser les performances de dispositifs visés. Au-delà des structures haute température visées ici, *ces travaux ouvrent également la voie à de nouveaux développements technologiques pour les structures à contacts passivés basse température de type hétérojonction de silicium*. En effet, un intérêt croissant pour l'amélioration de la tenue en température des dispositifs, notamment par le développement de couches microcristallines de silicium dopées, permet d'envisager une diversification des couches d'oxyde transparent conducteur pour ces structures. Ainsi, l'implémentation des couches d'OTC recuites développées dans ses travaux pourraient permettre l'amélioration de ces dispositifs grâce à leurs bonnes propriétés électriques et optiques.

Par ailleurs, si ces optimisations servent à l'amélioration de dispositifs à simple jonction, *ces travaux ouvrent la voie pour le développement de nouvelles structures de cellules multijonctions (tandem) pour viser des rendements supérieurs à 30%*. En effet, si les couches d'OTC sont attractives pour le développement et l'essor des structures à contacts passivés, elles peuvent aussi être utilisées en tant que couches de recombinaison au sein de dispositifs tandem. Les structures de cellules silicium développées pourront alors être utilisées pour les applications multijonctions (tandem) sans modifications ou optimisations majeures de ces dispositifs.

Liste des contributions

Liste des publications

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Bernadette Grange, Helène Lignier, Danièle Blanc-Pélissier and Sébastien Dubois, *TCO contacts for high efficiency c-Si solar cells: Influence of different annealing steps on the Si substrates and TCO layers properties*, Energy Procedia, vol. 124, pp. 829–833, Sep. 2017.

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Bernadette Grange, Danièle Blanc-Pélissier and Sébastien Dubois, *Bifacial Crystalline Silicon Homojunction Cells Contacted with Highly Resistive TCO Layers*, AIP Conference Proceedings, vol. 1999, no. 1, p. 040004, 2018.

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Bernadette Grange, Danièle Blanc-Pélissier and Sébastien Dubois, *Optimizing TCO Layers for Novel Bifacial Crystalline Silicon Homojunction Solar Cells Integrating Passivated Contacts*, 35th European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings, 2018, pp. 610–613.

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Danièle Blanc-Pélissier, Benoît Martel, Raphaël Cabal, and Sébastien Dubois, *TCO Contacts on Poly-Si Layers: High and Low Temperature Approaches to Maintain Passivation and Contact Properties*, AIP Conference Proceedings, 2019.

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Danièle Blanc-Pélissier, Benoît Martel, Raphaël Cabal, and Sébastien Dubois, *Contacting n^+ Poly-Si Junctions with Fired AZO Layers: A Promising Approach for High Temperature Passivated Contact Solar Cells*, 46th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Proceedings, 2019.

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Danièle Blanc-Pélissier, Benoît Martel, Raphaël Cabal and Sébastien Dubois, *Fired Hydrogenated AZO Layers: A New Passivation Approach for High Temperature Passivated Contact Solar Cells*, 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceeding, 2019.

Contributions lors de conférences

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Bernadette Grange, Helène Lignier, Danièle Blanc-Pélissier, Sébastien Dubois, *TCO contacts for high efficiency c-Si solar cells: Influence of different annealing steps on the Si substrates and TCO layers properties*, 7th International Conference on Silicon Photovoltaics, SiliconPV 2017, Fribourg-en-Brisgau (Allemagne), avril 2017 (**Poster**).

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Danièle Blanc-Pélissier, Sébastien Dubois, *AZO déposé par ALD pour la passivation des contacts des cellules photovoltaïques silicium à homojonction*, 3^{ème} édition du Workshop RAFALD, Montpellier (France), novembre 2017 (**Présentation orale**).

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Danièle Blanc-Pélissier, Sébastien Dubois, *Development of TCOs for passivated contacts on Industrial Silicon Solar Cells*, 6th International Education Forum on Environment and Energy Science, ACEEES 2017, Tenerife (Espagne), décembre 2017 (**Présentation orale**).

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Bernadette Grange, Danièle Blanc-Pélissier, Sébastien Dubois, *Bifacial Crystalline Silicon Homojunction Cells Contacted with Highly Resistive TCO Layers*, 8th International Conference on Silicon Photovoltaics, SiliconPV 2018, Lausanne (Suisse), mars 2018 (**Poster**).

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Bernadette Grange, Danièle Blanc-Pélissier, Sébastien Dubois, *Optimizing TCO Layers for Novel Bifacial Crystalline Silicon Homojunction Solar Cells Integrating Passivated Contacts*, 35th European Photovoltaic Solar Energy Conference, EU PVSEC 2018, Bruxelles (Belgique), septembre 2018 (**Poster**).

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Bernadette Grange, Danièle Blanc-Pélissier, Sébastien Dubois, *Development of Indium free TCOs for Silicon Solar Cells Integrating Passivating Contacts*, 8^{ème} édition des Journées Nationales du Photovoltaïque, JNPV 2018, Dourdan (France), décembre 2018 (**Présentation orale**).

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Danièle Blanc-Pélissier, Benoît Martel, Raphaël Cabal, Sébastien Dubois, *TCO Contacts on Poly-Si Layers: High and Low Temperature Approaches to Maintain Passivation and Contact Properties*, 9th International Conference on Silicon Photovoltaics, SiliconPV 2019, Louvain (Belgique), avril 2019 (**Présentation orale**).

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Danièle Blanc-Pélissier, Benoît Martel, Raphaël Cabal, Sébastien Dubois, *Contacting n^+ Poly-Si Junctions with Fired AZO Layers: A Promising Approach for High Temperature Passivated Contact Solar Cells*, 46th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, PVSC 46, Chicago (Etats-Unis), juin 2019 (**Présentation orale**).

Elise Bruhat, Thibaut Desrues, Danièle Blanc-Pélissier, Benoît Martel, Raphaël Cabal, Sébastien Dubois, *Fired Hydrogenated AZO Layers: A New Passivation Approach for High Temperature Passivated Contact Solar Cells*, 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference, EU PVSEC 2019, Marseille (France), septembre 2019 (**Présentation orale**).

Demandes de brevet déposées

Elise Bruhat, Bernadette Grange, *Procédé de fabrication d'un contact électrique pour une cellule photovoltaïque*, 2018.

Récompenses obtenues

Prix de la meilleure présentation orale Workshop RAFALD (2017)

Prix de la meilleure présentation orale ACEEES (2017)

Prix du meilleur pitch à l'École Energie Recherche (2018)

Lauréate du Best Student Award à la 36^{ème} EU-PVSEC (2019)

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	<u>ELECTRONIQUE,</u> <u>ELECTROTECHNIQUE,</u> <u>AUTOMATIQUE</u> http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 65 55 Fax : 04 78 43 37 17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME,</u> <u>MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-</u> <u>SANTE</u> http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET</u> <u>MATHÉMATIQUES</u> http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr
Matériaux	<u>MATERIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GÉNIE</u> <u>CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo*</u> http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

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

FOLIO ADMINISTRATIF

THÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

NOM : BRUHAT

DATE de SOUTENANCE : 17/12/2019

Prénoms : Elise Aïda

TITRE : Développement de cellules photovoltaïques silicium à homojonction industrialisables à contacts passivés

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2019LYSEI128

Ecole doctorale : Electronique Electrotechnique et Automatique

Spécialité : Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

RESUME :

Afin de favoriser le déploiement des énergies renouvelables, le développement de cellules solaires moins chères mais aussi plus performantes reste un enjeu pour rendre l'électricité photovoltaïque encore plus attractive. Si les technologies des cellules solaires à base de silicium à homojonction dominent le marché mondial, les performances de ces structures peuvent encore être améliorées. En effet, le contact direct entre la grille métallique et les zones fortement surdopées est source de pertes par recombinaisons des porteurs de charges. L'émergence de nouvelles structures de cellules émergent à contacts passivés permet des solutions alternatives face à cette limitation. Ces structures visent à délocaliser la prise de contact grâce à l'introduction de couches passivantes entre le substrat de silicium cristallin et la grille de métallisation, diminuant ainsi drastiquement les phénomènes de recombinaisons au sein des dispositifs.

La technologie de contacts passivés la plus connue reste celle des cellules à hétérojonction de silicium a-Si:H/c-Si. Cette technologie mature reste pour l'instant limitée car elle représente un nouveau standard industriel mais aussi car elle n'est pas compatible avec les procédés utilisant des températures excédant 250°C. De plus, l'utilisation d'indium, matériau cher et dont la ressource est limitée, dans les couches d'Oxyde Transparent Conducteur (OTC) peut représenter un frein à l'industrialisation de masse du procédé.

Il est alors nécessaire de développer de nouvelles technologies de contacts passivés, compatibles avec des procédés à haute température (supérieures à 800°C), et donc intégrables dans une ligne de production existante. Des approches utilisant des OTC en combinaison avec des couches ultraminces d'oxydes, des empilements diélectriques, et des jonctions poly-silicium sur oxyde ont été investiguées afin d'améliorer les performances des cellules à homojonction. Les couches intermédiaires d'OTC développées permettent potentiellement de diminuer les pertes résistives et celles par recombinaison au niveau des contacts. Ces travaux de thèse se sont ainsi focalisés sur le développement de couches d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) par pulvérisation cathodique (PC) et Atomic Layer Deposition (ALD) pour les cellules solaires à contact passivés. Ces couches, utilisées seules ou en combinaison avec des matériaux diélectriques, ont été intégrées et testées sur des dispositifs photovoltaïques fonctionnels.

MOTS-CLÉS :

Cellules solaire silicium, Homojonction, Contacts passivés, Oxyde transparent conducteur, Oxyde de zinc dopé à l'aluminium

Laboratoire(s) de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Directrice de thèse: Danièle Blanc-Pélissier

Président de jury :

Composition du jury :	- Pere Roca i Cabarrocas	(Rapporteur)
	- Christophe Vallée	(Rapporteur)
	- Daniel Bellet	(Examineur)
	- Sylvain Nicolay	(Examineur)
	- Danièle Blanc-Pélissier	(Directrice de thèse)
	- Thibaut Desrues	(Encadrant de thèse)
	- Bénédicte Bonnet-Eymard	(Invitée)