



HAL
open science

Cellules solaires à haute tension de fonctionnement à base de Silicium ultra mince nanostructuré

Nelly Moulin

► **To cite this version:**

Nelly Moulin. Cellules solaires à haute tension de fonctionnement à base de Silicium ultra mince nanostructuré. Electronique. Université de Lyon, 2021. Français. NNT: 2021LYSEI002 . tel-03231232

HAL Id: tel-03231232

<https://theses.hal.science/tel-03231232v1>

Submitted on 8 Sep 2021

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 NNT : 2021LYSEI002

THESE de DOCTORAT **DE L'UNIVERSITE DE LYON**
opérée au sein de
l'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 07/01/2021, par :
Nelly MOULIN

Cellules solaires à haute tension de
fonctionnement à base de Silicium
ultramince nanostructuré

Devant le jury composé de :

Mme	DUCROQUET	Frédérique	Chargée de Recherches	(IMEP-LAHC, Grenoble)	Rapporteure
M.	NTSOENZOK	Esidor	Professeur des Universités	(CEMHTI-CNRS, Orléans)	Rapporteur
Mme	LANTERNE	Adeline	Docteur – Ingénieure de Recherches	(CEA INES, Chambéry)	Examinatrice
M.	JOURLIN	Yves	Professeur des Universités	(Univ. Jean Monnet, St Etienne)	Examinateur
M.	LEMITI	Mustapha	Professeur des Universités	(INL, Lyon)	Directeur de thèse
M.	MANDORLO	Fabien	Maître de Conférences	(INL, Lyon)	Co-directeur
M.	AMARA	Mohamed	Chargé de Recherches	(INL, Lyon)	Co-directeur

"Répéter, répéter, toujours répéter et faire en sorte que chaque mouvement devienne automatique, vivant donc conscient."

(Jaff RAJI)



"Kokoro no Kamae" : l'Attitude du Coeur. Calligraphie de Pascal Krieger.
J. RAJI. *Kokoro no Kamae, Un Etat d'Esprit*. Rennes, Ecole de Budo RAJI International, 2019. 255 p.

Remerciements

Les ailes étalées de toute leur envergure, un goéland se pose sur la pelouse et tapote la terre de ses pattes palmées pour en faire sortir son repas. Trois ans ont passées depuis ce dernier spectacle qu'ont remplacé la grande ville de Lyon, le flot tranquille du Rhône et la chaîne imperturbable des Alpes.

Ces trois ans ont commencé grâce à mes trois encadrants, Mustapha Lemiti, Fabien Mandorlo et Mohamed Amara qui m'ont engagée sur ce sujet de thèse. Un concept innovant, une idée sur le papier où tout était à réaliser. Moi qui cherchait un défi à relever après mes années d'école d'ingénieur et un sujet formateur, je n'aurais pu rêver mieux. Durant ces trois ans, l'étincelle de la recherche qu'avait allumée certains de mes professeurs a été nourrie patiemment par mes encadrants et je ne saurais les remercier mieux qu'en entretenant cette flamme le plus longtemps possible.

Je remercie en particulier Mustapha pour ses conseils sages et ses intuitions qui m'ont inspirée plus d'une fois sur les process flows.

Merci à Mohamed pour ses cours aussi bien sur la physique théorique que sur la gestion de la thèse.

Merci à Fabien pour ses conseils, sa bonne humeur et son optimisme presque inattaquable et surtout pour les randonnées qui m'ont fait découvrir la montagne.

Merci à l'école doctorale ED EEA ainsi qu'au laboratoire INL pour m'avoir intégrée au sein de leurs équipes. Bien sûr, une flamme reste rarement isolée. Je remercie l'équipe de choc que constituait l'équipe PV : Erwann Fourmond avec ses bons coins randos et son café, Danièle Blanc-Pelissier et sa maîtrise de l'ALD, Alain et son humour pince-sans-rire, Seif et sa bonne humeur. Je remercie en particulier Céline Chevalier pour sa patience et sa formation sur la plupart des équipements ainsi que pour son soutien féroce face au COVID pour permettre aux doctorants en dernière année d'effectuer les dernières expériences pour clôturer leur thèse.

Du côté des permanents, je remercie également Benjamin Fornacciari pour son sourire et sa disponibilité face aux innombrables "derniers dépôts PECVD et promis j'ai fini".

La vie du laboratoire aurait été bien triste sans les doctorants du 2ème étage : Benoit, Nicolas, Ali, Zhang Yu, Florian et Xiao. Merci pour tous les délires, les événements qui ont animé le laboratoire, les conseils et le soutien quand le sort s'acharnait sur les manips et que Matlab avait décidé de tester ma patience. Je souhaite bon courage et surtout beaucoup de bonnes expériences à la génération suivante : Jérémy, Alestair et Ali.

Merci aux doctorants de l'ED EEA de m'avoir fait confiance pendant 3 ans pour les représenter et proposer de nouvelles idées pour intégrer les doctorants étrangers.

La thèse n'aurait pas pu avancer sans collaborations extérieures :

Merci à Stéphane Litaudon du CIME de Grenoble pour les implantations ioniques jusqu'à épuisement complet de l'implanteur.

Merci également à Eric Imbernon et Jean-François Marroteau du LAAS de Toulouse pour

repandre les implantations ioniques en cours de thèse de manière réactive.

Merci à Didier Léonard et Corinne Gablin de l'ISA à Lyon pour les mesures SIMS sur des échantillons beaucoup trop petits.

Enfin, merci à Karine Masenelli-Varlot d'être revenue au laboratoire pendant ses congés pour révéler les profils de dopage que je ne pensais plus voir juste avant que je ne termine le manuscrit.

Parce qu'être doctorante c'est aussi avoir une vie en dehors du laboratoire. . .

Je remercie tout d'abord mon compagnon, Karil, qui a quitté Rennes pour me rejoindre de l'autre côté de la France, a supporté les angoisses d'un thésarde en rédaction-confinement, a mis à profit son sens aigu de la virgule et l'a soutenue jusqu'à la soutenance en organisant la visioconférence.

Je remercie également mes parents pour leur soutien malgré la distance et mes frères pour leur patience de retrouver leur soeur après 3 ans de boulot incompréhensible. Merci à mon frère Yann pour son radar à accents circonflexes dans 200 pages de manuscrit et Stéphane pour sa mise à jour graphique de la présentation.

Si ces 3 ans de thèse riment avec expérience positive, c'est également grâce à l'équilibre qu'apportent les arts martiaux.

Je remercie donc mon maître Jaff Raji pour son enseignement et sa transmission ainsi que tous mes compagnons d'armes de l'école de Budo Raji.

Je remercie également le dojo Tankyukai de Lyon et son professeur Farouk Benouali pour m'avoir accordé un espace de pratique et conserver cet équilibre.

Enfin, je remercie toutes les personnes que j'ai rencontrées durant ces trois ans, même brièvement, mais qui ont apporté leur expérience, leur bonne humeur et qui ont nourri la flamme d'une nouvelle chercheuse.

Réalisation d'une idée

Chemin parcouru

Envol vers une nouvelle vie

Table des matières

Citation	3
Remerciements	5
Table des matières	10
Nomenclature	11
Code Couleur	14
Chapitre 1: Contexte et état de l'art	15
1.1 L'Internet des Objets et l'humain connecté	15
1.1.1 Le coût énergétique de l'humain connecté	15
1.1.2 Le défi des énergies renouvelables	16
1.2 Quelle énergie pour satisfaire l'IoT?	18
1.2.1 Structure d'un nœud de capteur	18
1.2.2 Comparaison des techniques de "harvesting"	20
Sources vibratoires	20
Sources thermiques	20
Sources photovoltaïques	21
Autres sources (EM, RF)	22
1.2.3 Les technologies de stockage d'énergie	22
Comparaison des technologies de batteries rechargeables	22
Comparaison des technologies de condensateurs	25
Les super-condensateurs (SC)	26
1.3 Le PV au service de l'IoT	27
1.3.1 La technologie du Silicium	27
1.3.2 Les cellules à jonctions verticales : état de l'art	29
1.4 Objectifs de la thèse	30
Références Chapitre 1	37
Chapitre 2: Modélisation de l'effet Tunnel	38
2.1 Théorie et principe	38
2.1.1 Qu'est ce que l'effet tunnel?	38
2.1.2 Les différents types d'effet tunnel	39
2.1.3 Pourquoi une courbe en S?	40

2.2	Le coefficient de transmission	42
2.2.1	La méthode de transfert de matrices (TM)	42
2.2.2	Du régime tunnel au régime de dérivation	44
2.3	Comparaison de modèles d'effet tunnel direct	45
2.3.1	Différentes approches de modélisation	45
2.3.2	Les modèles étudiés	46
	Modèle de Tsu-Esaki (1973)	46
	Modèle de Kane (1961)	47
	Modèle de Karlovsky (1962)	47
	Modèle de Duke (1969)	48
	Modèle de Hurkx (1992)	48
	Modèle de Klaassen (1991)	48
2.3.3	Comparaison des modèles	49
2.4	Nouveau modèle : Modèle indirect I	51
2.4.1	Description générale	51
2.4.2	Le régime tunnel	52
2.4.3	Le courant vallée	52
2.4.4	Influence de la température	54
2.5	Nouveau modèle : Modèle direct II	56
2.5.1	Description	56
2.5.2	Estimation de l'erreur	59
2.6	Conclusion Chapitre 2	60
	Références Chapitre 2	63

Chapitre 3: Conception et élaboration de la jonction tunnel **64**

3.1	Comment doper la zone tunnel?	64
3.1.1	Choix de la technique de dopage	65
3.1.2	Principe de l'implantation ionique	65
3.1.3	Les paramètres clés de l'implantation ionique	66
3.1.4	Les implantateurs utilisés	66
	L'implanteur du CIME-MINATEC	67
	L'implanteur du LAAS	68
3.2	Détermination des paramètres d'implantation sous SILVACO	69
3.2.1	Présentation de la structure étudiée et validation des simulations	69
3.2.2	Dimensionnement du masque d'implantation	71
3.2.3	Optimisation des énergies d'implantation ionique	72
3.3	Simulation de l'activation des profils de dopage	74
3.3.1	Principe du recuit rapide	74
3.3.2	Etude des niveaux de dopages en fonction du recuit	76
3.3.3	Etude du phénomène de compensation	81
3.3.4	Etude de l'effet "tail"	82
3.4	Résultats expérimentaux	84
3.4.1	Influence du couple temps/température	84
3.4.2	Influence de l'atmosphère de recuit	85
	Présentation	85
	Mesures des profils de dopages	85
	Influence de l'oxyde	86

3.4.3	Profils de dopages avec une ou deux implantations par type de dopant	88
	Implantations séparées par type de dopant	88
	Superposition des implantations de Bore et de Phosphore	90
3.5	Conclusion	91
	Références Chapitre 3	95

Chapitre 4: Réalisation de cellules à JT verticales cascadiées **96**

4.1	Conception de la cellule à jonctions tunnel verticales	96
4.1.1	Description et avantages de la jonction tunnel verticale	96
4.1.2	Verrous technologiques rencontrés	97
4.1.3	Estimation du courant photogénéré	98
4.2	Procédé de fabrication	100
4.2.1	La lithographie laser	100
4.2.2	Gravure sèche ou Reactive Ion Etching (RIE)	102
4.2.3	Gravure humide chimique (TMAH, BOE)	102
4.2.4	Procédés de métallisation	104
	Présentation des procédés	104
	Application des procédés	104
	Le recuit de métallisation	106
4.2.5	Enchaînement des étapes de fabrication	110
	Enchaînement général	110
	Comparaison de procédés de fabrication de cellules	111
4.3	Caractéristiques d'une cellule sans ARC passivante	114
4.3.1	Caractéristique J(V)	114
4.3.2	Mesures spectrales	117
4.4	Amélioration des cellules	118
4.4.1	Amélioration de l'ARC passivante en surface	118
	Optimisation optique	119
	Optimisation électrique	121
4.4.2	Texturation de surface	122
	Description	122
	Procédé de réalisation	122
	Influence du temps de gravure chimique	124
	Mesure de réflectivité	127
	Combinaison avec la lithographie laser	128
4.5	Conclusion Chapitre 4	130
	Références Chapitre 4	132

Chapitre 5: Analyses des cellules solaires à JT cascadiées **133**

5.1	Mise en cascade des sous-cellules	133
5.1.1	Evolution des caractéristiques J(V)	133
5.1.2	Mesures spectrales	136
5.1.3	Impact de la largeur des cellules	137
5.2	Résistance de contact sur JT isolées	139
5.2.1	Présentation	139
5.2.2	Réalisation et mesures	141

5.2.3	Interprétation des courbes J(V)	143
5.2.4	Procédés de fabrication et impact sur les performances	144
5.3	Simulation PSpice d'une cellule tandem	146
5.3.1	Présentation	146
5.3.2	Influence d'une résistance parallèle locale	148
5.3.3	Influence d'une résistance parallèle globale	149
5.3.4	Influence d'une résistance parallèle à la JT	150
5.3.5	Estimation du V_{OC}	151
5.4	Simulations de défauts d'implantation ionique	153
5.4.1	Les différents types de défauts d'implantation ionique	153
5.4.2	Les défauts de volume	156
	Les défauts interstitiels	156
	Les lacunes	158
5.4.3	Les défauts de bord	159
	Simulations sur l'ensemble des implantations	159
	Simulations sur les implantations séparées par dopant	162
5.4.4	Analyses des simulations de défauts	164
5.4.5	Sources possibles de résistance parallèle globale	165
	Catégories de défauts	166
	Analyses des contaminations par mesures toF-SIMS	166
	Mesures en diffraction Rayons X	167
	Mise en évidence de la porosité (par electroless)	169
	Mise en évidence de la rugosité (par AFM)	172
5.5	Conclusion Chapitre 5	175
	Références Chapitre 5	178

Conclusion et Perspectives **179**

Annexes **181**

Annexe A	: Calibration du four RTA	182
Annexe B	: Les outils technologiques utilisés	184
	B.1 : La lithographie laser	184
	B.2 : La gravure sèche ou RIE	185
	B.3 : La pulvérisation cathodique	186
	B.4 : La méthode Electroless	187
Annexe C	: Résultats primaires de la solution alternative	189

Table des figures **192**

Liste des tableaux **193**

Références **193**

Nomenclature

Acronymes

AFM	Atomic Force Microscope
BGN	Band Gap Narrowing
BTBT	Band-to-band tunneling
CVD	Chemical Vapour Deposition
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PVCR	Peak to Valley Constant Ratio
RTA	Rapid Thermal Annealing
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SOI	Silicium on Insulator
TAT	Trap-assisted tunneling
TC	Transmission Coefficient
TEM	Transmission Electron Microscope
TM	Méthode Transfer Matrix
WKB	Méthode Wentzel Kramers Brillouin

Constantes physiques

\hbar	Constante de Planck/ 2π
c	Vitesse de la lumière dans le vide
h	Constante de Planck
k_B	Constante de Boltzman
q	Charge de l'électron

Variables

θ	Paramètre dans le modèle de Chynoweth
A, A'	Constantes d'échelle du modèle I
d	Distance entre contacts de TLM

D_v	Densité volumique des niveaux occupés au-dessus de E_V
dP	Densité de puissance de sortie
dP_{in}	Puissance lumineuse incidente
E	Energie d'un électron
E_C	Energie de la bande de conduction
E_g	Gap interdit
E_t	Energie de charge transverse
E_V	Energie de la bande de valence
E_{Fn}, E_{Fp}	Quasi-niveaux de Fermi du côté n, p
F	Champ électrique
F_S	Facteur correctif de surface
FF	Facteur de forme
I_P	Courant tunnel pic
I_V	Courant vallée
I_{BTBT}	Courant tunnel direct
I_{Ch}	Courant tunnel vallée
I_{SC}	Courant de court-circuit
J_{SC}	Densité de courant de court-circuit
k_1	Vecteur d'onde d'un électron de charge E
L	Largeur d'un contact de TLM
L_t	Longueur de transfert d'un électron
m_C, m_V	Masse effective de l'électron dans la bande de conduction, de valence
m_e^*	Masse effective de l'électron
N_D, N_A	Densité d'atomes donneurs, d'accepteurs
n_i	Densité de porteurs intrinsèques
$PVCR$	Rapport entre I_P et I_V
R_C	Résistance de contact métal/semi-conducteur
R_m	Résistance du contact métal
R_p	Profondeur de maximum de dopage d'une implantation ionique
R_S	Résistance série
R_T	Résistance totale
$R_{//G}$	Résistance parrallèle globale
$R_{//T}$	Résistance parrallèle de la jonction tunnel

$R_{//}$	Résistance parrallèle
R_{Pn}	Profondeur de maximum de dopage du Phosphore
R_{Pp}	Profondeur de maximum de dopage du Bore
R_{Sh}	Résistance de couche
S	Surface de la jonction
S_{cell}	Surface de la cellule
$S_{subcell}$	Surface de la sous-cellule
T	Température
V	Tension appliquée
V_0	Hauteur de la barrière de potentiel
V_P	Tension à $I = I_P$
V_V	Tension à $I = I_V$
V_x	Intersection entre l'axe x et la droite passant par I_P et I_V
V_{bi}	Tension de diffusion
V_{OC}	Tension en circuit ouvert
W	Largeur d'absorbeur
W_N, W_P	Zone de déplétion du côté n, p
W_{ZCE}	Largeur de la zone de charge d'espace

Code Couleur

Au fil du texte, vous trouverez des encadrés de différentes couleurs. Chaque couleur correspond à une fonction particulière.

Description

Encadré Rouge

Les encadrés rouges apportent des précisions et des détails pour le lecteur peu familier avec certains sujets. Le texte principal est compréhensible sans la lecture de ces encadrés.

Equation

Encadré Jaune

Dans les chapitres plus théoriques, le détail des équations et des démonstrations est laissé dans les encadrés jaunes pour le lecteur avide de mathématiques. Le texte principal reste compréhensible sans la lecture de ces encadrés.

Résultat

Encadré Bleu

Les encadrés bleus ponctueront l'ensemble des chapitres pour donner des résumés et bilans au fur et à mesure. La lecture de ces encadrés seuls permet d'avoir un premier aperçu des résultats et des principales conclusions du manuscrit avant sa lecture plus complète.

Chapitre 1

Contexte et état de l'art

1.1 L'Internet des Objets et l'humain connecté

1.1.1 Le coût énergétique de l'humain connecté

L'évolution industrielle et technologique des deux derniers siècles a conduit à une connectivité de l'humain de plus en plus importante. Aujourd'hui, il est devenu indispensable de se rattacher à plusieurs plate-formes matérielles et virtuelles pour le partage et la réception de toutes sortes d'informations. En juillet 2018, on recense ainsi 55% de la population mondiale sur internet dont 67% d'entre eux via leurs mobiles [1]. La production d'objets interface entre l'homme et le monde virtuel des données a explosé ces dernières années, passant ainsi de 15.4 milliards en 2015 à plus de 23 milliards en 2018 avec une prévision à plus de 75.4 milliards en 2025 (Fig. 1.1) [1, 2]. Dans un contexte où l'enjeu énergétique devient vital, la consommation de ces milliards d'objets, tant en fonctionnement qu'en veille, est un sujet incontournable. Déjà en 2013, l'International Energy Agency (IEA) comptait 616 TWh consommés par le parc mondial d'appareils connectés dont 400 TWh en mode veille soit 65% [3].

Au niveau des objets connectés, la hausse des ventes se justifie en partie par l'optimisation énergétique (maison domotique, regroupement de plusieurs fonctions sur un appareil). Ainsi en France, les trois produits dont les ventes ont explosé en 2018 sont les thermostats intelligents, les éclairages intelligents et climatisations connectées [4]. Si tous ces appareils "intelligents" permettent en effet d'économiser de l'énergie au premier plan sur les équipements qu'ils contrôlent, ce n'est pas toujours le cas lorsque l'on considère l'ensemble des ressources nécessaires sur l'ensemble du cycle de vie. Les objets connectés fonctionnent, pour la plupart, sur une batterie qu'il faudra changer régulièrement (tous les 3 ans pour les batteries les plus performantes). De plus, l'envoi et la réception d'informations supposent des serveurs et des routeurs fonctionnels en continu. Le mode veille, même "écologique" consomme tout de même de l'énergie pour ne pas perdre de données ou tout simplement pour le seul avantage de pouvoir réveiller l'appareil rapidement. A cela, s'ajoute le nombre de fonctions toujours croissant sur chaque objet connecté. Avec la réduction de la taille des transistors (même si celle-ci ralentit depuis quelques années), la fonctionnalisation des circuits permet un nombre toujours plus important de

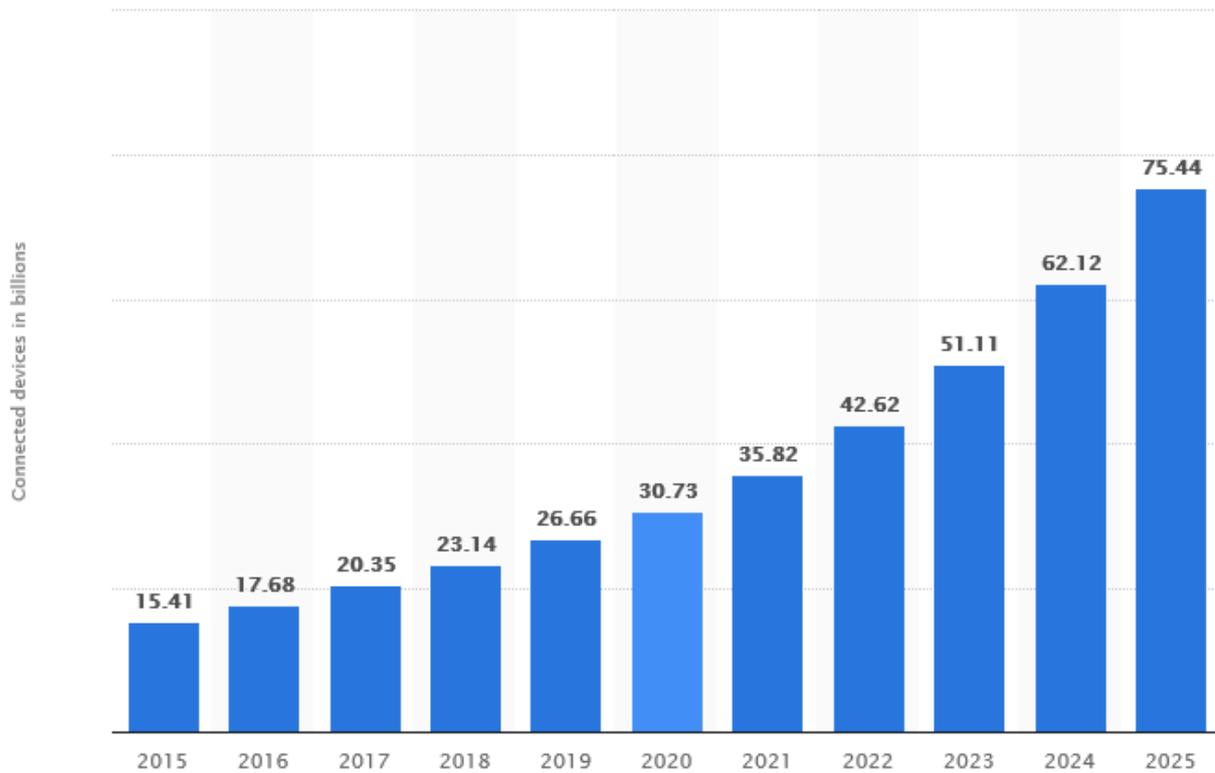


FIG. 1.1 – Evolution du nombre d'objets connectés [1]

tâches pour une même surface de circuit. A titre d'exemple, les dernières puces d'IBM pouvaient contenir en 2017 30 milliards de transistors contre 20 milliards en 2015 [5]. Cette augmentation de fonctions induit la diminution drastique de l'autonomie des objets connectés et la nécessité de recharges de plus en plus fréquentes. On estime ainsi que la puissance de calcul double tous les 2 ans tandis que la capacité des batteries ne double que tous les 10 ans [6]. Il devient donc nécessaire de résoudre le problème de l'équilibre entre consommation et micro-approvisionnement énergétique.

Deux approches peuvent être empruntées pour répondre à ce défi. D'une part, augmenter l'efficacité des appareils pour réduire leur consommation de manière générale et utiliser des réseaux basse énergie (Bluetooth, réseaux courte distance...); d'autre part, faire en sorte que l'appareil ne consomme qu'en fonctionnement. Ces deux approches doivent être étudiées en parallèle. Dans les deux cas, la présence d'une batterie est souvent un élément indispensable car elle permet de stocker l'énergie pour augmenter l'autonomie de l'appareil et/ou la délivrer en temps voulu. Ainsi, la production et la consommation d'énergie peuvent être désynchronisées. Dans cette démarche, on peut donc envisager une production d'énergie par des sources non régulées de types renouvelables.

1.1.2 Le défi des énergies renouvelables

Dans un exercice réalisé en 2013, le conseil mondial de l'énergie (CME) a mis en place 2 scénarii d'inspiration musicale afin de prédire l'état énergétique du globe en 2050 [7]. La première approche, Jazz, se concentre sur un accès équitable à l'énergie

via la croissance économique. La seconde, Symphonie, met la priorité sur des politiques environnementales.

Selon ces deux scénarios, la consommation d'énergie primaire augmenterait de manière significative (61% et 27% respectivement) alors qu'elle a déjà augmenté de 45% entre 1990 et 2010 avec les conséquences que l'on connaît. Quel que soit le scénario, il semble que les énergies fossiles gardent une place prédominante dans le futur panel énergétique. Pourtant, le potentiel des énergies renouvelables est colossal. Le potentiel solaire seul couvrirait 8000 fois la consommation énergétique mondiale et domine massivement celui des énergies fossiles. Alors, pourquoi le parc renouvelable ne représente-t-il que 18.2% dont seulement 1.9% de photovoltaïque [8] ?

Description

Energie Renouvelable et Energie Propre

Tout d'abord, il convient de préciser que "renouvelable" n'est pas synonyme de "propre". Une énergie propre ne produit pas de polluants (ou ceux-ci disparaissent rapidement sans impact sur l'environnement) tandis qu'une énergie renouvelable est produite à partir d'une source a priori non épuisable à l'échelle du temps humain.

Ainsi, de nombreuses exploitations renouvelables ne sont pas sans conséquences sur la biodiversité et l'environnement [9]. A titre d'exemple, l'extraction de terres rares utilisées pour certains moteurs éoliens et cellules photovoltaïques de type III-V alimente les débats autour de la propreté de ces technologies.

A cela s'ajoute l'inconstance des sources d'énergie. Dans le cas de l'éolien et du solaire, l'énergie ne peut être produite qu'à certains moments de la journée ou dans certaines conditions météorologiques. Les saisons n'ont également pas toutes le même potentiel. A l'échelle d'un réseau national, ces inconstances sont très compliquées à réguler car la demande ne suit pas la production d'énergie. Le réseau électrique français, par exemple, se régule selon plusieurs cycles. Annuel avec un pic en janvier et un creux mi-août, hebdomadaire avec une différenciation entre la semaine et le week-end, et journalier avec des pics autour de 9h et 19h. Ces demandes dépendent également des saisons (utilisation du chauffage, climatisation) et de la météo (éclairage). Enfin, le facteur géographique complexifie l'ajustement production-demande. En effet, toutes les régions n'ont pas le même potentiel énergétique ni la même demande. [10]

Dans ce contexte, une production d'énergies stables ou facilement réglables (telle que l'énergie nucléaire ou hydroélectrique) est la solution la plus "simple" à mettre en œuvre. Cependant, la combinaison de sources stables et alternatives non réglables fait déjà ses preuves dans plusieurs pays comme la Norvège avec l'énergie hydraulique ou l'Écosse qui parvient à subvenir à 90% de ses besoins en électricité grâce aux énergies éolienne et marine [11], pourtant réputées comme instables.

En ce qui concerne les objets connectés, plusieurs sources d'énergies alternatives se prêtent facilement à la miniaturisation. On parle alors de "grappillage énergétique". A cette échelle, les sources sont même plus diverses car la quantité d'énergie à récupérer est moindre. A titre d'exemple, des vibrations ou des ondes électromagnétiques à faible fréquence

peuvent contenir suffisamment d'énergie pour alimenter un simple noeud de capteur [12].

La plupart des usages requièrent des tensions d'alimentation allant de 1 à 5 V pour une puissance de sortie allant de quelques unités à la centaine de milliwatts [13] pour des puces de dimensions de l'ordre de la centaine de mm² [14].

1.2 Quelle énergie pour satisfaire l'IoT?

1.2.1 Structure d'un nœud de capteur

Les technologies de l'Internet des Objets (Internet of Things en anglais ou "IoT") reposent principalement sur des réseaux de nœuds de capteurs sans fil (Wireless Sensor Network ou WSN). Ceux-ci interviennent dans tous les domaines et secteurs dans les étapes de régulation, d'automatisation des opérations aussi bien que dans la sécurité. En particulier dans le cas de l'IoT, les nœuds se chargent de l'interconnexion et des boucles de rétroactions entre les différents objets. Des architectures particulières sont souvent nécessaires et la plupart des entreprises ont développé leurs propres modèles de nœuds [15].

Description

WSN

En plus des différents capteurs, un WSN est composé de quatre parties principales (Fig. 1.2) :

- Une source d'énergie : directement reliée au réseau électrique ou disposant de son propre système d'alimentation. De nombreuses stratégies ont émergé pour alimenter des WSN difficiles d'accès et pour les rendre autonomes.
- Une micro-batterie : celle-ci est utilisée pour stocker de l'énergie à longue durée (plusieurs heures / jours) dans le cas où l'alimentation n'est pas possible en continu. Cette brique du WSN pose deux challenges majeurs : d'une part, le choix de la technologie de batterie dans l'intégration au dispositif et d'autre part, son remplacement et son recyclage en fin de vie.
- Un condensateur : cet élément fonctionne de pair avec la batterie. En effet, si cette dernière peut stocker beaucoup d'énergie, elle est assez lente pour la délivrer. Le condensateur à l'inverse ne peut pas stocker beaucoup d'énergie mais est très réactif pour la délivrer. La batterie alimente donc le condensateur qui délivre son énergie au moment où le dispositif a besoin de fonctionner. Néanmoins, ce type de structure nécessite en permanence une alimentation en deux étapes batterie - condensateur qui n'est pas très optimale. Des solutions émergent dans lesquelles on cherche à se passer de la batterie [16] ou développer du stockage capacitif [17].
- Un processeur (en anglais "Central Processing Unit" ou CPU) : il s'agit du

cerveau du dispositif qui comporte les fonctions de gestion d'énergie, de collecte - traitement - communication de données. C'est un des plus gros consommateurs d'énergie du dispositif et l'élément clé qui détermine sa performance.

- Un élément de communication : un WSN est inutile s'il ne peut pas recevoir et/ou transmettre des informations. Souvent l'une des sources de consommation principale du WSN, la communication doit répondre à plusieurs contraintes : la distance de communication, optimiser sa consommation de la batterie, être fiable et sécurisée et pouvoir s'adapter à différents ports de réception des données. En particulier, le choix du réseau (WiFi, BlueTooth, Zigbee, GSM...) par lequel transitent les données est un compromis majeur à trouver entre économie d'énergie et sécurité [18].

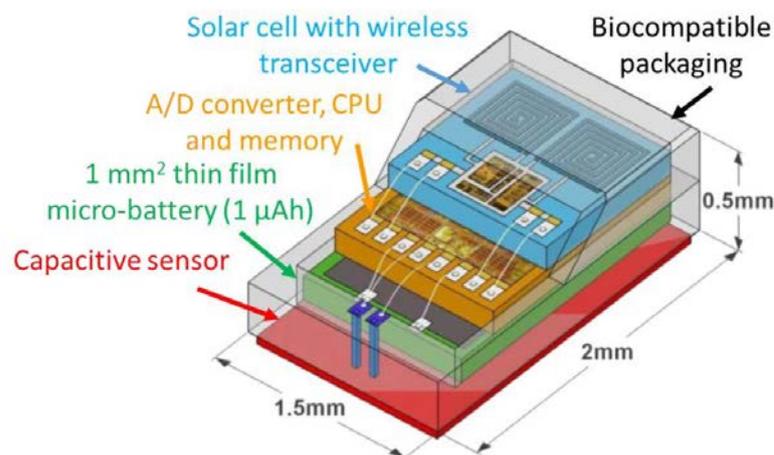


FIG. 1.2 – Schéma d'une structure de WSN pour une application médicale [19].

L'unité d'alimentation est un élément critique dans la conception des nœuds. L'énergie générée est principalement dépensée dans 3 opérations élémentaires : la détection ou mesure, la communication des données et le traitement des données. La majorité des technologies utilisent des batteries avec une préférence pour les Lithium-ion à durées de vie assez longues. Néanmoins, la recharge ou le remplacement de la batterie sur des centaines de nœuds peuvent être compliqués dans des environnements hostiles (on parle alors de famine énergétique) et pose un sérieux problème environnemental à long terme. Dans de nombreux cas, la nécessité de faire durer la batterie le plus longtemps possible se résout uniquement en augmentant la taille de celle-ci. On peut estimer ainsi à plus de 2000 \$ par an le coût de maintenance d'un parc de capteurs d'un campus, simplement pour le remplacement de batteries [20]. Dans ce contexte, l'approvisionnement à partir de l'environnement du capteur, via des sources extérieures solaires, mécaniques ou thermoélectriques, se développe [15].

1.2.2 Comparaison des techniques de "harvesting"

En termes de sources d'énergie pour les applications IoT, deux axes sont particulièrement étudiés. D'une part, améliorer les capacités de stockage des batteries et leur durée de vie. D'autre part, grappiller ("harvest") l'énergie sur des sources externes (énergies renouvelables, électromagnétique, thermique, mécanique). Ces sources peuvent être classées en 2 catégories : issues de l'environnement ou issues de l'activité animale (humains compris). En fonction de la puissance grappillée, deux situations peuvent être rencontrées : si la puissance récoltée est supérieure à la puissance consommée, le dispositif peut fonctionner en continu. Dans le cas contraire, le fonctionnement sera discontinu et il faudra compléter la structure avec un système de stockage ou adapter le régime de consommation. [21]

Sources vibratoires

Les sources vibratoires sont principalement constituées de systèmes mécaniques sensibles aux vibrations et qui convertissent celles-ci en réponse électrique. Plusieurs systèmes de récupération d'énergie ont été développés en fonction de la gamme de fréquence des vibrations. On compte ainsi des systèmes fonctionnant à la fréquence de marche [22] ou à basses fréquences en convertissant celles-ci en hautes fréquences [23]. D'autres systèmes de récupération profitent de régimes à hautes fréquences en utilisant un aimant mobile dans une bobine et transférant l'énergie récoltée dans une impédance électrique [24]. En effet, plus la fréquence est élevée, plus la puissance récoltée est importante (Fig. 1.3).

Une autre famille de systèmes de récupération d'énergie mécanique utilise l'effet piézoélectrique [12]. Le premier effet piézoélectrique direct a été mis en évidence en 1880 par Pierre et Jacques Curie sur du sel de Rochelle [25]. Le transfert d'énergie mécanique à électrique (ou inversement) est réalisé à l'intérieur du matériau. Celui-ci peut être rigide (céramique) ou souple (polymère) et prendre de multiples formes (film, nanofils, blocs...). Chaque structure répond à une contrainte précise en fonction de sa fréquence de résonance et peut donc être adaptée en fonction de l'application visée. A titre d'exemple, on peut citer des nanofils d'oxyde de zinc qui sont compatibles avec une large gamme de matériaux car présentant peu de problèmes et sont semi-conducteurs. La forme de nanofil offre un effet piézoélectrique plus important que sous sa forme dense et permet d'extraire une tension de sortie de 2 V [26].

Sources thermiques

Les sources utilisent principalement les effets Seebeck et Peltier qui mettent en jeu une combinaison de sources thermiques froides et chaudes. Plus l'écart de température est important, plus il est possible d'extraire de l'énergie. Le grappillage thermique est particulièrement pertinent sur des systèmes qui produisent beaucoup de chaleur par effet Joule et qui ont besoin de refroidissement. Sans grappillage, cette chaleur est sim-

Reported power (calculated)	Source	Comment
51 mJ (14.17 μ W)	Vibrations from running person	1 h
6.9 nJ/Cycle (1.38 μ W)	Vibrations	@ 200 Hz
50 mW	Vibrations	Simulated
0.95 mW	Vibrations, walking person	
2.46 mW	Vibrations, running person	
3.54 J (983 μ W)	Vibrations, average walking and running	1 h
230–290 μ W	Vibrations	
0.3 μ W	4 MHz vibrations	millimeter scale
100 μ W	Vibrations	Volume \sim 1 cm ³
0.25 nW/Cantilever	Low frequency vibrations	1–100 Hz
288 μ W	Low frequency vibrations	10 Hz
0.5 mJ/2 parallel cells	Thermal	Time NA
34 μ W	Thermal	
18 μ W	Thermal	
Few 10 μ W	Thermal	
–86 dBm	RF, 13 dBm, at 4 cm	Microelectronic process
12.39 μ W	RF, 316.23 μ W	Schottky diode based
10 ⁻⁵ –0.1 mW/cm ²	RF	Simulated CMOS based

FIG. 1.3 – Comparaison de différentes technologies de grappillage et performances reportées [21].

plement dissipée dans l'environnement et peut avoir un effet non négligeable sur celui-ci à certaines échelles [27]. De nombreuses recherches sont menées au niveau des IoT car la problématique de la régulation thermique est toujours présente. On peut citer ainsi une application [28] qui récupère l'énergie thermique dissipée par un dispositif électronique par des matériaux pyroélectriques au lieu de micro-modules de plusieurs millimètres de large. Les principales difficultés de ces technologies sont d'extraire une quantité significative d'énergie sans encombrer le dispositif de base, à partir d'écart de températures petits et variant très lentement.

Sources photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques (PV) constituent sans doute l'un des systèmes de grappillage les plus répandus malgré un inconvénient majeur : celui de devoir orienter la cellule vers la source lumineuse. En effet, si l'on compare les performances d'une unité de production solaire avec d'autres types de production, on constate que le solaire est la source de grappillage la plus disponible et la plus prédictible [13]. Dès 1995, Lee *et al.*[29] intégraient des cellules en Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) qui produisaient 150 V avec des cellules cascades pour une surface de 1 cm² sur une structure MEMS. Plusieurs générations de cellules photovoltaïques appliquées à l'IoT ont ensuite été développées. On peut citer notamment la cellule de Chou *et al.*[30] qui régule la production d'énergie en fonction de l'intensité lumineuse ambiante.

Même si un moyen de stockage peut être nécessaire pour compenser l'intermittence du soleil et les conditions météo, les puissances de sortie atteintes sont suffisantes pour de nombreuses applications. Aujourd'hui certaines entreprises proposent même des plateformes IoT sans batteries utilisant le réseau Bluetooth pour communiquer les données à moindre énergie et uniquement alimentées en solaire [31] [32] [33].

Enfin, on trouve également des associations PV- thermique qui profitent de deux sources d'énergies environnantes pour produire de l'électricité. A titre d'exemple, la système de cogénération de Fisac *et al.*(LAAS CNRS) [34] produit du courant à partir de l'effet

Seebeck d'une cellule PV. Les deux cellules sont associées l'une derrière l'autre, ce qui permet d'avoir un système intégré compact et d'optimiser l'utilisation du rayonnement solaire à travers les 2 cellules.

Une grande partie des cellules solaires alimentant des objets connectés ont été développées dans le cadre de projets "Smart Dust" (systèmes comportant de nombreux microsystèmes électromécaniques (MEMS) de l'ordre du millimètre ou moins) ou pour des convertisseurs laser [14] [35]. Néanmoins, celles-ci utilisent des matériaux III-V tels que le GaAs, qui sont coûteux et complexes à obtenir (on utilise aussi le Silicium amorphe hydrogéné a-Si:H qui est moins coûteux mais aussi moins performant). La raison principale de leur utilisation est que le Silicium, de par son gap indirect et proche de 1.1 eV, est plutôt favorable à l'absorption de grandes longueurs d'onde et donc nécessite des couches plus épaisses. Les alliages III-V peuvent, quant à eux, être utilisés en couches plus fines et le gap peut être ajusté pour absorber des longueurs d'onde plus petites et donc plus énergétiques. Or les objets du Smart Dust disposent souvent d'un espace restreint pour intégrer la partie alimentation et les techniques requérant des couches plus fines et des surfaces plus petites sont favorisées.

Autres sources (EM, RF)

D'autres systèmes de grappillage existent utilisant toute forme d'énergie et de rayonnements de l'environnement. On peut ainsi utiliser les ondes électro-magnétiques (EM) des appareils en fonctionnement, les réseaux WiFi ou BlueTooth [16] ou encore des fréquences radio (RF) pour recharger des dispositifs mobiles [36]. On trouve également, comme cité plus haut, des systèmes de grappillage exploitant plusieurs sources simultanément [37].

1.2.3 Les technologies de stockage d'énergie

Comparaison des technologies de batteries rechargeables

Lorsqu'un WSN est installé avec un système de grappillage, il va de soi que si une batterie complémentaire est installée, celle-ci doit être rechargeable un grand nombre de fois. Une autre propriété importante pour la mesure de la durée de vie d'un composant de stockage est son taux de décharge hors fonctionnement (en anglais "self discharge").

Description

Batteries

Une batterie est essentiellement composée de cellules dans lesquelles on trouve deux électrodes plongées dans une solution ou gel électrolytique. Les charges électriques se créent via des réactions d'oxydo-réductions (redox). Pour l'anode, le potentiel redox (capacité d'un système à capter des électrons pour se réduire) doit être le plus bas possible tandis que pour la cathode, le potentiel redox doit être haut comparé à celui de l'anode. Les réactions redox ont lieu entre chacune des électrodes et l'électrolyte dans lequel elles sont plongées. Lorsque la batterie reçoit

le courant fourni par l'alimentation, la tension entre les électrodes augmente et l'énergie chimique s'accumule. A l'inverse, en phase de décharge, la réaction redox est spontanée et les charges se déplacent jusqu'à rétablir l'équilibre du potentiel électrochimique entre les deux électrodes.

Depuis les années 60, plusieurs technologies de batterie ont été développées. Les principales demandes sont de stocker plus d'énergie, de tenir plus de cycles de charge/décharge et de se décharger le plus lentement possible. Au niveau des objets connectés, on s'intéresse particulièrement aux batteries rechargeables qui ont le gros avantage de nécessiter moins de remplacements. Pour les comparer, on utilise des densités de puissance par masse de matière exprimées en $W\ kg^{-1}$.

- **Batterie au plomb** : il s'agit du premier modèle de pile rechargeable inventé par Gaston Planté en 1859. Moins chères que la plupart des piles du marché dans les années 1960, elles représentaient 40 à 45% du marché en 1999 [38]. Depuis une directive européenne de 2006 [39], leur usage est fortement réglementé en raison de leur toxicité en particulier lorsqu'elles se corrodent. En effet, les électrodes sont composées de plomb tandis que l'électrolyte contient de l'acide sulfurique dilué. Une cellule de batterie au plomb peut délivrer jusqu'à 2 V et atteindre une densité de puissance de $180\ W\ kg^{-1}$. [40]
- **Batterie air-zinc** : ces batteries utilisent une électrode en zinc oxydé par l'oxygène de l'air. Elles ont des densités de puissance autour de $100\ W\ kg^{-1}$ et leur tension nominale est de 1.65 V [41].
- **Batterie nickel-cadmium (NiCd)** : inventées en 1899, ces batteries utilisent des électrodes en nickel et cadmium. Leurs ventes ont cependant rapidement cédé la place aux batteries lithium-ion et nickel métal-hydrure dans les années 90. Leur tension nominale est de 1.2 V pour des densités de puissance autour de $150\ W\ kg^{-1}$ [42]. En 2006, une directive européenne restreint les ventes de ce type de batterie aux dispositifs mobiles en raison de leur toxicité en large quantité.
- **Batterie nickel-métal hydrure (NiMH)** : ces batteries fonctionnent avec une réaction chimique similaire aux batteries NiCd pour la cathode et sur un alliage absorbant l'hydrogène pour l'anode. Les performances de ces batteries sont nettement supérieures à celles des batteries nickel-cadmium en termes de densités de puissances (250 à $1000\ W\ kg^{-1}$) et de taux de décharge ($0.08 - 2.9\%$ par mois contre 10% par mois pour les batteries NiCd [43]) pour une tension nominale similaire [42].
- **Batterie Lithium-ion (LIB)** : technologie actuellement la plus en vogue sur le marché, les batteries lithium-ion ont été développées en 1985 par Akira Yoshino. Les premières batteries étaient déjà très prometteuses mais, à cause du point de fusion bas du lithium ($180\ ^\circ C$) et de sa forte réactivité à l'état liquide, certains chercheurs ne prédisaient pas leur utilisation à plus grande échelle [44] en comparaison avec les batteries au Magnésium par exemple. Outre une densité de puissance importante (250 à $340\ W\ kg^{-1}$ [45]) les tensions nominales sont nettement supérieures

aux précédentes technologies de batteries (3.6 à 3.8 V). Les performances varient en fonction des types de batteries LIB, notamment en fonction du matériau utilisé pour l'anode (Manganèse, Cobalt, phosphate...) et de l'électrolyte (liquide, gel polymère, céramique...[46, 47, 48]). La recherche sur la composition de l'électrolyte a en partie été motivée par plusieurs cas d'inflammation de batteries en rechargement (le cas le plus célèbre étant sans doute le rappel des portables Galaxy Note 7 par Samsung en 2016 [49]).

Il existe plusieurs manières de comparer les technologies de batteries rechargeables. En effet, les prérequis chimiques et les matériaux utilisés étant différents, il n'est pas forcément pertinent de comparer simplement les performances de sortie. Dans le premier tableau (Tab. 1.1), Kularatna compare les différentes technologies de batterie par rapport à leurs caractéristiques chimiques. Dans un second temps (Tab. 1.2), il propose une série de critères de comparaison, aussi bien au niveau des performances d'énergie délivrée que sur les capacités de recharge et sur la modélisation.

Parameter	Units/ conditions	Sealed lead-acid	NiCd	NiMH	Li-Ion	Li-Polymer	LiFePO ₄
Average cell voltage	Volts	2.0	1.2	1.2	3.6	1.8-3.0	3.2-3.3
Internal resistance		Low	Very low	Moderate	High	High	High
Self discharge	%/month	2%-4%	15%-25%	20%- 25%	6%-10%	18% - 20%	
Cycle life (The # of charge-discharge cycles until 80% of the rated capacity remains.)	Cycles	500-2000	500-1000	500-800	1000- 1200		1500-2000
Overcharge tolerance		High	Med	Low	Very Low		
Energy by volume (Volumetric energy density)	Watt hr/liter	70-110	100-150	200-350	200-330	230- 410	200
Energy by weight (Gravimetric energy density)	Watt hr/kg	30- 45	40-60	60-80	120-160	120-210	100

TAB. 1.1 – Comparaison de différentes technologies de batteries rechargeables [42]. SLA ("Sealed Lead-acid") représente les batteries au plomb commercialisées par opposition à celles utilisées pour les voitures.

Parameter	SLA	NiCd	NiMH	Li-ion (coke electrode)	Li-ion (graphite electrode)
<i>Standard charge</i>					
Current (C rate)	0.25	0.1	0.1	0.1	0.1
Voltage per cell (V)	2.27	1.5	1.5	4.1±50 mV	4.1±50 mV
Time (hours)	24	16	16	16	16
Temperature range (°C)	0-45	5-40	5-40	5-40	5-40
Termination	None	None	Timer	None	None
<i>Fast charge</i>					
Current (C rate)	1.5	1	1	1	1
Voltage per cell (V)	2.45	1.5	1.5	4.1±50 mV	4.1±50 mV
Time (hours)	1.5	3	3	2.5	2.5
Temperature range (°C)	0-30	15-40	15-40	10-40	10-40
Primary termination method	$I_{\min}^a, \Delta TCO$	$dT/dt, -\Delta V$	Zero $dv/dt, -\Delta V, d^2V/dt^2, \Delta TCO$	$I_{\min} + \text{timer}, dT/dt, dT/dt$	$I_{\min} + \text{timer}, dT/dt, dT/dt$
Secondary termination method	Timer, ΔTCO	TCO, timer	TCO, timer	TCO, timer	TCO, timer

TAB. 1.2 – Comparaison de différentes technologies de batteries rechargeables au niveau de la recharge [42].

Quel que soit le choix de critères de comparaison que l'on prenne, la batterie Lithium-ion apparaît toujours comme plus avantageuse. C'est une des raisons majeures pour lesquelles elle a quasiment supplanté les autres technologies de batterie sur le marché [50]. Outre son taux de décharge faible, elle offre une tension de sortie et une densité d'énergie nettement plus élevées et ne présente pas d'effet mémoire (perte de la capacité de charge d'une batterie qui n'est jamais complètement déchargée). En revanche, le point de fusion bas du lithium et sa forte réactivité à l'état liquide sont des défauts majeurs qui poussent la recherche vers d'autres technologies moins à risque et plus faciles d'accès (le Lithium fait partie des terres rares actuellement majoritairement exploitées par la Chine et donc disponibles de manière limitée).

Comparaison des technologies de condensateurs

Du côté des condensateurs, on retrouve plusieurs technologies en fonction de la structure des électrodes.

Description

Condensateurs

Un condensateur est composé de deux électrodes métalliques séparées par une couche de diélectrique. En charge, les électrons s'accumulent sur une électrode jusqu'à arrêt de l'alimentation. Les électrons sont alors libérés vers la deuxième électrode, ce qui produit un courant dont l'intensité dépend de la capacité des électrodes à se charger.

- **Condensateur à isolant** : il s'agit de la première forme de condensateur fabriqué. La composition de la couche isolante (air, céramique...) dépend de l'application visée et de la qualité d'isolation requise.
- **Condensateur électrolytique** : contrairement aux précédents, ceux-ci ne comportent pas de couche isolante. Lorsqu'une tension est appliquée, une réaction électrolytique a lieu et se forme une couche d'oxyde sur l'une des deux électrodes qui empêche le courant de circuler. On distingue plusieurs familles de condensateurs en fonction des matériaux utilisés pour les électrodes.
- **Condensateur Lithium-ion** : une des dernières générations de condensateurs électrolytiques dont les électrodes sont composées de Lithium [51]. Ces condensateurs présentent plusieurs avantages. Leur masse et volume sont réduits, ils peuvent fonctionner à de plus hautes tensions et présentent des géométries très différentes (ce qui les rend aussi plus difficiles à modéliser pour les comparer aux condensateurs classiques).

Les super-condensateurs (SC)

Quelle que soit la technologie de grappillage utilisée, son développement est fortement corrélé à l'utilisation d'une batterie et/ou d'un condensateur. Comme mentionné plus haut, la nécessité de combiner une batterie et un condensateur provient du besoin d'une énergie stockée importante autant qu'une rapidité de délivrance de puissance pour le fonctionnement du dispositif. Les batteries peuvent stocker beaucoup d'énergie sur une longue durée mais ne peuvent pas la délivrer suffisamment rapidement pour certains besoins des dispositifs électroniques. À l'inverse, les condensateurs ont une capacité de stockage limitée (en quantité et dans le temps), mais peuvent la délivrer très rapidement. C'est pourquoi il est souvent nécessaire d'associer ces deux éléments. Cette problématique est particulièrement étudiée au niveau des véhicules électriques qui ont besoin de beaucoup de puissance sur de nombreux cycles rapides. Les batteries ont généralement la capacité nécessaire mais les cycles de charge/décharge répétés réduisent fortement leur durée de vie. Les super-condensateurs (SC) sont une technologie de condensateurs qui se situent à la frontière entre les deux et proposent une alternative intéressante.

Description

Super-Condensateurs

La partie active d'un SC est composée de deux électrodes conductrices poreuses (en général carbonées) séparées par une couche diélectrique. L'ensemble est baigné dans une solution électrolytique (aqueuse ou organique) [52]. Les charges et décharges ont lieu à l'interface électrode/électrolyte où l'énergie est stockée sous forme d'ions. On compte plusieurs générations de SC en fonction de la composition des électrodes (carbonées, lithium, plomb...) et de l'électrolyte. Ils sont généralement limités en tension (autour de 2.5 V [53]), ce qui pose problème pour l'intégration à des dispositifs fonctionnant à plus haute tension. Les densités d'énergie se situent en dessous de 5 kWh kg^{-1} pour des densités de puissance

dépassant 10 kWh kg^{-1} .

Si l'on compare les SC aux batteries lithium-ion [54], on constate que :

- Les condensateurs peuvent être chargés et déchargés rapidement et supporter un plus grand nombre de cycles que les batteries (jusqu'à 1000 fois plus).
- Les SC ont une plus grande densité de puissance que les batteries.
- Le stockage d'énergie par des réactions redox dans les batteries permet une plus grande densité d'énergie qu'un stockage par charges électrostatiques dans les SC.
- La cinétique des réactions redox est plus lente. Dans le cas des SC, la décharge s'effectue par un transport d'ions dans la solution et non par un transfert d'électrons à travers l'interface.

Des différentes technologies de stockage développées, il semble donc que les supercondensateurs aient suffisamment d'avantages en termes de performance, de coût de fabrication [55] et de possibilité d'intégration pour se placer comme solution de stockage d'énergie pour l'IoT (notamment pour leur faible courant de fuite [56]). En effet, ils répondent à de nombreuses contraintes comme le manque d'espace sur un WSN et la durée de vie et les performances nécessaires. Plusieurs applications ont déjà été développées, notamment en combinaison avec des cellules solaires pour alimenter des WSN [57, 58]. Néanmoins, ces technologies utilisent encore des matériaux peu répandus sur le globe et difficiles à recycler. Ces solutions de stockage doivent donc rester temporaires en attendant de développer des technologies de grappillage direct.

1.3 Les cellules photovoltaïques au service de l'IoT : état de l'art

1.3.1 La technologie du Silicium

Si l'on compare les différentes technologies existantes, les plus performantes à ce jour sont sans conteste les cellules multi-jonctions III-V sur Silicium (Fig 1.4). Ces cellules permettent en effet d'absorber une plus grande partie du spectre solaire en optimisant le gap de chaque sous-cellule sur une partie du spectre. Le principal inconvénient de cette technologie est néanmoins son coût (à partir de $15 \text{ \$/W}$ pour un module composé de multijonctions III-V contre $1.1 \text{ \$/W}$ pour un module en cellules de Si monocristallin [59]). En effet, elle utilise des matériaux peu abondants sur Terre et plus difficiles à recycler.

A contrario, le Silicium est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène (27.7% massique [62]). Le coût matière est donc bien moindre que dans le cas des matériaux III-V. Or, à force d'optimiser les processus de fabrication, une part importante du coût de fabrication total du module est constitué par le coût d'obtention du Silicium polycristallin (30% en 2009) [63]. Le choix d'un matériau peu onéreux apporte donc des avantages non négligeables. C'est aussi la filière la plus ancienne dans le

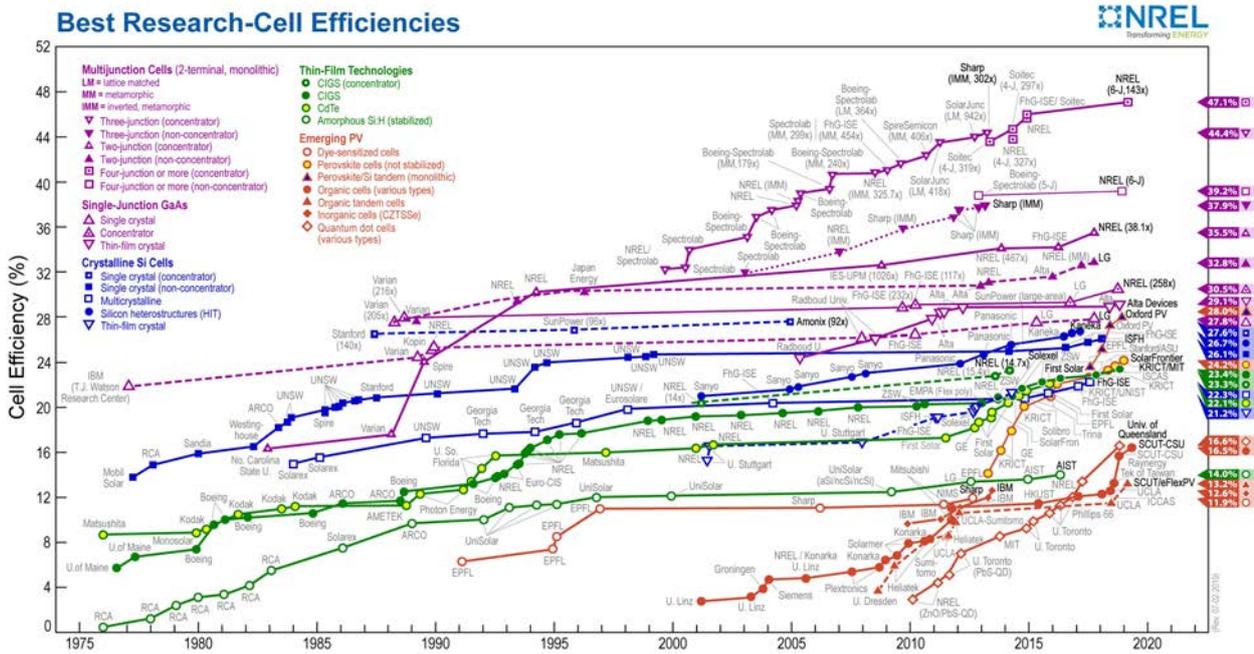


FIG. 1.4 – Représentation graphique des meilleures cellules solaires [60, 61].

domaine du photovoltaïque et développée à plus grande échelle industrielle. Malgré la progression des autres technologies, la filière Silicium conserve encore pas moins de 95% du marché mondial [64, 65].

Dans la démarche d'intégrer une cellule solaire à un dispositif électronique ayant déjà sa ligne de fabrication, la technologie Silicium paraît donc la plus naturelle pour minimiser le nombre d'étapes et de techniques supplémentaires nécessaires à cette intégration. En effet, certaines étapes peuvent être mutualisées puisque réalisées sur le même substrat que celui de la microélectronique classique et utilisant les mêmes équipements (dopage, métallisation, gravure, dépôts...). De plus, on évite les problèmes d'accord de maille qui apparaissent avec les techniques d'épitaxie, nécessaires dès lors que l'on travaille avec des matériaux III-V sur substrat Silicium.

Pour des applications IoT, les développements de cellules solaires s'orientent principalement sur les cellules organiques et les nanocristaux (NC) de Silicium [66]. L'avantage des NC de Si est d'abord la large gamme d'absorption en fonction de leur taille et de leur épaisseur. En théorie, ils peuvent absorber les longueurs d'onde du proche infrarouge (sous forme massive) au proche UV sous forme de NCs [67].

En assemblant plusieurs cellules à base de NC de Si en tandem, on peut récupérer une grande partie du spectre solaire et atteindre un rendement théorique de 30% (contre 26% actuellement atteint pour du Silicium monocristallin [60]). Sur une unique cellule, un rendement de 3.36% sous AM1.5G (à 100 mW cm^{-1} ou 1 Sun) a été obtenu [68]. Sous forme de NC, les longueurs d'onde les plus absorbées sont inférieures à 450 nm, ce qui en fait un matériau de choix pour convertir l'énergie issue des éclairages intérieurs qui se situent également en dessous de 500 nm (Fig.1.5). Certaines réalisations mesurent ainsi des densité de puissance de l'ordre de $34 \mu\text{W cm}^{-1}$ sous 1000 lux (ce qui correspond à un éclairage standard en intérieur) [69].

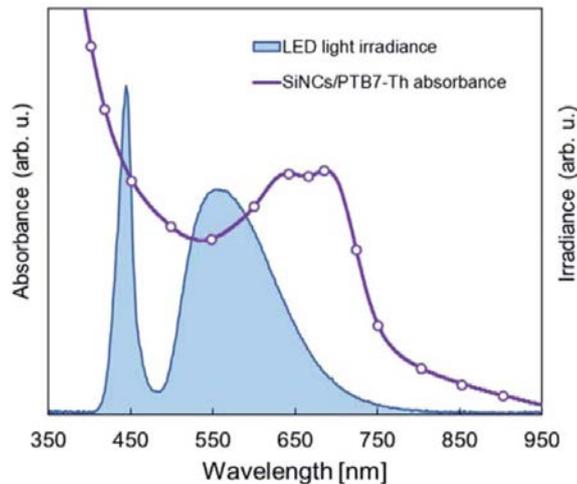


FIG. 1.5 – Spectre d'irradiance d'un éclairage LED et spectre d'absorption d'une cellule de nanocristaux de Silicium [69].

Les cellules en Silicium ont également l'avantage d'être facilement intégrables à d'autres technologies. On trouve ainsi des réseaux de cellules Si pour des applications de convertisseurs laser [70] ou encore un nanogénérateur PV/Tribologie qui grapple de l'énergie à partir de la lumière et des gouttes de pluie avec une électrode commune aux deux systèmes [71].

1.3.2 Les cellules à jonctions verticales : état de l'art

Plusieurs architectures de cellules solaires ont été développées pour fournir la puissance nécessaire aux réseaux de nœuds. Que ce soit sous la forme de cellules interconnectées [29] pour l'alimentation de MEMS (Micro Electro-Mechanical System) ou de cellules solaires indépendantes pour l'autonomie des réseaux de nœuds [14], plusieurs structures ont déjà fait leurs preuves dans l'alimentation en tension pour ces applications [72, 35]. Cependant, la plupart de ces cellules ont un point commun : elles sont composées de jonctions pn "horizontales", c'est-à-dire orientées perpendiculairement à la direction d'éclairement.

Dans cette thèse, on s'intéresse à une autre architecture : des jonctions orientées parallèlement à la direction d'éclairement, soit "verticales". En effet, plusieurs travaux de simulation ont montré des résultats prometteurs sur la mise en cascade de jonctions pn pour produire une haute tension. La première analyse 1D date de 1974 par Gover et Stella [73] et prédisait un rendement de conversion de 40% supérieur aux meilleures prédictions de cellules classiques. Un an plus tard, une analyse de Soukup *et al.*[74] promettait un rendement de conversion de 22% (ce qui était bien supérieur aux cellules fabriquées d'alors) et une tension de sortie de 100 V pour une cellule de 5 cm de long. Par la suite, d'autres travaux encouragent ce type de structure pour leur haut rendement de conversion et surtout leur forte tension de sortie par la mise en série d'un nombre a priori illimité de jonctions pn. Un autre avantage de cette technologie est l'ombrage très réduit des contacts. En effet, avec cette architecture, il est possible de ne mettre des

contacts qu'aux extrémités de la cellule, laissant donc 100% de la surface éclairée pour l'absorption de photons et la génération de porteurs et réduisant la résistance série inhérente aux interconnexions. Cependant, très peu de réalisations concrètes ont été menées, les plus marquantes étant la commercialisation de cellules à multi-jonctions verticales par la société Greenfield (Fig.1.6) ou les cellules Sliver de la société du même nom dont la fabrication repose sur le collage de plusieurs cellules. En effet, la réalisation de jonctions pn verticales pose un verrou technologique important.

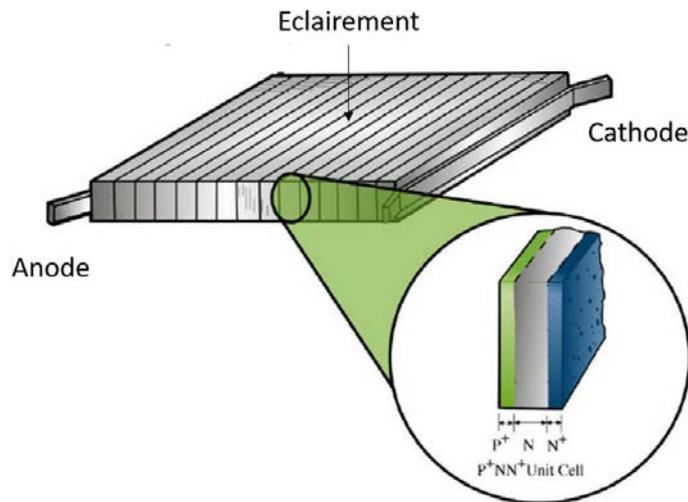


FIG. 1.6 – Vue schématique des cellules développées par la société Greenfield. Les jonctions pn sont éclairées sur la tranche, d'où l'appellation "verticale".

Avec les technologies les plus courantes, les différentes couches sont réalisées horizontalement par dépôt ou croissance. Le dépôt vertical n'est en effet pas très homogène pour la plupart des matériaux. Plusieurs techniques ont cependant été développées mais elles sont le plus souvent coûteuses en temps et matière et demandent des étapes supplémentaires (pour de la découpe et du collage par exemple). Une autre solution utilise l'implantation ionique pour doper localement le substrat avec les dopages p et n. Cette solution demande néanmoins un alignement de masques de lithographie pour contrôler parfaitement les zones dopées différemment (Brevet américain déposé par IBM pendant la durée de la thèse [75]).

1.4 Objectifs de la thèse

Dans cette thèse, on cherche à répondre à la problématique de l'approvisionnement et de l'autonomisation d'un dispositif électronique de petite taille (quelques cm^2) via du grapillage photovoltaïque. Pour cela, on étudie la structure d'une cellule solaire à jonctions verticales reliées par des jonctions tunnel (Fig. 1.7) qui pourrait générer la puissance nécessaire au fonctionnement d'un dispositif type WSN et serait facilement intégrable au niveau des étapes de fabrication. On réalise ainsi une cellule solaire à jonctions verticales reliées par des jonctions tunnel (JT) dopées par implantation ionique sur substrat SOI

(Silicon On Insulator). La cellule finale est composée de sous-cellules mises en série pour augmenter la tension de sortie. La surface des sous-cellules contrôle, quant à elle, le courant de sortie. Elle ne comporte que deux zones de contact en bordure de cellules, laissant la totalité de la surface pour l'absorption des photons. La surface, nanostructurée, permet d'en améliorer l'absorbance. La texturation est étudiée séparément et le compromis optique/électrique n'est abordé qu'à travers la passivation.

Les principaux défis technologiques que demandent cette structure sont, d'une part, le

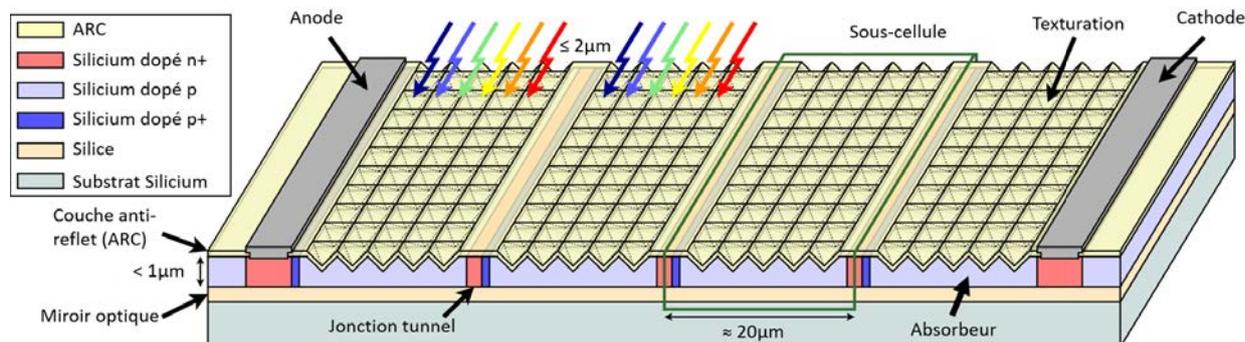


FIG. 1.7 – 3 jonctions tunnel en série représentées entre 2 contacts sur un substrat SOI. La surface de l'absorbeur est texturée et recouverte d'une couche d'anti-reflet.

dimensionnement et le comportement de la jonction tunnel (étudiée dans les chapitres 2 et 3) et d'autre part, sa réalisation via les procédés standards présents au laboratoire (détaillée dans le chapitre 4) et sa caractérisation (présentée et analysée dans le chapitre 5). En effet, concevoir la jonction tunnel demande de bien comprendre son fonctionnement dans un premier temps, à travers notamment des modèles analytiques et de la simulation. Par ailleurs, le procédé de fabrication doit être conçu pour préserver la qualité des zones tunnels et compenser les contraintes d'une couche mince et celles induites par la cellule solaire.

Le chapitre 2 s'intéresse donc aux mécanismes de la jonction tunnel d'un point de vue théorique. Après une revue des modèles analytiques développés pour décrire l'effet tunnel direct, il présentera la conception d'un nouveau modèle qui reproduit les caractéristiques $I(V)$ d'une jonction tunnel de Silicium à partir de données expérimentales élémentaires. Un deuxième modèle est ensuite présenté, qui prédit le comportement d'une jonction tunnel de Silicium sans données expérimentales.

Dans le chapitre 3, on s'intéressera aux techniques nécessaires à l'élaboration d'une jonction tunnel. Il permettra également de déterminer une partie des paramètres de fabrication pour le chapitre 4. Enfin, les différents aspects du recuit d'activation y seront étudiés de manière expérimentale et par simulation.

Le chapitre 4 détaillera le procédé de réalisation d'une cellule solaire à jonctions verticales et les verrous technologiques qui n'ont pas été résolus dans le chapitre 3. L'optimisation de chaque étape de fabrication sera détaillée et validée par rapport à l'ensemble du procédé. Enfin, des améliorations optiques et électriques comme la texturation, l'optimisation du nombre et de l'espacement des jonctions tunnel sont également étudiées dans ce chapitre.

Enfin, dans le chapitre 5, les caractéristiques I(V) et spectrales des différents échantillons seront analysées afin de donner une première estimation des performances de ce modèle de cellule solaire. On synthétisera ce qui ressort des différentes caractérisations et on émettra en particulier des hypothèses sur les possibles améliorations des cellules. Des simulations sous SILVACO et PSpice ainsi que des tests expérimentaux viendront étayer ces hypothèses.

Références Chapitre 1

- [1] T. COËFFÉ. *Chiffres Internet - 2018*. BDM. 29 août 2018. (Visité le 03/07/2019).
- [2] S. R. DEPARTEMENT. *IoT : number of connected devices worldwide 2012-2025*. Statista. 27 nov. 2016. (Visité le 03/07/2019).
- [3] I. E. AGENCY. « More Data, Less Energy : Making Network Standby More Efficient in Billions of Connected Devices », *International Energy Agency* (2014), p. 175.
- [4] A. PERRAULT. *Objets connectés : économiser de l'énergie... ou en gaspiller ?* Les Smartgrids. 15 août 2018. (Visité le 23/07/2019).
- [5] *IBM Research Alliance Builds New Transistor for 5nm Tech*. 5 juin 2017. (Visité le 23/07/2019).
- [6] G. P. PERRUCCI, F. H. P. FITZEK et J. WIDMER. « Survey on Energy Consumption Entities on the Smartphone Platform », *2011 IEEE 73rd Vehicular Technology Conference (VTC Spring)*. 2011 IEEE Vehicular Technology Conference (VTC 2011-Spring). Budapest, Hungary : IEEE, mai 2011, p. 1-6. ISBN : 978-1-4244-8332-7.
- [7] P. M. GADONNEIX et WORLD ENERGY COUNCIL. *Assessment of energy policy and practices*. OCLC : 754708979. London, UK : World Energy Council, 2008. ISBN : 978-0-946121-32-8.
- [8] REN21. *Global Status Report renewables 2019*. GSR2019. 2019.
- [9] T. TSOUTSOS, N. FRANTZESKAKI et V. GEKAS. « Environmental impacts from the solar energy technologies », *Energy Policy* 33.3 (fév. 2005), p. 289-296. ISSN : 03014215.
- [10] *Eco2mix Données Régionales*. RTE France. Library Catalog : www.rte-france.com. 22 sept. 2014. (Visité le 02/04/2020).
- [11] *L'Écosse toujours au top des énergies renouvelables*. Slate.fr. 12 juin 2019. (Visité le 22/08/2019).
- [12] V. R. CHALLA et al. « A vibration energy harvesting device with bidirectional resonance frequency tunability », *Smart Mater. Struct.* 17.1 (1^{er} fév. 2008), p. 015035. ISSN : 0964-1726, 1361-665X.
- [13] A. RAJ et D. STEINGART. « Review—Power Sources for the Internet of Things », *J. Electrochem. Soc.* 165.8 (1^{er} jan. 2018), B3130-B3136. ISSN : 0013-4651, 1945-7111.
- [14] M. DANESH et J. R. LONG. « An Autonomous Wireless Sensor Node Incorporating a Solar Cell Antenna for Energy Harvesting », *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 59.12 (déc. 2011), p. 3546-3555. ISSN : 0018-9480.
- [15] M. RAZA et al. « A Critical Analysis of Research Potential, Challenges, and Future Directives in Industrial Wireless Sensor Networks », *IEEE Communications Surveys & Tutorials* 20.1 (2018), p. 39-95. ISSN : 1553-877X.

- [16] W. SAEED et al. « RF Energy Harvesting for Ubiquitous, Zero Power Wireless Sensors », *International Journal of Antennas and Propagation* 2018 (2018), p. 1-16. ISSN : 1687-5869, 1687-5877.
- [17] D. PECH et al. « Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon », *Nature Nanotech* 5.9 (sept. 2010), p. 651-654. ISSN : 1748-3387, 1748-3395.
- [18] M. ZENNARO et A. BAGULA. « Communications Options for Wireless Sensor Networks », (2017), p. 41.
- [19] C. LETHIEN, J. LE BIDEAU et T. BROUSSE. « Challenges and prospects of 3D micro-supercapacitors for powering the internet of things », *Energy Environ. Sci.* 12.1 (2019), p. 96-115. ISSN : 1754-5692, 1754-5706.
- [20] P. FILM. *Solar Powering Your IoT Devices*. 18 mai 2018. (Visité le 09/07/2019).
- [21] A. HARB. « Energy harvesting : State-of-the-art », *Renewable Energy* 36.10 (oct. 2011), p. 2641-2654. ISSN : 09601481.
- [22] C. SAHA et al. « Electromagnetic generator for harvesting energy from human motion », *Sensors and Actuators A : Physical* 147.1 (sept. 2008), p. 248-253. ISSN : 09244247.
- [23] I. SARI, T. BALKAN et H. KÜLAH. « An Electromagnetic Micro Power Generator for Low-Frequency Environmental Vibrations Based on the Frequency Upconversion Technique », *J. Microelectromech. Syst.* 19.1 (fév. 2010), p. 14-27. ISSN : 1057-7157, 1941-0158.
- [24] N. STEPHEN. « On energy harvesting from ambient vibration », *Journal of Sound and Vibration* 293.1 (mai 2006), p. 409-425. ISSN : 0022460X.
- [25] T. STARNER. « Human-powered wearable computing », *IBM Systems Journal* 35.3 (1996), p. 618-629. ISSN : 0018-8670.
- [26] S. LU et al. « The enhanced performance of piezoelectric nanogenerator via suppressing screening effect with Au particles/ZnO nanoarrays Schottky junction », *Nano Res.* 9.2 (fév. 2016), p. 372-379. ISSN : 1998-0124, 1998-0000.
- [27] F. G. BRUNDU et al. « IoT Software Infrastructure for Energy Management and Simulation in Smart Cities », *IEEE Trans. Ind. Inf.* 13.2 (avr. 2017), p. 832-840. ISSN : 1551-3203, 1941-0050.
- [28] R. MOALLA et al. « Huge gain in pyroelectric energy conversion through epitaxy for integrated self-powered nanodevices », *Nano Energy* 41 (nov. 2017), p. 43-48. ISSN : 22112855.
- [29] J. LEE et al. « A miniaturized high-voltage solar cell array as an electrostatic MEMS power supply », *Journal of Microelectromechanical Systems* 4.3 (sept. 1995), p. 102-108. ISSN : 10577157.
- [30] D. LI et P. H. CHOU. « Maximizing efficiency of solar-powered systems by load matching », *Proceedings of the 2004 international symposium on Low power electronics and design - ISLPED '04. the 2004 international symposium*. Newport Beach, California, USA : ACM Press, 2004, p. 162. ISBN : 978-1-58113-929-7.
- [31] R. PELL. *Solar cell eliminates battery in IoT multi-sensor*. eeNews Power. 11 avr. 2019. (Visité le 09/07/2019).
- [32] O. AMIOT. *The Future of IoT in Solar Energy : How Innovative Technology is Expanding the Solar Sector*. (Visité le 09/07/2019).

- [33] R. BOGUE. « Solar-powered sensors : a review of products and applications », *Sensor Review* 32.2 (23 mars 2012), p. 95-100. ISSN : 0260-2288.
- [34] M. FISAC, F. X. VILLASEVIL et A. M. LÓPEZ. « High-efficiency photovoltaic technology including thermoelectric generation », *Journal of Power Sources* 252 (avr. 2014), p. 264-269. ISSN : 03787753.
- [35] J. SCHUBERT et al. « High-Voltage GaAs Photovoltaic Laser Power Converters », *IEEE Transactions on Electron Devices* 56.2 (fév. 2009), p. 170-175. ISSN : 0018-9383.
- [36] H. JABBAR, Y. SONG et T. JEONG. « RF energy harvesting system and circuits for charging of mobile devices », *IEEE Trans. Consumer Electron.* 56.1 (fév. 2010), p. 247-253. ISSN : 0098-3063.
- [37] V. R. CHALLA, M. G. PRASAD et F. T. FISHER. « A coupled piezoelectric–electromagnetic energy harvesting technique for achieving increased power output through damping matching », *Smart Mater. Struct.* 18.9 (1^{er} sept. 2009), p. 095029. ISSN : 0964-1726, 1361-665X.
- [38] D. LINDEN. *Handbook of batteries*. Avec la coll. d'INTERNET ARCHIVE. New York : McGraw-Hill, 2002. 1498 p.
- [39] *Réglementation • Enix Power Solutions*. Enix Power Solutions. Library Catalog : www.enix-power-solutions.fr. (Visité le 16/04/2020).
- [40] T. COMPANY. *Wayback Machine*. 4 juin 2013. (Visité le 16/04/2020).
- [41] *Zinc-Air Hybrid Buses Get Closer to Market*. Green Car Congress. (Visité le 16/04/2020).
- [42] N. KULARATNA. « Rechargeable batteries and their management », *IEEE Instrum. Meas. Mag.* 14.2 (avr. 2011), p. 20-33. ISSN : 1094-6969.
- [43] CHIBIM. *Eneloop rechargeable batteries. Tests and more in 2020*. <https://eneloop101.com/>. Library Catalog : eneloop101.com. (Visité le 16/04/2020).
- [44] D. AURBACH et al. « A short review on the comparison between Li battery systems and rechargeable magnesium battery technology », *Journal of Power Sources* 97-98 (juill. 2001), p. 28-32. ISSN : 03787753.
- [45] *NiMH battery technology, how to charge Nickel Metal Hydride Batteries tutorial for design engineers, as well as NiMH chargers*. (Visité le 16/04/2020).
- [46] N. CHAWLA, N. BHARTI et S. SINGH. « Recent Advances in Non-Flammable Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries », *Batteries* 5.1 (1^{er} fév. 2019), p. 19. ISSN : 2313-0105.
- [47] X. YAO et al. « Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries », *Journal of Power Sources* 144.1 (juin 2005), p. 170-175. ISSN : 03787753.
- [48] J. W. FERGUS. « Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries », *Journal of Power Sources* 195.15 (août 2010), p. 4554-4569. ISSN : 03787753.
- [49] J. M. bibinitperiod K. J. KWON. *Samsung is recalling the Galaxy Note 7 worldwide over battery problem*. CNNMoney. Library Catalog : money.cnn.com. 2 sept. 2016. (Visité le 16/04/2020).
- [50] *Lithium-ion Batteries Outlook to 2029, 4th Edition*. Roskill. 30 avr. 2020. (Visité le 17/04/2020).

- [51] M. CONNER. *EDN - Lithium-ion capacitor combines more than 100,000 charge cycles, low self-discharge rate*. EDN. Library Catalog : www.edn.com Section : Product. 31 juill. 2008. (Visité le 15/04/2020).
- [52] Y. MALETIN et al. « Supercapacitors : Old problems and new trends », *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems : Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*. Sous la dir. d'I. V. BARSUKOV et al. T. 229. Series Title : NATO Science Series II : Mathematics, Physics and Chemistry. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2006, p. 51-62. ISBN : 978-1-4020-4810-4.
- [53] W. LI et al. « Comparison of supercapacitor and lithium-ion capacitor technologies for power electronics applications », 5th IET International Conference on Power Electronics, Machines and Drives (PEMD 2010). Brighton, UK : Institution of Engineering et Technology, 2010, p. 241-241. ISBN : 978-1-84919-231-6.
- [54] A. CHU. « Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles I. Initial characterization », *Journal of Power Sources* 112.1 (24 oct. 2002), p. 236-246. ISSN : 03787753.
- [55] H. DURA et al. « Cost analysis of supercapacitor cell production », *2013 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP)*. 2013 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP). Alghero, Italy : IEEE, juin 2013, p. 516-523. ISBN : 978-1-4673-4430-2 978-1-4673-4429-6.
- [56] X. YUE et al. « Estimation of the dynamic leakage current of a supercapacitor in energy harvesting powered autonomous wireless sensor nodes », *2017 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*. 2017 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC). Broadbeach, QLD : IEEE, oct. 2017, p. 278-281. ISBN : 978-1-5386-1019-0.
- [57] X. YUE et al. « Development of an Indoor Photovoltaic Energy Harvesting Module for Autonomous Sensors in Building Air Quality Applications », *IEEE Internet Things J.* 4.6 (déc. 2017), p. 2092-2103. ISSN : 2327-4662.
- [58] M. HABIBZADEH et al. « Hybrid Solar-Wind Energy Harvesting for Embedded Applications : Supercapacitor-Based System Architectures and Design Tradeoffs », *IEEE Circuits Syst. Mag.* 17.4 (2017), p. 29-63. ISSN : 1531-636X.
- [59] K. PATEL. *Solar Panels Cost*. SolarEnergyForUs. 21 fév. 2020. (Visité le 28/09/2020).
- [60] NREL. *Best Research-Cell Efficiency Chart Photovoltaic Research NREL*. (Visité le 05/07/2019).
- [61] M. A. GREEN et al. « Solar cell efficiency tables (version 54) », *Prog Photovolt Res Appl* 27.7 (juill. 2019), p. 565-575. ISSN : 10627995.
- [62] A. A. YAROSHEVSKY. « Abundances of chemical elements in the Earth's crust », *Geochem. Int.* 44.1 (jan. 2006), p. 48-55. ISSN : 0016-7029, 1556-1968.
- [63] M. FATHI et al. « Cost-effective photovoltaics with silicon material », *Physics Procedia* 2.3 (nov. 2009), p. 751-757. ISSN : 18753892.
- [64] J. P. JOLY. *Solaire photovoltaïque : les technologies et leurs trajectoires*. Encyclopédie de l'énergie. 1^{er} mars 2019. (Visité le 09/07/2019).
- [65] F. ISE. *Photovoltaics Report*. 16 sept. 2020, p. 50.

- [66] M. KASEMANN et al. « Photovoltaic energy harvesting for smart sensor systems », SPIE Microtechnologies. Sous la dir. d'U. SCHMID, J. L. SÁNCHEZ DE ROJAS ALDAVERO et M. LEESTER-SCHAEDEL. Grenoble, France, 17 mai 2013, 87631T.
- [67] S. ÖĞÜT, J. R. CHELIKOWSKY et S. G. LOUIE. « Quantum Confinement and Optical Gaps in Si Nanocrystals », *Phys. Rev. Lett.* 79.9 (1^{er} sept. 1997), p. 1770-1773. ISSN : 0031-9007, 1079-7114.
- [68] Y. DING et al. « Optical, electrical, and photovoltaic properties of silicon nanoparticles with different crystallinities », *Appl. Phys. Lett.* 107.23 (7 déc. 2015), p. 233108. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [69] M. OTSUKA et al. « Silicon nanocrystal hybrid photovoltaic devices for indoor light energy harvesting », *RSC Advances* 10.21 (2020), p. 12611-12618. ISSN : 2046-2069.
- [70] P. JENKINS et al. « Silicon Solar Arrays for Laser Power Transfer Applications », 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC). Waikoloa Village, HI : IEEE, juin 2018, p. 3352-3356. ISBN : 978-1-5386-8529-7.
- [71] Y. LIU et al. « Integrating a Silicon Solar Cell with a Triboelectric Nanogenerator *via* a Mutual Electrode for Harvesting Energy from Sunlight and Raindrops », *ACS Nano* 12.3 (27 mars 2018), p. 2893-2899. ISSN : 1936-0851, 1936-086X.
- [72] J. OHSAWA et al. « A GaAs Micro Solar Cell with Output Voltage over 20 V », *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (Part 1, No. 12A 15 déc. 1999), p. 6947-6951. ISSN : 0021-4922, 1347-4065.
- [73] A. GOVER et P. STELLA. « Vertical multijunction solar-cell one-dimensional analysis », *IEEE Transactions on Electron Devices* 21.6 (juin 1974), p. 351-356. ISSN : 0018-9383.
- [74] R. J. SOUKUP. « High-voltage vertical multijunction solar cell », *Journal of Applied Physics* 47.2 (fév. 1976), p. 555-559. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [75] S. W. BEDELL et al. « (54) Type IV Semiconductor based high voltage laterally stacked multijunction photovoltaic cell ». Brev. 2018.

Chapitre 2

Modélisation de l'effet Tunnel

La cellule solaire que l'on étudie dans cette thèse repose principalement sur le passage du courant à travers des jonctions tunnel. La première étape dans la conception de cette cellule est donc d'en comprendre le fonctionnement. Pour cela, on choisit dans un premier temps d'étudier le comportement d'une jonction tunnel de Silicium à partir d'un modèle physique. Après en avoir décrit les différents principes de fonctionnement, ce chapitre présente une revue des principaux modèles qui s'appliquent au type de jonctions étudiées ici. En réponse à cette revue, deux modèles développés sous Matlab sont ensuite détaillés. Ces modèles analysent la courbe $I(V)$ de la jonction tunnel sur un domaine plus large que ce qui sera utilisé en pratique à partir du chapitre 3.

2.1 Théorie et principe

2.1.1 Qu'est ce que l'effet tunnel ?

L'effet tunnel est un phénomène quantique démontré expérimentalement en 1958 par Léo Esaki [76] en dopant fortement des diodes de Germanium. Les mesures $I(V)$ qui en découlaient avaient une curieuse forme de 'S' au lieu d'une courbe de diode classique. Pour comprendre ce phénomène, il faut descendre à l'échelle de l'électron sous ses formes corpusculaire et ondulatoire ainsi qu'à la représentation de la matière sous forme de diagrammes de bandes.

Une première condition nécessaire pour voir apparaître l'effet tunnel est un dopage très élevé (c'est-à-dire que les dopages doivent être supérieurs aux densités d'états dans la bande de valence et dans la bande de conduction $N_A > N_V$ et $N_D > N_C$) pour les côtés n et p. On dit alors que la jonction est dégénérée. Ces deux zones peuvent se juxtaposer ou entourer une couche d'oxyde ultra-mince (qu'on appelle alors oxyde tunnel). Les dopages élevés vont fortement étirer les bandes énergétiques de chaque côté de la jonction, amincissant ainsi la barrière de potentiel au milieu. Une image qui peut représenter l'effet tunnel est la suivante :

Jetez 10 balles contre un mur, elles rebondiront toutes vers vous. Maintenant, si le mur est suffisamment fin et que l'on jette de nouveau 10 balles contre ce mur, une ou deux balles se retrouveront de l'autre côté sans que cela ait affecté le mur. A noter que, techni-

quement, les balles ne passent pas "à travers" le mur mais plutôt apparaissent de l'autre côté. Malgré le mot "tunnel", les électrons ne traversent pas les barrières de potentiel. C'est leur probabilité d'être de l'autre côté qui devient supérieure à 0. Cette probabilité est représentée le plus souvent par le coefficient de transmission (TC) qui calcule la probabilité d'une charge de passer la barrière. Dans la suite, on utilisera les mots "traverser" et "passer à travers" mais leurs sens ne devront pas être pris littéralement.

2.1.2 Les différents types d'effet tunnel

Comme mentionné plus haut, deux types de structures peuvent supporter l'effet tunnel : une jonction pn fortement dégénérée ou une jonction pin avec une fine couche d'oxyde pour matérialiser la barrière d'isolant. On recense plusieurs stratégies d'effet tunnel qui peuvent être classées dans deux grandes familles : les effets tunnels directs et les effets tunnels assistés (Fig. 2.1).

Parmi les premiers, les plus connus sont l'effet tunnel direct ou Band-to-Band Tunneling (BTBT) et l'effet tunnel de Fowler-Nordheim (FN) dans la partie supérieure d'une barrière d'oxyde. Dans la seconde famille, on trouve les effets tunnels utilisant des états électroniques intermédiaires, créés notamment par des défauts. Le plus connu est le Trap-Assisted Tunneling (TAT) que l'on retrouve notamment sous forte polarisation directe et en polarisation inverse. L'effet TAT peut être décliné en tunnel élastique (dans le cas de conservation de l'énergie et du moment de déplacement) et inélastique. D'autres effets tunnels (TAT par hopping, inélastiques...) ont été recensés [77] et sont utilisés dans certaines techniques de microscopie [78] mais, dans la structure étudiée, ils seront considérés comme négligeables ou inexistantes.

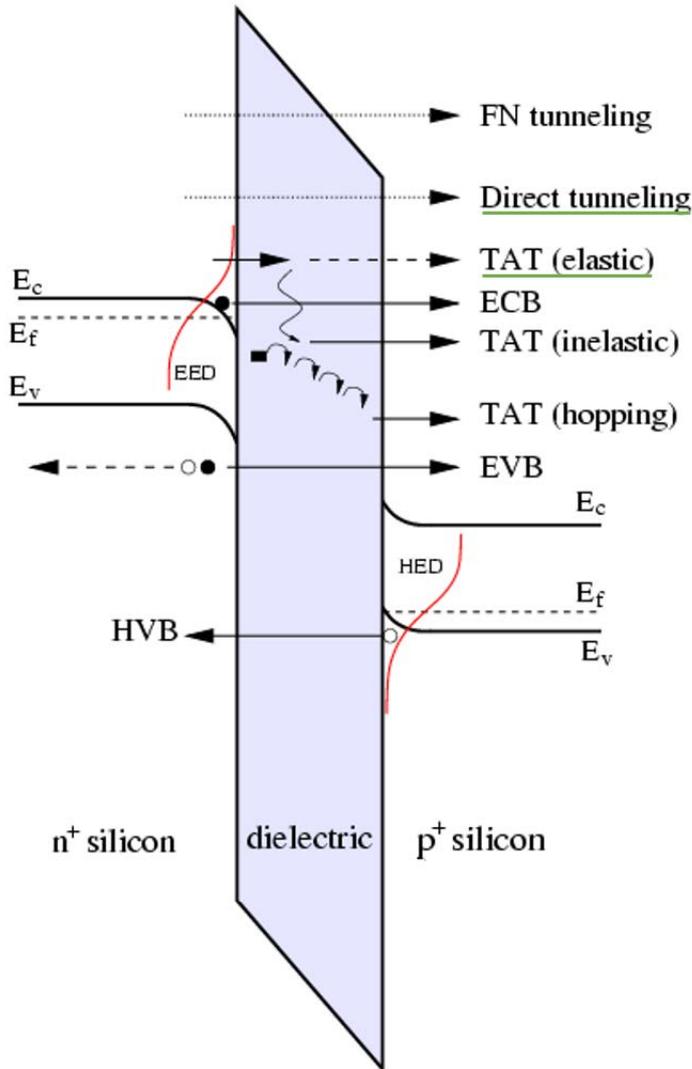


FIG. 2.1 – Représentation schématique des différents types d'effets tunnels connus. Exemple d'une jonction comportant un diélectrique. [79]

Dans le cas d'une jonction p+/n+ sans oxyde, on retrouve principalement les effets tunnels direct (BTBT) et assisté (TAT) (soulignés en vert sur la Fig. 2.1). On observe le premier à faible polarisation directe lorsque l'alignement des états électroniques le permet. On observe le second à plus forte polarisation (avant le régime de dérive) ou dans des matériaux très pollués qui favorisent l'apparition de pièges (états électroniques intermédiaires). Par la suite, on considérera l'effet tunnel direct ou BTBT comme prédominant.

2.1.3 Pourquoi une courbe en S ?

On connaît à présent les conditions pour obtenir un effet tunnel (dopages élevés et barrière de potentiel haute et fine) mais cela n'explique pas encore la forme si particulière des courbes $I(V)$ des jonctions tunnel. Pour cela, il faut revenir à l'évolution du diagramme de bandes sous l'application d'une tension. On appellera I_p , le courant pic correspondant à la bosse du S et V_p la tension associée. Le creux du S, ou vallée, sera

repéré par les coordonnées I_V et V_V (Fig. 2.2a).

Lorsqu'aucune tension n'est appliquée, les niveaux de Fermi de part et d'autre de la jonction sont alignés; aucun électron ne transite, on ne mesure donc aucun courant. Lorsque la tension appliquée augmente en direct (Fig. 2.2b), les niveaux de Fermi se séparent et les états électroniques occupés du côté n se retrouvent alignés avec des états vides du côté p; une partie des électrons transite alors par effet tunnel. L'énergie des électrons qui peuvent transiter est comprise entre E_{F_n} du côté n et E_{F_p} du côté p (même s'il se trouve toujours quelques charges au-delà de ces limites). Ensuite, plus la tension augmente (Fig. 2.2c), plus il y a de charges qui peuvent traverser la barrière de potentiel pour occuper les états vides de l'autre côté. Le maximum est atteint lorsque E_{F_n} est aligné avec E_V et correspond à V_P . Lorsque la tension appliquée augmente encore (Fig. 2.2d), une partie des états occupés se retrouve en face de la bande interdite côté p. Il n'est alors plus possible pour ces charges de traverser. Au fur et à mesure que la tension augmente, de moins en moins de charges peuvent traverser jusqu'à atteindre un minimum qui correspond à la vallée. C'est ensuite l'effet de dérive qui prend le relais sur l'effet tunnel. En effet, lorsque la tension augmente encore, la hauteur de la barrière a diminué et les charges se retrouvent sur des états électroniques suffisamment hauts pour passer au dessus de la barrière. A partir de là, la courbe rejoint celle d'une diode classique polarisée en direct et les mêmes équations régissent ce régime. Il est à noter que l'effet de dérive ne démarre pas strictement quand s'arrête l'effet tunnel, mais bien simultanément autour de V_V .

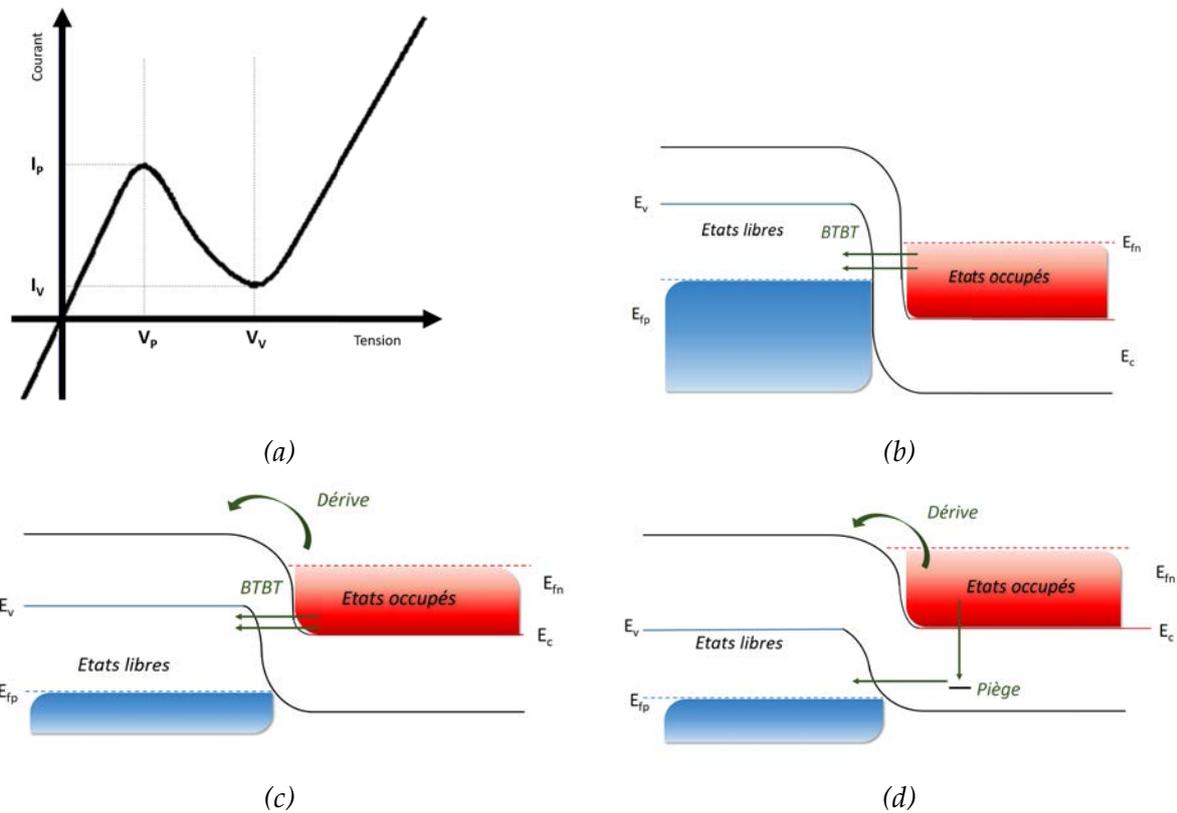


FIG. 2.2 – Représentation schématique de l'évolution d'une jonction tunnel sous polarisation directe. (a) Courbe tunnel idéale. (b) Diagramme de bandes à faible polarisation directe inférieure à V_p . (c) Diagramme de bandes à plus haute polarisation directe entre V_p et V_v . (d) Diagramme de bandes pour une polarisation supérieure à V_v .

2.2 Le coefficient de transmission

2.2.1 La méthode de transfert de matrices (TM)

On a vu que l'effet tunnel est généré par le passage de charges à travers une barrière de potentiel. La modélisation mathématique de l'effet tunnel est représentée par le coefficient de transmission TC . Ce paramètre donne la probabilité qu'un électron, à énergie donnée, de traverser la jonction. Parmi les différentes méthodes communément utilisées pour calculer TC , on a choisi la méthode de transfert de matrices (TM) car elle est facile à implémenter et demande moins de ressources de calcul [79].

Equation

Méthode Transfert de Matrices

La méthode TM standard s'appuie sur deux expressions [80] :

$$E < qV_0 : TC = \frac{1}{1 + \frac{(qV_0)^2 \sinh^2(k_1 W_{ZCE})}{4E \cdot (qV_0 - E)}} \quad (2.1)$$

$$E > qV_0 : TC = \frac{1}{1 + \frac{(qV_0)^2 \sin^2(k_1 W_{ZCE})}{4E \cdot (E - qV_0)}} \quad (2.2)$$

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m_e^* |qV_0 - E|}{\hbar^2}}$$

avec V_0 le potentiel de la barrière, W_{ZCE} la largeur de la zone de charge d'espace (ZCE) et E l'énergie de la charge.

L'équation 2.1 calcule TC pour des électrons qui peuvent passer par effet tunnel à travers la barrière d'épaisseur W_{ZCE} , tandis que l'équation 2.2 calcule TC pour des électrons qui peuvent passer par effet de dérive au-dessus de la barrière. Pour comprendre comment on incorpore TC dans ce modèle, il est important de comprendre l'évolution du courant entre les points clés I_P et I_V décrits plus haut. Pour cela, on a représenté l'évolution du TC en fonction de la tension de polarisation appliquée à une jonction tunnel (Fig. 2.3). Quand $0 < V < V_P$, les niveaux de Fermi se séparent et de plus en plus de charges traversent la jonction. TC augmente jusqu'à son maximum qui correspond à la tension V_P . Quand $V_P < V < V_V$, une partie des charges n'est plus en face d'états libres et l'effet tunnel diminue. Il en va de même pour TC qui chute jusqu'à devenir nul. Aux alentours de V_V (pas à V_V exactement), l'effet de dérive commence à apparaître puis à dominer. Le TC de dérive augmente de la même manière et TC associé à l'effet tunnel devient négligeable.

Equation

Catégorie Electrons

Pour chaque tension appliquée, on trie les électrons en 2 catégories (Eq. 2.3 et 2.4) pour appliquer la relation correspondante entre les équations 2.1 et 2.2.

$$E_{tunnel} = \left\{ E, E_f - qV < E < qV_{bi} - E_g - \frac{qV}{2} \right\}, \quad (2.3)$$

$$E_{drift} = \{ E, E > qV_{bi} - E_G - qV/2 \}, \quad (2.4)$$

avec V_{bi} la tension de barrière interne et E_G l'énergie du gap entre les bandes de valence et de conduction.

Pour le premier modèle, seul le TC associé à l'effet tunnel sera retenu et intégré pour le calcul du courant tunnel dans un nouveau modèle, que l'on présentera par la suite. Comme la probabilité de l'effet de dérive est très supérieure à celle de l'effet tunnel, séparer les deux contributions permet une meilleure précision pour le calcul de la contribution tunnel.

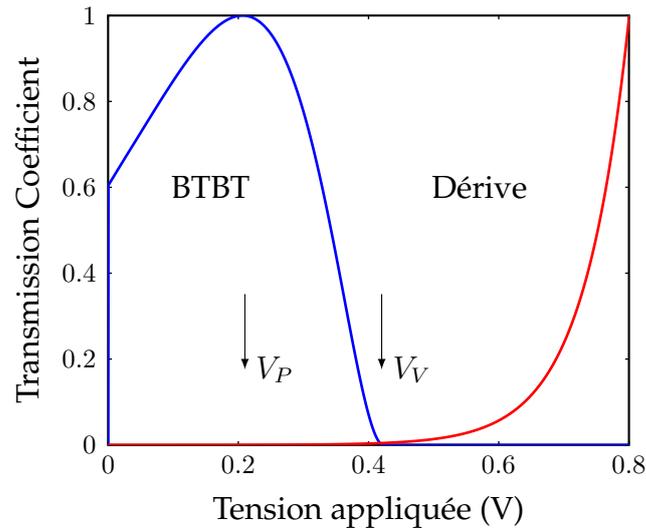


FIG. 2.3 – Calcul de TC pour le régime tunnel (en bleu) et le régime de dérive (en rouge). Les deux courbes ont été normalisées séparément.

2.2.2 Du régime tunnel au régime de dérive

Lorsque l'on modélise le TC , les contributions des régimes tunnel et dérive sont calculées simultanément et confondues par défaut. Néanmoins, il est important de comprendre comment s'opère le passage d'un régime à l'autre. Pour cela, on a représenté Fig. 2.4 le TC pour des tensions allant de -1.6 V à 1.2 V sur une jonction tunnel en Silicium. Les charges ont des énergies allant de E_C à E_{Fn} pour les électrons et de E_{Fp} à E_V (fixé pour le calcul à 0 eV) pour les trous. L'absence de charges entre 0 et 0.8 eV correspond au gap entre E_V et E_C avec prise en compte du Band Gap Narrowing (BGN). Au niveau des trous, on aperçoit 2 régimes bien distincts. Un régime où le TC est bas, régime tunnel, et un régime où le TC est proche de 1, régime de dérive. Plus la tension augmente, plus la probabilité d'effet tunnel augmente également. Du côté des électrons, on peut également définir 2 régimes, avec 2 courbures de TC . En régime tunnel, la courbe de TC s'incurve vers le bas, puis passe en régime linéaire avant de s'incurver vers le haut à forte polarisation. On voit sur ce graphe que la transition d'un régime à l'autre est bien continue et que ces deux phénomènes sont complémentaires.

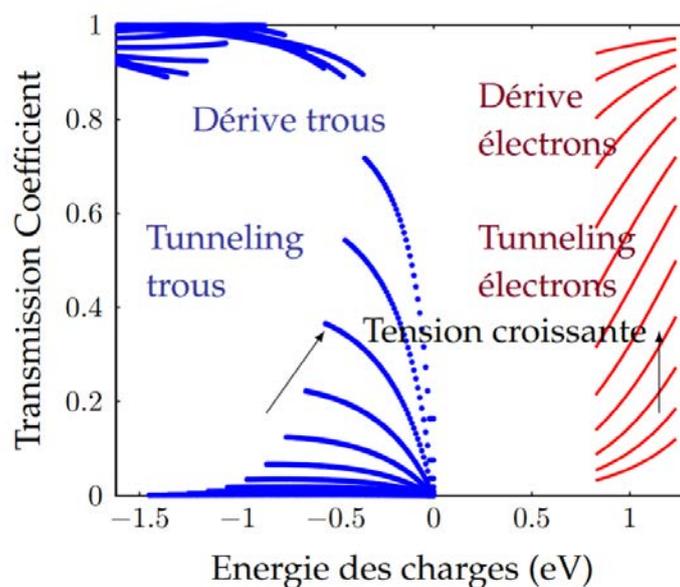


FIG. 2.4 – Calcul de TC pour les trous (bleu) et les électrons (rouge) pour différentes polarisations directes dans une jonction de Si avec $N_D > N_A$. Les régimes tunnel et de dérivation sont distingués par un gap en TC pour les trous et par un changement de courbure pour les électrons.

Résultat

Le coefficient de Transmission (TC)

Modéliser et comprendre l'effet tunnel se traduit par le paramètre clé du Coefficient de Transmission TC . Il existe plusieurs manières de le calculer suivant le type d'effet tunnel, le type de transfert et la géométrie de la jonction. Dans cette thèse, on a choisi de séparer deux contributions : l'effet tunnel direct et le passage par dérivation. Chaque contribution correspond à un régime de passage des charges à travers la jonction. La courbe $I(V)$ d'une jonction tunnel traduit le passage du régime tunnel au régime de dérivation. Par ailleurs, l'augmentation de la température augmente le flux de passage également en agissant sur les valeurs des quasi-niveaux de Fermi.

Le défi du calcul du TC pour modéliser une jonction tunnel réside dans le calcul de la transition entre les deux régimes. Pour cela, on a choisi dans un premier temps de séparer les deux contributions et de ne garder que la contribution du régime tunnel pour le modèle qui suit. La deuxième contribution sera prise en compte dans un second modèle afin de correspondre plus fidèlement à la réalité.

2.3 Comparaison de modèles d'effet tunnel direct

2.3.1 Différentes approches de modélisation

Les effets tunnel apparaissent ou non en fonction de l'état des matériaux et de la configuration de la barrière et des états électroniques disponibles. Pour chaque type d'effet tunnel, il peut exister plusieurs modèles analytiques selon l'approche qui est choisie

pour le décrire. De manière générale, deux approches sont adoptées : l'approche locale et non locale.

La première considère le transfert d'une charge de la bande de conduction vers la bande de valence du même côté de la jonction (transfert local) et a l'avantage de faciliter la modélisation, tandis que la deuxième considère un transport de charge effectif d'un côté à l'autre de la jonction et est donc plus réaliste. Plusieurs travaux récents [81, 82] ont montré que la deuxième approche était plus précise et permettait une meilleure corrélation entre les simulations et des données expérimentales.

Au niveau du "phénomène tunnel" en lui-même, plusieurs approches peuvent également être adoptées. Une première manière consiste à assimiler ce mouvement de charges comme un phénomène de recombinaison local type Shockley-Read-Hall. C'est le cas notamment du modèle de Hurkx [83] ou de celui de Klaassen [84]. Cette approche, plutôt adaptée pour modéliser le TAT, considère les pièges comme des états électroniques intermédiaires avec des taux d'émission et de capture de charge locaux. Dans la plupart des modèles, on considère le transfert de la charge. La distinction peut être faite entre les matériaux à gap direct et indirect, comme dans le modèle de Kane [85].

Dans cette thèse, on cherche à modéliser l'effet tunnel direct. Dans un premier temps, on recense et compare les modèles développés depuis 1958 pour ce phénomène en particulier. Dans le cas du modèle de Kane, on prendra la partie adaptée pour les matériaux à gap indirect pour comparer les modèles sur du Silicium.

2.3.2 Les modèles étudiés

Dans cette partie, on va comparer six modèles de tunneling direct développés entre 1958 et 2008. Dans un premier temps, on rappelle brièvement la structure de chaque modèle, puis on comparera ces modèles sur une jonction de Silicium p+/n+ en polarisation directe.

Modèle de Tsu-Esaki (1973)

Ce modèle [86] est basé sur un précédent modèle 1D publié en 1971 [87]. Celui de 1973 incorpore un nombre fini de périodes et un parcours libre moyen de l'électron, et s'applique sur plusieurs barrières à la suite. La masse effective est calculée pour des structures non perturbées et l'équation 3D de Schrödinger est résolue pour un potentiel périodique sur une dimension. Le TC est supposé n'être fonction que de k_l (vecteur d'onde dans la dimension de la barrière). On obtient ainsi l'expression de la densité de courant suivante :

$$J = \frac{qm_e^*k_B T}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty TC(E_l) \cdot \ln \left(\frac{1 + \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_l}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_{Fp} - E_l - qV}{k_B T}\right)} \right) dE_l \quad (2.5)$$

où m_e^* est la masse effective de l'électron et E_l est l'énergie de l'électron selon k_l . Cette expression est générale et valable quel que soit le type de semi-conducteur (à gap direct ou indirect).

Modèle de Kane (1961)

En 1961, Kane développe un modèle similaire à celui d'Esaki [85] mais en utilisant une approche différente. Cette théorie est adaptée de celle de Keldysh [88] sur l'effet tunnel indirect assisté par phonons. Kane était arrivé à une expression similaire à Keldysh [89] mais séparément car les deux scientifiques appartenaient aux deux pôles durant la guerre froide. Aucun coefficient de transmission n'est calculé, mais le modèle se base sur une fonction de densité d'état D_{Kane} qui s'appuie sur les densités d'état f_1 et f_2 de part et d'autre de la jonction :

$$D_{Kane} = \int [f_1(E_1) - f_2(E_2)] \left[1 - \exp\left(-\frac{E_1}{E_t}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{E_2}{E_t}\right) \right] dE \quad (2.6)$$

Cette fonction vaut 0 quand la charge se situe en dehors des niveaux de Fermi. Plusieurs modèles ultérieurs [84, 83] utiliseront des fonctions similaires. Dans l'équation 2.6, E_t est la composante transverse de l'énergie de l'électron et les indices 1 et 2 réfèrent aux bandes avant et après le transfert. Quand une tension est appliquée, 3 régimes sont distingués en comparant l'énergie de l'électron avec la tension appliquée. L'expression du courant total comprend une partie constante, l'intégration en énergie des fonctions d'état (approximées à des fonctions échelon à 0 K) et D_{Kane} . La caractéristique du courant tunnel est donc principalement gouvernée par le coefficient D_{Kane} , qui prend en compte l'effet de phonons dans le cas d'un effet tunnel dans un matériau à gap indirect.

Modèle de Karlovsky (1962)

Il s'agit d'un modèle [90] élaboré à partir de celui de Tsu-Esaki [76] en le simplifiant.

$$E_1 = E_{Fn} - E_C, \quad E_2 = E_V - E_{Fp},$$

$$J = A \int_{E_C}^{E_V} \frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{4k_B T} \sqrt{(E - E_C)(E_V - E)} dE. \quad (2.7)$$

Cette expression est valable si la distance entre les niveaux de Fermi et les bandes est petite ($\leq 2k_B T$). En prenant $E_{Fn} - E_{Fp} = qV$, cette expression devient :

$$J = A' \cdot qV (E_1 + E_2 - qV)^2, \quad (2.8)$$

qui est une fonction polynomiale dépendant de la tension appliquée et des niveaux de Fermi uniquement. Cependant, une incertitude réside sur les expressions de A et A' qui n'est pas donné explicitement dans la publication originale. Par comparaison avec d'autres modèles, on peut l'associer à un facteur d'échelle et d'homogénéisation des unités.

Modèle de Duke (1969)

En 1969, Duke [91] présente ce qui était alors l'état de l'art en théorie de l'effet tunnel. Il compare les différents modèles existants, leurs points faibles et leurs avantages. Le modèle que l'on compare dans cette thèse (Fig. 2.5) est celui qui est décrit alors comme le plus précis. Dans ce modèle, le profil de la barrière est corrigé par un coefficient introduit dans l'expression du champ électrique maximum. Cependant, il ne donne pas de valeur de courant fiable pour des concentrations d'impuretés importantes et il tend à surestimer le courant vallée en polarisation directe.

Modèle de Hurkx (1992)

Hurkx [83] choisit de calculer une contribution de recombinaison des porteurs plutôt qu'un courant tunnel en utilisant cette expression (Eq. 2.9) pour l'effet BTBT.

$$R_{BTBT} = -B|F|^\sigma D_{Hurkx} \exp\left(\frac{-F}{F_0}\right), \quad (2.9)$$

où F est le champ électrique local. σ est un coefficient égal à 2 pour le tunnel direct et 2.5 pour le tunnel indirect (cas du Silicium). D_{Hurkx} est calculé selon la théorie de Keldysh et Kane, sauf dans le cas d'une polarisation inverse ou nulle. Hurkx propose une expression simplifiée :

$$D_{Hurkx} = \frac{1}{\exp\left(\frac{-E_{Fp}-qV}{k_B T}\right)+1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{-E_{Fn}-qV}{k_B T}\right)+1}, \quad V < 0 \quad (2.10)$$

$$(2.11)$$

$$D_{Hurkx} = D_{Kane}, \quad V > 0$$

Cette fonction est égale à 1 quand l'énergie de l'électron est comprise entre E_{Fn} et E_{Fp} et 0 ailleurs. Cette approche correspond à une approche locale décrite plus haut. Ses inconvénients comparés à l'approche non locale ont été mis en évidence par Hermle *et al.*[82].

Modèle de Klaassen (1991)

Le modèle de Klaassen [84] concerne principalement l'effet TAT. De la même manière que le modèle de Hurkx, c'est une contribution de recombinaisons qui est calculée au lieu d'une densité de courant tunnel. L'effet tunnel total est composé de deux contributions : l'effet tunnel direct avec R_{BTBT} décrite dans l'équation 2.9 et un mécanisme de TAT en polarisation directe et inverse avec :

$$R = \frac{n_t p_t - r_n r_p n_l^2}{\tau_p (n_t + r_n n_l) + \tau_n (p_t + r_p n_l)} - R_{BTBT}, \quad (2.12)$$

où r_n et r_p sont des probabilités d'émission, n_t et p_t sont des concentrations de charges en tunneling dans la zone de déplétion et τ_n et τ_p sont les taux de capture. La densité de

courant tunnel est ensuite obtenue en intégrant ce taux de recombinaison :

$$R_{BTBT} = -\frac{dJ}{dE} \cdot F. \quad (2.13)$$

Après cette description succincte des différents modèles, nous allons les confronter afin de déterminer lequel est le plus adapté. On rappelle qu'il s'agit ici d'une liste de modèles concernant le BTBT uniquement en polarisation directe.

2.3.3 Comparaison des modèles

Les méthodes de calcul des paramètres matériaux (masse effective, concentrations intrinsèques) et la manière dont les phénomènes physiques sont pris en compte (BGN, coefficient de transmission) diffèrent en fonction des modèles. C'est pourquoi, pour permettre une comparaison cohérente, il est nécessaire d'harmoniser les méthodes de calcul pour les paramètres physiques connus et d'utiliser des valeurs actualisées. Ce travail compare les modèles pour une jonction p-n en Silicium (sans oxyde tunnel) pour des forts dopages. Un des paramètres clés est le coefficient de transmission, qui donne la probabilité pour un électron d'énergie E de passer à travers une barrière de potentiel de hauteur V_0 et d'épaisseur a . Pour les paramètres physiques les plus connus, on utilise des valeurs à 300 K calculées avec les modèles les plus récents.

Avec les paramètres listés dans le tableau 2.1, les courbes de densité de courant pour chaque modèle en polarisation directe sont calculées (Fig.2.5). On attend, pour chaque courbe, la forme en S particulière d'une courbe tunnel.

- Le modèle de Hurkx ne fonctionne qu'en polarisation inverse et n'apparaît donc pas dans la simulation en polarisation directe. Le modèle de Klaassen, quant à lui, ne présente pas de pic tunnel et donne des densités de courant très élevées.
- Les modèles de Duke et Tsu-Esaki présentent une densité de courant très faible et les courbes ne comportent pas de pic tunnel avec ces paramètres, contrairement aux courbes de l'article de 1971 [87].
- Les modèles de Kane et Karlovsky présentent des densités de courant intermédiaires et l'on peut observer un pic tunnel en polarisation directe. Cependant, le modèle de Kane ne permet pas de simuler la courbe après le pic car le coefficient D_{Kane} vaut 0 en dehors du régime tunnel 2.6.

Cette comparaison révèle que le modèle de Karlovsky donne la meilleure forme pour la courbe $I(V)$ tunnel. Cependant, il reste incomplet car il n'inclut pas des paramètres importants comme le coefficient de transmission, et ne couvre ni le régime vallée ni la transition vers le régime diode.

Nom	Valeur	Unité	Référence
T	300	K	
$N_C(300)$	2.89×10^{19}	at/cm ³	Couderc <i>et al.</i> [92]
$N_V(300)$	1.04×10^{19}	at/cm ³	Couderc <i>et al.</i> [92]
$n_{i0}(300)$	9.65×10^{19}	at/cm ³	Couderc <i>et al.</i> [92]
$E_A - E_V$	45×10^{-3}	eV	Sze et Ng [93]
$E_C - E_D$	44×10^{-3}	eV	Sze et Ng [93]
BGN	ΔE_G	eV	Schenk <i>et al.</i> [94]
Masses effectives	m_c, m_v	kg	Couderc <i>et al.</i> [92]
N_A	8.0×10^{19}	at/cm ³	
N_D	2.0×10^{20}	at/cm ³	
S	64	μm ²	
V	[-0.9, 0.5]	V	

TAB. 2.1 – Paramètres utilisés par défaut.

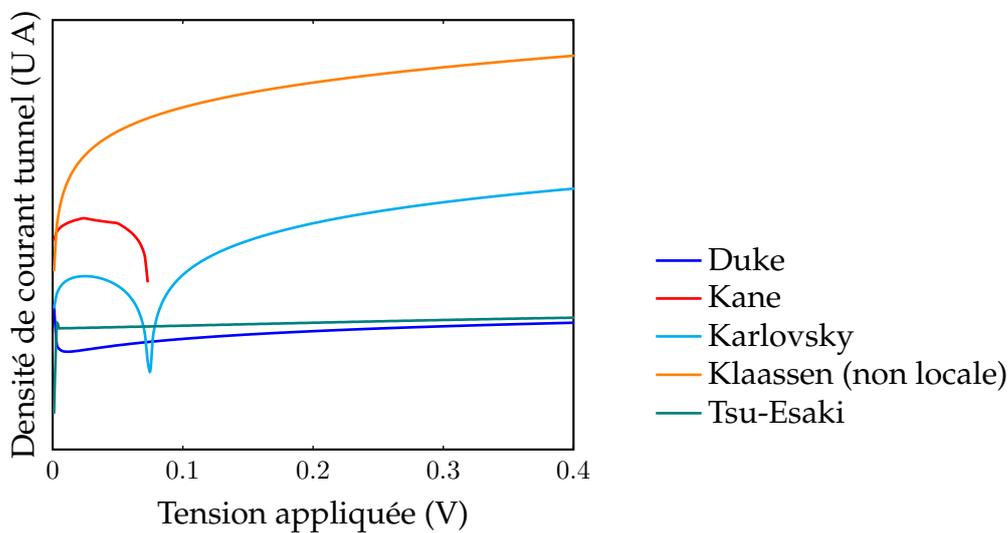


FIG. 2.5 – Comparaison des modèles de tunnel direct en polarisation directe. La forme en S est obtenue par tracé en échelle linéaire.

Résultat

Comparaison des modèles

La comparaison des modèles analytiques pour du tunneling direct dans une jonction de Silicium laisse apparaître que l'approche non-locale n'est pas la plus pertinente. Parmi les modèles qui se basent sur l'approche locale, on sélectionne celui de Karlovsky [90] qui est une simplification du modèle de Tsu-Esaki [87]. En

effet, ce modèle est le seul à présenter une courbe en S en calculant les paramètres physiques avec des modèles à jour. Cependant, il reste incomplet car il ne transcrit pas le passage du régime tunnel au régime de dérive et ne reste valable que dans certaines conditions de dopages et températures détaillées plus loin.

2.4 Nouveau modèle : Modèle indirect I

2.4.1 Description générale

Dans cette section, on présente un nouveau modèle [95] que nous avons développé pour compléter celui de Karlovsky sur le courant tunnel et le courant vallée. Chacun de ces courants est lié à un transport de charge spécifique. Pour le premier, on considérera un régime BTBT pur, modélisé par un polynôme du troisième ordre P_3 pondéré par un TC détaillé. Pour le deuxième courant, on considérera une transition d'un régime tunnel à un régime de diode en utilisant un modèle de TAT développé par Chynoweth *et al.* [96] : J_{Ch} . Cette méthodologie est similaire à une approche semi-empirique développée par Demassa et Knott [97] et complétée par Roy [98] au début des années 1970. Deux facteurs d'échelle A et A' seront introduits pour pondérer les contributions des régimes tunnel et de dérive respectivement. L'équation suivante (Eq. 2.14) explicite ce premier modèle.

$$J = A.TC.P_3 + A' \cdot J_{Ch} \quad (2.14)$$

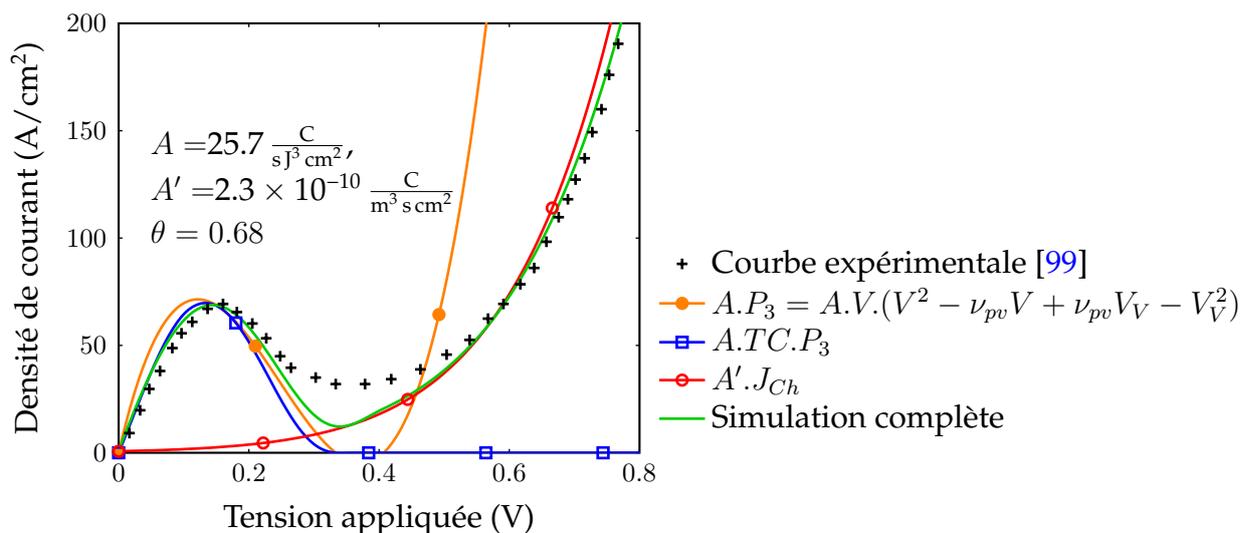


FIG. 2.6 – Améliorations successives de la simulation sur une courbe expérimentale d'une diode Silicium [99]. $N_A = 1 \times 10^{20} at/cm^3$, $N_D = 1 \times 10^{20} at/cm^3$, $T = 300 K$.

2.4.2 Le régime tunnel

A faible polarisation directe, deux points clés sont considérés : le courant pic I_P et le courant vallée I_V . Dans ce modèle, le courant tunnel est composé de deux termes : le TC et un polynôme de degré 3, P_3 , inspiré du modèle de Karlovsky (Eq. 2.15).

$$J_{BTBT} = TC \cdot P_3, \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial J_{BTBT}}{\partial V} = TC'(V) \cdot P_3(V) + TC(V) \cdot P_3'(V). \quad (2.16)$$

Equation

Modèle I : régime tunnel

Pour avoir des extrema en V_P et V_V , J_{BTBT} doit satisfaire les conditions suivantes :

$$\text{à } V = 0 : P_3(0) = 0, \quad (2.17)$$

$$\text{à } V = V_P : TC' = 0 \Rightarrow P_3'(V_P) = 0, \quad (2.18)$$

$$\text{à } V = V_V : TC \approx 0 \Rightarrow P_3(V_V) = 0. \quad (2.19)$$

En réalité, la dernière condition est une approximation car l'effet tunnel ne s'arrête pas exactement en V_V , mais à une tension légèrement supérieure. Pour cette première approximation, cela permet d'avoir un minimum local à la bonne tension. Ces trois conditions donnent l'expression suivante pour la partie polynomiale :

$$P_3 = V \cdot (V^2 - \nu_{pv}V + \nu_{pv}V_V - V_V^2), \quad (2.20)$$

avec

$$\nu_{pv} = \frac{3}{2}(V_V + V_P). \quad (2.21)$$

Modulo le facteur d'échelle A et TC , l'équation 2.20 traduit la contribution de l'effet tunnel dans la courbe $I(V)$.

Lorsque l'on trace la partie polynomiale uniquement (courbe orange, Fig. 2.6), on constate que les tensions pic et, dans une moindre mesure, vallée sont alignées avec les données expérimentales, mais que les pentes autour de I_P ne correspondent pas. On constate cependant que la prise en compte de TC (courbe bleue, Fig. 2.6) corrige ce dernier défaut et aligne le pic simulé sur V_P expérimental.

2.4.3 Le courant vallée

Comme le coefficient TC est calculé pour la partie tunnel uniquement, la fin de la courbe polynomiale est nulle (Fig 2.6 courbe bleue). L'équation de Chynoweth *et al.*[96] (courbe rouge) améliore la précision du modèle en corrigeant la position la tension vallée et en augmentant le courant I_V sur la courbe $I(V)$ globale (courbe noire). Ce courant, appelé courant vallée ou courant d'excès, est la partie de la courbe la plus difficile à

modéliser car elle fait la transition entre les régimes tunnel et de dérive.

Equation

Modèle I : courant vallée

$$J_{Ch} \propto D_v P, \quad (2.22)$$

avec

$$P = \exp\left(-\frac{\alpha E_t^{3/2}}{F}\right), \quad (2.23)$$

$$E_t = E_G - qV + E_{Fn} + E_{Fp}, \quad (2.24)$$

$$F = 2 \frac{\sqrt{V_{bi} - V}}{W_{ZCE}}, \quad (2.25)$$

$$\alpha = \theta \cdot 4 \frac{\sqrt{2m_e^*}}{3q\hbar}, \text{ avec } 0.5 < \theta < 1.5. \quad (2.26)$$

E_t est l'énergie de la barrière face à la charge (qui est proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux côtés de la jonction), F est le champ électrique maximal pour une jonction abrupte et P est la probabilité pour un porteur de traverser le gap (ce qui est semblable au TC). D_v est la densité volumique des états occupés au dessus de la bande de valence pour une énergie donnée (c'est-à-dire les états occupés des niveaux énergétiques des défauts dans le gap). Pour un matériau pur, cette densité sera très basse, conduisant à un courant d'excès très faible.

L'expression du courant incluant la contribution du courant vallée donne l'expression suivante :

$$J = A \cdot TC \cdot V(V^2 - \nu_{pv}V + \nu_{pv}V_V - V_V^2) + A' \cdot J_{Ch}(\theta) \quad (2.27)$$

La forme du courant vallée dépend principalement de θ (Fig. 2.7). De fait, le modèle a trois paramètres d'entrée (N_A , N_D et T) et trois paramètres d'ajustement (les facteurs d'échelle A , A' et θ). Avec cette expression, le courant vallée est non nul (Fig. 2.6, courbe noire pleine) et la partie de dérive permet de suivre les données expérimentales.

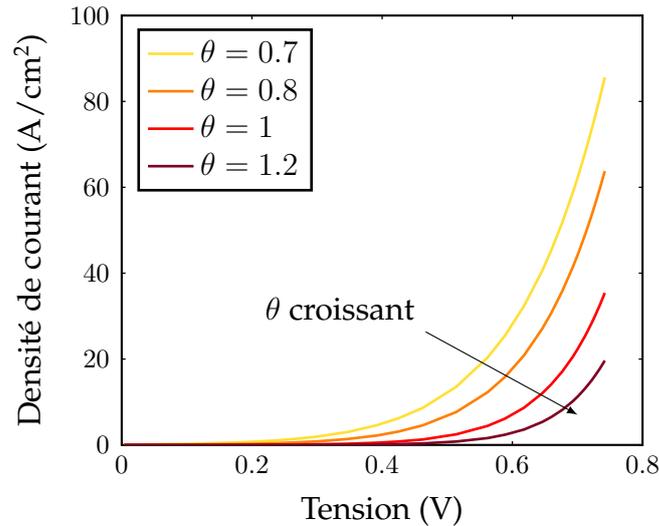


FIG. 2.7 – Influence du paramètre θ sur la forme de la courbe en régime diode.

2.4.4 Influence de la température

Comme mentionné pour le modèle de Karlovsky, les hypothèses amenant à la détermination du polynôme du troisième degré ne sont valides que lorsque la largeur des quasi-niveaux de Fermi est inférieure à $2k_B T$. Or la largeur des niveaux de Fermi varie en fonction de la température et des niveaux de dopages. Plus la température augmente et plus le dopage est élevé, plus cette largeur diminue. En calculant les largeurs des niveaux de Fermi en fonction de ces deux paramètres, on peut déterminer les courbes limites de validité du modèle pour les deux types de dopages (Fig. 2.8). Pour un dopage de 1×10^{20} at/cm³, la limite de $2k_B T$ est atteinte à partir de 345 K. Les limites à $3k_B T$ et $4k_B T$ sont également tracées afin de mesurer la marge d'erreur entre les limites. Ainsi, si le modèle est appliqué sur une jonction tunnel dopée à 1×10^{20} at/cm³ à une température de 300 K, la limite de $2k_B T$ est dépassée mais celle de $3k_B T$ n'est pas encore atteinte. Le modèle sera donc en limite de fonctionnement, mais avec des résultats encore exploitables.

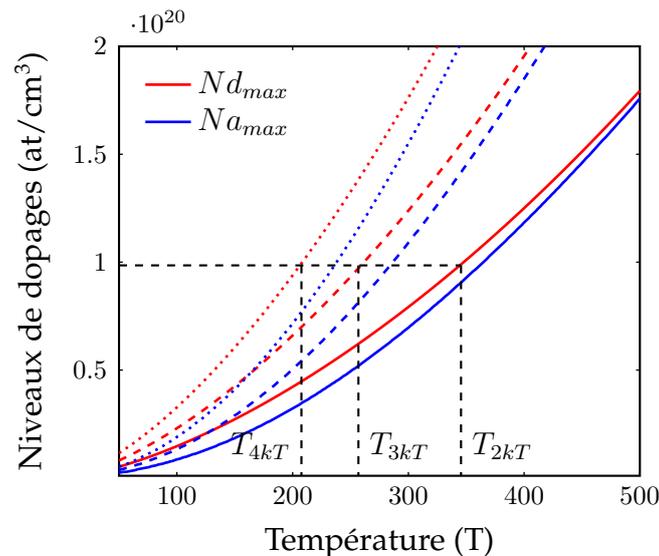


FIG. 2.8 – Niveaux de dopages pour lesquels $E_C - E_{Fn}$ et $E_V - E_{Fp}$ sont égaux à $2k_B T$ (courbes pleines), $3k_B T$ (courbes en tirets), $4k_B T$ (courbes pointillées) pour du Silicium.

Afin de confirmer ce dernier point, on a testé le comportement du modèle sur une jonction tunnel à différentes températures (Fig. 2.9). La courbe simulée est tracée pour des températures allant de 200 K à 500 K. La jonction tunnel est dopée à 1×10^{20} at /cm³, la limite de $2k_B T$ est donc de 345 K. Si l'on compare l'évolution des courbes à différentes températures, on constate bien une amélioration du fit lorsque la température augmente. L'espace au niveau de la vallée se réduit et les courants pic et vallée se rapprochent de la courbe expérimentale. En particulier, on constate que les courbes à 300 K et 400 K sont les plus proches entre elles et de la courbe expérimentale. En revanche, une trop basse température voit un décalage plus important. En effet, à 200 K, on est en-dessous de la limite de $4k_B T$ et le décalage en tension du pic et de la vallée augmente notablement. A l'inverse, à 500 K, la température est bien dans les limites du modèle mais trop éloignée des conditions de mesures expérimentales. On observe alors un nouvel éloignement en tension et courant par rapport à la courbe expérimentale.

En résumé, la limite théorique de $2k_B T$ peut être dépassée en restant inférieure à $3k_B T$, tout en gardant des résultats proches des valeurs expérimentales. On constate également que, dans le cas où l'on ne connaît pas la température de mesure d'une courbe expérimentale, celle-ci peut être retrouvée en appliquant le modèle à différentes températures. Lorsque celle-ci sera trop élevée, la courbe simulée s'éloignera à nouveau de la courbe expérimentale.

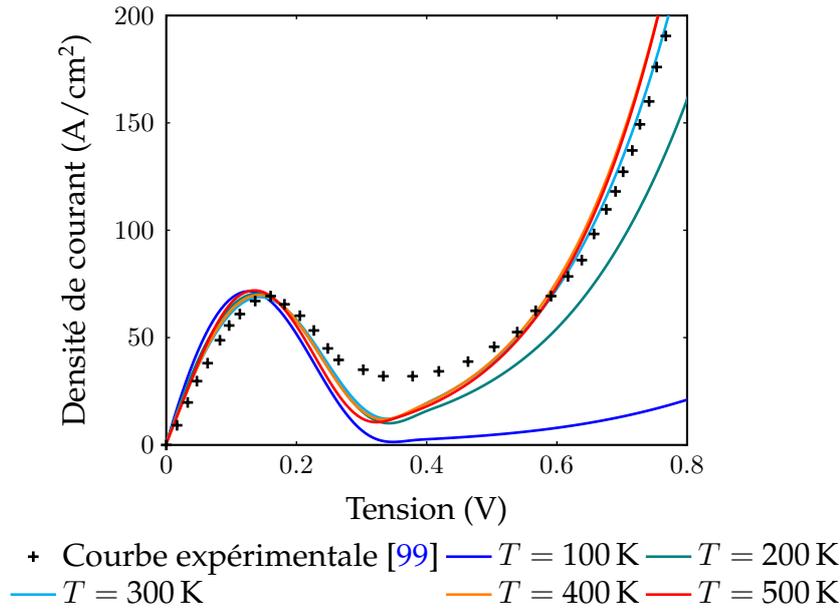


FIG. 2.9 – Impact de la température sur le modèle d'une jonction tunnel.

Résultat

Modèle I

Après avoir défini comment calculer le Transmission Coefficient, on a développé un premier modèle dont l'objectif est de suivre une courbe expérimentale à partir de 3 paramètres d'entrée : les 2 niveaux de dopages et la température. La courbe simulée est ensuite ajustée à l'aide de 3 paramètres de simulation : deux facteurs d'échelle A et A' pour chaque contribution (tunnel et dérive) et un paramètre θ qui corrige la courbure de la partie dérive. La forme finale de ce premier modèle est composée d'une partie polynomiale inspirée du modèle de Karlovsky complétée par le TC et du modèle de Chynoweth pour la partie du courant vallée.

$$J = A \cdot TC \cdot V(V^2 - \nu_{pv}V + \nu_{pv}V_V - V_V^2) + A' \cdot J_{Ch}(\theta) \quad (2.28)$$

Ce modèle a permis de suivre une courbe expérimentale d'une jonction tunnel de Silicium et de montrer une partie vallée relativement proche de la courbe expérimentale en comparaison des modèles analytiques de jonction tunnel présentés dans l'état de l'art [82].

2.5 Nouveau modèle : Modèle direct II

2.5.1 Description

Dans la partie précédente, on a vu qu'à partir de 3 paramètres d'entrée (les dopages et la température), on pouvait ajuster une courbe théorique sur une courbe expérimentale et en déduire le niveau de contribution des effets tunnel et de dérive. Dans cette partie, on cherche à étendre le modèle pour l'appliquer en direct, c'est-à-dire, pouvoir prédire la forme de la courbe $I(V)$ ainsi que la position des tensions pic et vallée en l'absence de

données expérimentales. De la même manière que pour le modèle précédent, on travaille sur une jonction p+/n+ sur Silicium. L'algorithme suit les étapes décrites ci-dessous. Pour déterminer V_P , on utilise le calcul du TC avec la même relation que précédemment (Eq. 2.3) modulo un coefficient K (de l'ordre de 1.46) qui ajuste E_{tunnel} (Eq. 2.29), l'énergie des charges qui passent par effet tunnel.

$$E_{tunnel} = \left\{ E, E_f - qV < \mathbf{K} \cdot E < qV_{bi} - E_g - \frac{qV}{2} \right\}, \quad (2.29)$$

$$E_{drift} = \left\{ E, E \geq qV_{bi} - E_g - \frac{qV}{2} \right\}, \quad (2.30)$$

Dans ce modèle, on appliquera également le TC du régime de dérive pour la deuxième partie de l'équation pour remplacer le modèle de Chynoweth. Une fois TC calculé, V_P correspond à la tension de TC_{tunnel} maximum.

Description

Modèle II : Variable V_x

On introduit également une nouvelle variable : V_x qui est le 0 de la droite passant par les deux extrema de la caractéristique $I(V)$, à savoir la droite passant par (V_P, I_P) et (V_V, I_V) (Fig 2.10). En effet, la différence $V_x - V_V$ a l'avantage d'être reliée au rapport entre I_P et I_V , appelé communément $PVCR$ (Peak to Valley Current Ratio).

$$V_x - V_V = (V_x - V_V) \cdot PVCR \quad (2.31)$$

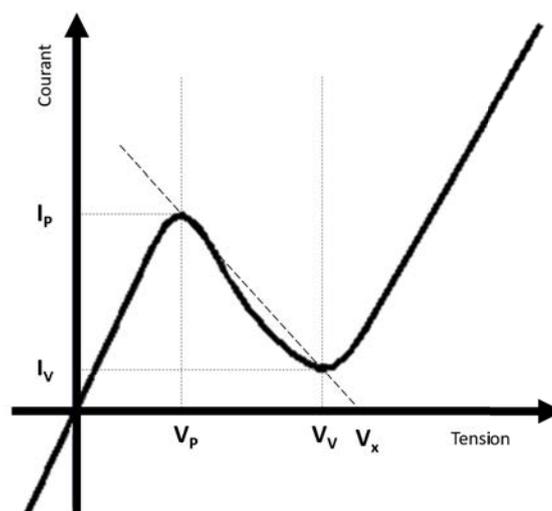


FIG. 2.10 – Représentation de V_x sur une courbe $I(V)$ modèle.

Le $PVCR$ est utilisé pour indiquer la performance d'une jonction tunnel. Plus ce rapport est grand, plus la jonction conduit le courant.

Pour déterminer V_x et V_V , il nous faut les relier au $PVCR$. Pour cela, on a rassemblé les caractéristiques de plusieurs courbes $I(V)$ de jonctions tunnel pour des $PVCR$ allant de 1.26 à 5.55. Pour chaque courbe, on a extrait les tensions V_x et V_V . Lorsque l'on trace cette quantité en fonction du $PVCR$, on trouve une corrélations semi-empirique qui fonctionne pour une gamme assez large de $PVCR$ avec un coefficient de détermination supérieur à 95% (Fig 2.11).

$$V_x - V_V = \alpha \cdot PVCR^\beta \quad (2.32)$$

Cette relation nous permet donc de déterminer $V_x - V_V$ à partir du $PVCR$ uniquement. Les paramètres α et β sont déterminés par le nombre de points extraits des publications (Fig 2.11). Avec les points collectés à ce stade, on a comme valeurs : $\alpha = 400.81$ V et $\beta = -1.083$.

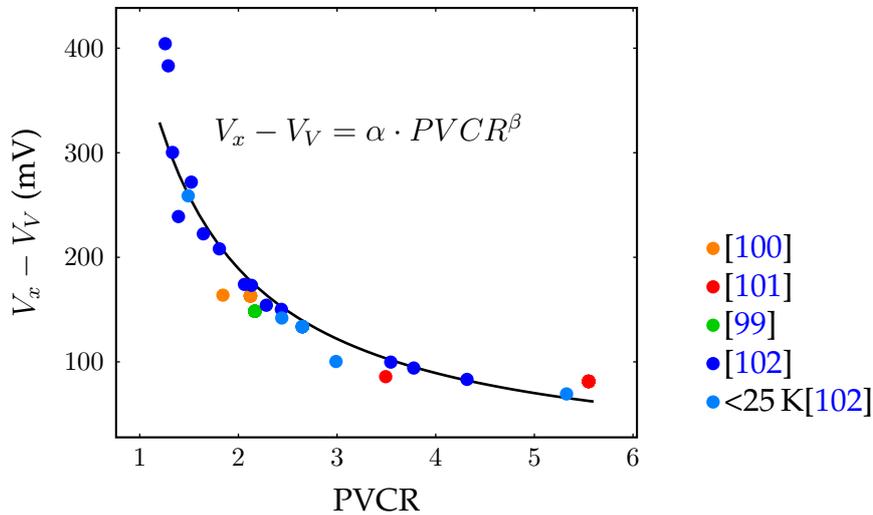


FIG. 2.11 – Relation empirique reliant le $PVCR$ à $V_x - V_V$.

On reprend ensuite la forme polynomiale du premier modèle mais en changeant les hypothèses. En effet, on a vu que la troisième condition concernant V_V est approximative.

Equation

Modèle II : Construction

Les hypothèses de ce modèle sont donc :

$$\text{à } V = 0 : P_3(0) = 0, \quad (2.33)$$

$$\text{à } V = V_P : TC' = 0 \Rightarrow P_3'(V_P) = 0, \quad (2.34)$$

$$\text{à } V = V_V : TC' = 0 \Rightarrow P_3'(V_V) = 0. \quad (2.35)$$

On en déduit ainsi le polynôme suivant :

$$P_3 = V \cdot (V^2 - \nu_{pv}V + 3 \cdot V_V \cdot V_P), \quad (2.36)$$

Pour la partie vallée, on remplace le modèle de Chynoweth par la contribution du TC_{drift} . Ainsi, la variable TC sera la somme des contributions tunnel et de dérive

et permet de couvrir l'ensemble de la courbe et la transition d'un régime à l'autre. La forme finale de ce modèle est donc :

$$J_{th} = A \cdot TC \cdot V \cdot (V^2 - \nu_{pv}V + 3 \cdot V_V \cdot V_P), \quad (2.37)$$

avec $\nu_{pv} = \frac{3}{2}(V_V + V_P)$

On notera que la pondération A et A' du précédent modèle a été remplacée par un unique facteur d'échelle A . En effet, ce modèle donne une première approximation sur la forme de la courbe et sur la position des tensions pic et vallée mais ne renseigne pas sur l'amplitude des courants. Une meilleure approximation du courant serait possible en tenant compte du procédé de fabrication (et en particulier du recuit d'activation des dopants) mais ce sujet n'est pas traité dans ce manuscrit.

2.5.2 Estimation de l'erreur

Afin de mesurer la fiabilité de ce nouveau modèle, on a rassemblé les caractéristiques $I(V)$ de plusieurs travaux [100, 101, 99, 102]. Ce modèle étant semi-empirique, sa précision peut être augmentée en collectant plus de points de données pour la relation entre le PVCR et $V_x - V_V$. Pour cette étude, on a recueilli les données de 19 courbes expérimentales. Pour chaque courbe, on extrait les dopages, le PVCR ainsi que la température. Les PVCR vont de 1.26 à 5.55 et les températures vont de 10 K à 387 K ce qui couvre une gamme représentative de la variété des jonctions tunnel. Il est à noter que le modèle ne fonctionne a priori que pour des températures supérieures à 200 K. Les courbes expérimentales mesurées à basse température servent donc à tester la robustesse du modèle. Dans un premier temps, on détermine pour chaque courbe le coefficient K (Eq. 2.29) optimal en comparant la valeur expérimentale de V_P et sa valeur calculée à partir de TC . On trouve ainsi des valeurs allant de 0.8 à 1.5 avec une moyenne de 1.46 (pour un écart type de 0.135) que l'on gardera comme valeur par défaut.

Pour comparer les simulations, on mesure l'écart résiduel défini par :

$$SS_{res} = \frac{1}{N} \sum \left(\frac{J_{th} - J_{exp}}{J_{th}} \right)^2 \quad (2.38)$$

avec N le nombre de points. Entre la première simulation sans optimisation du coefficient K et celle où on utilise la valeur moyenne de K , on a diminué le SS_{res} de 70.87%. Enfin, on trace pour chaque jeu de données expérimentales (J_{exp}), les courbes théoriques associées (J_{th}) et on compare les positions des tensions pic et vallée ainsi que la forme de la courbe théorique (Fig. 2.12). On constate dans un premier temps que les courbes qui sont les plus prédictibles sont celles qui ont une pente plus importante dans la région ohmique, c'est-à-dire une résistance série plus faible. L'erreur SS_{res} sur les courbes ayant une forme en S uniquement, diminue de 1.4% par rapport à l'erreur sur l'ensemble des courbes. Lorsque l'on compare l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales de V_V et V_P ,

on mesure :

- V_P : un écart moyen de 2.83% soit 0.018 V
- V_V : un écart moyen de 1.47% soit 0.025 V

Une fois de plus, ce modèle étant semi-empirique, sa précision augmente avec le nombre de courbes expérimentales exploitées pour affiner le paramètre K et la détermination de V_x . De la même manière, pour la mesure de l'erreur, les valeurs présentées ci-dessus doivent évoluer avec l'ajout de nouvelles courbes. On peut néanmoins souligner que l'erreur de prédiction des valeurs de V_V et V_P reste inférieure à 3%.

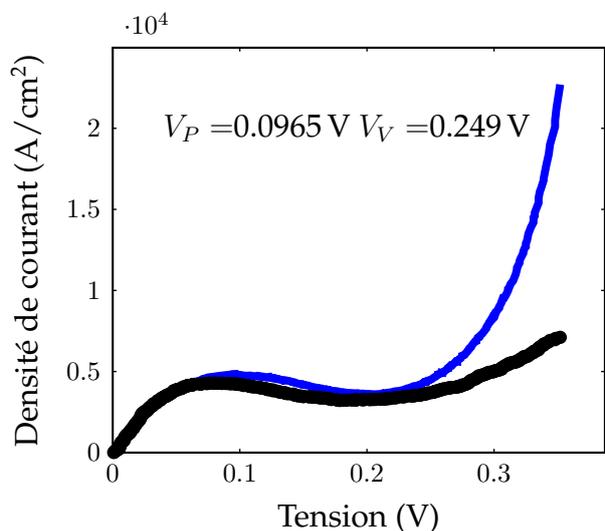
Résultat

Modèle II

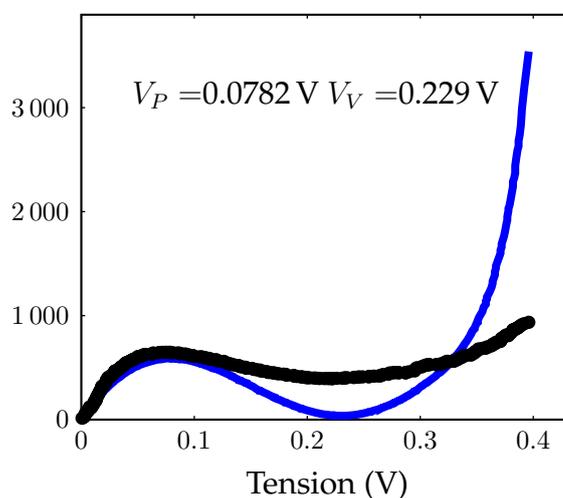
Le deuxième modèle développé dans ce chapitre permet de prédire le comportement d'une jonction tunnel à partir de 4 paramètres d'entrée : les niveaux de dopages, la température et le PVCR (peak to valley current ratio). En particulier, il permet de prédire les valeurs de V_P et V_V avec des précisions inférieures à 3% sur des jonctions tunnel de Silicium provenant de plusieurs articles indépendants.

2.6 Conclusion Chapitre 2

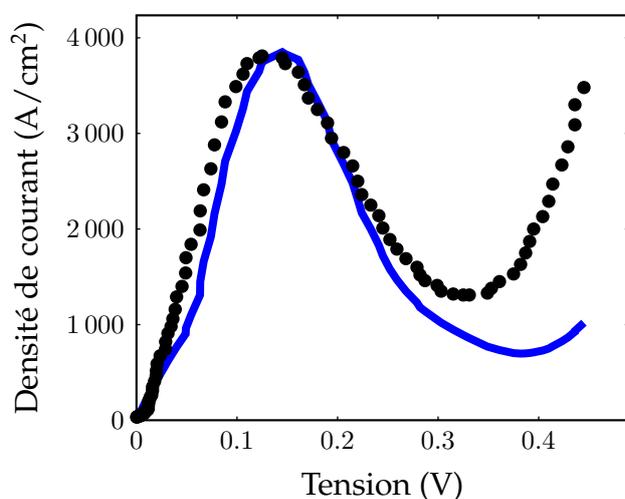
Dans ce chapitre, on a donc vu que la modélisation d'une jonction tunnel était complexe et, à ce jour, non totalement résolue. Suite à la comparaison de modèles triés dans la littérature, un nouveau modèle a été développé afin de corréliser des courbes expérimentales et remonter aux contributions des effets de dérive et tunnel. Un deuxième modèle a ensuite été proposé pour prédire la forme d'une courbe expérimentale, en particulier la position des tensions pic et vallée à partir des dopages et du *PVCR*. Ceux-ci ont été développés pour des jonctions tunnel p+/n+ en Silicium avec un effet tunnel direct dominant. L'étude de ces modèles a permis une meilleure compréhension du régime tunnel, et en particulier, sur la transition entre le régime tunnel et le régime de dérive. Dans le chapitre suivant, on s'intéressera aux méthodes de réalisation des jonctions tunnel. En particulier, on détaillera les techniques utilisant l'implantation ionique, les étapes de fabrication et de caractérisations associées.



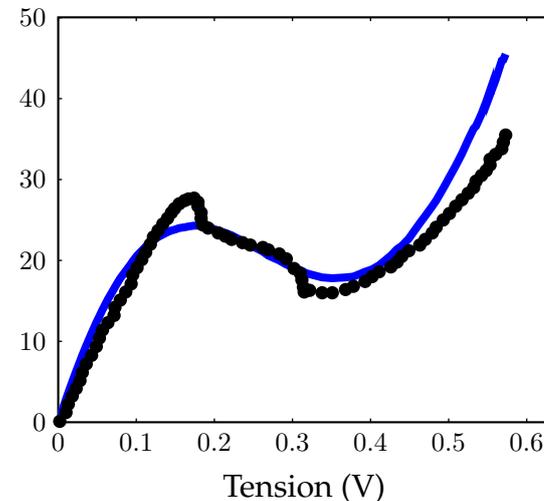
(a) Nanofil de Silicium [102] avec
 $PVCR = 1.332$
 $N_A = 1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$
 $N_D = 6 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$



(b) Nanofil de Silicium [102] avec
 $PVCR = 1.645$
 $N_A = 1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$
 $N_D = 6 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$



(c) Nanofil de Silicium [102] avec
 $PVCR = 2.989$
 $N_A = 9 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$
 $N_D = 5 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$



(d) Jonction en Silicium [100] avec
 $PVCR = 1.843$
 $N_A = 5 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$
 $N_D = 2 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$

FIG. 2.12 – Exemples d'application du modèle II sur différentes jonctions p+/n+ en Silicium. Les valeurs de V_V et V_P indiquées sont calculées avec le modèle.

Références Chapitre 2

- [76] B. T. MATTHIAS et R. M. BOZORTH. « Ferromagnetism of a Zirconium-Zinc Compound », *Physical Review* 109.2 (15 jan. 1958), p. 604-605. ISSN : 0031-899X.
- [77] S. GONG, Z. H. ZHU et Z. LI. « Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19.7 (2017), p. 5113-5120. ISSN : 1463-9076, 1463-9084.
- [78] S. K. KHANNA et J. LAMBE. « Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy », *Science* 220.4604 (24 juin 1983), p. 1345-1351. ISSN : 0036-8075, 1095-9203.
- [79] A. GEHRING. *Dissertation Andreas Gehring*. 2003. (Visité le 23/10/2017).
- [80] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOE. *Quantum Mechanics, 2 Volume Set*. Wiley, 1992. ISBN : 978-0-471-56952-7.
- [81] Y. LIU et al. « Modeling Multijunction Solar Cells by Nonlocal Tunneling and Subcell Analysis », *IEEE Journal of Photovoltaics* 8.5 (sept. 2018), p. 1363-1369. ISSN : 2156-3381, 2156-3403.
- [82] M. HERMLE et al. « Numerical simulation of tunnel diodes for multi-junction solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 16.5 (août 2008), p. 409-418. ISSN : 10627995, 1099159X.
- [83] G. A. M. HURKX, D. B. M. KLAASSEN et M. P. G. KNUVERS. « A new recombination model for device simulation including tunneling », *IEEE Transactions on electron devices* 39.2 (1992), p. 331-338.
- [84] D. B. M. KLAASSEN. *Simulation of semiconductor devices and processes*. W. Fichtner, D. Aemmer. T. 4. Physical Modelling for Bipolar Device Simulation. Zurich (Switzerland) : Hartung-Gorre, 12 sept. 1991.
- [85] E. O. KANE. « Theory of Tunneling », *Journal of Applied Physics* 32.1 (jan. 1961), p. 83-91. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [86] R. TSU et L. ESAKI. « Tunneling in a finite superlattice », *Applied Physics Letters* 22.11 (juin 1973), p. 562-564. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [87] R. TSU et L. ESAKI. « Nonlinear Optical Response of Conduction Electrons in a Superlattice », *Applied Physics Letters* 19.7 (oct. 1971), p. 246-248. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [88] KELDYSH. « Behaviour of non-metallic crystals in strong electric fields », *Soviet Physics JETP* 6.4 (avr. 1958).
- [89] E. O. KANE. « Zener tunneling in semiconductors », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 12.2 (1960), p. 181-188.

- [90] J. KARLOVSKY. « Simple Method for Calculating the Tunneling Current of an Esaki Diode », *Physical review* 127.2 (1962).
- [91] C. DUKE. *Tunneling in Solids*. Academic Press. T. 167. supplement 10. New York : Solid State Physics, 1969. 356 p.
- [92] R. COUDERC, M. AMARA et M. LEMITI. « Reassessment of the intrinsic carrier density temperature dependence in crystalline silicon », *Journal of Applied Physics* 115.9 (2014), p. 093705.
- [93] S. M. SZE et K. K. NG. *Physics of semiconductor devices*. 3rd ed. Hoboken, N.J : Wiley-Interscience, 2007. 815 p. ISBN : 978-0-471-14323-9.
- [94] A. SCHENK. « Finite-temperature full random-phase approximation model of band gap narrowing for silicon device simulation », *Journal of Applied Physics* 84.7 (oct. 1998), p. 3684-3695. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [95] N. MOULIN et al. « Tunnel junction I(V) characteristics : Review and a new model for p-n homojunctions », *Journal of Applied Physics* 126.3 (21 juill. 2019), p. 033105. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [96] A. G. CHYNOWETH, W. L. FELDMANN et R. A. LOGAN. « Excess tunnel current in silicon Esaki junctions », *Physical Review* 121.3 (1961), p. 684.
- [97] T. A. DEMASSA et D. KNOTT. « The prediction of tunnel diode voltage-current characteristics », *Solid State Electronics* (1969).
- [98] D. K. ROY. « On the prediction of tunnel diode I-V characteristics », *Solid-State Electronics* 14.6 (1971), p. 520-523.
- [99] Y. YAN et A. C. SEABAUGH. « Silicon-based tunnel diode technology ». Thèse de doct. Notre Dame, Indiana, 2008.
- [100] JINLI WANG et al. « Silicon tunnel diodes formed by proximity rapid thermal diffusion », *IEEE Electron Device Lett.* 24.2 (fév. 2003), p. 93-95. ISSN : 0741-3106, 1558-0563.
- [101] A. FAVE et al. « Fabrication of Si tunnel diodes for c-Si based tandem solar cells using proximity rapid thermal diffusion », *Energy Procedia* 124 (sept. 2017), p. 577-583. ISSN : 18766102.
- [102] H. SCHMID et al. « Silicon Nanowire Esaki Diodes », *Nano Letters* 12.2 (8 fév. 2012), p. 699-703. ISSN : 1530-6984, 1530-6992.

Chapitre 3

Conception et élaboration de la jonction tunnel

Dans ce chapitre, on s'intéresse particulièrement à l'élaboration de la jonction tunnel en suivant les principales étapes de fabrication. Dans un premier temps, on choisit la technique de dopage la plus adaptée pour la géométrie de la cellule étudiée. Dans un second temps, on s'intéresse à l'implantation ionique et à la détermination de ses paramètres clés. Dans un troisième temps, on étudie le phénomène d'activation lors du recuit et ses différentes influences sur les profils de dopage.

3.1 Comment doper la zone tunnel ?

Dans le cas d'une jonction tunnel verticale, on cherche à créer un profil de dopage très contrasté avec un dopage élevé n+ d'un côté et p+ de l'autre ($> N_C$, N_V respectivement). Les deux zones doivent également être clairement localisées pour ne pas se compenser sur une largeur trop importante ($< 1 \mu\text{m}$) (Fig. 3.1).

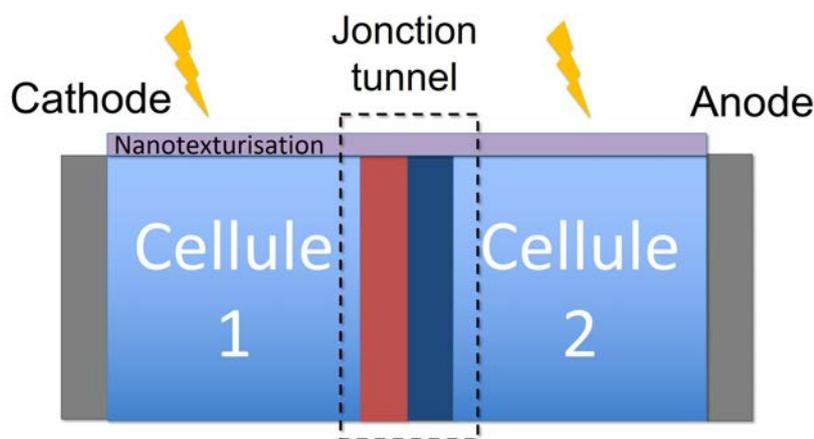


FIG. 3.1 – Schéma de principe du profil de dopage d'une JT verticale (échelles non respectées). La zone rouge représente la zone n+, la zone bleu foncé représente la zone p+. La cellule est éclairée par le dessus.

3.1.1 Choix de la technique de dopage

L'étape clé de la fabrication d'une jonction tunnel est l'étape de dopage. En effet, c'est celle qui déterminera si la jonction sera de type tunnel et quel(s) type(s) d'effet(s) tunnel aura(ont) lieu. Pour doper du Silicium, les éléments les plus couramment utilisés sont situés dans les colonnes III et V du tableau périodique, en particulier le Bore et le Phosphore (types p et n respectivement). Outre leur charge électronique opposée, ces espèces sont caractérisées par leurs tailles et masses. En effet, avec un rayon de 85 pm contre 100 pm pour le Phosphore, l'atome de Bore est assez petit pour pénétrer facilement la matière (le Silicium a un rayon atomique de 111 pm). Ainsi, il sera plus facile d'obtenir un dopage p important en profondeur. A l'inverse, la masse importante de l'atome de Phosphore tendra à favoriser un dopage important en surface et augmentera le taux d'amorphisation du Silicium dans cette zone. Pour doper le Silicium, plusieurs techniques sont possibles.

Les principales techniques pour obtenir une zone dopée sont la diffusion thermique, l'épitaxie et le dépôt en phase vapeur (CVD). Chacune de ces techniques permet de nombreuses géométries et dopages par plusieurs espèces. Elles ont cependant l'inconvénient d'être plus adaptées pour doper des couches horizontales. Le dopage ou la croissance de couches verticales est possible mais présente de nombreux verrous technologiques (uniformité du dépôt et du dopage, accord de maille avec le substrat, facteurs de forme limités...).

Pour ces raisons, nous avons choisi de travailler en collaboration avec des laboratoires partenaires sur de l'implantation ionique. Il s'agit d'une technique très utilisée et qui présente plusieurs avantages. Elle peut doper des surfaces entières ou des zones localisées définies par un masque. La profondeur de dopage est contrôlée par l'énergie à laquelle les dopants sont accélérés. Le profil par défaut d'une implantation ionique est une cloche gaussienne, ce qui limite l'uniformité du dopage dans le substrat. Néanmoins, une succession d'implantations à différentes énergies peut en améliorer l'uniformité. Dans cette thèse, c'est cette technique que l'on a choisi d'utiliser car c'est la seule, à notre sens, qui permet de doper le Silicium sur une géométrie de jonction tunnel verticale.

3.1.2 Principe de l'implantation ionique

Le principe de l'implantation ionique est le suivant (Fig. 3.2). A partir d'une source (solide ou gazeuse), on extrait des ions sous forme de plasma en appliquant une forte tension. Ces ions sont conduits vers un aimant qui applique un champ magnétique d'une intensité fixée. Ce champ magnétique dévie les ions et les trie suivant leurs masses. Les ions plus lourds se retrouvent dans la courbe externe du virage, tandis que les ions plus légers se retrouvent sur la courbe interne. Seuls les ions ayant la masse voulue vont vers l'échantillon, tandis que les autres sont arrêtés par un diaphragme variable. Les ions arrivent sur l'échantillon et pénètrent la matière plus ou moins profondément.

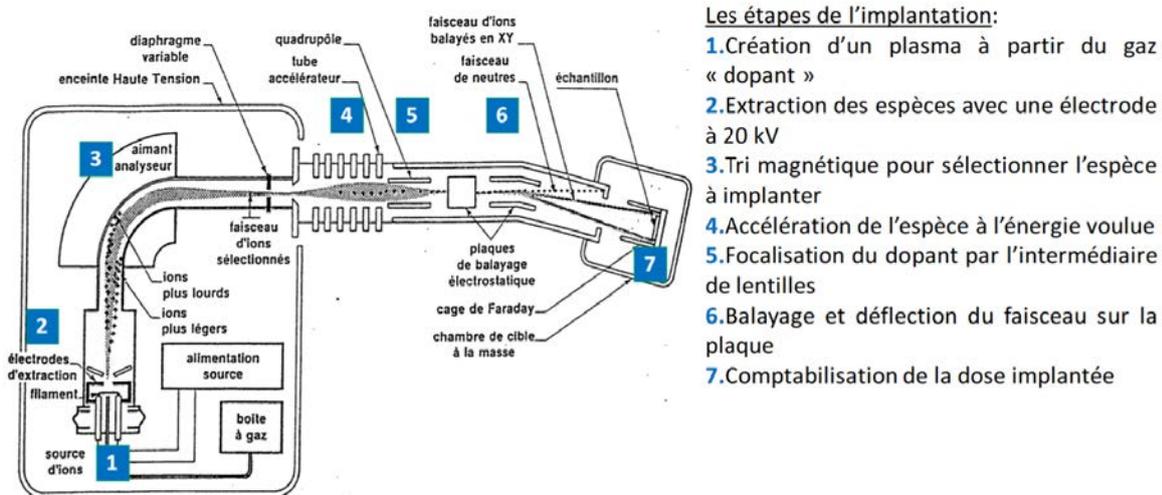


FIG. 3.2 – Schéma de principe d'un implantateur (CIME Grenoble INP)

3.1.3 Les paramètres clés de l'implantation ionique

Lors d'une implantation ionique, plusieurs paramètres clés sont à ajuster.

- **La dose** : il s'agit de la quantité d'ions (en at/cm^2) envoyés sur l'échantillon. Elle est contrôlée par le courant de comptabilisation des ions implantés au niveau de l'échantillon. En pratique, la dose n'est pas uniforme en profondeur mais suit une courbe de type Gaussienne dont la largeur est ΔR_p (Fig. 3.3).
- **L'énergie** : il s'agit de l'énergie d'accélération atteinte par les ions. Plus l'énergie est élevée, plus la vitesse à laquelle les ions arrivent sur la surface est grande. De fait, l'énergie contrôle directement la profondeur de la zone dopée, c'est-à-dire la position du maximum du profil Lorentzien (paramètre R_p sur la Fig 3.3).
- **L'angle d'implantation** : pour implanter un matériau monocristallin, on applique généralement un angle de tilt à l'échantillon. En effet, cet angle permet d'éviter les phénomènes de canalisation. Ce phénomène apparaît lorsque les atomes arrivent perpendiculairement aux plans cristallins. Ceux qui arrivent au niveau des plans denses se trouvent fortement ralentis tandis que ceux arrivant en face de rangées non occupées pénètrent profondément la matière. On se retrouve alors avec des profils de dopages très hétérogènes.

En général, les implantateurs sont réglés sur un angle de 7° , qui ne correspond à aucune structure cristalline [104]. Il ne reste donc que 2 paramètres à optimiser. Pour la dose, on se réfère à des tables de conversion pour atteindre les dopages voulus pour la formation de la jonction tunnel ($N_A > N_V$ pour le Bore et $N_D > N_C$ pour le Phosphore).

Pour l'énergie, on combinera plusieurs énergies d'implantation afin d'obtenir un profil de dopage élevé et relativement uniforme sur la plus grande profondeur possible.

3.1.4 Les implantateurs utilisés

Pour réaliser nos implantations ioniques, nous avons utilisé 2 implantateurs, l'un situé au CIME-MINATEC à Grenoble et l'autre au LAAS de Toulouse.

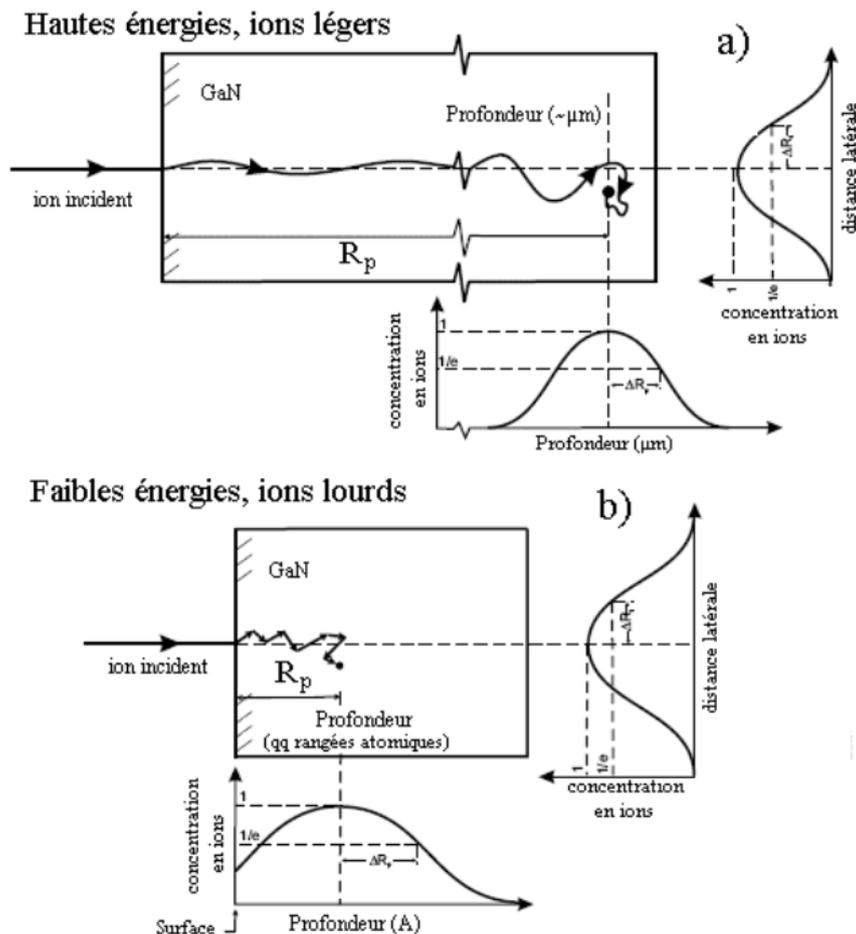


FIG. 3.3 – Schéma du parcours moyen de 2 types d'ions projeté sur 2 axes [103]. (a) Les ions légers ou les ions implantés à haute énergie pénètrent facilement la matière et donnent un R_p grand. (b) Les ions lourds ou les ions implantés à faible énergie restent proches de la surface et donnent un R_p petit.

L'implanteur du CIME-MINATEC

Cet implanteur, fabriqué en 1970, est issu de l'industrie avant d'être reconverti pour la recherche et l'enseignement en 1990. Il peut accepter des wafers de 2 et 4 pouces et comporte un système de chargement et déchargement mécanique automatisé. Il peut implanter 3 dopants (Bore, Phosphore et Arsenic) sur des énergies nominales allant de 30 à 200 keV (d'où le nom donné par la société qui l'a développé : implanteur IMC 200 pour Implanteur Moyen Courant 200keV) pour des doses allant de 10^{11} at/cm² à 10^{16} at/cm² à 7° d'angle (tilt axial). En pratique, son énergie maximale d'implantation est de 150 keV. Les sources sont gazeuses et le changement de l'une à l'autre est assez rapide (quelques minutes). Bien que le temps d'implantation soit très variable d'une espèce à l'autre et en fonction de la dose, cet implanteur a l'avantage d'être proche de l'INL et d'implanter dans des énergies suffisamment hautes pour avoir des jonctions profondes. De plus, il est possible d'implanter plusieurs échantillons simultanément avec un support adapté chargé manuellement, et donc de contrôler assez précisément leur orientation.

L'implanteur du LAAS

Cet implanteur (Fig. 3.4), fabriqué en 1985, a été rétrofité en 2007 par la société IBS. Il peut implanter du Bore, Arsenic, Phosphore, Silicium, Argon, Magnésium et Oxygène sur des énergies allant de 3 à 190 keV pour des doses allant de 10^{12} at/cm² à 10^{16} at/cm² avec un angle de tilt de 7°. Au cours d'une implantation, la température de la source (gazeuse pour le Bore et solide pour l'Arsenic et le Phosphore) peut varier de 60 °C (pour le Bore) à 350 °C (pour le Phosphore). Pour des raisons de sécurité, il faut donc attendre plusieurs heures entre deux changements de source, le temps que celles-ci refroidissent, puis refaire le vide dans l'enceinte. Le chargement est manuel et ne permet d'implanter qu'un échantillon à la fois (wafer de 6 pouces maximum). Cet équipement est principalement utilisé pour du dopage de composants semi-conducteurs mais peut être également utilisé pour du traitement de surface à faible énergie. Il a l'avantage de pouvoir monter plus haut en énergie et de prendre de petits échantillons.



FIG. 3.4 – Photographie de l'implanteur du LAAS à Toulouse. Arrivée du plasma d'implantation par la gauche sur l'échantillon installé dans le sas à droite.

Résultat

Bilan des paramètres d'implantation ionique

Parmi les différentes techniques de dopage du Silicium, l'implantation ionique apparaît comme la technique la plus adaptée pour une configuration verticale. Cette technique nécessite cependant d'optimiser 2 paramètres en particulier : les doses et les énergies d'implantation pour chaque espèce. Sur les deux implanteurs utilisés, l'angle d'implantation est fixé à 7° par rapport à la normale à l'échantillon. Dans la partie suivante, on présentera comment choisir ces deux paramètres afin d'obtenir un dopage uniforme en profondeur et à intensité suffisante pour avoir une jonction tunnel la plus longue possible.

3.2 Détermination des paramètres d'implantation sous SILVACO

Dans cette partie, on cherche à déterminer par simulation les paramètres d'implantation, en particulier :

- l'épaisseur du masque d'implantation ionique pour localiser précisément la JT ;
- les doses et énergies d'implantation pour le Bore et le Phosphore.

En termes de charte graphique, les données relatives au Bore seront représentées en bleu tandis que les données relatives au Phosphore seront représentées en rouge.

3.2.1 Présentation de la structure étudiée et validation des simulations

Les simulations suivantes sont réalisées sous SILVACO à partir du moteur Athena. La structure simulée est composée d'un empilement de Silicium de 1.1 μm (d'un substrat SOI) de type p dopée à $1.0 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$, d'une couche de Nitrure de 500 nm et d'une couche de Silice de 100 nm. Une tranchée de 2 μm de large est creusée à travers le masque (Nitrure + Silice) et dans 300 nm de Silicium (Fig. 3.5).

Les dopages visés sont de $1.0 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ pour le Bore et $2.0 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ pour le Phosphore avec une zone fortement dopée la plus profonde possible. On cherche ainsi à garder un dopage n dominant dans la jonction tunnel n+/p+. Les doses d'implantation ionique correspondantes sont de $1.5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ pour le Phosphore et $1.0 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ pour le Bore. Après des premières expériences, on les ajuste à $1.7 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ pour le Phosphore et $1.2 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ pour le Bore pour s'assurer d'atteindre les dopages visés. Les implantations des deux espèces se font suivant deux angles opposés par rapport à la normale au substrat ($+7^\circ$ pour une espèce et -7° pour la deuxième espèce) afin de séparer les deux dopages dans le Silicium (Fig. 3.5). En effet, ces angles d'implantation permettent la séparation des zones implantées de manière automatique (sans besoin d'alignement entre deux lithographies par exemple). La zone dopée n+ aura ainsi naturellement tendance à s'aligner sur un côté au fond de l'ouverture du masque, tandis que la zone dopée p+ sera localisée de l'autre côté (zones bleue et rouge sur la Fig. 3.5). Sur la figure 3.5, on cherche à favoriser le dopage de la jonction tunnel verticale (encadré plein) par rapport à la jonction horizontale (encadré pointillé) qui s'accompagne d'une résistance série. Les îlots visibles en fond de substrat découlent de la simulation numérique. Augmenter le nombre de trajectoires simulées et affiner le maillage peut réduire cet effet au détriment du temps de calcul.

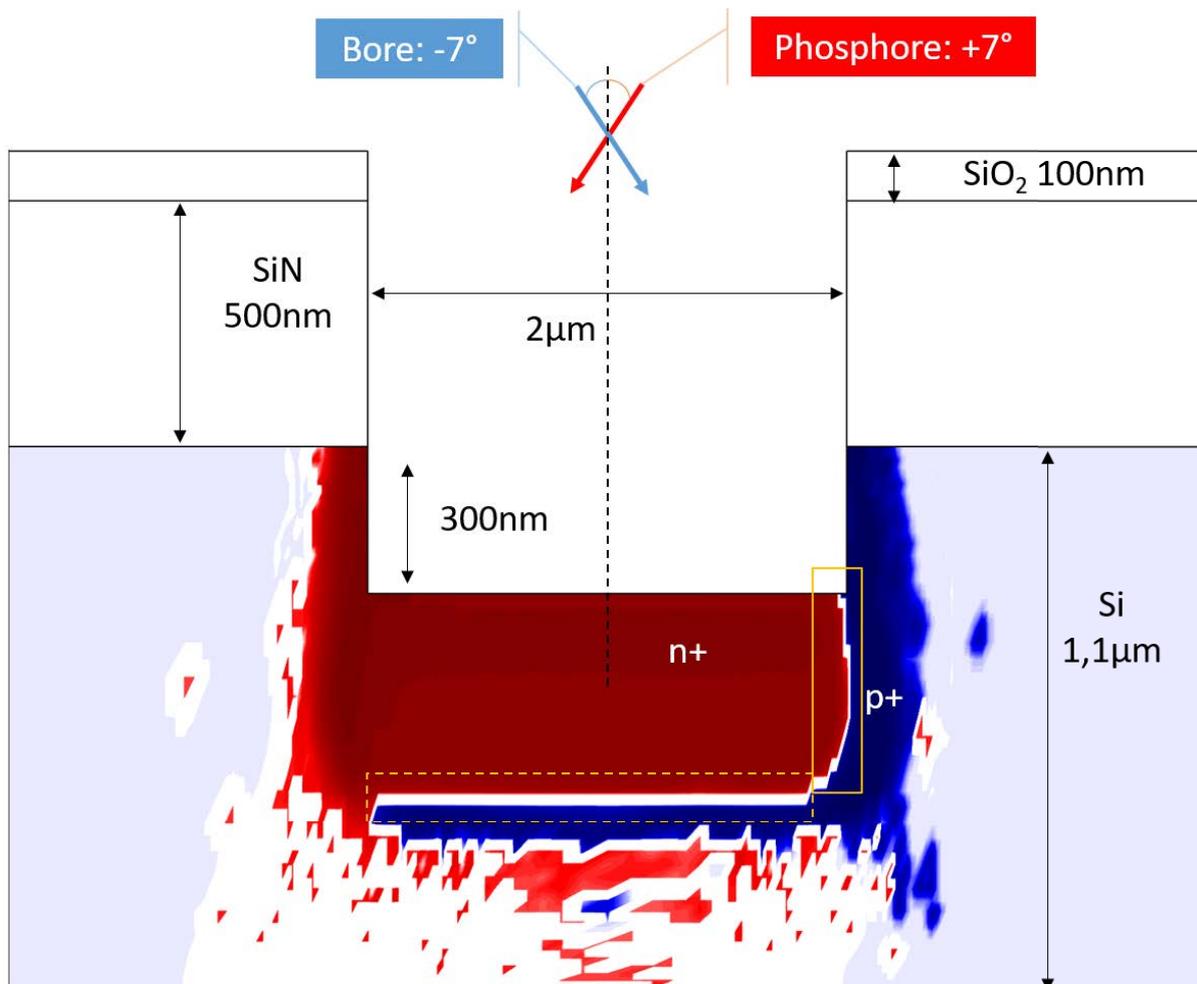


FIG. 3.5 – Exemple de simulation d'implantation ionique sous SILVACO avec détails sur la géométrie. On distingue ici la séparation entre les zones n+ (rouge) et p+ (bleu).

Pour cela, on valide dans un premier temps l'utilisation du simulateur en comparant un profil de dopage simulé après recuit d'activation de 5 s à 1060°C et un profil de dopage expérimental (Fig. 3.6). On constate que les positions des pics de dopages simulés correspondent à celles des courbes expérimentales (avec toutefois un léger décalage pour le pic de Phosphore). De plus, la position de la jonction tunnel correspond sur les deux sets de courbes (position à $0.2\ \mu\text{m}$). En dehors des pics, on constate cependant que les courbes simulées sous-estiment la répartition des dopants dans le Silicium. En effet, le recuit est modélisé par une diffusion à température et temps fixé. Parmi les différences entre les recuits simulé et expérimental, le recuit expérimental comprend la rampe de montée en température qui dure au moins 10 s ainsi que le refroidissement. Ces étapes transitoires supplémentaires, bien que courtes, affectent la localisation des pics et peuvent générer un début de diffusion qui les élargit.

Dans le reste des simulations, on gardera donc en tête que les positions des maxima de dopages et de la jonction tunnel peuvent être lues sur les simulations mais que la largeur des zones de fort dopage est sous-estimée. De même, les dopages nets (différence entre dopages actifs) sont sous-estimés dans les simulations par rapport aux résultats expérimentaux. Les études théoriques seront donc des comparaisons qualitatives entre

différentes conditions d'implantation et/ou de recuit. Pour des études quantitatives sur les niveaux de dopage, on utilisera préférentiellement des données expérimentales.

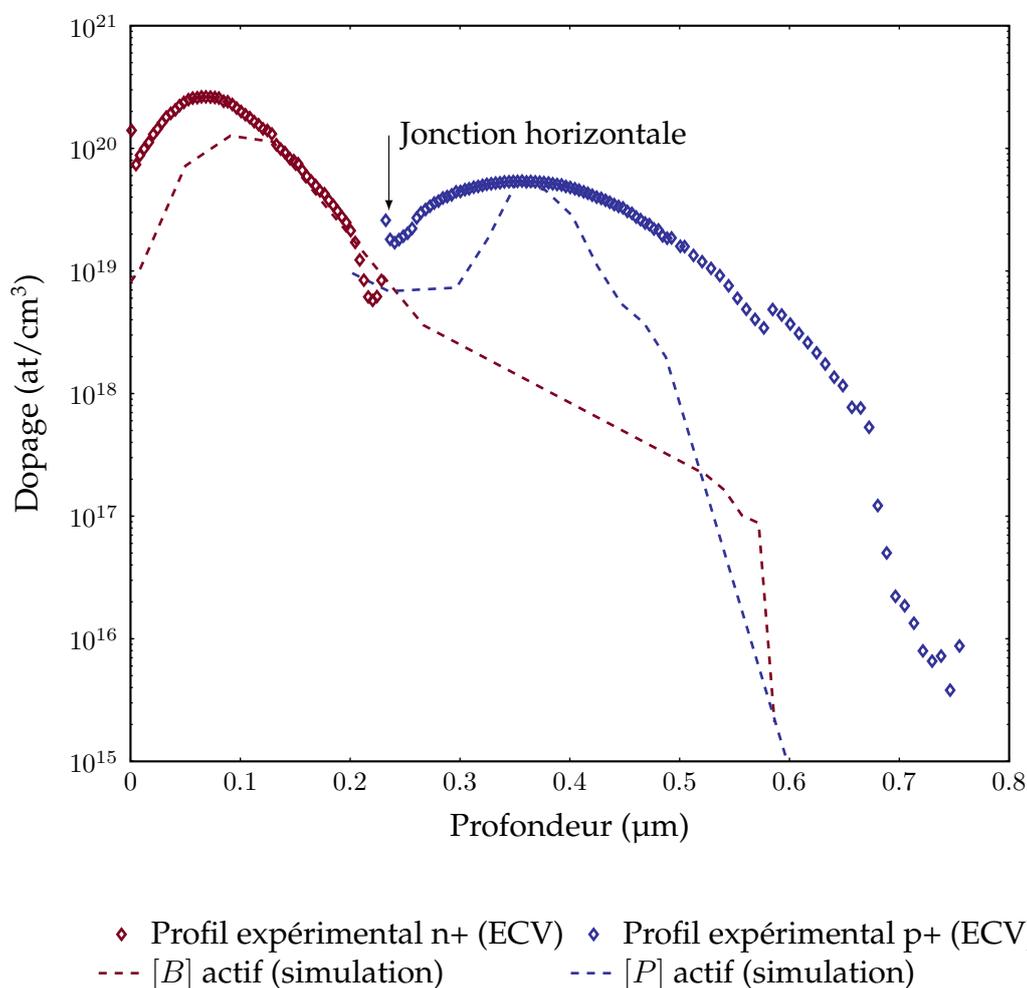


FIG. 3.6 – Comparaison de profils de dopages mesurés et simulés (superposition de 4 implantations, recuit à 1060 °C pendant 5s).

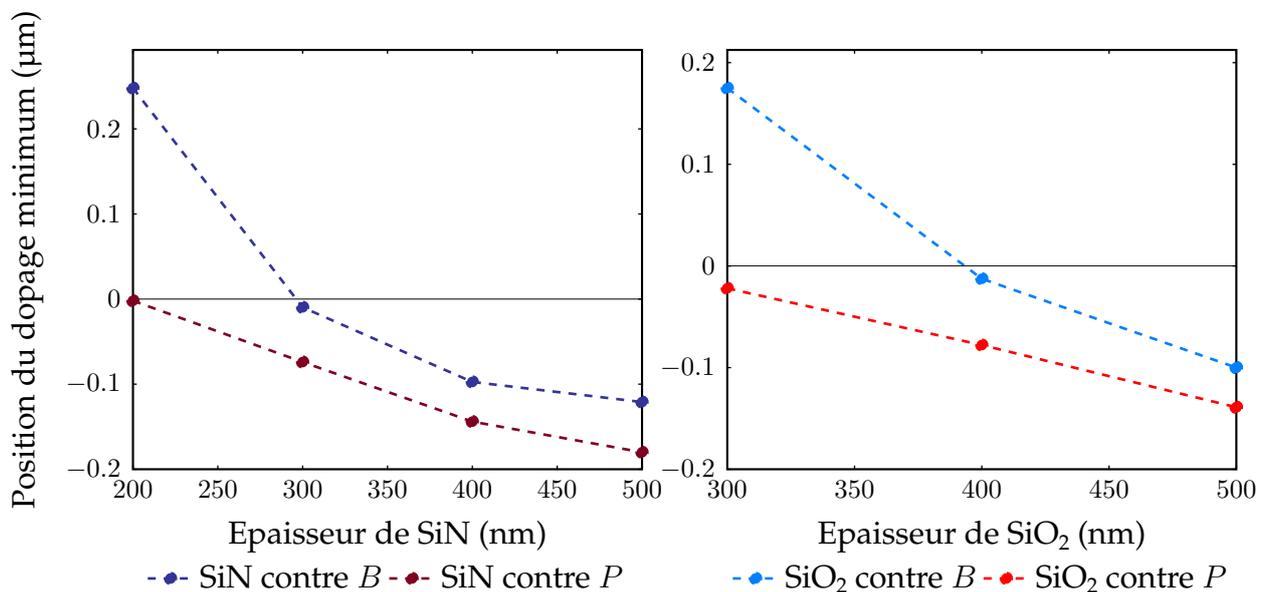
3.2.2 Dimensionnement du masque d'implantation

En ce qui concerne l'épaisseur du masque d'implantation, on réalise plusieurs simulations en changeant la hauteur du masque ainsi que sa composition (Fig. 3.7). On étudie dans un premier temps un masque composé de 100 nm de Silice et d'une couche de Nitrure entre 200 nm et 500 nm. Puis on étudie un masque composé d'une couche de Nitrure de 100 nm et d'une couche de Silice entre 300 nm et 500 nm. Les implantations simulées concernent les implantations de plus forte énergie (100 keV pour le Bore et 150 keV pour le Phosphore).

On relève ensuite la profondeur à laquelle on retrouve un dopage faible (de l'ordre de 1×10^{15} at/cm³). Plus cette profondeur est négative, plus elle est située haut dans le masque, plus les dopants sont arrêtés tôt. Une profondeur positive signifie que des dopants ont traversé le masque et se sont arrêtés sous la surface du substrat de Silicium. On constate dans un premier temps que plus le masque est épais (quelle que soit sa

composition), plus les dopants sont arrêtés tôt. Si l'on compare ensuite le Nitrure et la Silice, on remarque que les courbes de la Silice sont situées plus haut que celles du Nitrure pour les deux types de dopants. On en déduit donc que la Silice arrête moins facilement les ions.

Enfin, si l'on compare les deux types de dopants, on constate que les courbes du Phosphore (courbes rouges) sont plus basses que celles du Bore (courbes bleues). Cela signifie que le Phosphore est arrêté plus tôt que le Bore. En effet, comme cet atome est plus gros, il sera stoppé plus facilement par le masque. On calibrera donc la hauteur du masque en fonction de son pouvoir d'arrêt du Bore. Même si, par simulation, 400 nm semblent suffisants pour arrêter tous les ions, par précaution, les cellules ont été implantées avec un masque de 500 nm de Nitrure et de 100 nm de Silice.



(a) Position d'arrêt des dopants dans une couche de SiN avec 100 nm de Silice.

(b) Position d'arrêt des dopants dans une couche de SiN avec 100 nm de Nitrure.

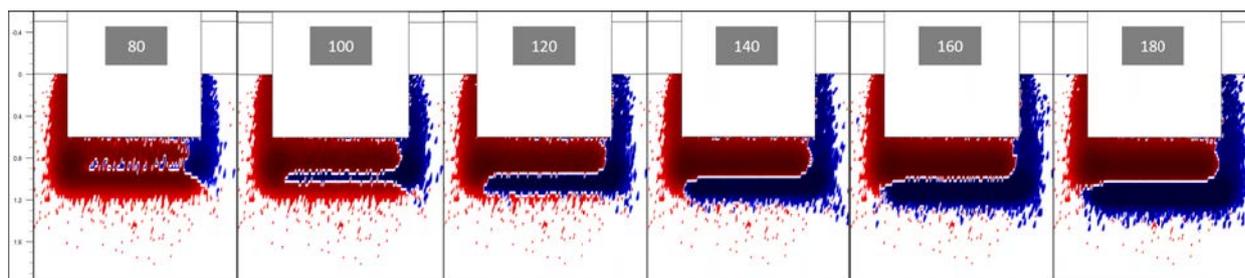
FIG. 3.7 – Comparaison de la position d'arrêt des dopants (Bore et Phosphore) par (a) le Nitrure et (b) la Silice pour différentes épaisseurs.

3.2.3 Optimisation des énergies d'implantation ionique

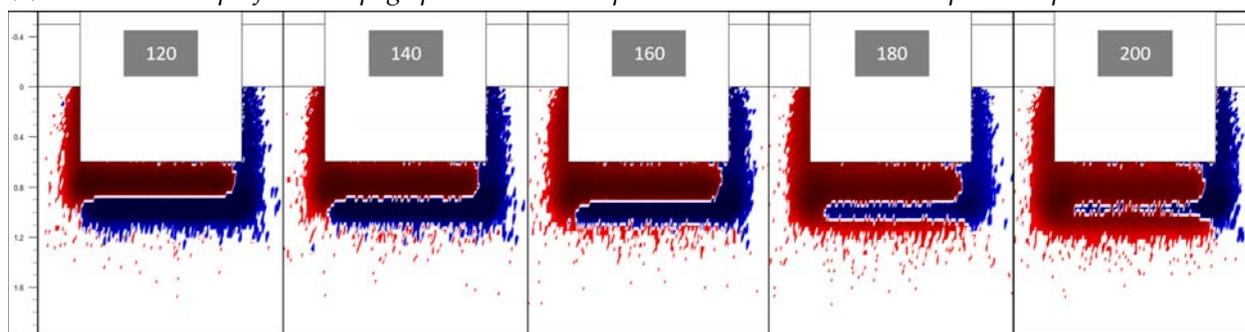
Pour optimiser les énergies d'implantation ionique, on compare des profils obtenus sous SILVACO, en particulier la forme et la profondeur. Les simulations portent sur l'énergie d'implantation maximale à la fois pour le Bore et le Phosphore. Pour cela, on réalise 2 études en conservant les doses de Bore (1.5×10^{15} at/cm²) et de Phosphore (1.7×10^{15} at/cm²) constantes. Le recuit étant étudié plus tard, on simule des profils d'implantations sans recuit. En effet, on cherchera par la suite un recuit d'activation qui conserve les profils d'implantation. Tout d'abord, on fixe l'énergie du Phosphore à 190 keV et on augmente celle du Bore de 80 à 180 keV. Ensuite, on fixe l'énergie d'implantation du Bore à 100 keV et on augmente progressivement l'énergie d'implantation du Phosphore de 120 à 200 keV. Au cours de ces simulations, on contrôle également la performance du

masque d'implantation.

Les simulations sur le Bore (Fig. 3.8a) font nettement apparaître la descente de la zone dopée p+ (tache bleue) au fur et à mesure que l'on augmente l'énergie. La profondeur du maximum de dopage p+ passe ainsi de 900 nm pour 80 keV à 1200 nm pour 180 keV. On aperçoit également le phénomène de compensation entre les deux dopants par la déformation de la zone dopée n+ (tache rouge). A plus haute énergie, une partie de la zone n+ est "écranée" par la zone p+.



(a) Evolution des profils de dopage pour du Bore implanté de 80 à 180 keV. Phosphore implanté à 190 keV.



(b) Evolution des profils de dopage pour du Phosphore implanté de 120 à 200 keV Bore implanté à 100 keV.

FIG. 3.8 – Comparaisons des profils d'implantation avant activation en fonction des énergies d'implantations (a) du Bore et (b) du Phosphore.

Au niveau des simulations sur le Phosphore (Fig. 3.8b), on observe que plus l'énergie augmente, plus la zone dopée paraît homogène sur la profondeur. Concrètement, à faible énergie d'implantation, la zone de dopage principale reste à faible profondeur (jusqu'à 200 nm). Jusqu'à 600 nm, la différence des profils d'implantation laisse apparaître une zone compensée qui tend à disparaître lorsque l'énergie d'implantation du Phosphore augmente. En effet, plus le Phosphore est implanté en profondeur, plus ΔR_p augmente aussi et réduit la zone compensée. Néanmoins, à ces profondeurs, le dopage p n'est pas important ; il n'y a pas de jonction tunnel pour faire passer les charges d'un côté à l'autre. A plus haute énergie d'implantation, la zone de dopage principale s'étend sur une profondeur plus grande (jusqu'à 800 nm). La jonction tunnel s'étend alors en continu de la surface jusqu'à la profondeur à laquelle le dopage est suffisant pour former une jonction tunnel (ici environ 500 nm). Au-delà, l'interface forme une jonction pn en parallèle avec la JT dont la tension seuil V_t est positive. Les charges passeront préférentiellement par la JT tant que sa tension de sortie est inférieure à V_t .

Le tableau suivant (Tab. 3.1) récapitule les couples dose/énergie pour le Bore et le

Phosphore. Ces valeurs seront utilisées par défaut dans toute la suite du chapitre, que ce soit pour les simulations sous SILVACO ou les réalisations expérimentales, sauf mention contraire. On introduit les variables R_{pB} et R_{pP} pour désigner respectivement les positions de dopage maximum du Bore et du Phosphore avec deux implantations.

	Bore	Phosphore
Dopage nominal (at/cm³)	1×10^{20}	2×10^{20}
Dose équivalente (at/cm²)	1.2×10^{15}	1.7×10^{15}
Energie basse (keV)	50	70.
Energie haute (keV)	100	150 (CIME) ou 170 (LAAS).
R_{pB}, R_{pP} (nm)	400	150

TAB. 3.1 – Doses et énergies d'implantation ionique utilisées dans les simulations et réalisations expérimentales.

Résultat

Paramètres d'implantation ionique

Des premières simulations sous SILVACO ont permis de définir un set d'énergies et de doses qui permettent une jonction tunnel pénétrant jusqu'à 200 nm dans la couche de Silicium. La composition du masque d'implantation (500 nm de SiN et 100 nm de SiO₂) a également été définie afin de localiser précisément les zones dopées.

3.3 Simulation de l'activation des profils de dopage

Une fois les paramètres d'implantation déterminés, on cherche à prédire le comportement des dopants introduits lors du recuit d'activation. De la même manière, pour cette étape, plusieurs paramètres sont à déterminer. On cherche en particulier la durée, la température ainsi que le gaz ambiant du recuit pour un profil de dopage concentré sur la plus grande profondeur possible. Pour faciliter la prise de contact, on cherche également à limiter l'exodiffusion.

3.3.1 Principe du recuit rapide

Une fois les échantillons implantés, un recuit est nécessaire afin d'activer les dopants et de recristalliser les zones amorphisées. Deux principaux phénomènes apparaissent simultanément lors de ce recuit. D'une part, l'activation, et d'autre part la diffusion des dopants dans le substrat. L'apparition de ces phénomènes et leur intensité dépend de la

température et de la durée du recuit. Pour des dopages uniformes sur une surface, un recuit long (plusieurs minutes voir quelques heures) favorisera la diffusion des dopants dans toutes les directions. Dans notre cas, on cherche à garder la jonction la plus localisée possible, afin de ne pas étendre la zone de dopage compensé. On étudie donc des recuits de l'ordre de quelques secondes seulement (Rapid Thermal Annealing ou RTA).

Description

Rapid Thermal Annealing

Le Rapid Thermal Annealing (RTA) consiste en un recuit très court (quelques secondes) avec une montée à haute température rapide (jusqu'à 100 °C s^{-1}). Le principal avantage du RTA par rapport au recuit de diffusion classique est le contrôle des migrations d'impuretés, et donc de la localisation de la jonction. Le choix de gaz lors du recuit permet également de réparer certains défauts plus facilement et de favoriser l'oxydation de la surface. Cependant, cela nécessite un équipement capable de monter rapidement à haute température et d'être reproductible à la seconde et au degré près (Fig. 3.9).

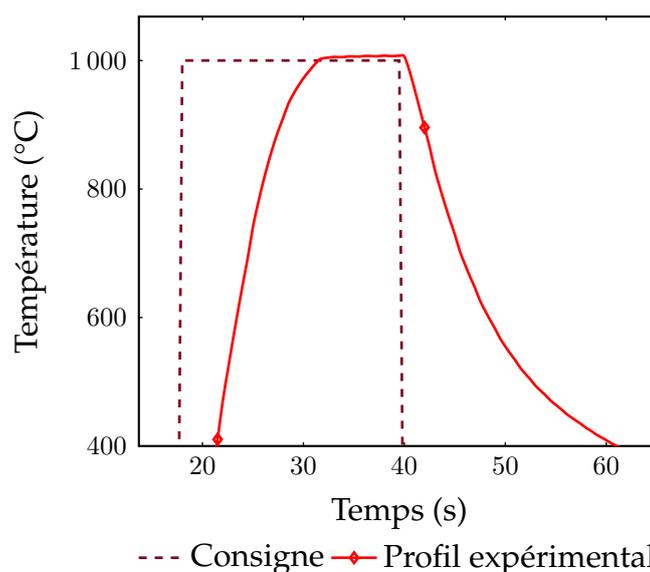


FIG. 3.9 – Exemple de cycle de recuit RTA (partie à haute température). On constate la limite de la rampe de montée en température par rapport à une consigne en échelon.

En ce qui concerne la température, elle doit être assez élevée pour activer le Bore. En effet, l'atome de Bore étant plus petit, il sera plus difficile de le déloger des sites interstitiels qu'il occupe après implantation ionique. Son activation est un mécanisme complexe qui dépend de plusieurs facteurs.

- la structure cristalline environnante ;
- le nombre de défauts cristallins ;
- les conditions d'implantation ;
- les conditions de recuit.

Sur ce dernier point en particulier, il a pu être mis en évidence que la vitesse de montée en température (ou rampe) dans le cas d'un recuit RTA avait une influence non négligeable sur le niveau de dopage final [105]. Un autre paramètre qui semble influencer sur le taux d'activation est la température de départ de l'échantillon. Certains travaux [106, 107] préconisent un préchauffement à 600 °C pendant une dizaine de secondes avant de monter à la température d'activation. Des travaux [108, 109, 110, 111, 112] montrent que des recuits entre 800 et 900 °C pendant une dizaine de secondes permettent d'activer la majorité des dopants introduits par implantation ionique.

Description

Influence de la montée en température

Dans le cas du Silicium, lorsque le matériau est porté à haute température (> 900 °C), deux réactions ont lieu simultanément : la formation de liaisons Si-Si pour la réparation des défauts causés par l'implantation d'une part, et la formation de liaisons Si-B pour l'activation du Bore dans les sites substitutionnels d'autre part. Une rampe lente est plus favorable aux liaisons Si-B car la recristallisation est plus lente, tandis qu'une rampe rapide favorisera les deux réactions simultanément [105]. Il y a donc compétition entre les deux phénomènes, et des méthodes de recuit rapide type flash ou spike sont aussi utilisées pour maîtriser la rampe en plus de la durée du recuit.

3.3.2 Etude des niveaux de dopages en fonction du recuit

Dans un premier temps, on étudie par simulation sous SILVACO l'influence du recuit sur le profil de dopage. On observe en particulier la forme et les valeurs de dopages en profondeur.

Pour comparer les niveaux de dopages en fonction de la température et de la durée, on simule une série de profils différents sur la structure présentée en début de section 3.2.1 (Fig. 3.5). On simule ainsi 3 températures allant de 800 °C à 1050 °C et 3 durées de recuit allant de 3 s à 300 s (Fig. 3.10).

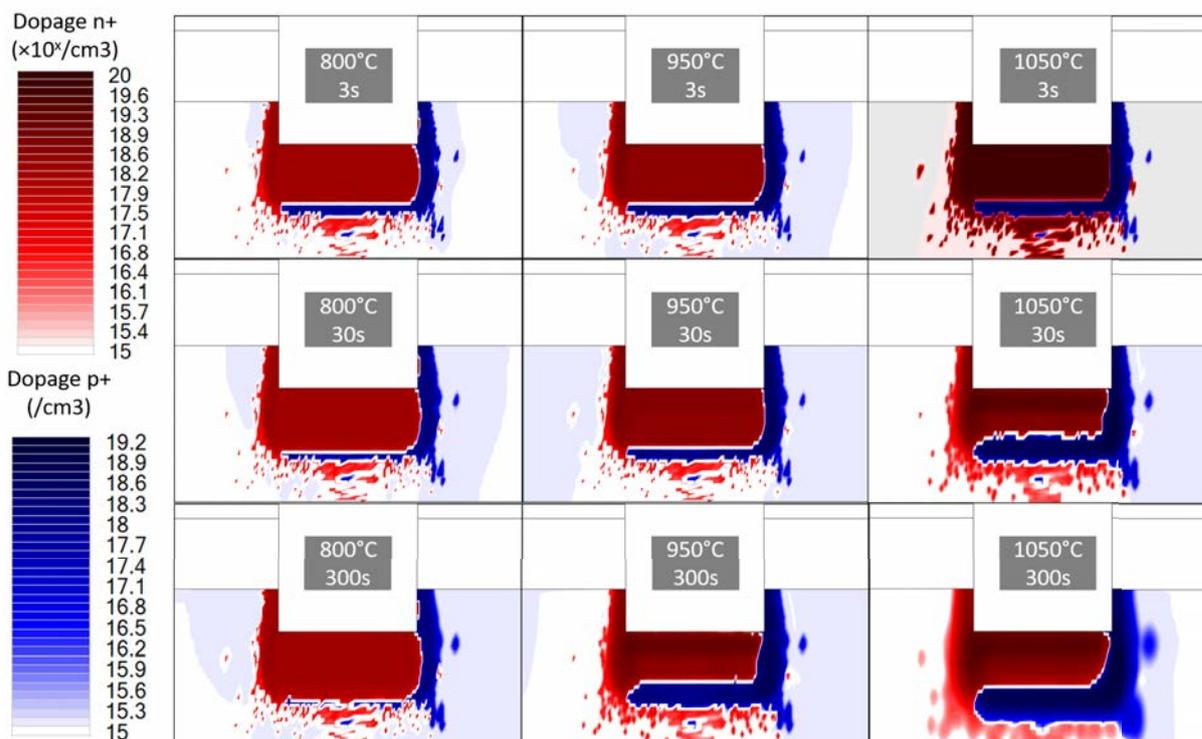


FIG. 3.10 – Simulations des profils de dopage pour des recuits de 800 °C à 1050 °C. Echelles des dopages en log.

On constate ainsi que, pour le Bore, plus la température augmente, plus la zone p+ fortement dopée s'élargit sur la droite et sous la zone n+, jusqu'à former une jonction horizontale (JH) sur la largeur de la tranchée. Pour le Phosphore, la largeur de la zone n+ a plutôt tendance à diminuer avec la température. En revanche, sa concentration augmente même pour des durées de recuit courtes.

A basse température, le Bore est plus difficile à activer. Le Phosphore s'active donc, et domine facilement le dopage du substrat en profondeur. A plus haute température en revanche, le Bore s'active et domine le Phosphore en profondeur. Si on regarde les zones n+ à haute température, on voit ainsi apparaître un gradient de la surface vers la profondeur lorsque la température et la durée du recuit augmentent. Pourtant, les lois de la diffusion orientent la migration des porteurs vers les zones les moins concentrées.

Au niveau de la jonction tunnel (verticale), on constate que c'est pour un recuit court à haute température que l'interface n+/p+ est la plus dopée. Les autres combinaisons comportent une fine zone compensée (blanc), qui n'est pas dopée. Ce phénomène est particulièrement visible sur la JH, dont la zone compensée augmente avec la durée du recuit.

Après comparaison, le recuit court à haute température semble le plus adapté pour former une jonction tunnel verticale à l'interface des deux zones de dopages. Afin de confirmer ce phénomène, on trace les profils de dopage suivant un axe horizontal traversant la jonction tunnel, et un axe vertical traversant la jonction pn sous la tranchée (Fig. 3.11).

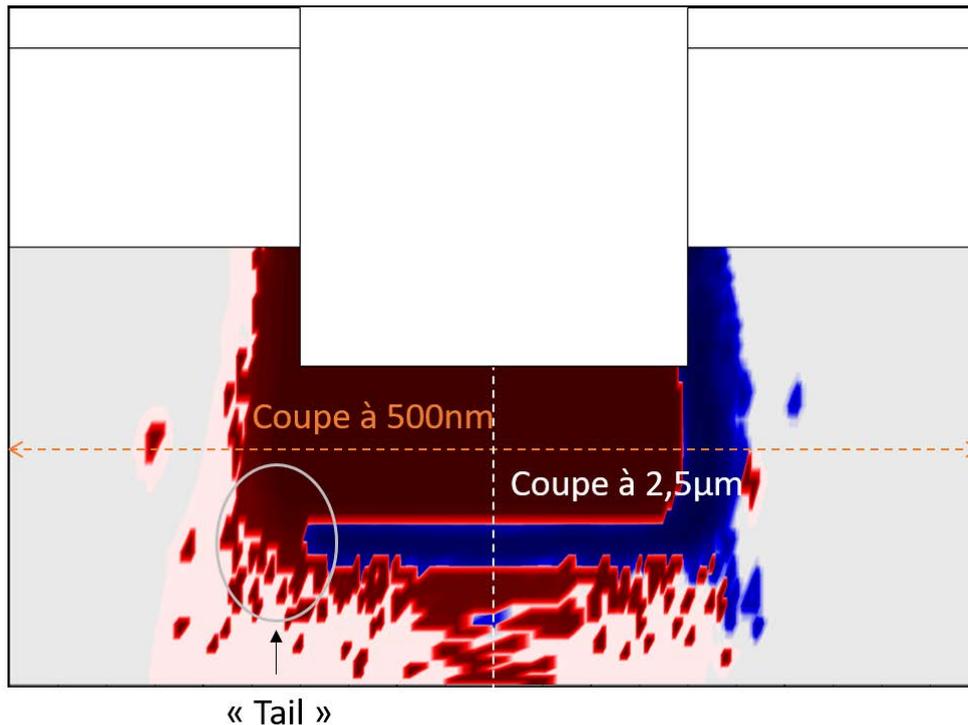


FIG. 3.11 – Lignes de coupe à 500 nm de profondeur (orange) et traversant le substrat (blanc) pour un recuit de 3 s à 1050 °C.

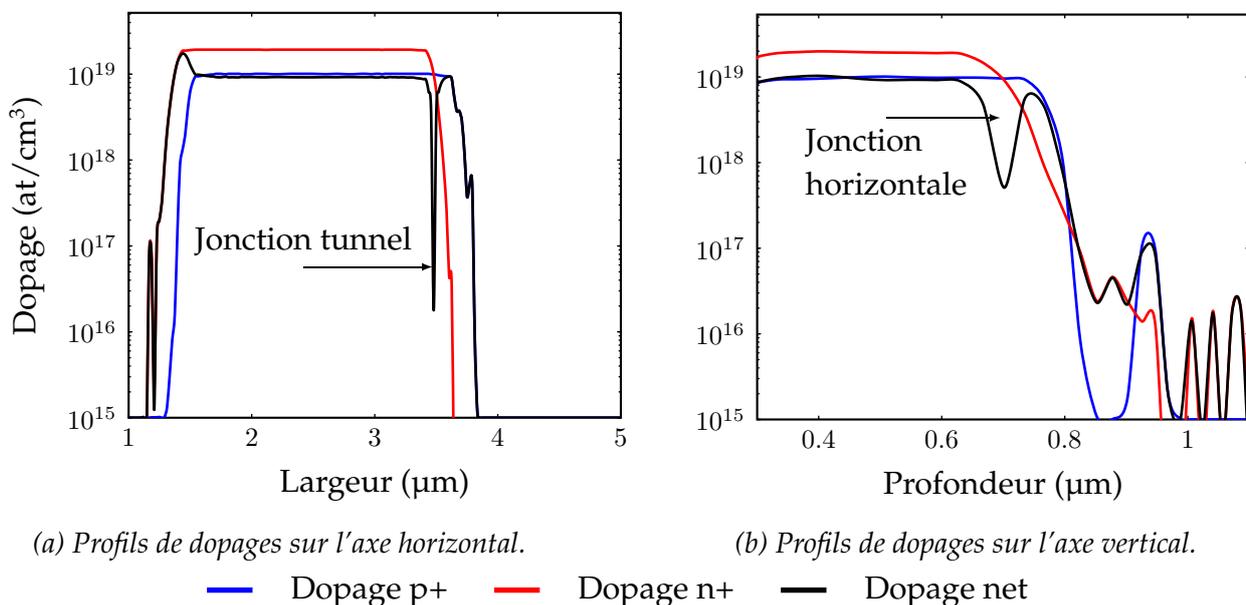


FIG. 3.12 – Profils de dopages actifs et nets sur (a) la ligne de coupe horizontale à 500 nm et (b) la ligne de coupe verticale à 2.5 µm en fonction du temps de recuit pour différentes températures.

A partir des simulations, on récupère les concentrations de dopants actifs (Fig. 3.12) sur chacun des axes. La différence absolue entre les courbes rouges et bleues donne les courbes noires qui représentent le dopage net. On peut ainsi repérer la position des jonctions par un pic négatif. Ce pic donne également des informations sur la largeur de la zone non dopée (ouverture du pic) et sur les dopages en bordure de pic (c'est-à-dire à l'interface n/p). Ces deux dernières informations étant très reliées à la finesse

du maillage, on se contentera de les comparer de manière qualitative sur les différents recuits. L'objectif est de déterminer quelles conditions de recuit donnent les pics les plus fins et les interfaces les plus dopées. On reprend donc les 9 conditions des recuits simulés dans la partie précédente et on trace les profils de dopages nets (Fig. 3.13). Pour plus de lisibilité, on a séparé les graphes par durée de recuit.

Sur les coupes horizontales (Fig. 3.13 colonne de gauche), on observe tout d'abord que les niveaux de dopage augmentent avec la température pour toutes les durées de recuit. Quant au pic de la JT, on peut constater qu'un recuit court conserve la position pour toutes les températures, tandis qu'un recuit long donne une dispersion (en particulier entre 800 °C en bleu et 1050 °C en rouge).

Ensuite, concernant la possibilité d'avoir une jonction tunnel, on peut voir que les recuits à basse température (courbes bleues et vertes) ne permettent pas de dépasser N_C et N_V . Enfin, le pic le plus fin parmi les recuits à haute température est obtenu pour le recuit le plus court. Cette première analyse confirme donc les premières observations : un recuit court à haute température est plus adapté à la formation d'une JT.

Sur les coupes verticales (Fig. 3.13 colonne de droite), on observe également une différence de niveaux de dopage à faible profondeur. Plus la température augmente, plus le dopage net est élevé. De plus, on constate que la forme des courbes passe d'une ligne constante à une courbe de type gaussien lorsque l'on augmente la température et la durée. Cela signifie que le dopage net s'aligne sur le profil de dopage du Phosphore.

Concernant le pic de la JH, on peut voir que sa forme varie en fonction des conditions de recuit. De la même manière que pour la JT, un recuit court conserve des positions de pic proches tandis qu'un recuit long les disperse et les élargit. Sur la Fig. 3.13f, la courbe bleue ne présente pas de pic de jonction fortement dopée. On passe directement d'une zone n+ au substrat faiblement dopé. Sur les Fig. 3.13d et 3.13f, on peut voir l'apparition d'un pic à faible profondeur au lieu d'un plateau lorsque la température augmente. Cela semble rejoindre le gradient observé sur les cartographies de dopage net (Fig. 3.10). Plus la température et le temps de recuit augmentent, plus le dopage proche de la surface est élevé.

Il semble donc que former une jonction tunnel à cet endroit soit plus aléatoire car les niveaux de dopages sont plus faibles et la zone compensée est plus large. Les conditions les plus favorables restent les mêmes que pour former une JT en vertical.

Les simulations ont permis de comparer les profils de dopages suivant deux axes et de déterminer les conditions de recuit les plus favorables pour former une jonction tunnel verticale et une jonction pn fortement dopée horizontale. Cependant, les zones n+ et p+ étant localisées dans une zone très étroite, de nombreux phénomènes de compensation ont lieu et leur étude détaillée est nécessaire.

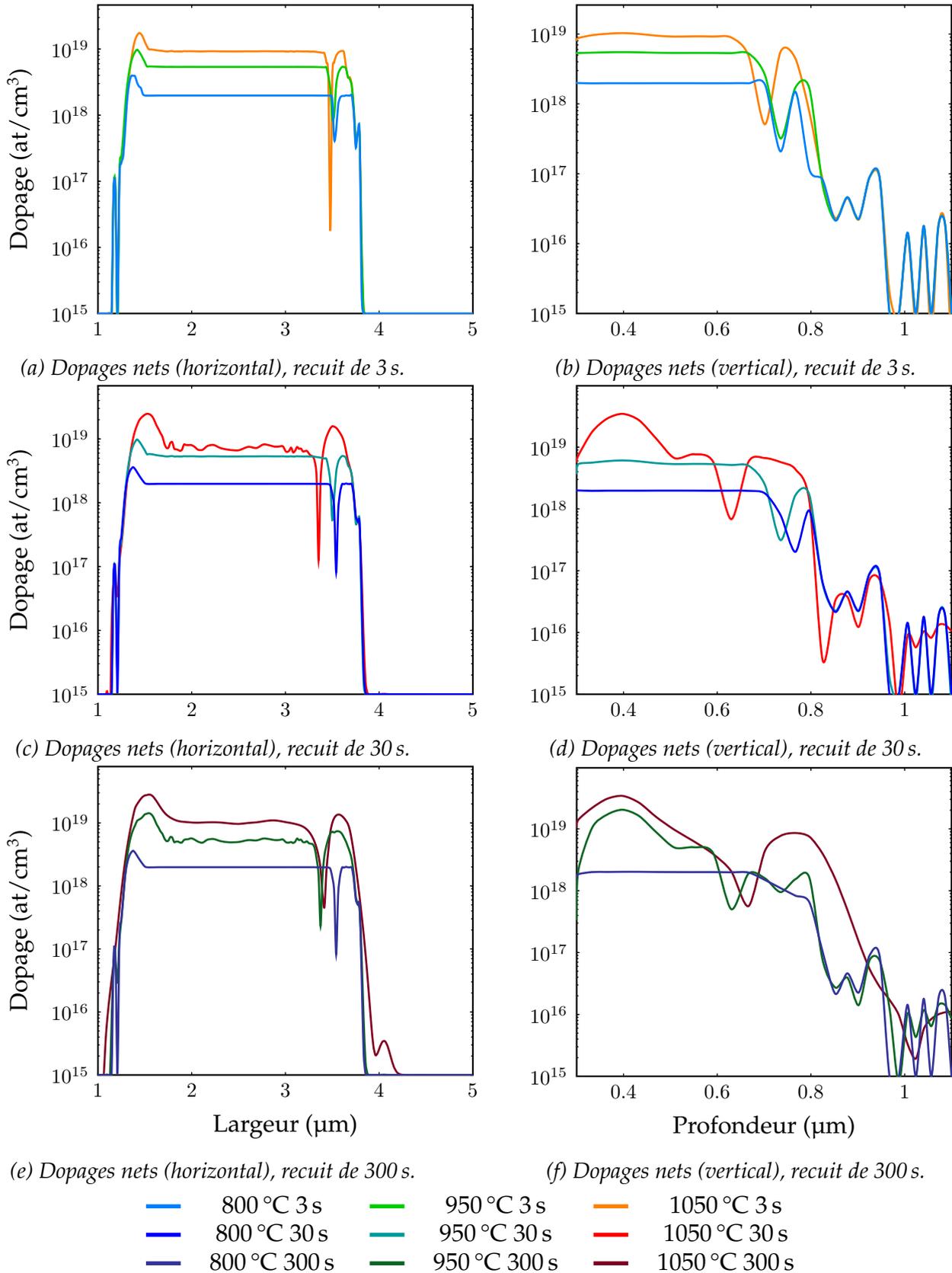


FIG. 3.13 – Evolution des dopages nets sur (gauche) la ligne de coupe horizontale à 500 nm et (droite) la ligne de coupe verticale à 2.5 μm en fonction du temps de recuit pour différentes températures.

3.3.3 Etude du phénomène de compensation

Afin de compléter l'étude sur les niveaux de dopage, on étudie dans cette section le phénomène de compensation. En particulier, on cherche à localiser les lieux de plus forte compensation en fonction des conditions de recuit. De la même manière que précédemment, on réalise 9 cartographies avec 3 durées et 3 températures de recuit (Fig. 3.14). Pour mettre ce phénomène en évidence, on calcule le rapport entre la concentration de charges actives minoritaires et la concentration de dopants implantés. Ainsi, plus ce rapport est élevé, plus il y a de charges minoritaires actives et donc plus il y a de compensation.

En comparant les recuits, on constate dans un premier temps, que la concentration de porteurs minoritaires augmente avec la durée et la température. On remarque que ces porteurs se concentrent au niveau des interfaces n+/p+ et, dans un premier temps, le long de la jonction horizontale. Lorsque le recuit est le plus long, cette tendance peut migrer sur la jonction verticale. Ceci coïncide avec les zones blanches observables sur les profils de dopage nets (Fig. 3.10).

Pour expliquer le gradient observé sur la Fig. 3.10 et les pics apparaissant dans les Fig. 3.13d et 3.13f, on peut regarder les cartographies de dopants minoritaires pour les recuits 950 °C-300 s et 1050 °C-30 s et 300 s. On constate la formation d'un gradient qui part de la JH vers la surface. Lorsque le temps et la température augmentent, les dopants minoritaires (ici probablement le Bore) diffusent vers la zone moins concentrée (en Bore) et compensent le Phosphore à cet endroit. Vu en dopant majoritaire, le Phosphore diffuse dans toutes les directions (y compris la surface) mais, vers la profondeur, il est compensé par le Bore et est donc moins concentré. Ce phénomène s'applique également réciproquement (le Phosphore diffuse et compense le Bore) mais, comme le Bore diffuse moins, il reste plus concentré et compense plus facilement le Phosphore. De plus, la profondeur de la JH est supérieure au R_{pP} et proche de R_{pB} , donc le Phosphore n'est plus assez concentré pour compenser facilement le Bore.

De cette étude, on retient donc que l'interface entre les deux types de dopage est plus ou moins marquée par de la compensation en fonction des conditions de recuit. Des recuits courts et/ou à basse température conservent un taux de compensation relativement homogène sur toute la zone amorphisée. Des recuits longs et à haute température concentrent ce taux le long des interfaces (préférentiellement suivant l'interface horizontale moins dopée). Le recuit court à haute température permet d'activer un maximum de dopants tout en gardant un taux de compensation faible et homogène.

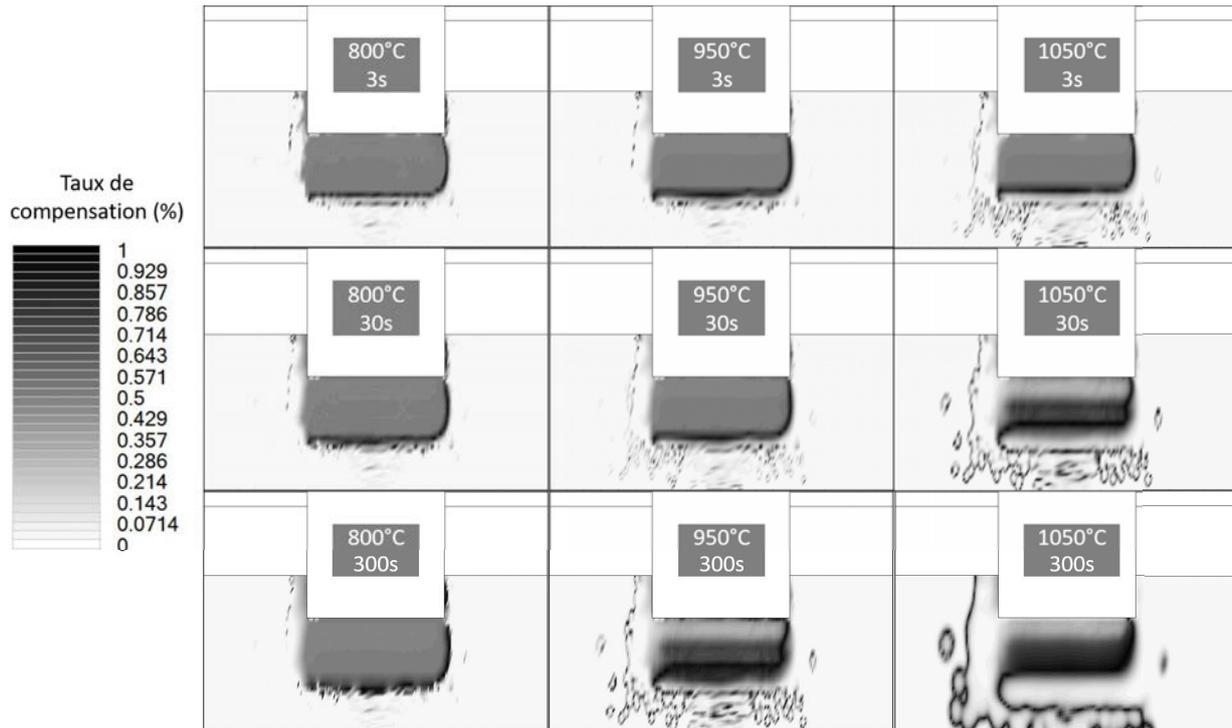


FIG. 3.14 – Simulations des profils de compensation pour des recuits de 800 °C à 1050 °C.

3.3.4 Etude de l'effet "tail"

Un effet supplémentaire que l'on observe sur les simulations est la formation d'une zone dopée n moins large mais allant plus en profondeur dans le substrat (Fig. 3.5). Cet effet, que l'on appellera "tail", est directement corrélé à l'angle d'implantation du Phosphore opposé à celui du Bore (rotation de l'échantillon de 180° entre les deux implantations) et à la hauteur du masque. En effet, la hauteur du masque d'implantation forme une barrière de plus en plus épaisse causant un gradient de dopage dans le substrat. Pour mettre en évidence ce phénomène, on simule les profils de dopage net de plusieurs structures similaires à celle présentée en début de partie (Fig. 3.5) avec des hauteurs de tranchée croissantes (Fig. 3.15). Pour observer ce qui se passe en profondeur, on simule un substrat de 2 μm d'épaisseur. La hauteur et composition du masque restera la même que sur la Fig. 3.5.

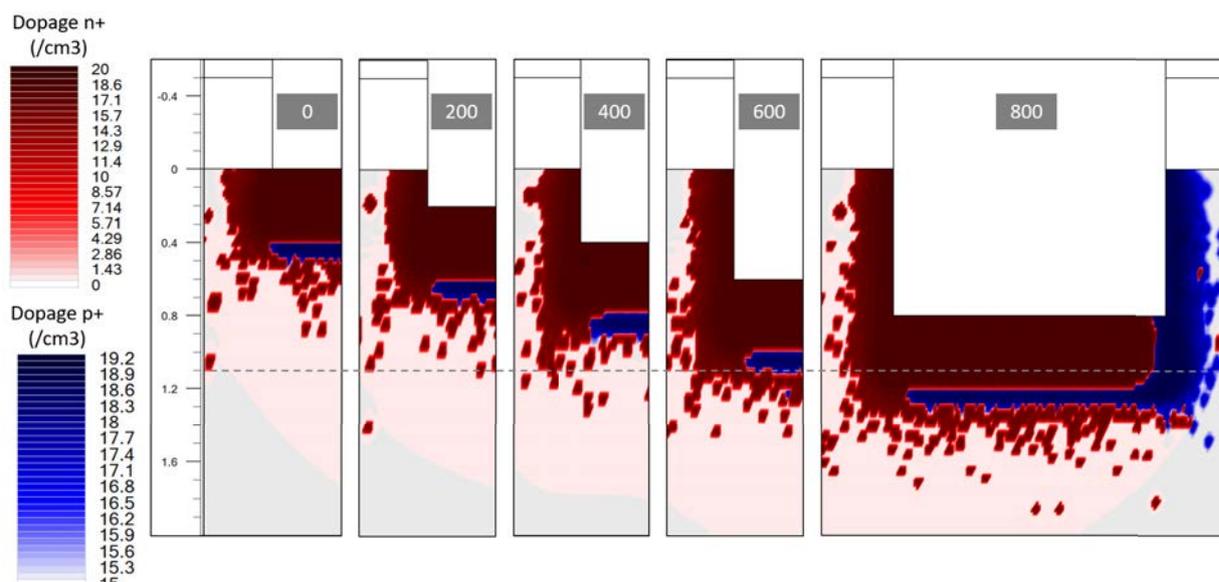


FIG. 3.15 – Profils de dopage n^+ au niveau de la "tail" pour des tranchées de plus en plus profondes (valeurs en nm sur l'image). La ligne en pointillé indique la profondeur à $1.1 \mu\text{m}$ du substrat expérimental.

On observe que la profondeur de la tranchée influence la forme de la "tail". En particulier, le repli sous la zone p^+ se marque progressivement quand la tranchée se creuse. La longueur de la "tail" reste sensiblement constante, et c'est la profondeur de la tranchée qui optimise son utilisation en s'assurant que la zone dopée s'étende jusqu'au fond du substrat (dans notre cas $1.1 \mu\text{m}$). Cependant, même s'il est possible de contrôler la gravure assez finement, laisser une épaisseur de Si trop faible augmente la densité de courant traversant la JT et peut détériorer les performances de la cellule (chute de tension trop importante). En pratique, pour être sûr d'avoir une "tail" sur toute la hauteur et garder une épaisseur adaptée, on enterre la jonction sur 500 nm dans le substrat.

Les simulations SILVACO ont permis de mettre en évidence le phénomène d'activation et d'observer comment les conditions de recuit influent sur les profils de dopage. Un recuit d'activation court et à haute température semble un bon compromis pour activer le plus de dopants et limiter les phénomènes de diffusion et la compensation par les dopants minoritaires.

Pour la réalisation de jonctions tunnel, on retiendra ainsi comme jeu de paramètres :

- une épaisseur de masque de 600 nm (500 nm de Nitrure et 100 nm de Silice);
- des énergies d'implantation de 70 keV et 150 keV pour le Phosphore et 50 keV et 100 keV pour le Bore;
- un recuit inférieur à 5 s à $1050 \text{ }^\circ\text{C}$;
- une tranchée de 500 nm de profondeur pour du SOI de $1.1 \mu\text{m}$ de haut.

3.4 Résultats expérimentaux

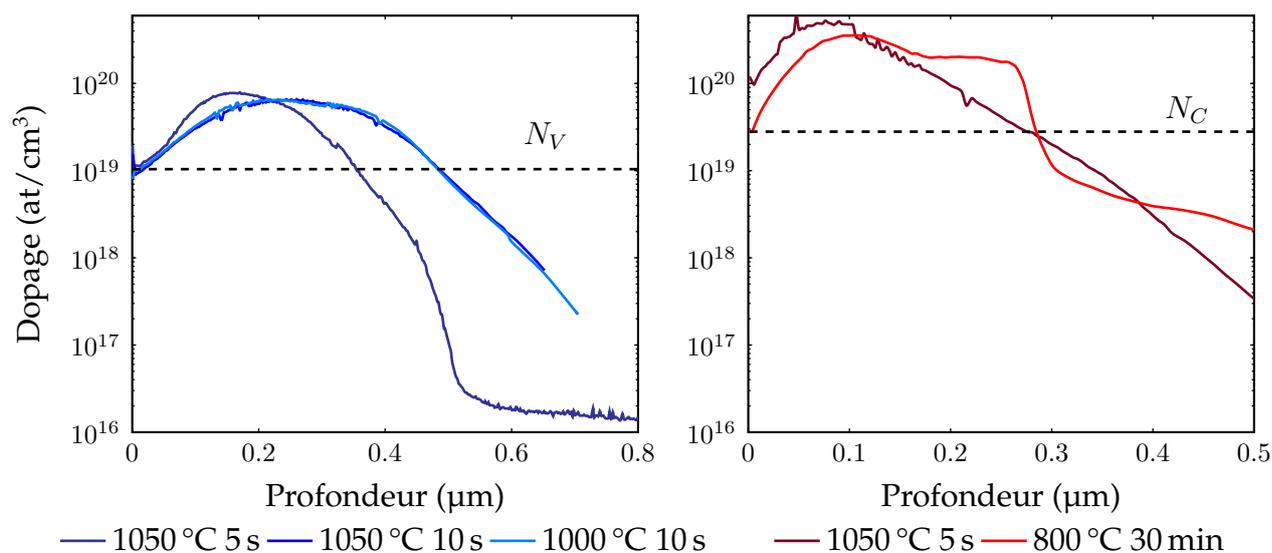
Dans cette partie, on applique les paramètres d'implantation et de recuit définis plus haut, et on mesure les profils de dopages par ECV ("Electrochemical Capacitance Voltage"). Cette technique calcule le nombre total d'atomes activés à partir d'une mesure capacitive entre deux électrodes. Elle a l'avantage d'être relativement simple à mettre en œuvre, de distinguer les types de dopages et de donner une mesure absolue. En revanche, elle manque de précision pour les dopages faibles (en dessous de 10^{17} at/cm³) et reste sensible à la qualité des contacts des électrodes. La mesure se faisant par gravures successives, seuls des profils suivant la direction normale au substrat peuvent être obtenus (coupe blanche sur la Fig. 3.11).

3.4.1 Influence du couple temps/température

Une fois la reproductibilité du four obtenue, on teste plusieurs couples temps/températures et on mesure les profils de dopages obtenus par ECV. Lors d'une implantation ionique de type p, on joint 3 témoins pour réaliser des tests comparatifs de recuits d'activation. On teste ainsi 1050 °C pendant 5 et 10 s, ainsi que 1000 °C pendant 10 s. On réalise ensuite des mesures ECV pour mesurer les profils de dopage sur une profondeur d'environ 0.8 μm. Les profils obtenus (Fig. 3.16a) montrent ainsi l'effet de la durée sur le dopage maximal. Un recuit plus long crée une redistribution, c'est-à-dire diminue le maximum et élargit le pic. Ce résultat a déjà été observé de nombreuses fois avec plusieurs dopants [112, 111, 109]. On a donc un compromis à trouver entre niveau de dopage et homogénéité dans le matériau. En revanche, pour une même durée, il semble que la température ait moins d'influence.

La même étude a été réalisée avec des implantations de Phosphore sur un recuit court (1050 °C 5 s) et un recuit long (800 °C 30 min). Sur la figure ci-dessous (Fig. 3.16b), on peut observer de manière plus évidente l'effet de la diffusion sur la forme du profil. Le profil gaussien, après recuit court, se déforme à plus faible profondeur. Cette observation corrobore le gradient observé dans les simulations SILVACO présentées précédemment (Fig. 3.10). En revanche, ces échantillons ne contiennent pas de Bore. L'explication donnée précédemment avec la compensation ne suffit donc pas.

Cette déformation du profil a lieu pour le Phosphore uniquement, et proche de la surface. Un facteur qui pourrait interagir de cette manière est le gaz utilisé pendant le recuit. Ce phénomène sera étudié dans la section suivante.



(a) Double implantation de Bore à $1.2 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ à 50 keV et 100 keV.

(b) Double implantation de Phosphore à $1.7 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ à 70 keV et 150 keV.

FIG. 3.16 – Comparaison de profils de dopages (a) p+ et (b) n+ pour différentes durée et températures de recuit sous Oxygène.

3.4.2 Influence de l'atmosphère de recuit

Présentation

Dans cette sous-partie, on cherche à mesurer l'influence de l'atmosphère pendant le recuit d'activation. En effet, on a vu dans la section précédente que les profils de dopages du Bore et du Phosphore se modifiaient différemment en fonction de la température et de la durée du recuit. Les deux principales options avec le four disponible sont un recuit sous Azote ou sous Oxygène. D'après la littérature [113], les différents dopants ne sont pas sensibles de la même manière aux différentes atmosphères. Dans notre cas, on cherche en particulier à mesurer le niveau de dopage en surface du Phosphore dans les deux conditions. En effet, celui-ci doit rester dominant sur le Bore et son énergie d'activation semble sensible à l'atmosphère lors du recuit [114].

Mesures des profils de dopages

Pour cela, on a recuit 4 échantillons sous 4 conditions différentes : 2 recuits sous Azote et 2 recuits sous Oxygène. A chaque fois, on teste un recuit court (5 s à 1050 °C) et un recuit long (30 min à 800 °C) et on mesure les profils de dopage par ECV. Les 4 échantillons sont implantés lors de la même session d'implantation ionique avec du Phosphore uniquement ($1.7 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ à 70 keV et 150 keV). Les courbes ci-dessous (Fig. 3.17) montrent les profils de dopage des 4 échantillons.

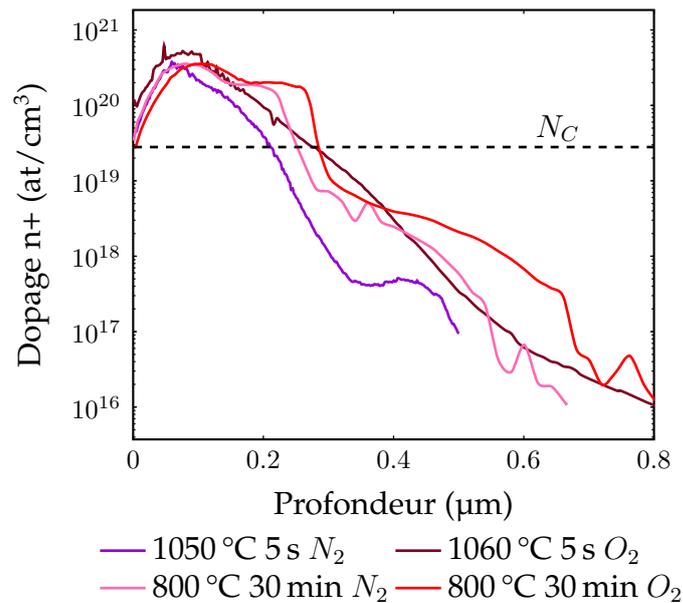


FIG. 3.17 – Comparaison de profils de dopages $n+$ obtenus sous différentes atmosphères de recuit.

On observe dans un premier temps que les deux dopages activés sous Azote sont plus faibles que les profils activés sous Oxygène. Au niveau des recuits courts, on mesure ainsi une différence de dopage surfacique de 60%. Il semble donc que l'atmosphère ait bien une influence sur le profil de dopage du Phosphore. En surface, la diminution du dopage suppose bien un phénomène de désorption [113] lors d'un recuit sous Azote sur une épaisseur de 150 nm (profondeur à laquelle les profils sous Oxygène et un recuit sous Azote long se rejoignent). Le profil activé sous Azote reste ensuite inférieur au profil activé sous Oxygène sur toute la profondeur.

En ce qui concerne les recuits longs, on constate que les dopages surfaciques semblent équivalents. En revanche, le profil activé sous Oxygène semble plus concentré vers la surface qu'en profondeur. Lors d'un recuit sous Oxygène, il se forme une couche d'oxyde en surface. Cette étude et les observations précédentes semblent indiquer que l'oxyde a un effet sur la répartition des dopants, en particulier le Phosphore en se concentrant vers la surface.

Par ailleurs, on peut constater l'effet de la diffusion, présent sur les deux échantillons ayant subi un recuit long par rapport aux deux échantillons ayant subi un recuit court. En effet, le dopage en profondeur est supérieur avec un recuit long. En revanche, la profondeur de dopage supérieur à N_C semble augmenter avec la durée du recuit plutôt sous Azote que sous Oxygène. Dans les deux cas, le maximum de dopage à R_{pP} est abaissé avec un recuit long.

Influence de l'oxyde

Pour comprendre comment l'oxyde impacte les différentes résistances mesurées plus haut, il faut revenir à son mécanisme de croissance. Lorsque l'échantillon est laissé à l'air libre, celui-ci s'oxyde naturellement. C'est-à-dire qu'une fine couche de Silice se forme par réaction entre l'oxygène de l'air et les atomes de Silicium de la surface.

Description**Mécanisme d'oxydation**

Le mécanisme d'oxydation du Silicium se déroule en 3 étapes :

- 1) Les espèces oxydantes sont transportées de l'environnement à la surface.
- 2) Elles diffusent à travers l'oxyde déjà formé jusqu'à l'interface Silice/Silicium.
- 3) Elles réagissent avec les atomes de Silicium.

Lors de ce procédé, une partie du Silicium en surface est consommé pour former l'oxyde. L'interface Silice/Silicium se déplace donc vers le fond du substrat. On estime que 44% de l'épaisseur de la couche d'oxyde est formée par du Silicium consommé [115]. Il existe plusieurs processus de croissance suivant le milieu environnant (sec ou humide), la cristallinité et l'orientation du Silicium, l'état de surface, le niveau, ainsi que le type de dopage.

Les dopants présents dans le Silicium influencent grandement le processus d'oxydation. En particulier sur deux aspects : leur redistribution entre les deux matériaux d'une part, et la croissance de l'oxyde de l'autre [116].

La redistribution des dopants dépend :

- De leur coefficient de diffusion dans les différent matériaux : propriété d'un élément à trouver rapidement une position d'équilibre thermodynamique
- De leur coefficient de ségrégation à l'interface Silice/Silicium : rapport entre la concentration d'un dopant dans le Silicium et sa concentration dans la Silice

Ces deux paramètres varient en fonction de chaque dopant et génèrent plusieurs cas de croissance possible. Par exemple, si le coefficient de ségrégation est supérieur à 1 (les dopants restent plutôt dans le Silicium) et le coefficient de diffusion est rapide, les dopants présents dans l'oxyde vont s'échapper plus facilement vers le milieu ambiant, créant une déplétion à la surface du Silicium.

A l'inverse, si le coefficient de ségrégation est inférieur à 1 (les dopants restent plutôt dans l'oxyde) et le coefficient de diffusion est lent, il y aura une grande concentration de dopants bloqués dans l'oxyde et une déplétion à la surface du Silicium.

En ce qui concerne le processus de croissance, il a pu être montré [115] que de fortes concentrations de dopants favorisent la croissance de l'oxyde, mais avec des mécanismes différents et sur des régimes différents. En effet, la croissance de l'oxyde présente un régime parabolique pour des durées courtes, puis passe en régime linéaire. La transition entre les deux régimes dépend du milieu environnant, notamment de la présence de molécules d'eau.

Dans le cas du Silicium dopé, on peut décrire le comportement de chaque dopant en présence d'un oxyde. Dans le cas du Bore, le coefficient de ségrégation est très petit, c'est-à-dire qu'il a tendance à s'accumuler dans l'oxyde (le rapport de concentrations pouvant atteindre un facteur 10) avec un coefficient de diffusion assez lent. Les dopants

sont donc accumulés dans l'oxyde au fur et à mesure qu'il se forme. De plus, à partir de concentrations de l'ordre de 10^{20} at/cm², le Bore influence la croissance de l'oxyde en augmentant le coefficient de diffusion des espèces oxydantes [115]. La surface de Silicium se retrouve donc en déplétion de dopants.

Dans le cas du Phosphore, son coefficient de ségrégation est supérieur à 1 et son coefficient de diffusion dans l'oxyde plutôt lent. Les dopants s'accumulent donc à la surface du Silicium, sous l'oxyde, et très peu traversent l'interface. Pour des durées d'oxydation à l'air libre longues (supérieures à 100 min), une concentration de Phosphore supérieure à 10^{19} at/cm² a un effet non négligeable sur l'accélération de la croissance de l'oxyde [117]. Au fur et à mesure que l'interface descend, elle accumule les dopants du côté Silicium.

Description

Conséquence d'un recuit sous Azote

Dans le cas d'une désorption trop importante, sur un échantillon contenant des implantations de Bore et de Phosphore, on peut obtenir une surface compensée qui n'est plus dopée. Ce phénomène a été mis en évidence sur des échantillons implantés à différentes doses (entre 5×10^{14} at/cm² et 5×10^{15} at/cm²) et énergies (entre 50 keV et 150 keV) en Phosphore et recuits différemment. Un lot a été activé sous RTA (1050 °C, 5 s) sous Oxygène, tandis qu'un deuxième lot a été activé dans un recuit long (800 °C, 30 min) sous Azote. Les deux lots ont ensuite été métallisés par électroless, méthode pour laquelle le dépôt est d'autant plus rapide que la surface est conductrice. Lorsque l'on compare les taux de métallisation, on obtient en moyenne 2.43×10^{-3} mg min⁻¹ mm⁻² pour les recuits courts, contre 4.5×10^{-4} mg min⁻¹ mm⁻² pour les recuits longs. Cela signifie que, pour le lot activé sous recuit long, la surface était très peu conductrice, résultat d'une désorption de dopants en surface.

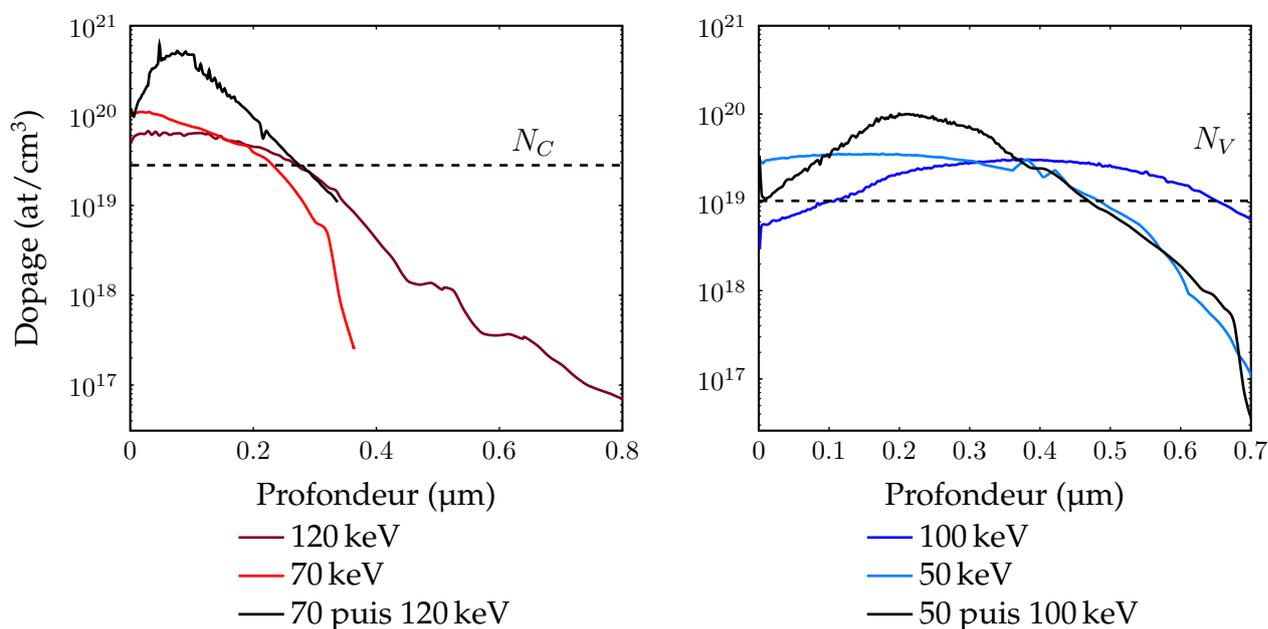
Cette étude met en évidence l'influence de l'atmosphère du recuit sur le profil de dopage du Phosphore. On retiendra donc que pour un dopage n+ dominant, en particulier en surface, un recuit d'activation sous atmosphère oxydante est nécessaire afin de former une couche d'oxyde protectrice.

3.4.3 Profils de dopages avec une ou deux implantations par type de dopant

Implantations séparées par type de dopant

Ayant observé les conditions de recuit optimales pour un niveau de dopage élevé, on cherche à présent à vérifier que les énergies d'implantation obtenues par simulation permettent un profil homogène sur la plus grande profondeur possible. Pour cela, on réalise deux implantations pour chaque dopant avec deux énergies différentes, séparément puis superposées. Pour les énergies hautes, on reprend les valeurs précédentes, à savoir 100 keV pour le Bore et une énergie à 150 keV pour le Phosphore. Pour les énergies basses, on garde 50 keV pour le Bore et 70 keV pour le Phosphore. Les doses implantées

sont de 1.5×10^{15} at/cm² pour le Bore et 1.7×10^{15} at/cm² pour le Phosphore.



(a) Addition d'implantations de Phosphore.

(b) Addition d'implantations de Bore pour un profil global plus homogène.

FIG. 3.18 – Effet de l'addition d'implantations sur (a) le Phosphore et (b) le Bore.

Sur les graphes Fig. 3.18b et Fig. 3.18a, on observe que le maximum de l'implantation à plus haute énergie est bien décalé vers le fond du substrat (environ 150 nm à 50 keV contre 400 nm à 100 keV dans le cas du Bore). Lorsque l'on superpose les implantations aux deux énergies, le profil ne présente qu'un pic, mais avec une amplitude plus importante ($\times 5.5$ dans le cas du Phosphore). Le R_p de ce pic se situe à une profondeur intermédiaire entre les R_p des deux implantations.

Sur les profils de Bore, on constate qu'en profondeur, la courbe noire suit la courbe bleu clair. C'est-à-dire que la deuxième implantation à haute énergie ne parvient pas à contribuer au dopage global. Une première explication pour ce phénomène est que la quantité de défauts causés par la première implantation ralentit les atomes de la suivante. Sur les profils d'implantation du Phosphore, on remarque dans un premier temps que les profondeurs atteintes par les atomes sont nettement plus faibles. Ce résultat est prévisible à cause de la taille de l'atome de Phosphore et de l'énergie maximale, qui n'est pas très élevée par rapport aux simulations (120 keV contre 150 keV). On peut néanmoins constater que le profil de l'implantation à plus haute énergie présente un plateau allant jusqu'à 200 nm.

La superposition d'implantations à différentes énergies améliore donc les profils de dopage pour chaque dopant séparément, en augmentant le maximum de dopage et en décalant le R_p plus en profondeur.

Superposition des implantations de Bore et de Phosphore

Pour le Phosphore en particulier (Fig. 3.18a), l'association de plusieurs implantations est particulièrement intéressante pour dominer de manière contrastée le dopage p+ en profondeur (jusqu'à 200 nm). On constate en effet que, sur un profil d'implantation avec superposition des impuretés Bore et Phosphore (Fig. 3.19), la zone n+ est très rapidement compensée par la zone p+. Avec des implantations de Phosphore uniquement (Fig. 3.18a), le profil reste supérieur à N_C jusqu'à plus de 300 nm. Lorsque l'on combine les implantations de Phosphore et de Bore (Fig. 3.19), le dopage nécessaire à la formation d'une JT se retrouve à moins de 200 nm. A l'endroit de la jonction (passage de n+ à p+), les deux dopages chutent fortement, créant une zone intermédiaire faiblement dopée. Les simulations ont montré qu'un recuit court à haute température donne l'interface la plus fine à cette profondeur.

Un autre facteur qui n'a pas pu être étudié (car dépendant des conditions d'utilisation des implanteurs) est l'ordre des implantations. En effet, les implantations réalisées séparément par impuretés semblent montrer une interaction entre les implantations à différentes énergies. Dans notre cas, les implantations à faible énergie sont toujours réalisées en premier, afin de chauffer le filament de l'implanteur progressivement. Par ailleurs, l'ordre d'implantation des espèces était conditionné en priorité par le calendrier d'utilisation de l'implanteur (LAAS) ou le temps d'implantation (CIME). De manière générale, les implantations de Phosphore étaient réalisées en premier. D'un point de vue cristallographique, on sature donc la surface sur les deux implantations de Phosphore avant d'implanter le Bore qui pénètre moins loin. Une concentration plus élevée de Bore à faible profondeur signifie également plus de compensation, et peut expliquer les faibles profondeurs de JT observées sur le profil global. Une solution pourrait être de réaliser un recuit intermédiaire après les implantations de Phosphore, afin de réparer une partie des défauts.

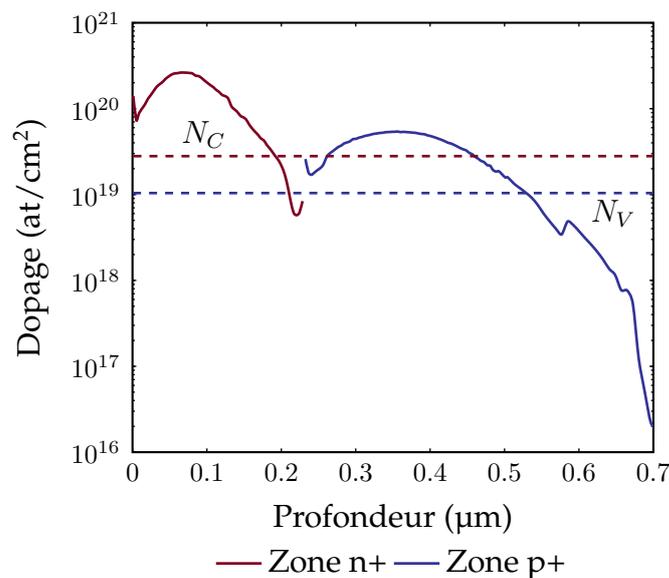


FIG. 3.19 – Profil de dopage d'une jonction tunnel réalisée avec 4 implantations et un recuit de 5 s à 1050 °C.

Résultat**RTA expérimental**

Dans cette partie, on met en évidence les différentes influences du recuit d'activation sur les profils de dopages. En particulier sur trois aspects :

- Le couple temps/température : à implantation équivalente et atmosphère similaire, un recuit plus long étendra la zone de fort dopage, mais fera chuter le maximum de dopage (jusqu'à une division par 2). Pour un temps long en revanche, la température ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur le profil de dopage. Une température minimale de 1000 °C semble nécessaire afin d'activer les dopants des deux espèces. Le temps de recuit doit rester inférieur à 5 s.
- L'atmosphère du recuit : on met en évidence que, lors de l'activation du Phosphore, un recuit sous Azote favorise un phénomène de désorption et diminue fortement le dopage surfacique. Pour un dopage n+ dominant, il est donc recommandé de recuire l'échantillon sous atmosphère oxydante.
- L'addition de pics de dopages : à l'aide de plusieurs jeux d'échantillons, on contrôle que la somme d'implantations à différentes énergies permet d'accentuer le dopage n+ en surface et de décaler le maximum du dopage p+ en profondeur. On obtient ainsi une possibilité de créer une JT à 200 nm de profondeur et de forts dopages (supérieurs à 1×10^{19} at/cm³) pour des profondeurs allant jusqu'à 400 nm pour le Phosphore et jusqu'à 800 nm pour le Bore.

La formation d'une JT en profondeur au niveau de la jonction horizontale est très dépendante de deux facteurs : le niveau de dopage des deux types d'une part, et leur interaction pour former une zone compensée la plus fine possible. Les études expérimentales semblent indiquer qu'une jonction pn fortement dopée est plus probable qu'une JT à cet endroit.

3.5 Conclusion

La réalisation d'une jonction tunnel verticale est actuellement un défi technologique, en particulier sur l'étape de dopage. Parmi les technologies de dopage disponibles, l'implantation ionique est celle qui offre le plus de flexibilité en termes de variation de dopage et de précision quant à la localisation des zones dopées. Elle est gouvernée par trois paramètres : la dose, l'énergie et l'angle d'implantation (fixé à 7° sur les implantateurs). Pour créer une jonction tunnel, les deux paramètres restants sont à optimiser pour chaque espèce de chaque côté de la jonction.

Le dopage par implantation ionique n'est pas actif sans un recuit d'activation. Pour cette étape, un compromis est à trouver entre activation des dopants et diffusion de ceux-ci. Deux paramètres doivent être également optimisés : la température et la durée du recuit pour l'ensemble des espèces implantées. Ces deux aspects sont intrinsèquement liés aux mécanismes d'activation et de diffusion.

Dans cette thèse, on cherche à contrôler deux aspects de la jonction tunnel : sa géométrie

et sa position. La forme de la jonction tunnel suit l'interface entre les zones dopées n+ et p+. Cette interface est située sous le fond de la tranchée par la rotation de 180° entre les deux implantations de Bore et les deux implantations de Phosphore. Plus en profondeur, l'interface suit une courbure de la zone n+ qui dépend de plusieurs facteurs :

- la profondeur d'implantation du Phosphore (qui dépend de l'énergie d'implantation);
- le taux d'activation des atomes de Bore qui compensent le dopage n+.

L'intensité des dopages nécessaire à la formation d'une jonction tunnel est directement corrélée au taux d'activation des dopants. Dans le même temps, la diffusion doit être limitée au maximum pour ne pas compenser les dopages entre eux et localiser précisément l'interface.

Les simulations SILVACO puis les étapes expérimentales d'implantation et de recuit ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- la profondeur d'implantation du Bore et du Phosphore est équivalente pour une énergie supérieure du Phosphore;
- un recuit long (plus de 10 s) diminue les niveaux de dopage de manière importante, en particulier en profondeur de la jonction.

Les principaux résultats expérimentaux semblent correspondre à leurs prédictions par simulation. Les profils ECV laissent penser que l'on obtient les niveaux de dopages requis jusqu'à 200 nm de profondeur. Néanmoins, la répartition latérale des dopages et celle des défauts restent pour le moment invalidée par l'expérience même avec des mesures AFM, ainsi que des mesures toF-SIMS effectuées sur des jonctions tunnel en coupe.

A ce jour, une cartographie préliminaire des profils de dopage a pu être obtenue au MEB (Fig. 3.20). Cette cartographie montre la répartition des zones p+ et n+ au niveau d'une tranchée.

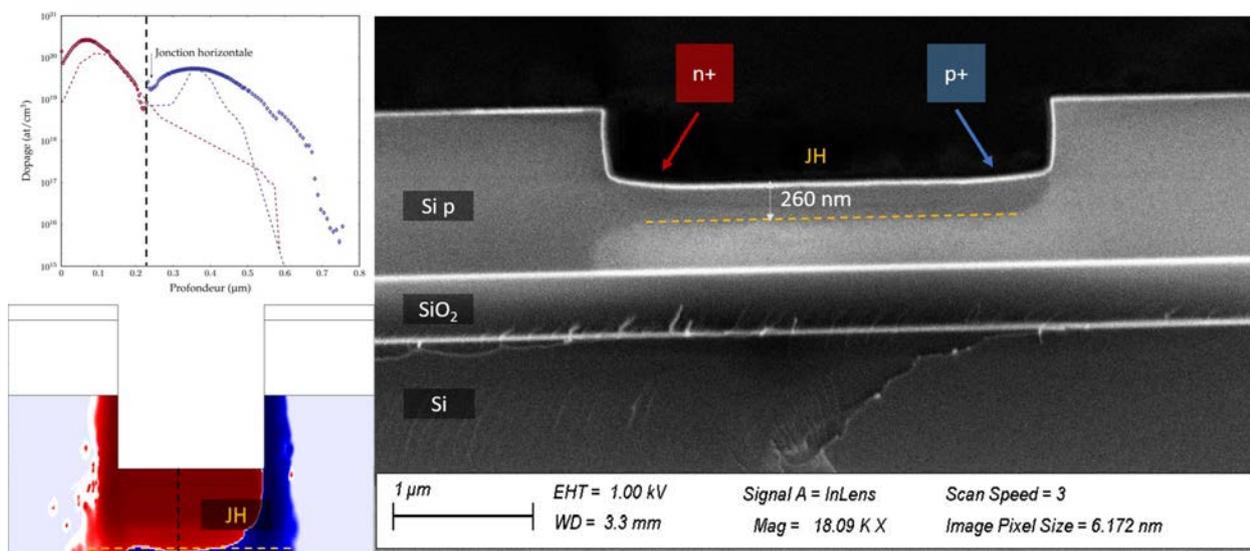


FIG. 3.20 – Profil de dopage latéral simulé (en haut à gauche issue de Fig. 3.6), cartographie du dopage net (en bas à gauche) et vue au MEB sur CellT1 (droite).

On y distingue nettement le contraste entre les deux dopages sous la tranchée. La largeur de la zone n+ mesurée est de 260 nm. Cette largeur correspond à l'ordre de grandeur prédit par les simulations au niveau des profils de dopages en coupe (Fig. 3.6). On note en revanche l'absence de contraste sur les côtés de la jonction avec le dopage du substrat. Cette technique étant très sensible aux défauts topologiques, il est difficile de conclure entre un dopage réellement homogène sur une aussi large zone ou un gradient non visible vers le dopage du substrat.

En analyse complémentaire, une observation similaire sur un échantillon dopé du même type, mais à des concentrations différentes, pourrait être réalisée. L'objectif serait de déterminer s'il y a un contraste net lorsque les deux zones sont du même type. Une autre analyse plus quantitative serait d'utiliser le toF-SIMS. Cette technique de mesure permet de cartographier des zones par types d'atomes (qu'ils soient actifs ou non). Ces cartographies permettraient de mettre en valeur la présence et l'intensité de gradient de dopage pour les deux dopants.

Le procédé d'implantation ionique est donc une technique industrielle qui permet un contrôle précis du profil de dopage grâce à peu de paramètres clés. Il nécessite un procédé de recuit ajusté de manière précise pour activer les dopants et maîtriser leur diffusion. Dans notre cas, ces deux objectifs mènent à des contraintes de durée et température. Dans la partie suivante, on présente l'intégration de ces jonctions tunnel dans une structure de cellule solaire, isolée ou en cascade, avec d'autres jonctions tunnel. On détaille le procédé de fabrication du wafer à la cellule complète ainsi que des caractérisations électriques et optiques.

Références Chapitre 3

- [103] L. BODIOU. « Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour nouveaux dispositifs électroluminescents - PDF Free Download ». Thèse de doct. Université de Caen, 23 nov. 2007.
- [104] A. LANterne. « Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium ». Thèse de doct. Université de Grenoble, 2007.
- [105] M. H. JUANG et H. C. CHENG. « Activation mechanism of implanted boron in a Si substrate », *Journal of Applied Physics* 72.11 (déc. 1992), p. 5190-5194. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [106] C. T. M. KWOK et al. « An improved model for boron diffusion and activation in silicon », *AIChE Journal* (2009). ISSN : 00011541, 15475905.
- [107] K. UKAWA et al. « Activation of Silicon Implanted with Phosphorus and Boron Atoms by Infrared Semiconductor Laser Rapid Annealing », *Japanese Journal of Applied Physics* 49.7 (20 juill. 2010), p. 076503. ISSN : 0021-4922, 1347-4065.
- [108] T. L. ALFORD et al. « Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing », *Journal of Applied Physics* 106.11 (déc. 2009), p. 114902. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [109] A. FIORY et al. « Rapid thermal activation and diffusion of boron and phosphorus implants », *9th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors* (2001), p. 227-231.
- [110] L. NANU et A. G. R. EVANS. « Phosphorus diffusion in silicon during rapid thermal annealing », *Semiconductor Science and Technology* 4.9 (1^{er} sept. 1989), p. 711-714. ISSN : 0268-1242, 1361-6641.
- [111] J. NARAYAN et O. W. HOLLAND. « Rapid thermal annealing of ion-implanted semiconductors », *Journal of Applied Physics* 56.10 (15 nov. 1984), p. 2913-2921. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [112] G. S. OEHRLEIN, S. A. COHEN et T. O. SEDGWICK. « Diffusion of phosphorus during rapid thermal annealing of ion-implanted silicon », *Applied Physics Letters* 45.4 (15 août 1984), p. 417-419. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [113] N. GAY et al. « Effects of annealing in oxygen and nitrogen atmosphere on F.Z. silicon wafers », *Materials Science and Engineering : B* 36.1 (jan. 1996), p. 125-128. ISSN : 09215107.
- [114] G. MASETTI, S. SOLMI et G. SONCINI. « On phosphorus diffusion in silicon under oxidizing atmospheres », *Solid-State Electronics* 16.12 (déc. 1973), p. 1419-1421. ISSN : 00381101.

- [115] S. ERÄNEN. « Silicon Dioxides », *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. Elsevier, 2010, p. 137-148. ISBN : 978-0-8155-1594-4.
- [116] A. S. GROVE, O. LEISTIKO et C. T. SAH. « Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon », *Journal of Applied Physics* 35.9 (sept. 1964), p. 2695-2701. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [117] C. P. HO. « Thermal Oxidation of Heavily Phosphorus-Doped Silicon », *J. Electrochem. Soc.* 125.4 (1978), p. 665. ISSN : 00134651.

Chapitre 4

Réalisation de cellules à JT verticales cascades

Ce chapitre détaille les procédés de réalisation d'une cellule solaire à JT verticales. Après avoir présenté de manière plus détaillée le fonctionnement de la cellule et les verrous technologiques qu'il faudra résoudre, les différentes étapes de fabrication sont détaillées. Une fois que chaque étape de fabrication est validée, un premier échantillon test est caractérisé et ses performances analysées. Enfin, on présente des possibilités d'amélioration qui ont été étudiées en parallèle des cellules de base.

4.1 Conception de la cellule à jonctions tunnel verticales

Avant de réaliser des cellules solaires cascades, il est nécessaire de valider la partie élémentaire que constitue la sous-cellule. Une fois cette partie validée, il suffit de la mettre en cascade pour réaliser une cellule complète.

4.1.1 Description et avantages de la jonction tunnel verticale

La structure étudiée dans cette thèse (Fig. 4.1) est formée d'un substrat de SOI dont la couche de Silicium active est de $1.1\ \mu\text{m}$ et la couche d'isolant intermédiaire ("Buried Oxide" ou BOX) est de $400\ \text{nm}$ d'épaisseur. Dans la couche de Silicium, on forme des jonctions tunnel par succession de lithographies, gravures et dopage par implantation ionique. On contrôle la largeur des jonctions tunnel ainsi que l'espacement entre elles et entre les contacts. Ces zones de contact sont formées en parallèle des jonctions tunnel, dopées de la même manière puis métallisées avant d'être recuites.

L'élément clé de cette structure est la JT verticale. L'avantage de cette orientation est principalement la réduction de l'encombrement et la possibilité de cascader plusieurs sous-cellules sur une très petite distance. En effet, la limite inférieure de dimension de la jonction tunnel est fonction des moyens technologiques disponibles. Dans notre cas, elle est de $2\ \mu\text{m}$, que l'on peut espacer de quelques dizaines de μm . Un autre avantage important de cette configuration est la possibilité de réduire le nombre de contacts en ne collectant les porteurs qu'aux extrémités d'un groupe de jonctions tunnel et non entre

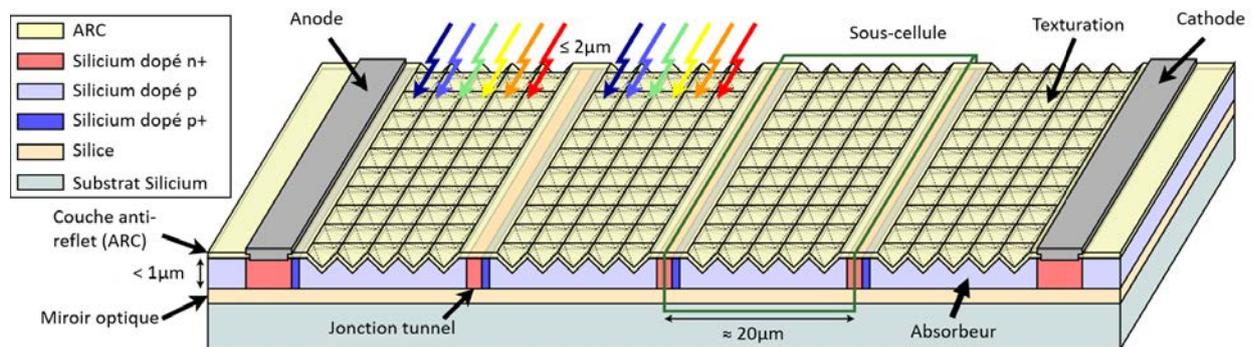


FIG. 4.1 – Vue schématique d'une cellule à JT verticales contenant 4 sous-cellules.

chaque jonction. On réduit ainsi l'ombrage lors de la génération de porteurs à partir de photons et on maximise l'espace disponible. Le substrat utilisé étant de type p (applicable également sur un substrat de type n sans modifier le procédé), un des contacts collectera les trous (anode) via une dernière jonction tunnel tandis que l'autre collectera les électrons (cathode) via une zone dopée n+ (Fig. 4.1).

D'un point de vue lexical, on appellera dans ce document :

- Cellule : zone comprise entre 2 contacts de surface S_{cell} . Une cellule peut comporter plusieurs sous-cellules.
- Jonction tunnel (JT) : zone fine dopée fortement n+/p+ et faisant la jonction entre deux zones de type p.
- Absorbeur : zone comprise entre 2 JT. Dopée de type p, c'est la zone qui absorbe les photons et sert à la photogénération.
- Sous-cellule : composée d'un absorbeur et d'une JT. C'est la brique élémentaire qui est mise en cascade. Les densités de courant sont normalisées par rapport à cette surface $S_{subcell}$.
- Echantillon : substrat comportant plusieurs cellules séparées par des contacts métalliques mutualisés.

4.1.2 Verrous technologiques rencontrés

Dans le procédé de fabrication, cinq principaux verrous technologiques sont étudiés. Ces étapes sont qualifiées de verrou car leur réalisation est propre à cette architecture de cellule et conditionne directement le succès de la structure finale. Deux de ces verrous (dimensionnement du masque d'implantation et détermination des paramètres d'implantation et de recuit) ont été traités dans le chapitre 3. Les trois verrous restants sont décrits ci-dessous.

1. Définir un masque d'implantation doit servir à la réalisation du premier niveau de gravure, deuxième verrou technologique. En effet, pour isoler les cellules élémentaires les unes des autres et éviter des courts-circuits par l'absorbeur, il est

nécessaire de graver la couche active sur toute sa hauteur, soit $1.1\ \mu\text{m}$ (délimitations latérales des sous-cellules sur la Fig. 4.1 sur la vue de face). L'objectif est d'utiliser une machine conventionnelle de Reactive Ion Etching (RIE) pour graver sur une profondeur bien supérieure à ses utilisations habituelles. L'empilement cité précédemment permet d'effectuer cette gravure avec une résolution acceptable (différence de dimensions des motifs les plus fins inférieure au micromètre) et une verticalité des flancs inférieure à 7° .

2. Métalliser sélectivement les parties dopées des contacts sans court-circuiter les diodes tunnel. Pour cela, on a utilisé la métallisation chimique par voie électroless qui permet de métalliser sélectivement des zones dopées fortement (et donc conductrices) révélées par un masque de résine. En solution alternative, on choisira de court-circuiter les JT par du métal. Il est donc préférable de développer un contact compatible avec le Si dopé p et n.
3. Concevoir et réaliser une texturation de surface afin d'améliorer les propriétés optiques de la fine couche de Silicium tout en conservant des propriétés électriques adéquates.

4.1.3 Estimation du courant photogénéré

Comme mentionné dans le chapitre introductif, plusieurs travaux de simulations de structures à jonctions tunnel verticales promettaient des tensions de sortie élevées par rapport à des cellules de Silicium déjà commercialisées. Dans cette partie, on cherche à estimer le courant et la tension de sortie qu'il est possible de générer avec la géométrie décrite précédemment. Pour cela, on utilise une simulation sous Matlab qui estime le courant photogénéré dans une couche de Silicium de $1.1\ \mu\text{m}$. La densité de courant de sortie est calculée à partir du spectre d'absorption de la couche sous une luminosité correspondant au spectre solaire AM1.5G entre 280 nm et 1200 nm de longueur d'onde. Pour une première estimation, on calcule la densité de courant photogénéré (J_{Ph}) dans un substrat SOI dont la couche de Si supérieure fait $1.1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et sans passivation ni anti-reflet (ARC) (Fig. 4.2). En effet, dans le cas idéal (pas de résistance série et une résistance parallèle infinie), J_{SC} peut être approximé à J_{Ph} . La simulation donne une densité de courant équivalent photogénérée de $10.08\ \text{mA}/\text{cm}^2$. En comparaison, les cellules solaires en Silicium cristallin peuvent donner une densité de courant maximale de $46\ \text{mA}/\text{cm}^2$ sous AM1.5G [118]. Sans même considérer les pertes issues des recombinaisons (en volume et surface), cette structure à JT verticales est donc à un quart de la densité de courant actuellement atteinte en laboratoire.

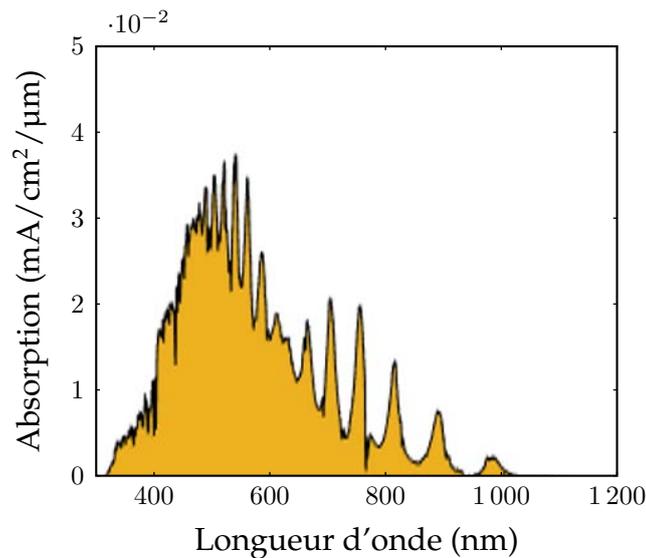


FIG. 4.2 – Spectre d'absorption de la couche de Silicium sous AM1.5G sans ARC.

Résultat

Avantages et verrous de la structure étudiée

Dans ce début de chapitre, on présente la structure d'une cellule solaire à jonctions tunnel verticales. On recense ses principaux avantages par rapport à une structure plus conventionnelle et les verrous technologiques qu'il faudra relever pour la fabriquer. On a ainsi :

- Avantage 1 : On transforme le couple (I_{SC}, V_{OC}) d'une seule cellule de même surface en un couple $(I_{SC}/n, V_{OC} \cdot n)$ pour n sous-cellules en cascade, avec un rendement de conversion similaire.
- Avantage 2 : On peut utiliser $(n - 1)$ JT pour séparer n sous-cellules et une dernière JT peut être fabriquée en même temps pour que le contact de la cathode puisse être du même type que l'anode (Fig. 4.1 avec deux prises de contact de type n), réduisant le nombre d'étapes.
- Avantage 3 : l'auto-alignement de la JT réduit le nombre de lithographies à 3 et rend possible une métallisation commune avec d'autres composants.
- Avantage 4 : deux contacts de part et d'autre des sous-cellules en série peuvent suffire à collecter les charges. On limite ainsi l'ombrage électrique des contacts et on laisse la surface entière disponible pour absorber des photons contrairement à des cellules "conventionnelles" qu'il faudrait connecter pour augmenter la tension de sortie.
- Verrou 1 : doper le Silicium localement et sur toute sa profondeur (pour le dopage n+ si le substrat est de type p). En particulier, contrôler la largeur des zones n+ et p+ pour localiser la jonction tunnel et limiter la compensation du dopage majoritaire.
- Verrou 2 : déterminer la composition des masques de gravure et d'implantation pour limiter le nombre d'étapes de dépôt et de lithographie.

- Verrou 3 : déterminer la méthode de métallisation, en particulier pour assurer un bon contact quelle que soit la géométrie du contact.
- Verrou 4 : trouver le compromis entre optimisation électrique et optique pour maximiser l'absorption de photons sans trop favoriser les recombinaisons électriques.

Enfin, une première estimation donne une densité de courant photogénéré de 10.1 mA/cm^2 sans ARC.

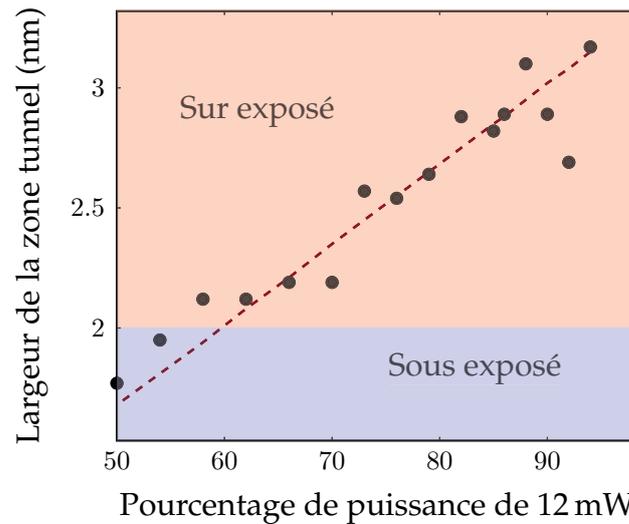
4.2 Procédé de fabrication

Dans cette partie, on détaille le déroulement de chaque étape de fabrication et on valide leur enchaînement dans l'ensemble du procédé.

4.2.1 La lithographie laser

Parmi les technologies de lithographie disponibles, on choisit d'utiliser la lithographie laser. En effet, bien que le temps d'écriture dépende fortement de la taille du faisceau ainsi que de la surface de l'échantillon, elle permet de modifier facilement les masques. On peut ainsi tester plusieurs combinaisons d'espacement et de nombre de sous-cellules en série.

Dans un premier temps, il s'agit de choisir la tête (taille du faisceau) qui offre le meilleur compromis entre temps d'écriture et résolution des motifs. On optimise ensuite la puissance du faisceau pour obtenir des lignes de $2 \mu\text{m}$ de large pour les zones tunnel (limite inférieure de résolution de la tête). Pour cela, on a lithographié des séries de motifs avec plusieurs puissances puis comparé les largeurs au microscope optique. On détermine ainsi (Fig. 4.3) un couple tête/puissance que l'on gardera pour les échantillons ensuite.



● Points expérimentaux - - - courbe de tendance linéaire

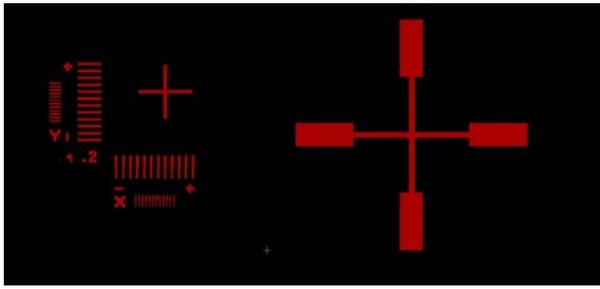
FIG. 4.3 – Evolution de la largeur de la zone tunnel après gravure RIE en fonction de la puissance de faisceau utilisée lors de la lithographie.

Une fois la puissance du faisceau laser déterminée (ainsi que la présence d'un filtre additionnel), on vérifie l'ajustement du focus de la caméra sur l'échantillon. En effet, tous les alignements de masques se font en alignant des points de coordonnées connues. Il est donc important de contrôler que la surface de l'échantillon (c'est-à-dire de la résine) soit dans le plan focal de la caméra et de la lentille. Plusieurs phénomènes peuvent perturber cette focalisation.

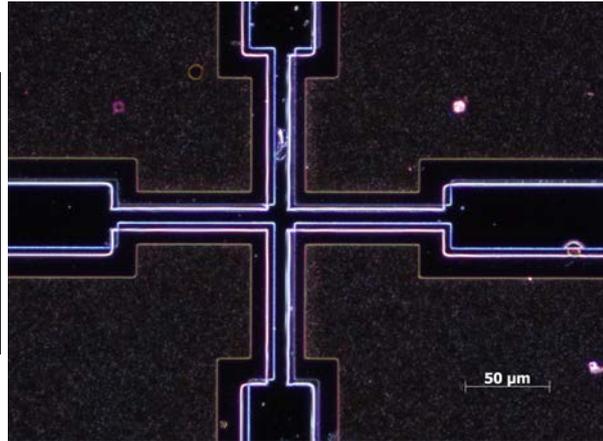
- L'échantillon n'est pas plan et présente des zones de rugosité importante (notamment dans le cas de résines très épaisses).
- La mise au point se fait trop près du bord. En effet, celle-ci se fait sur une zone d'environ $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ de large (pour la tête utilisée). Si la zone dépasse du bord, le logiciel calcule la profondeur avec une moyenne entre la surface de l'échantillon et la surface du support. La profondeur finale sera trop importante et la résine sera rayée par le balayage de la tête qui sera descendue trop près de l'échantillon.
- La tête est mal installée et la lentille n'est pas parfaitement parallèle au support.

Dans notre cas, les substrats des échantillons principaux proviennent tous des mêmes wafers SOI et reçoivent des traitements comparables en matière de dépôts de couches et de résine. Les valeurs de focus au moment de la mise au point sont comparables et peuvent être contrôlées avant le début de l'insolation.

Enfin, lorsque l'on doit lithographier plusieurs masques sur le même échantillon, il est primordial de les aligner le plus finement possible entre eux. Pour cela, on utilise un motif particulier (Fig. 4.4a) composé de deux croix ainsi que des graduations (ou mires d'alignement) espacées de $3 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$. Pour aligner le plus justement des masques, on prend 2 motifs situés dans des coins opposés de l'échantillon et on repère l'un des coins de la plus petite croix. En procédant ainsi, on parvient à aligner des masques avec une erreur inférieure à $2 \mu\text{m}$ pour un faisceau de $2 \mu\text{m}$ de large (Fig. 4.4b).



(a) Motif d'alignement utilisé pour la lithographie laser.



(b) Vue au microscope optique d'un motif d'alignement sur 3 niveaux de masques.

FIG. 4.4 – Motif d'alignement des masques de lithographie.

La lithographie laser a donc l'avantage d'être très flexible lors de la conception de prototypes car elle permet de modifier facilement un masque et d'ajuster des motifs en fonction des résultats expérimentaux. Son principal inconvénient est la durée d'écriture qui monte facilement à plusieurs minutes, voire heures dès que l'échantillon dépasse le cm. Cependant, le procédé est très reproductible et fait appel aux mêmes procédés d'utilisation de résine que la photolithographie.

4.2.2 Gravure sèche ou Reactive Ion Etching (RIE)

Dans le procédé de fabrication, la RIE intervient pour creuser des tranchées qui seront par la suite implantées suivant un angle de 7° . On cherche donc à graver le Silicium avec un plasma majoritairement abrasant afin de favoriser une gravure physique plutôt qu'une gravure chimique. En effet, c'est cette gravure qui produit des flancs plus verticaux. On cherchera cependant à garder une contribution de la gravure chimique pour ne pas obtenir des flancs trop rugueux.

A l'aide d'un échantillon témoin, on a pu observer ces tranchées au MEB (Fig. 4.5) et contrôler notamment que la pente des flancs n'était pas trop importante par rapport à l'angle d'implantation ionique. Ici, on mesure un angle de $4.5^\circ \pm 0.5^\circ$ avec une estimation haute.

4.2.3 Gravure humide chimique (TMAH, BOE)

La gravure chimique consiste à retirer de la matière sélectivement en plongeant l'échantillon dans une solution liquide corrosive. Lorsque l'on travaille avec du Silicium, deux types de solutions sont principalement utilisées.

- **Les solutions de gravure de la Silice** : principalement composées d'acide fluorhydrique (HF), celles-ci sont utilisées dans des procédés de nettoyage pour retirer l'oxyde natif du Silicium. En alternant ces bains avec une solution de Piranha (mélange d'eau oxygénée et d'acide sulfurique) ou un plasma d'ozone, on peut

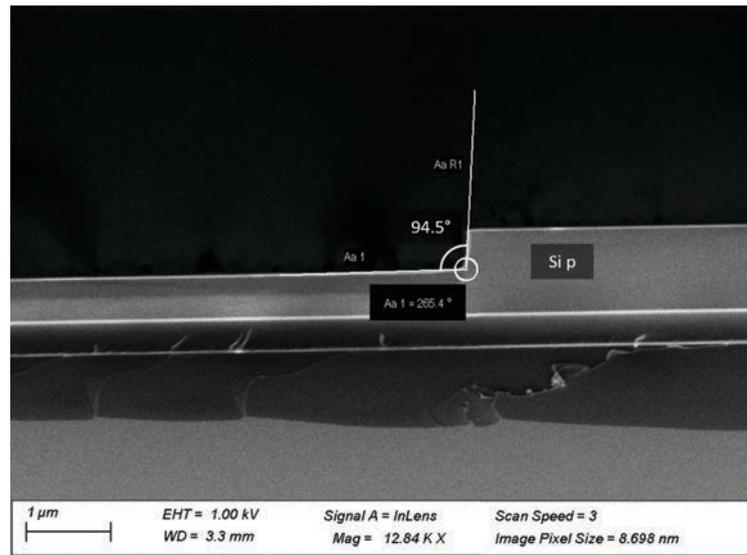


FIG. 4.5 – Vue en coupe au MEB d'une tranchée de zone tunnel.

retirer des impuretés plus en profondeur, qui se retrouvent piégées dans l'oxyde de Silicium (SiO_2) formé en surface. Les solutions à base de HF sont également utilisées pour des gravures de couches intermédiaires d'oxyde et de Nitrure de Silicium (SiN). Les solutions de HF sont différenciées suivant leur dilution, et leur pH dans le cas du Buffer Oxide Etchant (BOE) qui est tamponné avec du fluorure d'ammonium (NH_4F). Elles ont l'avantage d'être très sélectives par rapport au Silicium ainsi qu'aux résines photosensibles qui servent de masques.

- **Les solutions de gravure du Silicium** : Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) et Potassium hydroxide (KOH). Celles-ci sont très sélectives par rapport aux autres composés de Silicium (SiO_2 et SiN) et permettent d'obtenir des profils peu rugueux dans le Silicium. Dans le cas d'un matériau cristallin, la gravure se fera le long des plans les plus denses de la structure.

Dans ce procédé de texturation, la vitesse de gravure dépend de plusieurs facteurs :

- **La concentration de la solution** : plus la solution est concentrée en agent corrosif, plus la vitesse de gravure augmente. Utiliser des solutions peu concentrées ou tamponnées (comme du BOE) permet de mieux contrôler la quantité de matière gravée.
- **La quantité de matière à graver par rapport à la quantité de solution** : une solution chimique peut graver de la matière tant qu'elle comporte des agents réducteurs. Si la quantité de matière à graver est trop importante, tous les agents réducteurs sont neutralisés et la vitesse de gravure diminue fortement. C'est le cas également lors de la réutilisation de la même solution plusieurs fois. Son efficacité diminue à chaque utilisation.
- **La température** : augmenter la température d'une solution de gravure chimique peut accélérer le processus de gravure en activant les agents réducteurs plus rapidement.

- **La densité des plans cristallins et/ou du matériau** : Des différences de densité ou l'ouverture du masque peuvent modifier le profil de gravure, voire surgraver sous le masque. Par exemple, dans le cas du Silicium orienté (100), la gravure ralentit sur les plans (111), formant des pyramides inversées à base carrée.

La gravure chimique est un procédé relativement simple à mettre en place et qui permet d'obtenir des profils peu rugueux et réguliers sur des grandes surfaces. Cela nécessite cependant de prévoir un indicateur pour arrêter la gravure ou de connaître les cinétiques pour calibrer le temps de gravure nécessaire.

4.2.4 Procédés de métallisation

Présentation des procédés

Pour métalliser un échantillon, plusieurs techniques sont possibles. Quelle que soit la technique utilisée, celle-ci doit pouvoir déposer un métal de manière homogène avec une interface régulière pour permettre un contact ohmique sur le substrat après recuit. Si l'état final du dépôt doit être sous forme condensée, le processus de dépôt peut se faire à sec (dépôts physiques) ou par voie humide (dépôts électrolytiques ou electroless). Les métaux les plus utilisés en microélectronique allient compatibilité de contact avec le substrat, conductivité électrique et une certaine résistance mécanique pour subir les mesures. Dans notre cas, on choisit le Nickel qui présente un bon contact avec le Silicium dopé n et p et se dépose facilement par electroless. Celui-ci peut être épaissi par un dépôt par pulvérisation cathodique dans les zones accueillant les pointes lors de la caractérisation électrique.

Chaque procédé de dépôt présente des avantages qu'il est intéressant de combiner. Dans notre procédé, on choisit d'utiliser l'electroless qui se dépose sélectivement sur les surfaces conductrices de manière conforme. La pulvérisation cathodique, quant à elle, crée un dépôt homogène sur toute la surface de l'échantillon. En particulier sur des substrats de Silicium, ils sont relativement simples à mettre en oeuvre et présentent des vitesses de dépôts relativement élevées. Les conditions de réalisation ne sont pas trop contraignantes pour le reste de la structure, en particulier en termes de température et d'acidité des solutions pour l'utilisation de résines classiques de lithographie (type AZ5214).

Application des procédés

Avec la solution Nিকেlex de Transene à 1% de Phosphite, le dépôt se fait entre 95 °C et 98 °C. La vitesse de dépôt du Nickel dépend de plusieurs paramètres :

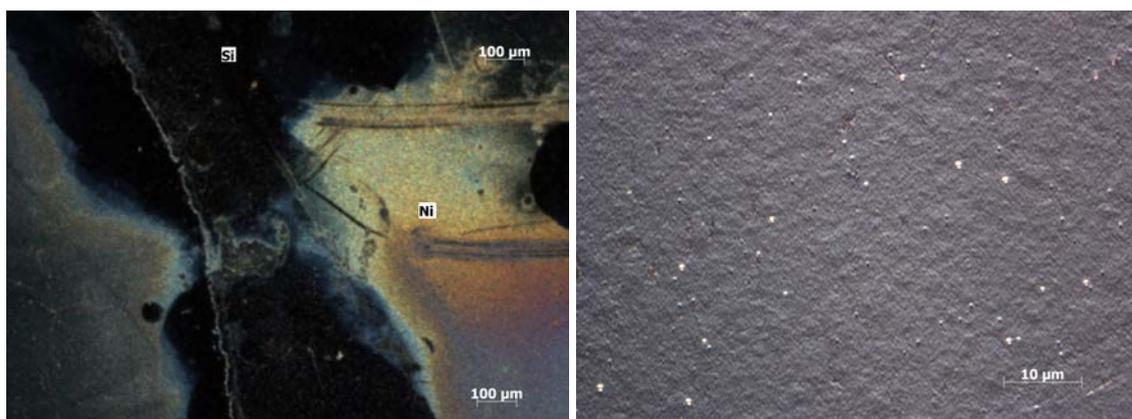
- la concentration de la solution en Phosphite ;
- la concentration de la solution en ions Nickel ;
- la température du bain ;
- l'état de surface de l'échantillon ;
- le type de dopage [119] ;

— la température du dépôt [120].

Pour un dépôt homogène, il est important de bien contrôler la température du bain. En effet, une température trop basse va favoriser un dépôt sur les zones les plus conductrices de la surface en premier, et donc générer une couche hétérogène. Une température trop fluctuante va générer un dépôt très friable (Fig. 4.6a). Une température trop haute va faire bouillir l'eau contenue dans la solution et donc provoquer des bulles qui vont perturber le dépôt. Il est à noter que la vitesse de montée en température de la solution n'est pas constante. Si la solution présente peu d'inertie thermique jusqu'à 94 °C environ, un apport thermique important doit être maintenu pour atteindre 97 °C. Ensuite, la température de la solution augmente à nouveau rapidement pour dépasser les 100 °C et c'est alors qu'il faut contrôler précisément l'apport thermique pour ne pas faire entrer l'eau de la solution en ébullition.

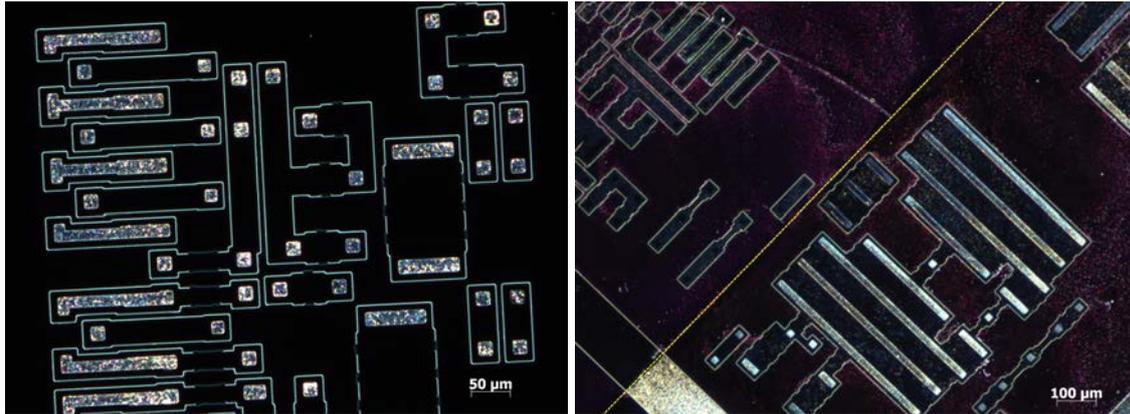
La surface de l'échantillon doit également être très propre. En effet, des particules non conductrices ou en relief sur la surface diminuent l'adhérence de la couche de Nickel. Pour cela, on utilise une solution de HF à 5% ou de BOE pour retirer l'oxyde natif juste avant le bain d'electroless. Là encore, il est nécessaire de bien synchroniser les étapes de nettoyage, rinçage et dépôt afin d'éviter le plus de contamination possible. Plusieurs études [121, 122, 123] ont montré que rugosifier la surface permettait un dépôt plus homogène et plus adhérent. Dans notre cas, la surface est déjà rugosifiée par les implantations ioniques effectuées au niveau des zones de contact.

Avec ces différentes étapes, on dépose une première couche d'accroche d'environ 200 nm en 1 minute (Fig. 4.6b). Puis on réalise un recuit à 450 °C sous Azote pendant 5-10 min pour solidifier la première couche. On peut ensuite déposer une couche plus épaisse dans un bain de 5 minutes qui pourra aussi être recuite dans les mêmes conditions.



(a) Vue au microscope optique (X5) en champ sombre d'un dépôt de Nickel perturbé par une température de solution fluctuante. (b) Vue au microscope optique (X50) d'un dépôt de Nickel homogène sur un échantillon de Si.

FIG. 4.6 – Vues au microscope optique de dépôt de Nickel par electroless (a) non homogène et (b) homogène.



(a) Vue au microscope optique (X10) en champ sombre d'un dépôt de Nickel sur des zones dopées localement (zones claires).

(b) Vue au microscope optique (X5) en champ sombre d'un dépôt de Nickel sur des motifs dopés révélés par de la résine (moitié inférieure). La zone qui était couverte par la résine (moitié supérieure) ne présente pas de métallisation.

FIG. 4.7 – Vues au microscope optique de motifs aléatoires métallisés sélectivement (a) par electroless (b) par electroless à travers un masque de résine.

Dans notre procédé de réalisation de cellules à JT verticales, on peut également utiliser un dépôt par pulvérisation cathodique en deuxième étape en lieu du deuxième bain d'electroless. L'intérêt de combiner ces deux méthodes est d'utiliser les avantages des deux techniques. En effet, la méthode electroless dépose du Nickel de manière conforme sur toute surface conductrice uniquement (Fig. 4.7a). Dans le cas de géométries verticales, on s'assure ainsi d'une prise de contact sur toute la surface des parois dopées dans la tranchée. La pulvérisation cathodique dépose en quantité une couche très adhérente, homogène et peu friable sur toute la surface. En utilisant un masque de résine ouvert au niveau des zones de contact uniquement (Fig. 4.7b), on peut enchaîner ces deux étapes de dépôts et un lift-off et recuire les deux couches ensemble. L'utilisation d'une résine demande cependant un contrôle précis de la température de la solution pour ne pas provoquer de remous et une bonne stabilité de l'échantillon. En effet, il a été observé sur des échantillons particulièrement légers, que des remous thermiques de la solution faisaient décoller la résine. On a alors des métallisations parasites en dehors des zones de contact.

Le recuit de métallisation

Souvent l'une des dernières étapes, le recuit de métallisation est un procédé important qui détermine la qualité des contacts qu'il sera possible de mesurer ensuite. Dans le cas de contacts Nickel sur Silicium, de nombreuses études ont été menées en particulier sur 3 points :

- la différence de résistance de contact entre les zones n et p;
- la température de formation de silicide de Nickel ($NiSi$);
- la diffusion du Nickel dans le Silicium.

Même si plus d'études concernent du Silicium de type n et également des substrats de Silicium carboné (SiC), une température de 500 °C minimum est largement requise pour assurer un contact ohmique. En effet, dès les années 50, il a été observé que la variation de la résistance de contact (R_C) se comportait très différemment sur du Silicium de type n et p [124]. Pour dépasser le pic d'augmentation de la résistance de contact (R_C) sur du type n et ne pas entrer dans la zone de forte R_C sur du type p, 500 °C semble être le meilleur compromis. Ce résultat a été confirmé dans les années 90 sur du Silicium poreux [121]. Sur du Silicium de type p, l'adhérence semble moindre que sur du type n, mais peut être corrigée en faisant un recuit en deux temps [125].

Par ailleurs, à des températures inférieures à 400 °C, commencent à se former des alliages entre le Nickel et le Silicium [126]. Deux principaux alliages (siliciures) ont été identifiés : le $NiSi$ et le $NiSi_2$. Ces deux alliages se caractérisent par leur très haute solubilité et très haute diffusivité à des températures autour de 800 °C [127, 128]. La formation de ces alliages conditionne la qualité du contact entre le métal et le semiconducteur.

Le Nickel a également la propriété d'être amphotère. Il peut donc compenser les deux types de dopage s'il est logé en site substitutionnel. Heureusement, il a été mesuré que la concentration de Nickel en sites substitutionnels est très inférieure au Nickel en sites interstitiels qui le laissent inactif [128]. Dans notre cas, les implantations ioniques de surface permettent de saturer les sites substitutionnels avec les dopants implantés et donc de prévenir l'activation d'autres espèces dans la suite du procédé de fabrication. On cherche donc à favoriser la formation de $NiSi$ et limiter la diffusion active du Nickel.

La métallisation des zones de contact requiert donc un processus précis, en particulier en fonction du dopage de la zone à métalliser. Dans le cas d'une solution alternative, on métallise simultanément les zones de contact n et p car celles-ci sont situées en vis-à-vis dans la tranchée. On a donc élaboré une succession d'étapes qui assure une bonne prise de contact, aussi bien sur les côtés p que n, et une épaisseur satisfaisante pour prendre le contact. Pour cela, on combine un dépôt électroless Ni-P de 200 nm et un dépôt par pulvérisation cathodique de 200 nm. Ensuite, le recuit à 500 °C pendant 15 min minimum sous Azote permet d'améliorer le contact ohmique Ni-Si. Dans le cas où la pulvérisation cathodique n'est pas disponible, on choisit une double électroless avec un recuit intermédiaire comme alternative (mais cela rajoute une étape de lithographie car la résine ne supporte pas le recuit).

Résultat

Choix des technologies de fabrication

Pour répondre aux différents verrous technologiques cités précédemment, on choisit une combinaison de techniques à la fois simples (utilisées relativement couramment) et disponibles sur la plateforme technologique.

- Lithographie laser : permettra d'insoler les échantillons avec des masques facilement modifiables au fur et à mesure que le design des cellules se précisera. La reproductibilité d'insolation des motifs et la précision lors de l'alignement de plusieurs masques a été mesurée et a été jugée satisfaisante pour les besoins des échantillons.

- Gravure RIE : en particulier pour l'ouverture du Silicium et des zones à implanter. Les recettes utilisées permettent un transfert des motifs relativement vertical et de s'assurer que chaque dopage s'effectue sur une des deux parois des zones tunnel. Le contrôle de gravure se fait par suivi interférométrique laser.
- Gravure chimique : utilisée pour l'ouverture des contours des diodes et pour les divers retraits de masques. Permet une meilleure sélectivité que la gravure RIE entre le masque et la couche de Silicium. Le contrôle se fait sur des zones témoins par le changement d'état de surface (couleur, hydrophilie...).
- Electroless + pulvérisation cathodique : pour la métallisation, on utilise en particulier le procédé electroless pour assurer le dépôt d'une couche de Nickel sur les flancs des zones de contact. L'épaississement des contacts pourra ensuite se faire par electroless à nouveau ou par dépôt via un bâti de pulvérisation cathodique et lift-off. Le recuit de métallisation est une étape critique qui peut générer de nombreux défauts et dégrader le contact. Divers tests ont permis de sélectionner les conditions les plus optimales avec les équipements disponibles (en particulier, atmosphère neutre).

Cette page est laissée intentionnellement vide pour une meilleure lecture.

4.2.5 Enchaînement des étapes de fabrication

Les étapes de fabrication sont constituées de procédés classiques dans le domaine de la microélectronique. Trois niveaux de masques principaux sont nécessaires pour la définition des jonctions tunnel, la délimitation latérale des cellules et la métallisation.

Enchaînement général

Les schémas ci-dessous (Fig. 4.8) présentent les principales étapes de fabrication de manière détaillée pour une structure comportant des jonctions tunnel en cascade.

- (a) Dépôt PECVD (Fig. 4.8a) : sur un substrat de SOI orienté (100) dont la couche de Silicium supérieure fait $1.1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, on dépose un premier masque de 500 nm de SiN et 100 nm de Silice par PECVD.
- (b) Lithographie 1 (Fig. 4.8b) : sur un premier masque de résine, on insole les motifs des zones de contacts et des zones tunnel. Ces motifs sont ensuite transférés par RIE à travers les deux couches du masque d'implantation et dans le Silicium sur une profondeur de 500 nm. On forme donc des tranchées dans le Silicium.
- (c) Implantation ionique (Fig. 4.8c) : après retrait de la résine, on implante l'échantillon avec 2 implantations de Bore. Puis on retourne l'échantillon à 180° et on réalise 2 implantations de Phosphore. Les zones ouvertes lors de la lithographie 1 présentent donc une zone n+ et une zone p+ côte à côte en fond de tranchée.
- (d) Activation (Fig. 4.8d) : on retire ensuite le masque de SiN + Silice au BOE et on recuit l'échantillon à $1050\ ^\circ\text{C}$ pendant 5 s pour activer les dopants et recristalliser les zones amorphisées.
- (e) ARC passivante (Fig. 4.8e) : on dépose ensuite une couche d'Alumine de 5 nm par ALD et une couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$ de 53 nm par PECVD.
- (f) Lithographie 3 (Fig. 4.8f) : on dépose à nouveau de la résine et on l'insole avec les motifs des zones de contacts uniquement. Les zones ouvertes sont un peu moins larges que les zones de contact ouvertes en lithographie 1. Elles permettent de définir les plots métalliques pour les caractérisations électriques.
- (g) Métallisation (Fig. 4.8g) : l'échantillon avec la résine est ensuite plongé dans un bain électroless Ni-P pendant 1 min. Ensuite, soit on dépose par pulvérisation cathodique une couche plus épaisse de Nickel (la résine est retirée par lift-off, ce qui retire l'excédent de Nickel en dehors des zones de contact), soit on réitère les étapes (f) et (g). L'échantillon est ensuite recuit sous Azote à $500\ ^\circ\text{C}$ pendant 15 à 30 min (Fig. 4.8i).

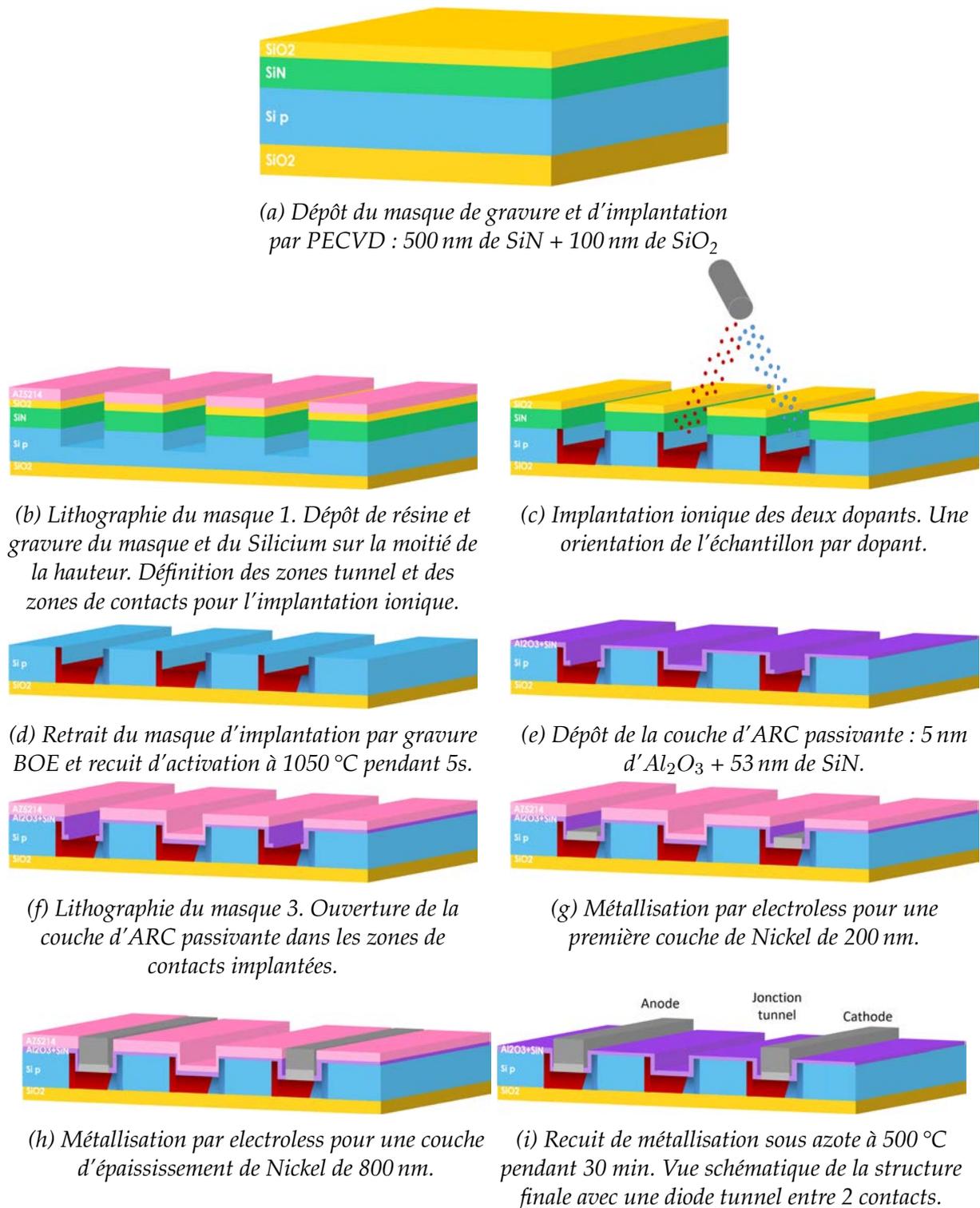


FIG. 4.8 – Détail du procédé de fabrication d'une cellule élémentaire à jonction tunnel verticale.

Comparaison de procédés de fabrication de cellules

D'un point de vue pratique, nous avons élaboré plusieurs variantes de ce procédé en optimisant chaque échantillon. Dans le tableau ci-dessous (Tab. 4.1), on résume les étapes de fabrication des 4 échantillons principaux de cellules solaires. L'ordre des étapes et le choix de certaines méthodes (notamment pour le gravure ou la métallisation) ont été

modifiés en fonction des résultats obtenus et des choix d'amélioration (notamment au niveau de l'ARC passivante).

SOIT2	CellT1	CellT3	CellT5
Dépôt PECVD SiO ₂ 150 nm	Dépôt PECVD SiN 500 nm + SiO ₂ 100 nm		
Litho Masque 1a : (contours + mires)	Litho masque 1b : zones tunnel + contacts		
Gravure RIE SiO ₂ 150 nm + Si 1 µm	Gravure RIE SiO ₂ 100 nm + SiN 500 nm + Si 500 nm		
Dépôt PECVD SiN 500 nm + SiO ₂ 100 nm			
Litho Masque 2a zones tunnel + contacts			
Gravure RIE SiO ₂ 100 nm + SiN 500 nm + SiO ₂ 150 nm + Si 500 nm			
Implantation ionique [P] (70–150 keV) + [B] (50–100 keV) au CIME		Implantation ionique [P] (70–170 keV) + [B] (50–100 keV) au LAAS	
Gravure masque au BOE (10 min)			
Recuit d'activation 1050 °C 5 s	Recuit d'activation 1060 °C 5 s	Recuit d'activation 1050 °C 5 s	Recuit d'activation 1090 °C 5 s
Dépôt PECVD SiO ₂ 100 nm			
Litho Masque 2b : contours			
	Gravure BOE (6 min) + TMAH (10 min sans ultrasons) + acétone (4 min) + BOE (3 min)	Gravure BOE (4 min) + TMAH (10 min sans ultrasons puis avec ultrasons) + acétone (4 min) + BOE (1.5 min)	Gravure BOE (6 min) + TMAH (10 min sans ultrasons puis avec ultrasons) + acétone (4 min)
	Dépôt Al ₂ O ₃ 10 nm + SiN 47 nm		BOE (30 s) + Dépôt Al ₂ O ₃ 5 nm + SiN 53 nm
Litho Masque 3 : ouverture des contacts			
Electroless (1 min) couche d'accroche	BOE (2 min) + HF (15 s) + Electroless (1 min)	Electroless (2 min)	BOE (2 min) + Electroless (1 min) + acétone (4 min)

Recuit RTA 500 °C 15 min N ₂	Recuit PECVD 400 °C 10 min O ₂	Recuit four 900 °C 30 min Ar	Recuit four 500 °C 30 min N ₂
Litho Masque 3 : ouverture des contacts			Litho Masque 3 : ouverture des contacts
2ème Electroless 2.5 min			BOE 1 min + 2ème Electroless 1 min
			Recuit four 500 °C 30 min N ₂

TAB. 4.1 – Comparaison des étapes de fabrication des 4 échantillons de cellules solaires à jonctions tunnel verticales.

Le premier échantillon (SOIT2) devait constituer une première preuve de concept et tester une première version du procédé de fabrication (notamment au niveau de l'ordre des étapes). Cet échantillon ne comportait aucune optimisation. Pour l'échantillon suivant (CellT1), on choisit d'améliorer le procédé de fabrication pour inclure une ARC passivante dédiée (bloc jaune Tab. 4.1). Cela implique de définir les contours des diodes (bloc vert) après l'implantation (bloc rouge) et retrait du masque et avant le dépôt de la couche d'ARC passivante. Dans ce deuxième procédé de fabrication, les principales particularités sont :

- dépôt d'une couche d'ARC passivante optimisée ;
- gravure RIE pour les contours remplacée par une gravure chimique ;
- retrait du masque d'implantation avant recuit, ce qui limite le transfert de pollution venant du masque ;
- une seule couche déposée par electroless et recuit non optimisé dans un bâti de PECVD et sous oxygène.

Bien qu'ayant optimisé le procédé par rapport au premier échantillon, la métallisation et le dernier recuit (bloc bleu) ont été sujets à de nombreux aléas technologiques (pannes d'équipement, période de confinement, etc.). Il a donc fallu parfois s'adapter rapidement, ce qui explique que ces étapes n'aient pas pu être optimisées comme prévu.

Pour l'échantillon suivant (CellT3), on garde sensiblement le même procédé de fabrication que pour CellT1 mais en améliorant les dernières étapes de métallisation et recuit. A noter également que pour cet échantillon, l'implantation ionique a été effectuée au LAAS où des énergies supérieures peuvent être atteintes, comparé au CIME (en particulier pour le Phosphore). Pour la métallisation, la succession electroless + dépôt par pulvérisation n'étant pas disponible lors de la réalisation, elle a été remplacée par un double dépôt par electroless. Le recuit a, cette fois-ci, pu être fait dans un four dédié sous atmosphère neutre et à plus haute température. Cependant, il ne s'agit toujours pas d'un procédé optimisé pour la métallisation.

Pour le dernier échantillon (CellT5), on garde le début du procédé de fabrication, en optimisant les temps de gravure chimique et l'épaisseur de la couche d'ARC passivante. La

métallisation est effectuée cette fois-ci avec deux étapes electroless en deux lithographies et deux recuits longs à 500 °C sous atmosphère neutre.

Résultat

Procédés de fabrication

Les procédés de fabrication sont améliorés au fur et à mesure des échantillons et des expériences qui en résultent. On parvient à limiter le nombre d'étapes lithographiques à 3 : ouverture des zones à implanter, ouverture des contours puis ouverture des contacts pour la métallisation.

Les principales étapes ayant subi des améliorations sont la gravure des contours de diodes (soit par gravure sèche, soit par gravure humide), la métallisation (plusieurs étapes d'electroless avec/sans pulvérisation cathodique) et les recuits d'activation et de métallisation (retrait ou non du masque d'implantation pour le premier et conditions de recuit pour le deuxième).

4.3 Caractéristiques d'une cellule sans ARC passivante

Dans un premier temps, on ne va présenter que les caractéristiques de l'échantillon test SOIT2. En effet, cet échantillon sert à donner une première estimation des performances de ce type de structure.

L'échantillon SOIT2 est composé de deux parties : une série de cellules solaires comportant des jonctions tunnel verticales et une série de cellules comportant des jonctions métallisées qui court-circuitent les JTs (en cas de défaillance de ces dernières). On compte, au total, 7 cellules à jonctions tunnel espacées entre 5 et 10 μm et par groupes de 1 à 5 jonctions tunnel. Sur l'ensemble des cellules, on ne présentera que celle comportant deux jonctions tunnel espacées de 5 μm . En effet, les autres cellules ne présentaient que des caractéristiques de résistance ou de court circuit, que ce soit sous obscurité ou sous éclaircissement. Les caractéristiques de court-circuit sont probablement causées par le temps d'electroless trop long qui a épaissi les contacts sur les flancs jusque sur les zones de diodes. L'absence d'ARC passivante a également pu laisser des poussières affecter le contact entre les cellules. En revanche, pour la première cellule à jonctions tunnel, les caractéristiques étaient comparables à celles d'une cellule solaire classique et une première estimation de performance a pu être réalisée.

4.3.1 Caractéristique J(V)

Dans la figure ci-dessous (Fig. 4.9), on a représenté les courbes J(V) de la cellule à 2 JTs sous obscurité et sous un éclaircissement correspondant à une densité de puissance lumineuse de 1 Soleil. La densité de courant a été calculée en normalisant les valeurs de courant par la surface active d'une sous-cellule exposée (c'est-à-dire un absorbeur de 5 μm de large et de 1.6 cm de long + une JT de 2 μm de large et de même longueur). On observe ainsi une courbe de diode passant par 0 pour la caractéristique sous obscurité,

puis décalée en courant sous éclairage.

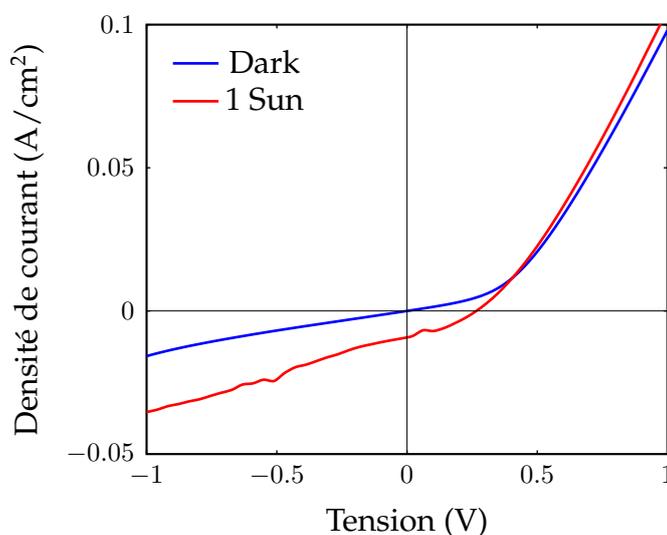


FIG. 4.9 – Caractéristiques $J(V)$ d'une cellule avec un absorbeur de $5\ \mu\text{m}$.

A partir de ces courbes, on peut extraire différentes quantités et mesurer la performance de ce premier essai de cellule. Les différentes quantités extraites sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tab. 4.2). Malgré le faible rendement, on peut noter que

Quantité mesurée	Valeur
V_{OC}	0.265 V
I_{SC}	2.797×10^{-5} A
Surface (cellule)	3.04×10^{-3} cm ²
Surface (sous-cellule)	1.12×10^{-3} cm ²
Nb sous-cellules	3
J_{SC} (cellule)	9.20 mA/cm ²
P	7.1×10^{-6} W
FF	34.76 %
dP_{in}	100 mW cm ⁻²
dP	6.63×10^3 µW cm ⁻²
η	0.89 %

TAB. 4.2 – Caractéristiques mesurées et calculées pour la cellule à 2 jonctions tunnel de SOIT2.

la tension de sortie est assez élevée pour une cellule de $18\ \mu\text{m}$ de large seulement (2 JT de $2\ \mu\text{m}$ + 3 absorbeurs de $5\ \mu\text{m}$). Concernant la densité de courant de sortie, on rappelle que l'estimation du courant photogénéré en 4.1.3 donnait $10.08\ \text{mA/cm}^2$ pour une couche de Silicium non passivée. On constate que sur cette cellule, la densité de courant est donc très proche de la valeur théorique. L'explication la plus plausible est le

contrôle de l'éclairement lors de la mesure. En effet, le simulateur solaire utilisé n'est pas adapté à des cellules de cette dimension. De multiples réflexions peuvent avoir lieu ainsi que l'éclairement de plusieurs cellules simultanément (absence de cache). La densité de puissance incidente dP_{in} est donc théoriquement de 1 Sun mais en pratique probablement supérieure.

Néanmoins, ce premier résultat encourage la réalisation des échantillons suivants (CellT1, CellT3, CellT5) sous la forme de cellules passivées et avec un procédé de fabrication plus optimisé.

Description

Efficacité d'une cellule solaire

L'efficacité d'une cellule solaire peut-être calculée à partir de données extraites de la caractéristique I(V) (Fig. 4.10). Les principales variables extraites sont listées ci-dessous.

- V_{OC} : la tension de circuit ouvert, lue à l'intersection entre la courbe et l'axe des tensions.
- I_{SC} : le courant de court-circuit, lu à l'intersection entre la courbe et l'axe des courant.
- FF : le facteur de remplissage (en anglais "Fill Factor"). Il correspond au rapport entre l'aire A, définie par rapport au point de puissance maximale (M_{PP}), et l'aire du carré B, définie par V_{OC} , I_{SC} et les axes (Fig. 4.10).
- P_{in} : la puissance incidente (en W) sur la surface de l'échantillon.

Avec ces différentes variables, le rendement de conversion (η) se calcule de la manière suivante (Eq. 4.1) :

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (4.1)$$

Ce rendement mesure la capacité de la cellule à convertir une puissance lumineuse incidente en signal électrique.

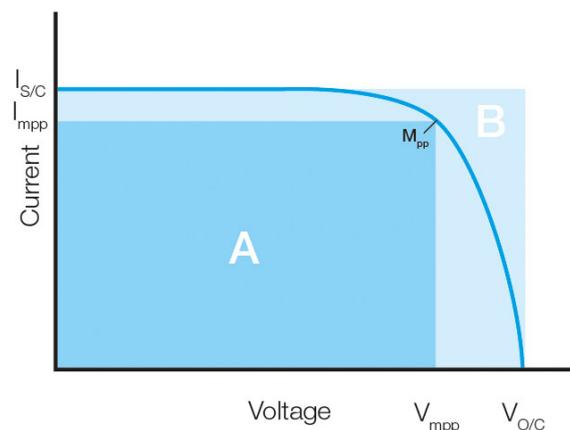


FIG. 4.10 – Courbe schématique d'une caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire avec représentation des aires de calcul pour le FF. M_{PP} représente le point de puissance maximale.[129]

4.3.2 Mesures spectrales

En complément des caractérisations électriques, on a mesuré le rendement quantique externe ("External Quantum Efficiency" ou EQE) de cette cellule. En effet, la couche active étant très fine, on s'attend à un fonctionnement surtout pour les courtes longueurs d'onde. Dans la figure suivante (Fig. 4.11), on présente l'EQE de la cellule. L'EQE est le rapport entre la quantité de charges collectées par la cellule sur la quantité de photons incidents (qu'ils soient absorbés ou non par la cellule). Cette quantité nous donne donc une information sur la quantité de charges potentiellement utilisables par la cellule. L'intégrale de cette variable, multipliée par le spectre solaire sous AM1.5G, donne en théorie la valeur du courant de sortie. Cependant, dans le cas des cellules à JT verticales, les mesures spectrales ont dû être réalisées avec un spot lumineux qui ne correspondait pas à la géométrie de la cellule. Le courant calculé à partir de l'EQE sous estime donc le courant de sortie.

Lorsque l'on discrétise les longueurs d'onde, on constate que la plage de fonctionnement de la cellule se situe essentiellement entre 500 nm et 700 nm. Cet intervalle se situe dans des longueurs d'ondes plus grandes que ce qui était initialement attendu, mais correspond à la plage d'irradiance maximale du spectre solaire sous AM1.5G. Dans l'ajout d'une texturation, on cherchera donc à optimiser l'absorption des photons dans cette plage de longueurs d'onde.

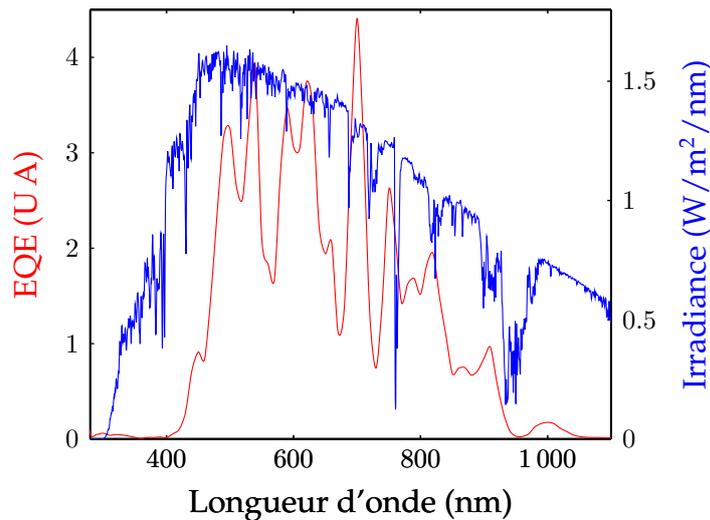


FIG. 4.11 – EQE d'une cellule de SOIT2 (3 sous-cellules de $5\ \mu\text{m}$ de large, surface en Silicium nu) et spectre d'irradiance solaire à AM1.5G.

Résultat

Caractéristiques d'une cellule à 2 JT

Les caractérisations de ce premier échantillon test nous donnent des informations sur les propriétés électriques et optiques de la structure à jonctions tunnel verticales.

D'un point de vue électrique, une tension de sortie de $0.265\ \text{V}$ a pu être atteinte pour une cellule comportant deux jonctions tunnel en série et des absorbeurs de $5\ \mu\text{m}$ de large. Une densité de courant de $9.20\ \text{mA}/\text{cm}^2$ a pu être mesurée, ce qui correspond à 91.3% de la valeur théorique pour cette épaisseur de Silicium.

D'un point de vue optique, une cellule non passivée présente un maximum d'absorption entre $500\ \text{nm}$ et $700\ \text{nm}$. Cela correspond à la plage de longueurs d'onde pour laquelle l'irradiance du spectre solaire AM1.5G est maximale (Fig.4.11).

4.4 Amélioration des cellules

Afin d'optimiser les performances de la cellule constituée dans une fine couche de Silicium, on a recours à plusieurs procédés. D'un point de vue électrique, on cherche à réduire le nombre de recombinaisons près de la surface en la protégeant par une couche de passivation. D'un point de vue optique, on cherche à augmenter l'absorption des photons à l'aide d'une couche d'ARC et en texturant la surface pour augmenter l'interaction photons et matière.

4.4.1 Amélioration de l'ARC passivante en surface

Une première amélioration des cellules est la double couche passivation/ARC déposée sur la face supérieure. En effet, le substrat en Silicium simple permet d'absorber une partie du rayonnement solaire et d'assurer aussi le transport des charges. La surface nue,

en revanche, est soumise à l'environnement directement et donne donc lieu à de nombreuses recombinaisons à cause des liaisons pendantes du Si en surface. On utilise une double couche de passivation/ARC afin de satisfaire un compromis optique et électrique. La couche de passivation doit être fine pour rester suffisamment transparente au rayonnement, se déposer de manière conforme pour ne pas laisser de zones exposées et bien adhérer à la surface de la cellule. Plusieurs matériaux peuvent être employés en fonction du substrat. Pour les cellules en Silicium, on trouve surtout des couches passivantes (sur Si de type p) à base de diélectriques ou de Al_2O_3 déposé par le procédé de dépôt en couche atomique ("Atomic Layer Deposition" ou ALD) [130].

La couche d'ARC joue un rôle optique en minimisant la réflexion de la lumière en face avant. Pour cela, on choisit un matériau dont l'indice optique est égale à $\sqrt{n_{\text{Si}} \cdot n_{\text{air}}}$ et une épaisseur qui crée des interférences destructives entre la lumière incidente et la lumière réfléchi à certaines longueurs d'ondes. Ainsi, toute (ou majorité de) la lumière est transmise dans le substrat.

Dans notre cas, on a choisi une double couche d'Alumine et de Nitrure de Silicium. En effet, la passivation est améliorée par le dépôt d'une couche de Nitrure de Silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$) qui fait office d'ARC. L'Alumine est déposée par ALD, tandis que le $\text{SiN}_x\text{:H}$ est déposé par PECVD (bloc jaune Tab. 4.1). Les paramètres à optimiser sont les épaisseurs des différentes couches. Afin de conserver un compromis électrique et optique, on réalise une optimisation optique sous Matlab en calculant le courant photogénéré dans la couche de Silicium pour différentes épaisseurs d'Alumine et de $\text{SiN}_x\text{:H}$. Ensuite, on contrôle la qualité de la passivation de la couche d'Alumine en simulant des rendements sous SILVACO pour différentes largeurs d'absorbeurs.

Optimisation optique

On simule dans un premier temps plusieurs combinaisons d'épaisseurs de couche de chaque matériau (1 à 25 nm pour l' Al_2O_3 et 40 nm à 80 nm pour le $\text{SiN}_x\text{:H}$). Pour chaque épaisseur d'Alumine, on simule plusieurs épaisseurs de $\text{SiN}_x\text{:H}$ et on calcule la densité de courant maximum photogénéré dans une couche de Silicium de 1.1 μm . On obtient des courbes de forme parabolique (Fig. 4.12a) dont le maximum se déplace en fonction de l'épaisseur de la couche d'Alumine. On constate ainsi que la densité de courant est passée de 10.08 mA/cm^2 sans ARC passivante (calculée en début de chapitre) à des densités de courant autour de 14.3 mA/cm^2 soit une augmentation de 42 %.

Lorsque l'on rassemble les couples Alumine/ $\text{SiN}_x\text{:H}$ qui donnent le courant maximum, on remarque que la somme des épaisseurs est toujours autour de 58 nm. Connaître l'épaisseur d'une des couches donne donc l'épaisseur de la deuxième. Quant à la variation du courant maximum en fonction de l'une des deux épaisseurs (ici l'épaisseur de la couche d'Alumine $e_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) (Fig. 4.12b), elle suit une loi polynomiale du second degré avec un facteur de corrélation de 0.99. La densité de courant maximum est atteinte pour les plus petites épaisseurs d'Alumine et les plus grandes épaisseurs de $\text{SiN}_x\text{:H}$.

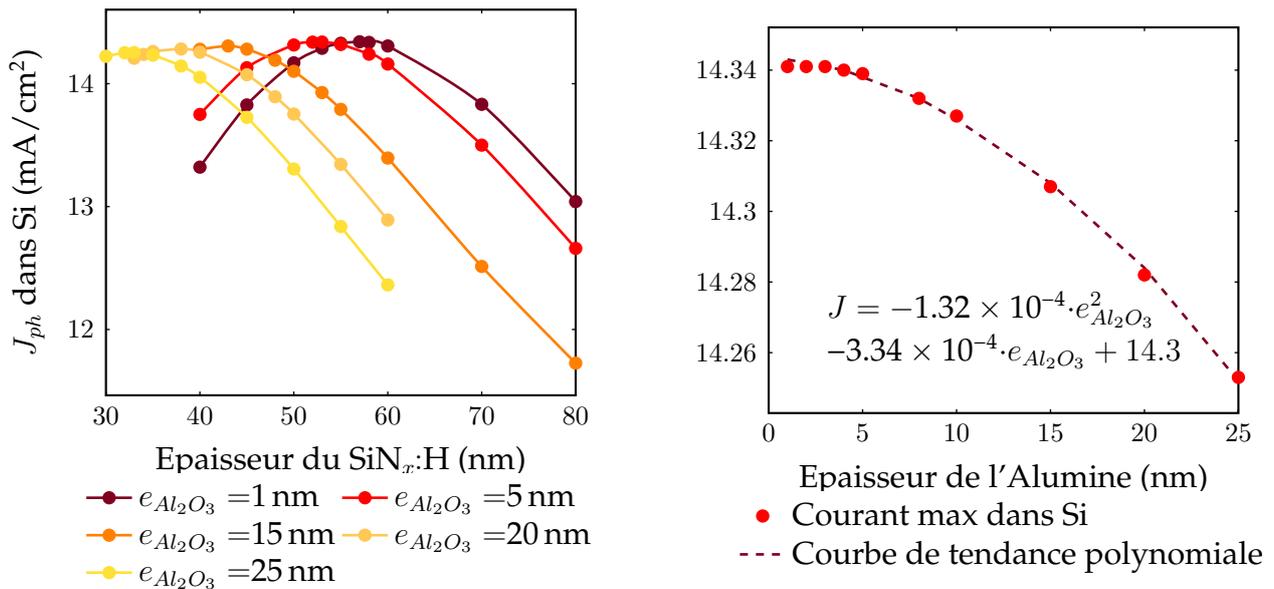


FIG. 4.12 – Simulations Matlab pour l'optimisation des épaisseurs de la couche d'ARC.

Sur les échantillons de cellules, deux empilements de couches d'ARC passivante ont été testés : une épaisseur d'Alumine de 10 nm pour les échantillons CellT1 et CellT3 d'une part et une épaisseur d'Alumine de 5 nm pour CellT5 d'autre part. En mesurant la réflectivité sur des zones planes, on compare la réponse des deux couches (Fig. 4.13).

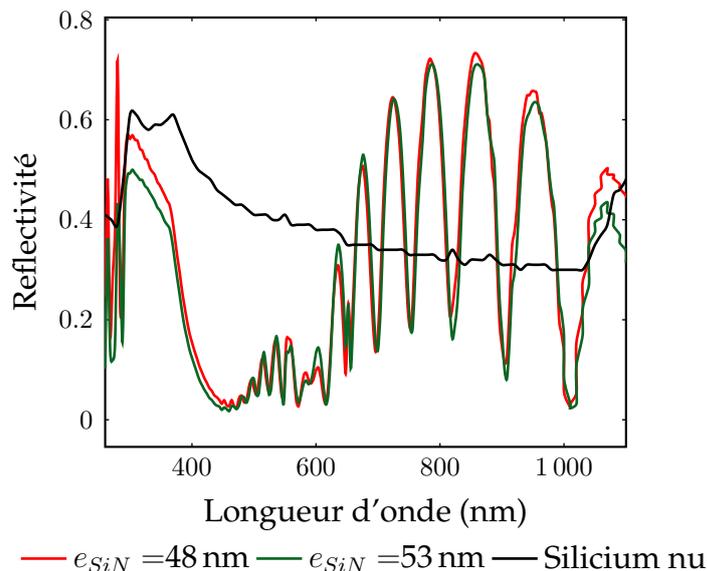


FIG. 4.13 – Reflectivité pour deux couches d'ARC différentes sur un substrat SOI ($1.1 \mu\text{m Si} + 400 \text{ nm BOX}$) ($e_{Al_2O_3} = 58 - e_{SiN}$).

On constate que les deux courbes sont très proches. Néanmoins, la couche contenant moins d'Alumine (vert) réfléchit légèrement moins que la première (rouge). En intégrant la surface sous les courbes, on quantifie une amélioration de la réponse spectrale de 7%

en réduisant la couche d'Alumine de moitié. En effet, l'indice optique de l'Alumine étant plus faible que celui du $\text{SiN}_x\text{:H}$ (1.76 contre 2.5), plus la première est épaisse, moins l'anti-reflet est efficace. On cherche donc un compromis optique/électrique afin de limiter les recombinaisons sans perdre trop de photons. Concernant les longueurs d'onde en revanche, cet empilement de couches améliore l'absorption, en particulier sur la gamme comprise entre 360 nm et 630 nm environ, où les cellules absorbent le plus de photons (Fig. 4.11).

Optimisation électrique

Les simulations précédentes mettent en valeur les propriétés optiques d'une double couche Alumine/ $\text{SiN}_x\text{:H}$ d'environ 58 nm avec une épaisseur fine pour l'Alumine. A présent, on simule un absorbeur en Silicium recouvert d'une double couche d'épaisseur constante de 58 nm. Dans cette partie, on simule l'évolution du rendement en fonction de la vitesse de recombinaison de surface (SRV) pour une structure fixée (largeur d'absorbeur de $20\ \mu\text{m}$ et épaisseur de Silicium de $1.1\ \mu\text{m}$) (Fig. 4.14). En effet, l'épaisseur de la couche active étant faible comparativement aux cellules standards, l'impact des recombinaisons de surface par rapport aux recombinaisons volumiques est plus important.

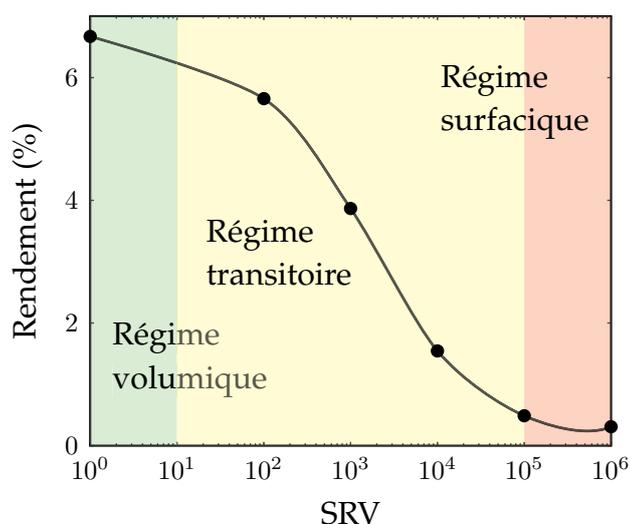


FIG. 4.14 – Rendement en fonction de SRV pour $e_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5\ \text{nm}$.

On observe ainsi la transition entre le régime surfacique et le régime volumique autour de $10^2\ \text{cm/s}$. Pour des substrats plus épais, cette transition s'effectue à des SRV plus élevées (de l'ordre de $10^3 - 10^4\ \text{cm/s}$ pour un substrat de $10\ \mu\text{m}$ [131]). Cette transition caractérise le moment où les recombinaisons de surface entrent en compétition avec les recombinaisons de volume. Au premier ordre, ce seuil de SRV est proportionnel au facteur de forme Hauteur/Volume de la cellule ainsi qu'à la qualité des matériaux utilisés [132]. Dans notre cas, la configuration des cellules en longueur sur une épaisseur fine rend les recombinaisons en surface non négligeables et rend une passivation en surface bien plus critique.

A partir des simulations optiques et électriques, on choisit une épaisseur d'Alumine de 5 nm et une épaisseur de $\text{SiN}_x\text{:H}$ de 53 nm. En effet, avec cette composition, la couche

d'Alumine reste relativement fine pour de bonnes propriétés optiques et suffisamment épaisse pour de bonnes propriétés passivantes pour des SRV jusqu'à 100 cm/s.

4.4.2 Texturation de surface

Description

En microélectronique, la texturation (ou texturisation) est un procédé par lequel on augmente la surface développée pour modifier ses propriétés. Dans le cas des cellules solaires, la texturation consiste à former des motifs, nanométriques pour des couches minces, afin d'augmenter les capacités d'absorption des photons et donc de générer plus de photocourant. En effet, sur une succession de couches planes, une partie des photons qui se réfléchissent sur la face arrière (agissant comme miroir) peuvent ressortir de la structure sans avoir été absorbés. Plusieurs études [133, 134, 135, 136] montrent qu'une texturation permet de diminuer ces pertes optiques en diminuant la réflectance de la surface. En texturant la surface, on augmente le nombre de rebonds, c'est-à-dire la longueur du chemin parcouru par les photons dans la structure, et on maximise la probabilité d'absorber une majorité d'entre eux. Les texturations prennent ici la forme de motifs creusés dans la matière et répétés. Ils peuvent être réguliers ou non et prendre plusieurs formes (pyramides à base carrée ou triangulaire, cylindriques...).

Dans cette thèse, on choisit des motifs en pyramides inversées à base carrée avec un facteur de forme (FF) le plus grand possible. En effet, des études [133, 137] ont montré que cette forme de motifs donnait un meilleur taux d'absorption et se passait plus facilement. En ce qui concerne le FF, plus les motifs sont ouverts, plus la surface développée et donc l'absorption des photons est grande.

Procédé de réalisation

Il existe plusieurs procédés de réalisation d'une texturation. Le nanoimprint, consiste à recouvrir la surface d'une matière malléable, puis à fabriquer un moule négatif de la texturation voulue et à l'appliquer sur la surface de la cellule pour en imprimer le motif (Fig. 4.15). La profondeur et la taille des motifs va dépendre de la pression et de la température de l'impression ainsi que de la composition de la surface.

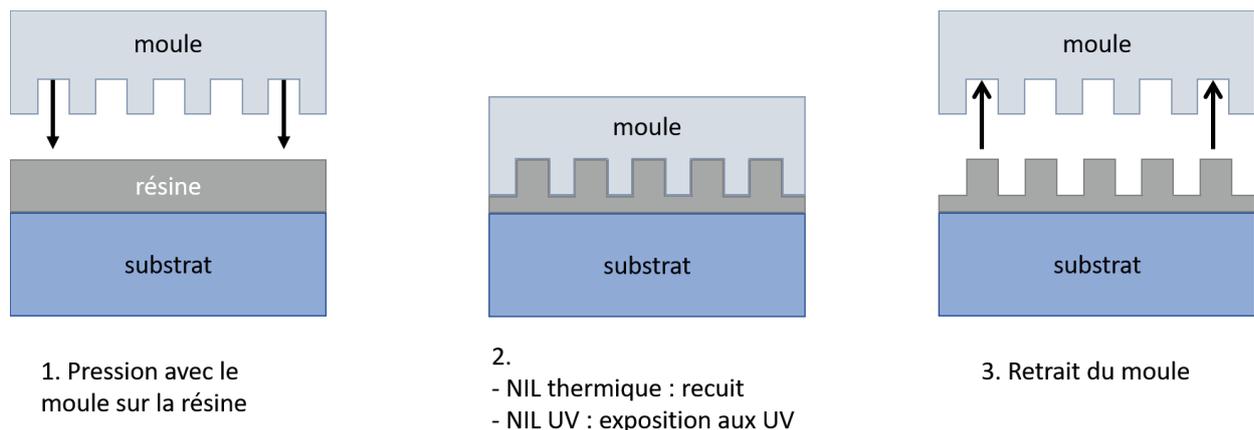


FIG. 4.15 – Schéma de principe du procédé de nanoimprint [138].

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé un procédé de lithographie interférentielle laser (LIL) [139]. Cette technique suit les étapes principales d'une lithographie "classique". On dépose dans un premier temps une résine très fine (dans notre cas la résine négative de type MaN2400 épaisse de 30 nm), recuite à 90 °C, sur un masque de Silice de 100 nm d'épaisseur. Puis on insole la résine à l'aide d'un dispositif laser holographique suivant un angle de 13.181° pour une période de 650 nm. Les échantillons sont insolés deux fois en les tournant de 90° entre les deux insulations afin d'obtenir un réseau de trous. Le temps d'insolation détermine la quantité de résine qui restera après insolation (résine négative). Plus la résine est insolée, plus l'ouverture des motifs sera petite. Dans notre cas, une insolation de 90 s permet d'ouvrir facilement la résine et d'assurer les parois entre les trous. La résine est ensuite développée en 40 s pour ouvrir les trous jusqu'au masque de Silice. Ce dernier est ensuite gravé par RIE et les motifs sont transférés dans le Silicium sur 100 nm. Les trous ont alors une forme cylindrique. Le reste du transfert se fait par voie chimique pour former des pyramides inversées à base carrée. Dans l'étape de gravure RIE, on veille particulièrement à l'ouverture de la résine et on contrôle la profondeur de gravure des motifs.

Description

Lithographie interférentielle

Ce dispositif, appelé aussi miroir de Lloyd, est composé d'un laser UV (dans notre cas un laser de longueur d'onde $\lambda = 266$ nm), d'un filtre spatial et d'un miroir (Fig. 4.16). Une fois que le laser a traversé le filtre, le faisceau est étendu et arrive au miroir [140]. Celui-ci est incliné selon un angle θ qui déterminera la période P du motif suivant la relation ci-dessous :

$$P = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (4.2)$$

Les rayons incidents et réfléchis interfèrent entre eux et forment un motif de bandes parallèles. L'échantillon, recouvert de résine, est positionné perpendiculairement et en contact avec le miroir. Les motifs d'interférence sont donc directement projetés sur la résine. Un motif peut être en 1D ou 2D avec 2 insulations perpendiculaires

l'une à l'autre. La résine est ensuite développée puis recuite. En 2D, avec une résine positive ou négative, on obtient respectivement des plots ou des trous.

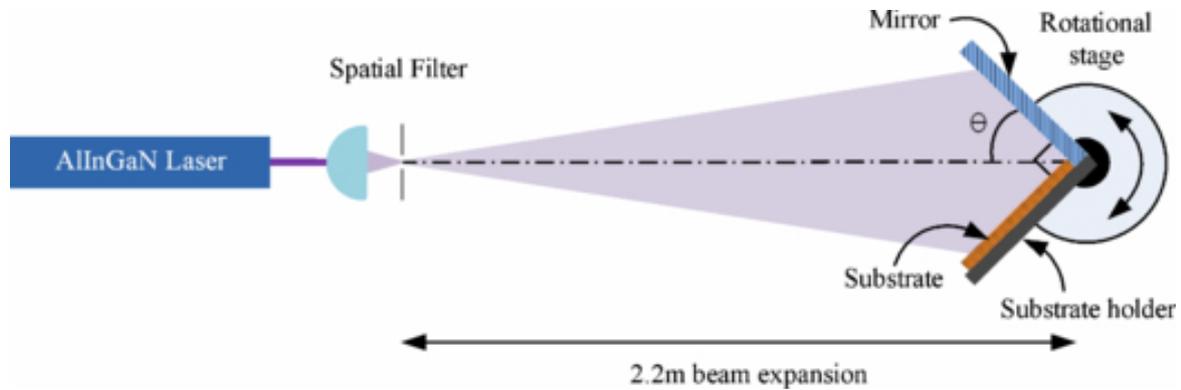


FIG. 4.16 – Schéma de principe de la lithographie interférentielle [141].

Influence du temps de gravure chimique

L'étape la plus critique dans la réalisation des motifs est la gravure chimique. En effet, les procédés de lithographie et gravure RIE sont assez reproductibles et maîtrisés. En revanche, le développement de la résine conditionne fortement l'ouverture des motifs et le succès de la gravure chimique par la suite, en particulier avec la résine MaN2400, qui se périme très rapidement.

Une fois les motifs bien ouverts par la gravure RIE (avec notamment un plasma O_2 de quelques secondes), plusieurs paramètres doivent être calibrés pour maîtriser la gravure chimique par TMAH. En particulier :

- la concentration de TMAH;
- la concentration d'Isopropanol (IPA);
- la température du bain marie;
- le temps de nettoyage au HF;
- le temps de gravure TMAH et la fréquence des ultrasons;
- la méthode de séchage après retrait du masque et rinçage.

Plusieurs études [142, 143, 144] ont mesuré l'influence des concentrations de TMAH et d'IPA sur la vitesse de gravure du Silicium. Une majorité converge vers une concentration massique de TMAH de 25% et une concentration volumique d'IPA de 30% pour atteindre une vitesse de gravure de l'ordre de $10 \mu\text{m h}^{-1}$. L'IPA agit comme surfactant (agent qui réduit la tension de surface) au niveau du Silicium pour activer le processus de gravure. Plus sa concentration est élevée, plus la vitesse de gravure augmente. En revanche, il est très volatil et doit donc être renouvelé régulièrement au fil des gravures (ce qui rend sa concentration très approximative) et impose une température de travail inférieure à 80°C (température d'inflammabilité à 82°C), ce qui limite les vitesses de gravure que l'on peut obtenir.

Juste avant la gravure TMAH, on réalise un bain dans une solution tamponnée de BOE afin de retirer l'oxyde natif qui a pu se former dans les motifs. Ce bain doit rester très court (10 s) pour ne pas graver le masque de Silice et altérer la taille des motifs. On a ensuite testé plusieurs durées de trempe dans la solution de TMAH entre 3 min (durée minimale pour laquelle on obtient des motifs réguliers et complètement transférés dans le Silicium) et 10 min. On retire ensuite le masque de Silice + résine et on observe les motifs au MEB (Fig. 4.17).

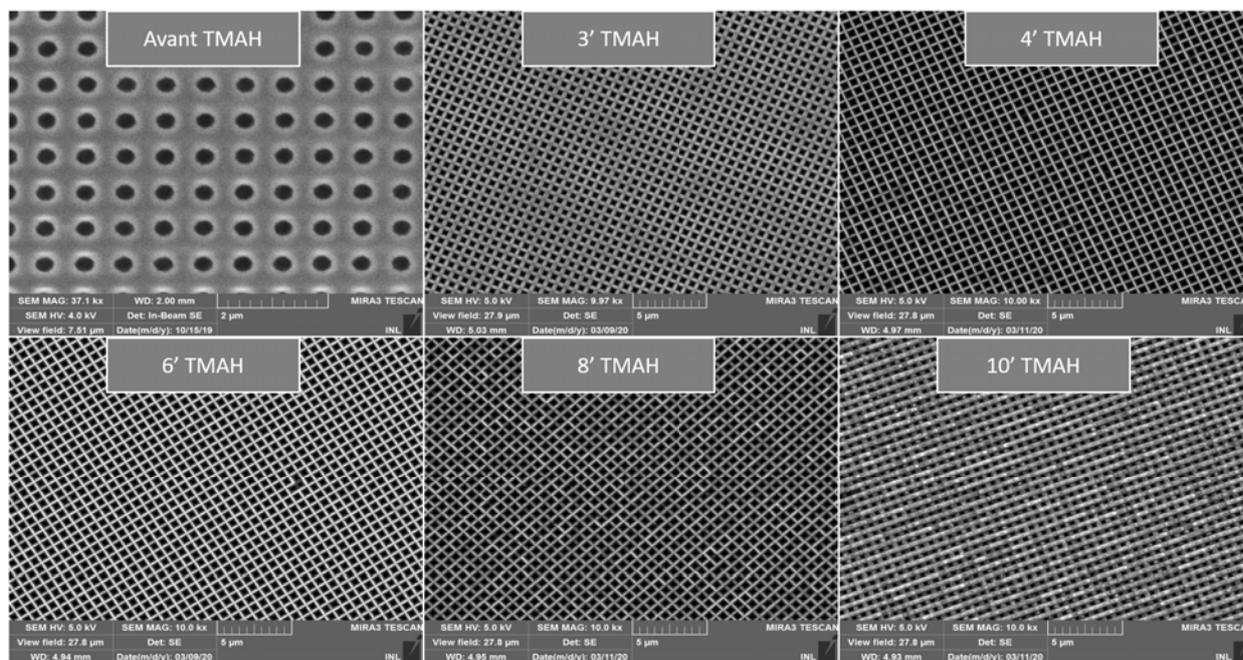


FIG. 4.17 – Images MEB des motifs de texturation pour différentes durées de gravure TMAH.

Une fois chaque paramètre bien établi, le procédé est suffisamment reproductible pour former des motifs de pyramides inversées à chaque essai. La taille des pyramides varie significativement d'un échantillon à l'autre en fonction de la durée de gravure TMAH. Pour quantifier la variation, on importe sous Matlab les images MEB prises avec un grossissement $\times 10$ kx (Fig. 4.17). Chaque image est ensuite convertie en fichier binaire noir/blanc et en niveaux de gris. En fixant un seuil commun à toutes les images, on mesure ensuite le rapport $\frac{\text{Pixels sombres}}{\text{Nombre total de pixels}}$ ce qui donne directement le facteur de remplissage (FF) des motifs. Plus le rapport est élevé, plus les motifs sont ouverts et donc plus le facteur de remplissage est grand. Lorsque l'on trace la variation du FF en fonction de la durée de gravure (Fig. 4.18), on remarque que les deux méthodes (binaire et niveaux de gris) donnent une tendance assez similaire (la méthode des niveaux de gris donnant un FF supérieur d'en moyenne 0.11).

Dans un premier temps, plus la durée de gravure est longue, plus les trous sont ouverts. Cependant, à partir de 6 min de gravure, les bases des pyramides tendent à se rétrécir et le FF diminue. Cela s'explique par la différence entre les vitesses de gravure du Silicium et du masque ainsi que par la géométrie que prend la gravure.

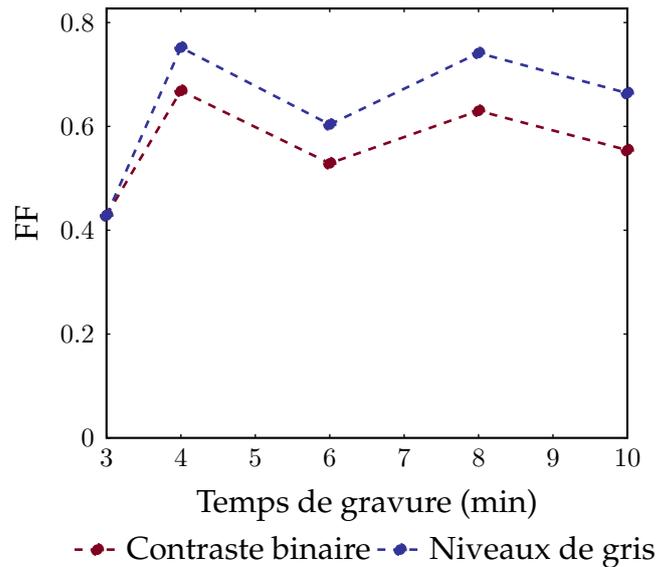


FIG. 4.18 – Evolution du FF en fonction de la durée de gravure TMAH avec 2 méthodes de calcul. Le point à 8 min est légèrement surestimé à cause de motifs qui se sont rejoints.

Le phénomène de gravure peut être expliqué à l'aide des schémas suivants (Fig. 4.19). Dans un premier temps, la solution chimique grave l'intérieur des trous jusqu'à révéler les plans (111) plus denses (Fig. 4.19 b). Si on continue la gravure, les pyramides augmentent en taille et le masque commence à se graver également (Fig. 4.19 c). Là où le masque de Silice s'est dissous, la solution chimique commence à graver la surface de Silicium entre les motifs (Fig. 4.19 d). Comme ces plans sont moins denses que les plans (111), ils se dissolvent plus vite et les pyramides diminuent donc en profondeur plus rapidement qu'en largeur. L'ouverture des trous paraît donc réduite et le FF diminue.

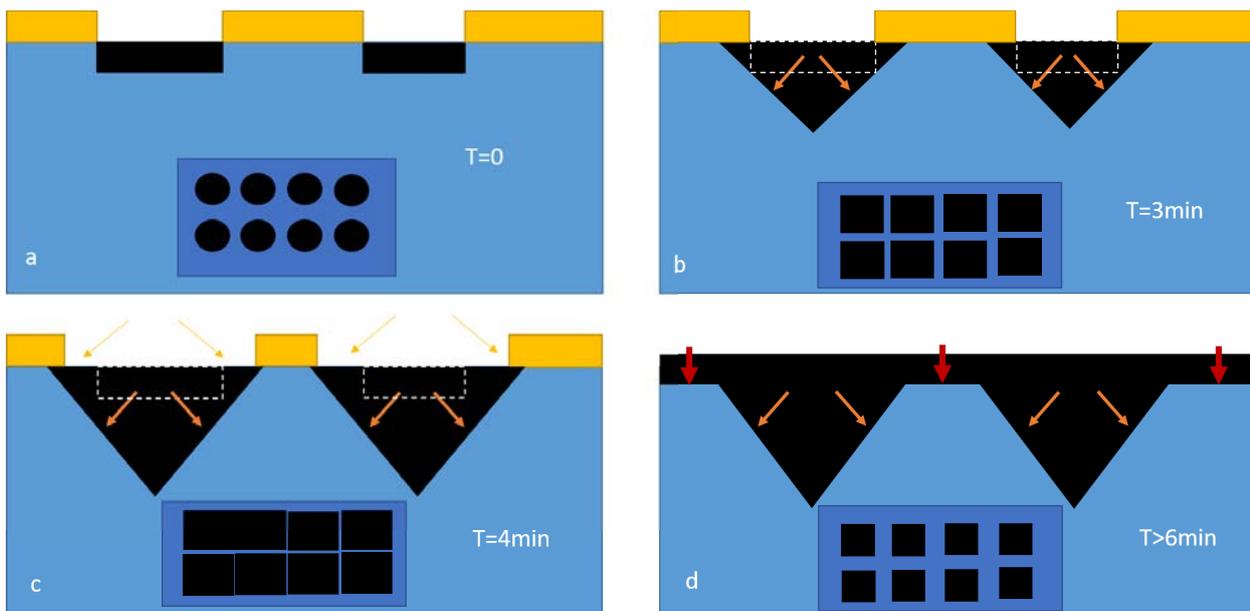


FIG. 4.19 – Vue schématique du phénomène de gravure TMAH. Les largeurs des flèches indiquent une vitesse de gravure relative. Les motifs vus du dessus sont schématisés en bas de chaque vignette.

Des texturations ont donc été réalisées sur Silicium (100) avec un motif en pyramides inversées de hauteur inférieure au micron. Les hauteurs ont été géométriquement estimées entre 340 nm pour le plus petit FF et 430 nm pour le FF le plus important en supposant un angle de 54.7° entre les plans (100) et les plans (111). L'ouverture assurant le plus grand FF des motifs a été atteinte pour une durée de gravure TMAH de 4 min.

Mesure de réflectivité

Avec les échantillons structurés, on a voulu comparer leur réflectivité pour déterminer la plus performante. L'objectif d'une texturation est de piéger le plus grand nombre de photons, on cherche donc la réflectivité la plus basse comme indicateur d'une "bonne" texturation. En mesurant la période au MEB, on s'est aperçu que les longueurs des carrés étaient légèrement plus grandes dans une direction (en moyenne $674 \text{ nm}^2 \times 669 \text{ nm}^2$). On a donc mesuré la réflectivité de chaque texturation suivant 3 polarisations : 0° , 45° et 90° . Pour mesurer la réflectivité, on utilise un dispositif comportant une lampe Xénon dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur. La lumière passe par plusieurs lentilles et miroirs ainsi qu'une lame $\lambda/2$ afin de modifier son orientation et sa polarisation. Elle arrive ensuite jusqu'à une sphère intégrante recouverte d'une surface réfléchissante. L'échantillon est placé face au faisceau dans la sphère. La lumière réfléchie est mesurée dans la sphère pour chaque longueur d'onde. La figure ci-dessous (Fig. 4.20) rassemble les réponses des 5 échantillons pour les 3 polarisations.

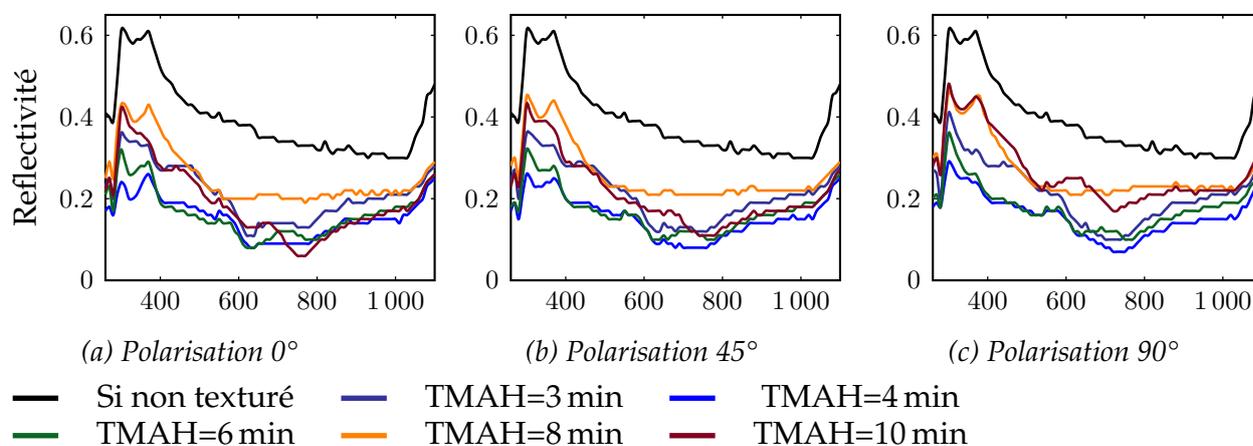


FIG. 4.20 – Mesures de réflectivité des texturations pour différentes polarisations.

On observe que, pour chaque polarisation, les échantillons qui donnent la plus basse réflectivité sont les texturations gravées pendant 3 et 4 min. Lorsque l'on compare chaque échantillon individuellement sur les 3 polarisations, on remarque que plus le temps de gravure est long, plus les réponses spectrales diffèrent suivant la polarisation. On peut supposer qu'un temps de gravure plus long crée une surface plus irrégulière qui réfléchit la lumière de manière plus complexe. La texturation semble donc avoir un effet positif sur la rétention de la lumière dans l'échantillon et ce d'autant plus que la structure est régulière et les pyramides ouvertes. On peut également noter que pour cette période de motifs, la réflectivité est optimale pour des longueurs d'onde entre 500 nm et 850 nm, ce

qui correspond à une partie des longueurs d'onde du spectre d'absorption des cellules (Fig. 4.11).

En conclusion de cette étude, on préférera un temps de gravure TMAH autour de 3 à 4 min. La période des motifs peut être réduite en augmentant l'angle d'incidence de la lithographie interférentielle. De cette manière, on peut améliorer la réflectivité pour les plus petites longueurs d'ondes.

Combinaison avec la lithographie laser

Les texturations ont montré qu'elles pouvaient diminuer la réflectivité de la surface et donc apporter une amélioration optique pour les cellules. Dans cette partie, on étudie la combinaison lithographie interférentielle/lithographie laser pour distinguer des zones tunnel non texturées. En effet, une texturation au niveau de la jonction tunnel enterrée dans le Silicium risque de complexifier davantage le profil de dopage.

Pour cela, on part d'un substrat de SOI (100). La résine négative est d'abord insolée par lithographie interférentielle dans deux directions orthogonales pour former des trous. Puis, sans être développée, elle est insolée en lithographie laser sur des motifs simples. Sur les zones insolées en lithographie laser, toute la résine est exposée donc celle-ci reste après développement et ne doit pas présenter de motifs de trous. Pour calibrer la puissance de lithographie laser, on réalise plusieurs essais en puissance et on compare le contraste entre les zones insolée et non insolées. Plus la puissance d'insolation augmente, plus la zone insolée est sombre, c'est-à-dire que la résine est restée (Fig. 4.21). Pour les plus faibles puissances, le contraste est à peine visible et des motifs de 2 μm de large passent inaperçus. La texturation peut ainsi être supprimée sur des zones pour une puissance d'insolation supérieure à 40 mW.



FIG. 4.21 – Exemple de superposition de LIL + lithographie laser avec une puissance d'insolation croissante.

Résultat

Amélioration des cellules

Deux principales pistes d'amélioration des cellules ont été investiguées. D'une part l'optimisation de la double couche d'ARC passivante et d'autre part la formation d'une couche texturée.

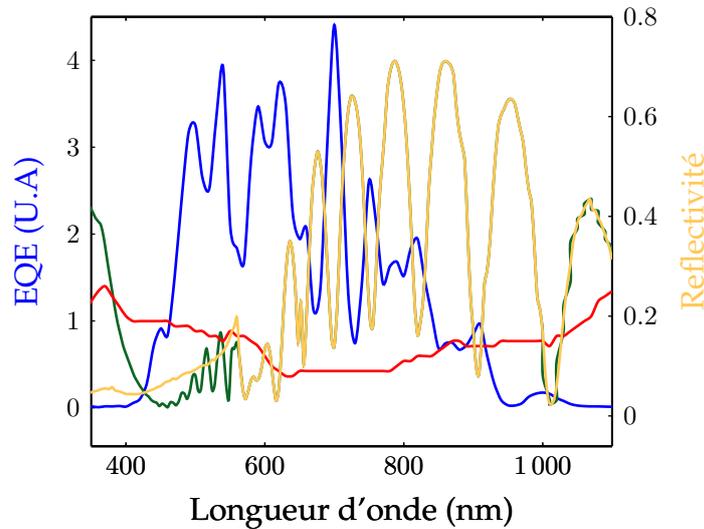
L'optimisation de double couche d'ARC passivante consiste tout d'abord en des modélisations optiques sur les épaisseurs de la double couche d'Alumine/SiN_x:H. On cherche le couple Alumine/SiN_x:H pour lequel le photocourant théorique généré dans la couche de Silicium est le plus élevé. Ensuite, une modélisation électrique est menée afin de déterminer l'épaisseur de la couche d'Alumine en

fonction de ses propriétés de passivation. On trouve ainsi un empilement optimal de 58 nm dont 5 nm d'Alumine. La double couche a, par la suite, été incorporée dans les cellules fabriquées à partir de CellT1.

Pour la texturation, plusieurs essais ont été réalisés, en particulier sur l'optimisation du temps de gravure du Silicium pour la formation de pyramides inversées. On mesure ainsi les dimensions et la réflectivité de 5 échantillons avec une période de motifs identiques, mais des ouvertures différentes. Un temps de gravure optimal est ainsi déterminé et sa contribution à améliorer la réflectivité par rapport à une surface plane est confirmée. L'étape de texturation est cependant étudiée séparément des cellules et son implémentation reste encore à démontrer. On montre cependant que la combinaison lithographie interférentielle/ lithographie laser permet de texturer sélectivement les zones absorbeurs et de laisser les zones implantées planes.

Lorsque l'on compare les domaines spectraux optimisés par chacune des améliorations (Fig. 4.22), on constate que, contrairement à une cellule classique, la réflectivité de la couche d'anti-reflet (jaune) est décalée vers les plus courtes longueurs d'onde, tandis que la texturation (rouge) optimise l'absorption pour les longueurs d'onde intermédiaires. Enfin, la réflectivité de la superposition ARC + texturation (orange) conserve les oscillations aux grandes longueurs d'onde mais maintient une faible réflectivité aux courtes longueurs d'onde (en particulier en-dessous de 450 nm).

En fonction de la gamme de longueurs d'onde que l'on voudra exploiter sur la cellule, on pourra optimiser l'épaisseur de la couche de SiN afin de décaler les oscillations et/ou changer la période des motifs de texturation pour déplacer le minimum de réflectivité.



— EQE SOIT2 2 tunnels 5 μm
 — Réflectivité couche d'ARC à $e_{SiN} = 53$ nm
 — Réflectivité texturation TMAH=4 min à 0°
 — Réflectivité texturation TMAH=4 min à 0° + ARC à $e_{SiN} = 53$ nm

FIG. 4.22 – Comparaison du domaine d'absorption des cellules et des domaines de réflectivité des améliorations de surface.

4.5 Conclusion Chapitre 4

Dans ce chapitre, on a présenté en détail la structure de cellule étudiée et donné ses principaux verrous technologiques ainsi qu'une première estimation du courant photogénéré.

On a ensuite détaillé le procédé de fabrication et validé la réalisation de chaque étape principale. Au niveau de l'enchaînement des étapes, on a présenté 4 échantillons dont 3 échantillons de cellules passivées.

Les caractéristiques électriques et optiques d'un premier échantillon test ont été présentées et des premières performances mesurées. Pour la cellule qui a fonctionné, ces premiers résultats encouragent la fabrication de cellules plus complexes et le développement d'améliorations optiques et électriques.

Enfin, des premières solutions d'améliorations des cellules ont été présentées; en particulier concernant l'optimisation de la double couche d'ARC passivante d'une part, et la formation d'une surface texturée d'autre part. Les spectres réfléchis de ces solutions ont été comparés à la réponse spectrale d'une cellule afin de confirmer leurs propriétés amélioratives.

Dans le chapitre suivant, on présentera les caractéristiques des 4 échantillons décrits et on analysera leurs performances. On étudiera ensuite de nouvelles solutions d'améliorations électriques.

Références Chapitre 4

- [118] *Solar Energy*. Technological University Delft.
- [119] H. IWASA, M. YOKOZAWA et I. TERAMOTO. « Electroless Nickel Plating on Silicon », *J. Electrochem. Soc.* 115.5 (1968), p. 485. ISSN : 00134651.
- [120] W.-p. WU et J.-j. JIANG. « Effect of plating temperature on electroless amorphous Ni-P film on Si wafers in an alkaline bath solution », *Appl Nanosci* 7.6 (août 2017), p. 325-333. ISSN : 2190-5509, 2190-5517.
- [121] S. DHAR et S. CHAKRABARTI. « Electroless nickel plated contacts on porous silicon », *Appl. Phys. Lett.* 68.10 (4 mars 1996), p. 1392-1393. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [122] S. FURUKAWA et M. MEHREGANY. « Electroless plating of nickel on silicon for fabrication of high-aspect-ratio microstructures », *Sensors and Actuators A : Physical* 56.3 (sept. 1996), p. 261-266. ISSN : 09244247.
- [123] C. PENG et al. « Ion implantation of porous silicon », *Appl. Phys. Lett.* 64.10 (7 mars 1994), p. 1259-1261. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [124] M. V. SULLIVAN et J. H. EIGLER. « Electroless Nickel Plating for Making Ohmic Contacts to Silicon », *Journal of The Electrochemical Society* 104.4 (1957), p. 226. ISSN : 00134651.
- [125] S. SEREN. « Nickel plating on p+ silicon : a characterization of contact resistivity and line resistance », *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2012), p. 4.
- [126] C. M. POLLEY, W. R. CLARKE et M. Y. SIMMONS. « Comparison of nickel silicide and aluminium ohmic contact metallizations for low-temperature quantum transport measurements », *Nanoscale Res Lett* 6.1 (3 oct. 2011), p. 538. ISSN : 1931-7573.
- [127] J. LINDROOS et al. « Nickel : A very fast diffuser in silicon », *Journal of Applied Physics* 113.20 (28 mai 2013), p. 204906. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [128] S. TANAKA, T. IKARI et H. KITAGAWA. « Diffusion and Electrical Properties of Nickel in Silicon », *DDF* 183-185 (août 2000), p. 171-180. ISSN : 1662-9507.
- [129] *What is the PV Fill Factor ?* Seaward. (Visité le 28/08/2020).
- [130] D. BLANC-PELISSIER et N. SCHNEIDER. « ALD pour les cellules photovoltaïques », *Les Techniques de l'Ingenieur*. Principes et applications de la technique ALD (Atomic Layer Deposition) (2016). Publisher : Editions T.I.
- [131] P. KOWALCZEWSKI et al. « Light trapping and electrical transport in thin-film solar cells with randomly rough textures », *Journal of Applied Physics* 115.19 (21 mai 2014), p. 194504. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [132] F. MANDORLO. *De la photonique au photovoltaïque à base de Silicium "augmenté"*. Mémoire d'HDR. Lyon, nov. 2019.

- [133] P. PAPET et al. « Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching », *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90.15 (sept. 2006), p. 2319-2328. ISSN : 09270248.
- [134] M. BASHER, M. K. HOSSAIN et M. AKAND. « Effect of surface texturization on minority carrier lifetime and photovoltaic performance of monocrystalline silicon solar cell », *Optik* 176 (jan. 2019), p. 93-101. ISSN : 00304026.
- [135] C. ZECHNER et al. « Systematic study towards high efficiency multicrystalline silicon solar cells with mechanical surface texturization », *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*. Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997. Anaheim, CA, USA : IEEE, 1997, p. 243-246. ISBN : 978-0-7803-3767-1.
- [136] M. ABDULLAH et al. « Research and development efforts on texturization to reduce the optical losses at front surface of silicon solar cell », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (déc. 2016), p. 380-398. ISSN : 13640321.
- [137] C. TROMPOUKIS et al. « Passivation of photonic nanostructures for crystalline silicon solar cells : Passivation of photonic nanostructures », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 23.6 (juin 2015), p. 734-742. ISSN : 10627995.
- [138] F. BERRY. « Nanostructuration et cristaux photoniques à base de pérovskites hybrides pour applications photovoltaïques ». Thèse de doct. Lyon : Ecole Centrale de Lyon, oct. 2020.
- [139] J. LIU et al. « Formation of 300 nm period pore arrays by laser interference lithography and electrochemical etching », *Appl. Phys. Lett.* 106.5 (2 fév. 2015), p. 053107. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [140] A. J. WOLF et al. « Origination of nano- and microstructures on large areas by interference lithography », *Microelectronic Engineering* 98 (oct. 2012), p. 293-296. ISSN : 01679317.
- [141] I. BYUN et J. KIM. « Cost-effective laser interference lithography using a 405 nm AlInGaN semiconductor laser », *J. Micromech. Microeng.* 20.5 (1^{er} mai 2010), p. 055024. ISSN : 0960-1317, 1361-6439.
- [142] A. MERLOS et al. « TMAH/IPA anisotropic etching characteristics », *Sensors and Actuators A : Physical* 37-38 (juin 1993), p. 737-743. ISSN : 09244247.
- [143] M. ACERO et al. « Electrochemical etch-stop characteristics of TMAH :IPA solutions », *Sensors and Actuators A : Physical* 46.1 (jan. 1995), p. 22-26. ISSN : 09244247.
- [144] S. N. YUSOH et K. A. YAACOB. « Effect of tetramethylammonium hydroxide/isopropyl alcohol wet etching on geometry and surface roughness of silicon nanowires fabricated by AFM lithography », *Beilstein J Nanotechnol* 7 (17 oct. 2016), p. 1461-1470. ISSN : 2190-4286.

Chapitre 5

Analyses détaillées des caractéristiques de cellules solaires à JT cascadées

Dans le chapitre précédent, la fabrication des cellules a été détaillée et les caractéristiques optiques et électriques de l'échantillon test SOIT2 ont donné des résultats encourageants. Dans ce chapitre, on présente les caractérisations électriques puis optiques des 3 échantillons de cellules avec ARC (CellT1, CellT3 et CellT5) dont les procédés de fabrication ont été détaillés dans le chapitre 4 (Tab. 4.1). On analyse ensuite ces caractéristiques et on émet des hypothèses pour expliquer les résultats obtenus. Enfin, des tests expérimentaux et des simulations sous SILVACO et PSpice permettent d'accompagner l'analyse afin de mieux comprendre l'impact de certains éléments (JT, résistances, etc.).

5.1 Mise en cascade des sous-cellules

5.1.1 Evolution des caractéristiques J(V)

Dans les tableaux ci-dessous, on a rassemblé les caractéristiques des cellules sur 3 échantillons réalisés suivant les protocoles décrits dans le chapitre précédent (Tab. 4.1). Les quantités extraites sont la tension de sortie (V_{OC}), la densité de courant de sortie (J_{SC}) et la densité de puissance théorique maximale (dP). Toutes les densités sont normalisées par rapport à la surface d'une sous-cellule (1 absorbeur + 1 JT). Les cases vides correspondent à des combinaisons non implémentées sur l'échantillon.

Pour raccourcir les désignations de cellules, on notera chaque cellule par ses coordonnées **échantillon-largeur d'absorbeur-nombre de tunnels**. Ainsi, la cellule T1-20u-5 désigne la cellule de l'échantillon CellT1 de largeur d'absorbeur 20 μm et comportant 5 jonctions tunnel.

En termes d'évolution de V_{OC} , on cherche à montrer que plus le nombre de sous-cellules augmente, plus la tension augmente également (idéalement de manière linéaire). Concernant les J_{SC} , plus le nombre de tunnels augmente, plus le courant sera faible car la distance entre les collecteurs augmente. Quant à la densité de puissance (Tab. 5.1c), celle-ci doit rester indépendante du nombre (n) de JTs.

V_{OC} (mV)	CellT1			CellT3				CellT5				
	25u	50u	100u	5u	10u	20u	30u	5u	10u	20u	30u	40u
d												
1	12.5	2.0	2.1	0.2	4.3	2.1	9.0	1.7	36.8	24.8	3.3	3.3
2	9.0	10.0		8.4	6.3	10.0	13.2	2.0	28.8	32.8	3.3	27.4
3	3.0			5.6	6.5			2.0	6.0			
5	2.5	13.8		6.0	6.4	21.0	21.0	3.3	18.1	18.1	54.2	47.5
10		5.0		8.4	11.2	45.0		3.3	10.0	14.0	38.1	71.6

(a) Tensions de sortie des 3 échantillons de cellules solaires.

J_{SC} (mA cm ⁻²)	CellT1			CellT3				CellT5				
	25u	50u	100u	5u	10u	20u	30u	5u	10u	20u	30u	40u
d												
1	0.57	0.06	0.04	4.5	14.1	14.2	10.9	15.9	6.5	2.7	0.4	0.3
2	0.46	0.32		16.1	11.7	9.1	10.2	8.1	4.9	3.2	0.4	1.3
3	0.19			7.6	9.4			1.6	1.5			
5	0.12	0.34		7.1	6.8	9.2	10.1	1.6	2.1	1.8	2.1	3.0
10		0.06		4.0	5.2	9.7		1.7	0.8	1.6	2.5	4.7

(b) Densités de courant de court-circuit par sous-cellule des 3 échantillons de cellules solaires.

dP (μW cm ⁻²)	CellT1			CellT3				CellT5				
	25u	50u	100u	5u	10u	20u	30u	5u	10u	20u	30u	40u
d												
1	7.09	0.12	0.08	0.9	60.5	29.8	98.4	26.2	237.4	66.5	1.3	0.9
2	4.17	3.25		135.0	73.8	90.9	134.1	16.3	140.1	106.2	1.0	34.7
3	0.56			42.5	60.9			3.2	9.1			
5	0.29	4.64		42.3	43.3	193.9	212.5	5.3	37.3	33.0	115.2	141.6
10		0.30		33.8	58.3	434.7		5.6	8.1	22.9	95.6	333.3

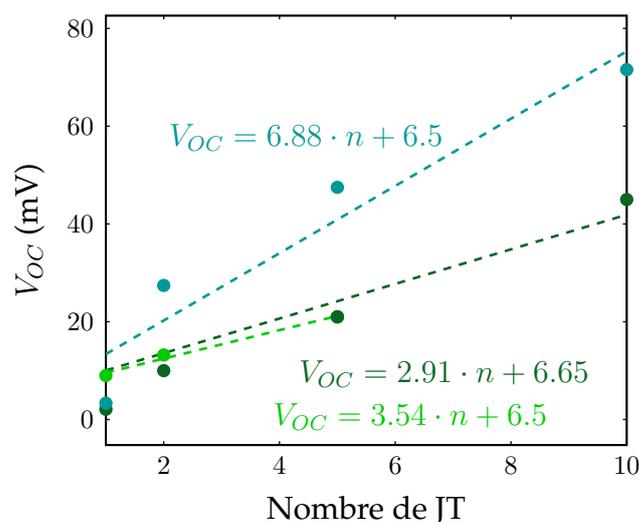
(c) Densités de puissance par sous-cellule des 3 échantillons de cellules solaires.

TAB. 5.1 – Comparaison des performances de 3 cellules solaires à JT verticales.

D'un point de vue global, on constate que l'échantillon CellT1 présente des caractéristiques moins bonnes que les deux suivantes. Les valeurs des V_{OC} (Tab. 5.1a) et des J_{SC} (Tab. 5.1b) sont plus faibles (jusqu'à un facteur 10). Une première explication est la largeur des absorbeurs qui est trop grande. En effet, plus les absorbeurs sont larges, plus les charges photogénérées parcourent une distance supérieure à leur longueur de diffusion avant d'être collectées. Sur cet échantillon, on balaye un premier set de distances afin de déterminer un ordre de grandeur de largeur d'absorbeur. A partir des mesures de V_{OC} et J_{SC} , on constate qu'au dessus de $50\ \mu\text{m}$, la quantité de charges collectées est trop faible. On retiendra donc une largeur d'absorbeur de l'ordre de $20\ \mu\text{m}$ - $40\ \mu\text{m}$ pour les cellules suivantes.

Pour CellT3, on choisit des largeurs d'absorbeurs plus faibles comprises entre $5\ \mu\text{m}$ et $30\ \mu\text{m}$. On constate une nette amélioration des V_{OC} et J_{SC} . En termes de J_{SC} , on atteint (voire dépasse pour T3-5u-2) la valeur théorique avec ARC pour les cellules T3-10u-1 et T3-20u-1 contre 4% maximum pour T1-25u-1. En termes de V_{OC} , on note aussi une amélioration par rapport à CellT1. De plus, on constate bien que les V_{OC} les plus hauts sont obtenus pour les cellules comportant 5 et 10 tunnels, avec la valeur la plus élevée pour T3-20u-10. En particulier, pour les séries T3-20u et T3-30u, on observe une progression linéaire du V_{OC} avec le nombre de cellules (Fig. 5.1).

En termes de densités de puissance (qui prend en compte le V_{OC} et le J_{SC}), les performances les plus homogènes sur la mise en cascade semblent être partagées entre les cellules T3-20u et T3-30u.



● V_{OC} série T3-20u ● V_{OC} série T3-30u ● V_{OC} série T5-40u

FIG. 5.1 – Evolution du V_{OC} en fonction du nombre de JTs pour CellT3.

Pour CellT5, les largeurs des absorbeurs sont similaires à CellT3 car il apparaît que la largeur d'absorbeur optimale se situe entre $10\ \mu\text{m}$ et $30\ \mu\text{m}$. On rajoute cependant une série de cellules T5-40u afin d'affiner la limite de largeur d'absorbeur optimale. On constate, sur cet échantillon, que les J_{SC} obtenus sont globalement plus faibles que sur CellT3 avec une exception pour T5-5u-1 qui dépasse J_{Ph} théorique. De la même manière que sur l'échantillon test, des réflexions sur le support et les contacts peuvent augmenter l'éclairement incident. En revanche, les V_{OC} obtenus sont globalement plus élevés que sur CellT3 avec une valeur la plus élevée pour T5-40u-10 à $71.6\ \text{mV}$. Sur cet échantillon également, les V_{OC} les plus élevés sont obtenus sur les cellules comportant le plus de

jonctions tunnel. En revanche, à l'exception de la série T5-40u, la linéarité du V_{OC} avec le nombre de JTs est plus difficile à mettre en évidence.

En termes de densité de puissance, l'échantillon CellT5 semble indiquer que des absorbeurs de $5\ \mu\text{m}$ et supérieurs à $30\ \mu\text{m}$ ne sont pas optimaux.

On retiendra donc que, pour cette structure, la largeur des absorbeurs doit être de l'ordre de $20\ \mu\text{m}$. Cette largeur est relativement faible comparativement aux cellules standards (où les porteurs transitent sur $200\text{-}300\ \mu\text{m}$). Concernant le nombre de jonctions tunnel en série, un compromis est à trouver entre un nombre suffisamment grand pour augmenter la tension de sortie et pas trop élevé pour ne pas dégrader le courant de sortie de manière significative.

Ces trois échantillons ont permis de donner un premier ordre de grandeur pour la largeur de l'absorbeur et de montrer que la tension de sortie peut être augmentée en cascade des sous-cellules en série. Pour les cellules comportant le moins de tunnels, les densités de courant mesurées peuvent atteindre le même ordre de grandeur que le courant photogénéré estimé pour une cellule avec ARC. En revanche, les valeurs de tension de sortie mesurées restent très faibles et, pour les plus élevées, restent 10 fois inférieures au V_{OC} obtenu avec la cellule du premier échantillon SOIT2.

5.1.2 Mesures spectrales

En complément des mesures électriques, une partie des cellules de CellT5 a été caractérisée de manière optique. Sur la série T5-10u, trois cellules parmi les cinq ont généré une réponse spectrale exploitable. Dans la figure ci-dessous (Fig. 5.2), on présente les EQE des cellules T5-10u-2, T5-10u-5 et T5-10u-10 (respectivement courbes bleue, rouge et verte). A titre de comparaison, on a également représenté l'EQE de la cellule test SOIT2 (en noir). Toutes les mesures spectrales sont réalisées dans les mêmes conditions (même largeur de spot, même intensité).

On constate dans un premier temps que l'EQE des cellules avec ARC est supérieure à celle de la cellule sans ARC. La couche d'ARC en surface permet donc d'améliorer l'absorption. On remarque également que le maximum des courbes d'EQE se décale vers les courtes longueurs d'onde lorsque l'on recouvre la cellule d'une couche d'ARC. En effet, comme étudié à la fin du chapitre précédent (4.4.2), le minimum de réflectivité de la couche d'ARC se situe entre $400\ \text{nm}$ et $600\ \text{nm}$. Ajouter cette couche à une cellule qui absorbe jusque $700\ \text{nm}$ décale le domaine d'absorption de la cellule au domaine de plus basse réflectivité de la surface.

Pour les plus grandes longueurs d'onde, les oscillations observées sur chaque spectre (dès $600\ \text{nm}$ sur la Fig. 4.13) proviennent de l'empilement de la fine couche de Silicium sur Silice qui agit comme une cavité de Fabry-Pérot. Enfin, lorsque l'on compare les EQE des trois cellules avec ARC, on remarque que les trois courbes se superposent. L'EQE de la cellule T5-10u-5 semble un peu plus élevé que les deux autres cellules.

Les mesures spectrales de trois cellules avec ARC ont permis de montrer qu'une couche d'ARC améliorerait nettement la collecte des porteurs par rapport à une cellule sans ARC. Ces mesures ont également pu montrer que les EQE se conservent bien lors de la mise en cascade de sous-cellules.

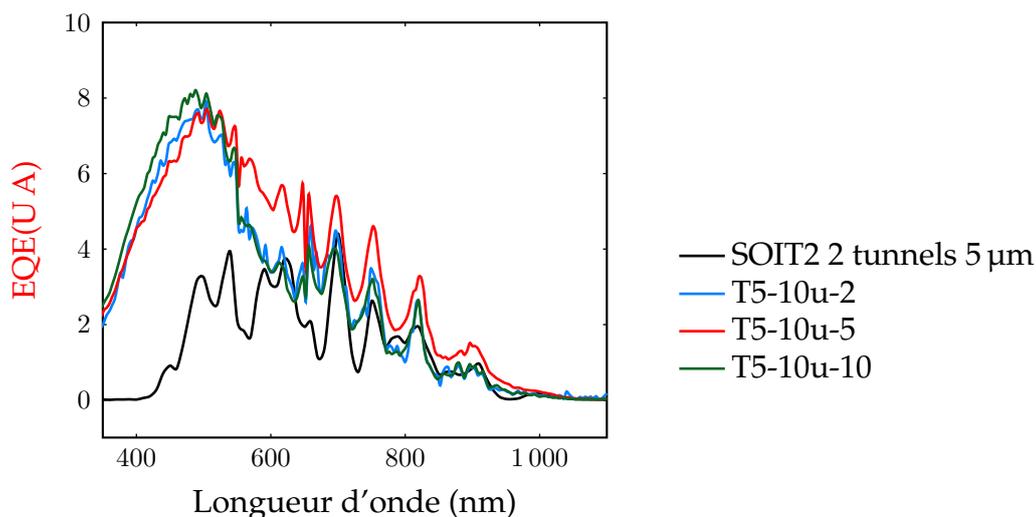


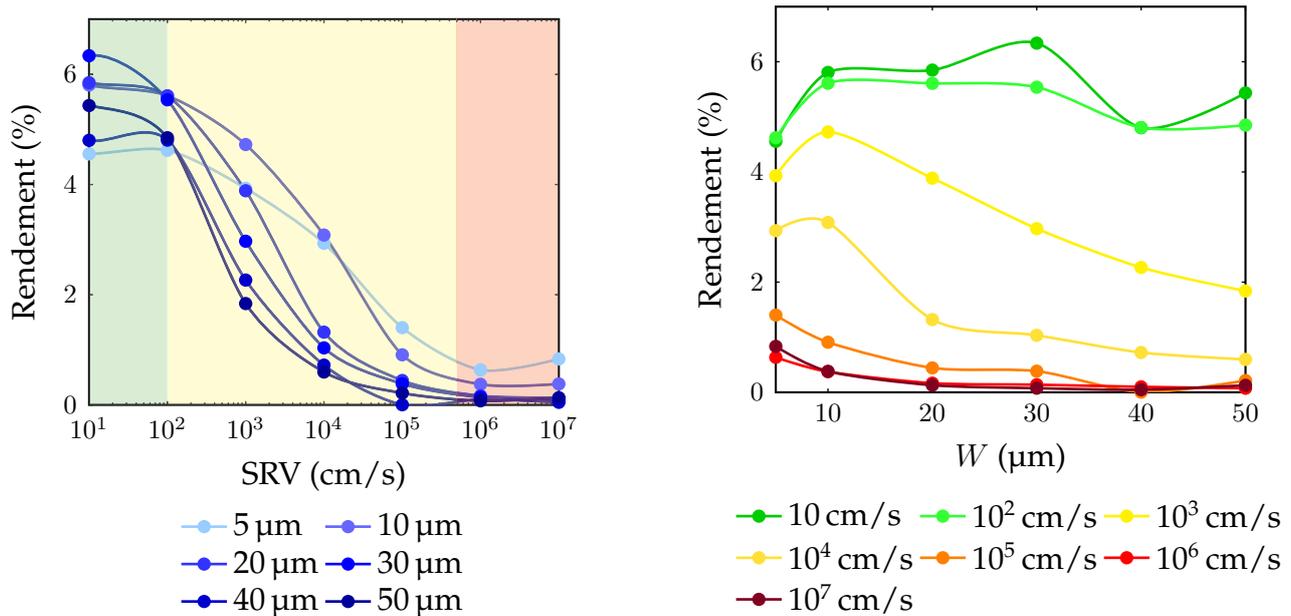
FIG. 5.2 – Mesures spectrales de trois cellules composées de JT espacées de $10\ \mu\text{m}$ et cellule élémentaire SOIT2 en référence.

5.1.3 Impact de la largeur des cellules

Les échantillons caractérisés dans ce chapitre contiennent des cellules de plusieurs largeurs d'absorbeurs. A partir des premières caractérisations, on a pu déterminer une première gamme de largeurs optimales entre 20 et $40\ \mu\text{m}$. Néanmoins, les caractéristiques électriques étant assez aléatoires, on cherche à confirmer cette gamme de largeurs par la simulation.

Sous SILVACO, on étudie 2 paramètres en parallèle : la largeur de l'absorbeur et la vitesse de recombinaison de surface. En effet, ces deux paramètres influent sur la collecte de charges photogénérées. Avec la passivation déposée sur les cellules, on cherche à déterminer quelle longueur maximale d'absorbeur peut être fonctionnelle. Pour mesurer la performance du système, on simule un substrat de SOI de largeur W de type p à $1.0 \times 10^{15}\ \text{at}/\text{cm}^3$. Le substrat est bordé par une zone n+ dopée à $1.0 \times 10^{20}\ \text{at}/\text{cm}^3$ et une zone p+ dopée à $1.0 \times 10^{20}\ \text{at}/\text{cm}^3$. La surface est recouverte d'un empilement Alumine + Nitrure de Silicium de $58\ \text{nm}$ d'épaisseur totale (épaisseur déterminée dans le chapitre précédent). La vitesse de recombinaison en fond de Silicium est fixée à une valeur faible en supposant que la couche de BOX a de bonnes propriétés passivantes.

On fixe donc la largeur d'Alumine à $5\ \text{nm}$ (épaisseur expérimentale optimisée dans le chapitre précédent) et on fait varier la vitesse de recombinaison en surface (SRV) pour différentes largeurs d'absorbeurs. Ces données sont représentées en fonction de SRV (Fig. 5.3a), puis en fonction de W (Fig. 5.3b).



(a) Rendement en fonction de SRV pour différentes W .

(b) Rendement en fonction de W pour différentes SRV.

FIG. 5.3 – Etude de l'impact de SRV sur la largeur de l'absorbeur.

Sur la première figure (Fig. 5.3a), on observe ainsi que la transition du régime surfacique au régime volumique commence à 10^2 cm/s quelle que soit W . Le régime transitoire est cependant plus rapide pour les grandes largeurs. En effet, plus la largeur W est grande, plus le rendement est affecté par les recombinaisons de surface. On cherche donc une largeur d'absorbeur qui minimise les pertes de charges en cas de SRV important.

Sur la deuxième figure (Fig. 5.3b), on peut également distinguer les deux régimes : le régime volumique qui conserve un rendement supérieur à 5%, puis le régime transitoire (10^3 cm/s) pour arriver dans le régime surfacique caractérisé par un rendement faible. Lorsque l'on compare les différentes W , on observe que dans le premier régime, les courbes sont assez proches et il n'y a pas de réel avantage à prendre l'une ou l'autre des largeurs. En revanche, en régime surfacique, on observe une tendance décroissante avec l'augmentation de W . Dans ce régime, il paraît plus intéressant de garder des largeurs comprises entre 10 et 30 μm . En effet, ces largeurs permettent de conserver un rendement supérieur à 1% pour des SRV jusqu'à 10^6 cm/s.

Cette étude met donc en évidence l'intérêt de limiter la largeur des absorbeurs à des valeurs comprises entre 10 et 30 μm . Cela confirme les premières estimations tirées des cellules expérimentales, malgré leurs faibles performances.

Résultat

Caractéristiques des cellules solaires planes

Trois échantillons de cellules planes (CellT1, CellT3 et CellT5) ont pu être caractérisés électriquement et optiquement.

Les caractérisations électriques ont montré une augmentation du V_{OC} et du J_{SC} entre CellT1 et les suivantes. Par la suite, les valeurs de J_{SC} restent du même ordre de grandeur pour les cellules les plus petites (ne comportant qu'une JT) et atteignent la valeur théorique. En revanche, les V_{OC} restent très faibles (< 0.1 V) comparativement à la cellule de l'échantillon test caractérisée dans le chapitre 4.

D'un point de vue optique, les EQE de trois cellules appartenant à la même série de l'échantillon CellT5 ont pu être mesurés. Ces EQE ont montré que la couche d'ARC améliore nettement la réponse spectrale des cellules et se conserve bien lorsque l'on met plusieurs sous-cellules en série.

Ces cellules ont également suggéré de conserver une largeur d'absorbeur de l'ordre de 20 μm . Cette estimation a pu être corroborée par des simulations sous SILVACO, notamment via l'étude de vitesses de recombinaisons en surface.

5.2 Résistance de contact sur JT isolées

Les caractérisations électriques ont montré que les tensions de sortie des cellules planes avec ARC restaient très faibles malgré l'optimisation des procédés de fabrication. Dans un premier temps, on cherche donc à mesurer la résistance de contact des zones n+ et p+.

5.2.1 Présentation

La collecte des charges passe nécessairement par les contacts entre le Silicium et le métal qui présentent leur propre résistance (R_C). Pour déterminer cette résistance de contact, on a recours à une disposition particulière de zones de contacts appelée "Transmission Line Method" (TLM).

Cette méthode part de la mesure de caractéristiques I(V) entre des contacts espacés de différentes distances sur une même couche de semiconducteur. De ces mesures, on extrait la résistance de couche du semiconducteur et la résistance de contact.

Description

TLM

Lorsque l'on mesure la résistance entre 2 contacts sur un simple semi-conducteur (Fig. 5.4), on peut exprimer la résistance totale par :

$$R_T = 2R_m + 2R_C + R_{SC} \quad (5.1)$$

avec R_m la résistance du métal, R_C la résistance de contact de l'interface métal/semiconducteur (SC) et R_{SC} la résistance intrinsèque du SC exprimée par la relation :

$$R_{SC} = R_{Sh} \frac{d}{L} \quad (5.2)$$

Avec R_{Sh} la résistance de couche ("sheet resistance"), L la largeur de l'impédance et d la distance entre deux contacts. Lorsque l'épaisseur du métal est grande, $R_m \ll$

R_C et peut être négligée [145]. On a donc :

$$R_T = R_{Sh} \frac{d}{L} + 2R_C \quad (5.3)$$

Cette dernière relation a l'avantage de présenter une forme affine en fonction des dimensions des contacts. Ainsi, en traçant la résistance totale en fonction de la longueur entre deux contacts, on peut en déduire la résistance de couche à partir de la pente et la résistance de contact à partir de l'ordonnée à l'origine.

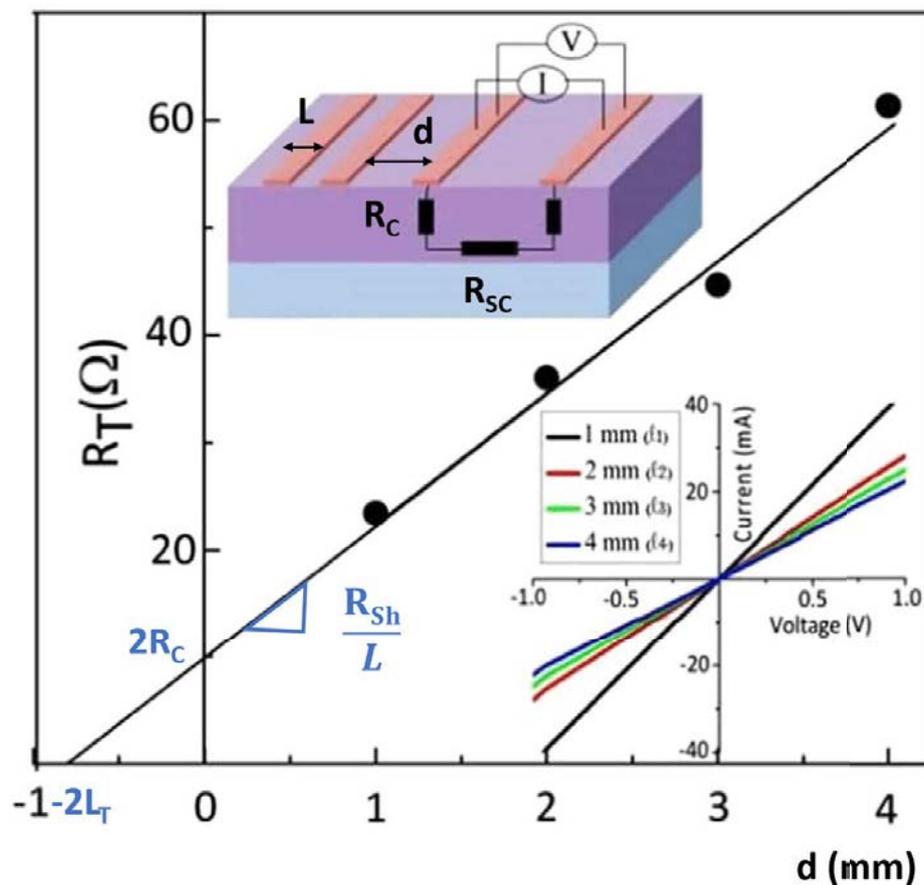


FIG. 5.4 – Principe de mesure des TLM [146].

Une autre variable que l'on peut extraire de ces mesures [147] est la résistance spécifique de contact ρ_C qui s'exprime en Ωcm et permet de comparer des résistances de composants de tailles différentes.

$$\rho_C = R_{Sh} \cdot L_t^2 \quad (5.4)$$

avec L_t la longueur de transfert. Cette quantité s'obtient via l'intersection de la droite affine (Eq. 5.3) avec l'axe des abscisses en $-2L_t$. On a donc :

$$L_t = \frac{2R_C}{2\frac{R_{Sh}}{L}} \quad (5.5)$$

$$\rho_C = \frac{R_C^2 \cdot L^2}{R_{Sh}} \quad (5.6)$$

5.2.2 Réalisation et mesures

La géométrie des jonctions tunnel verticales étant particulière, nous avons réalisé des motifs TLM adaptés à leur configuration. En effet, on cherche à distinguer la résistance de contact du côté n+ et p+. Pour cela, on commence par creuser deux tranchées côte à côte à travers tout le Silicium jusqu'au box de SiO₂. Cela permet d'isoler les contacts des TLM entre eux et de localiser la zone de contact dopée précisément. Il reste donc une bande de Silicium en relief qui est dopée différemment par implantation ionique de chaque côté. A l'aide d'un deuxième masque, on définit les zones de contact espacées de longueurs croissantes (d) que l'on métallise par electroless (pour la prise de contact) puis par pulvérisation cathodique (pour épaissir). Le reste du métal est retiré par lift-off avec la résine. On obtient donc un dopage différent de part et d'autre d'un plot de Silicium. De chaque côté, un contact de métal vient mordre sur le Silicium et s'étaler sur la Silice pour une prise de contact plus aisée (Fig. 5.5).

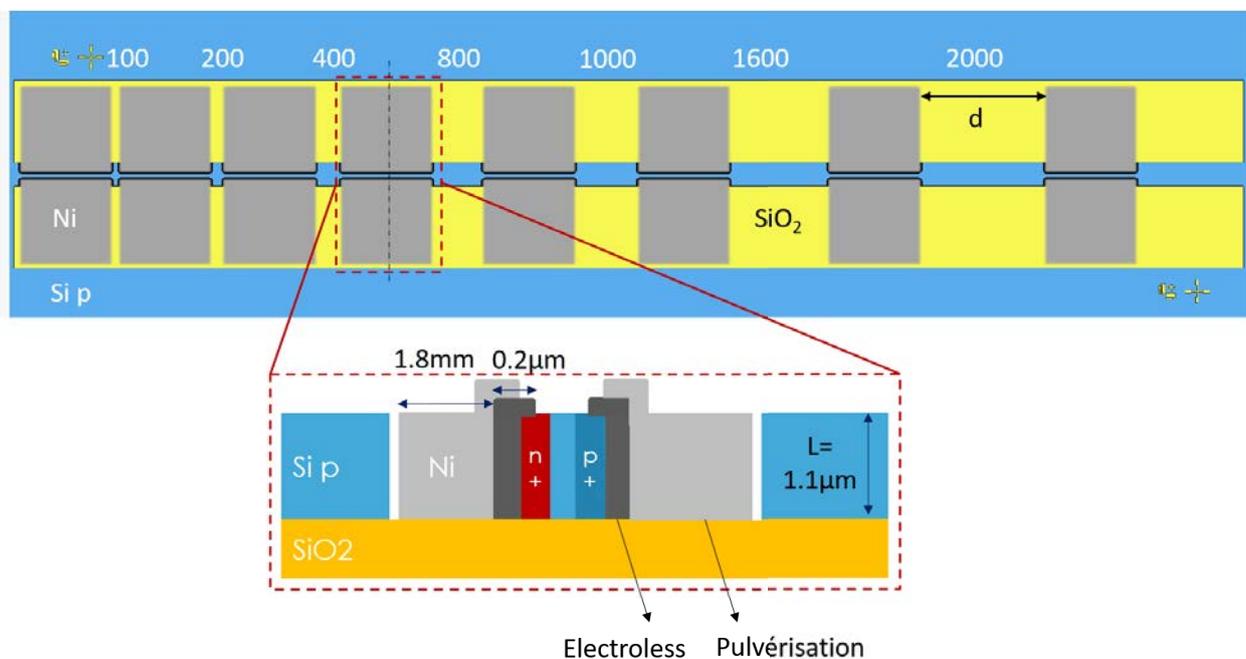
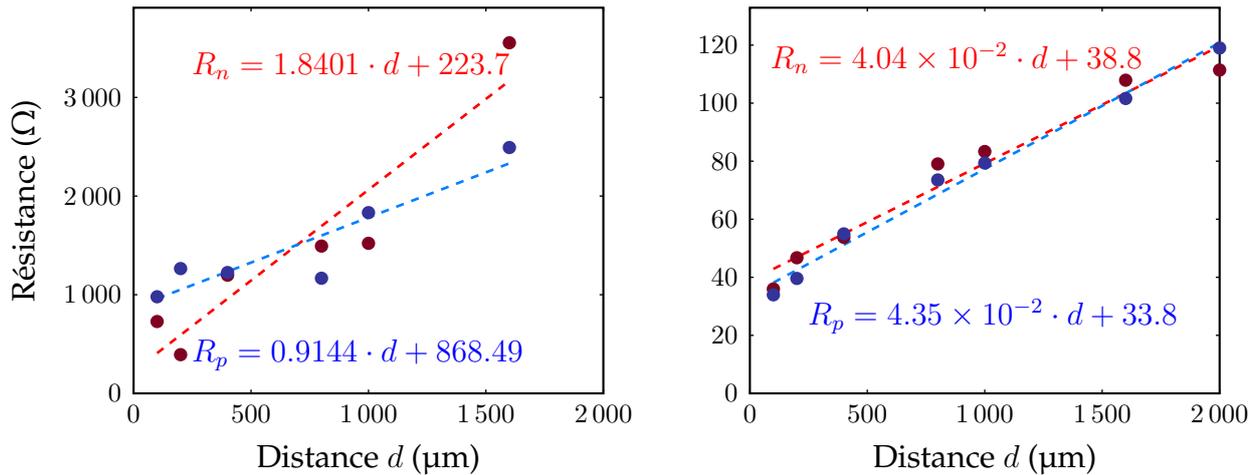


FIG. 5.5 – Masque d'un échantillon TLM avec les longueurs entre contacts exprimées en μm . Vue en coupe de la zone de Silicium dopée n+ d'un côté et p+ de l'autre.

On peut donc mesurer deux résistances de contact de chaque côté du Silicium dopé. Du fait de la prise de contact sur les flancs du plot de Silicium, la largeur L pour le calcul des résistances correspond à la hauteur de la zone dopée. Sur les courbes ci-dessous, on présente deux instances de mesure. En effet, dans un premier temps, la métallisation est faite sans nettoyage au HF au préalable (Fig. 5.6a). Dans un deuxième temps, on refait la métallisation en ajoutant l'étape de nettoyage (Fig. 5.6b). Ces deux mesures permettent de quantifier l'impact de l'oxyde natif sur la résistance de contact et de souligner l'importance de l'étape de nettoyage avant la métallisation.



(a) Métallisation sans nettoyage HF.

(b) Métallisation après un nettoyage au HF.

● Résistance côté n+ ● Résistance côté p+

FIG. 5.6 – Comparaison des résistances de contacts n+ et p+ (a) avec oxyde natif (b) sans oxyde natif.

On constate que les valeurs de résistances ont un ordre de grandeur plus petit et que les points de mesure sont mieux alignés lorsque l'on métallise après un nettoyage au HF. En effet, l'oxyde présent sur le Silicium dopé lors des premières mesures perturbe la mesure en introduisant une résistance supplémentaire à l'interface métal/semiconducteur. Après extraction des résistances de couche et de contact de chaque courbe, on obtient les valeurs rassemblées dans le tableau suivant (Tab. 5.2).

	TLM sans HF	TLM avec HF
$R_{Sh} p^+ (\Omega)$	1.01	4.79×10^{-2} (-95.2%)
$R_C p^+ (\Omega)$	434.3	16.90 (-96.1%)
$\rho_C p^+ (\Omega \text{ cm}^2)$	2.05×10^{-3}	6.56×10^{-5}
$R_{Sh} n^+ (\Omega)$	2.02	4.44×10^{-2} (-97.8%)
$R_C n^+ (\Omega)$	111.85	19.42 (-82.6%)
$\rho_C p^+ (\Omega \text{ cm}^2)$	6.8×10^{-5}	9.34×10^{-5}

TAB. 5.2 – Extraction des résistances de couche et de contact sur les TLM.

Sur les valeurs des résistances, on remarque d'emblée l'impact du retrait de la couche d'oxyde natif. Les résistances de contact et de couche ont diminué de un à deux ordres

de grandeur en absolu. Les valeurs de R_{Sh} et ρ_C pour les TLM sans HF sont néanmoins à comparer avec prudence car elles se basent sur les valeurs des pentes estimées sur la Fig. 5.6a. Or, les points étant très mal alignés, la pente peut être surestimée, réduisant artificiellement les valeurs de résistance.

Dans la littérature, on trouve des valeurs de ρ_C de l'ordre de $1.4 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ pour la phase NiSi (formée entre 300 °C et 700 °C) [148], mais qui peuvent s'élever à $0.6 \Omega \text{cm}^2$ en fonction du type de contact et des conditions de recuit [134]. Les valeurs obtenues expérimentalement correspondent donc à l'ordre de grandeur mesuré sur des cellules standards.

Résultat

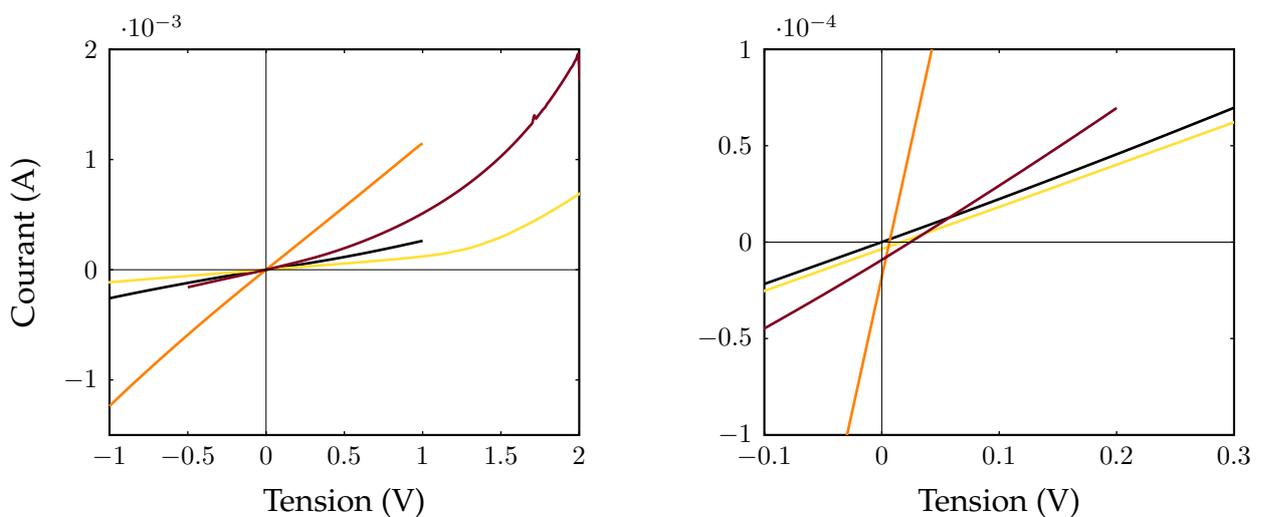
Mesures de résistance de contact

Les mesures TLM ont permis de donner une première estimation de la résistance de contact et de la résistance de couche avec la méthode electroless ainsi que de mettre en évidence l'influence de l'oxyde natif entre le Silicium et le Nickel.

On calcule ainsi une résistivité spécifique de contact comprise entre $6.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ et $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$ pour les dopages p+ et n+, ce qui correspond aux valeurs habituellement obtenues dans la littérature pour des contacts Nickel sur Silicium.

5.2.3 Interprétation des courbes J(V)

On compare à présent les allures des courbes I(V) des cellules des différents échantillons sous obscurité (Fig. 5.7a) et sous un éclairage d'environ 1 Sun (Fig. 5.7b). Pour chaque échantillon, on a choisi les courbes d'une cellule représentative de l'ensemble des cellules de l'échantillon. L'objectif n'est pas de comparer des largeurs d'absorbeurs ou l'influence du nombre de JT, mais uniquement la forme des courbes.



(a) Allure des courbes I(V) sous obscurité.

(b) Allure des courbes I(V) sous éclairage.

— SOIT2 5u-3 — CellT1 50u-2 — CellT3 10u-3 — CellT5 20u-1

FIG. 5.7 – Allure des courbes I(V) pour 4 échantillons.

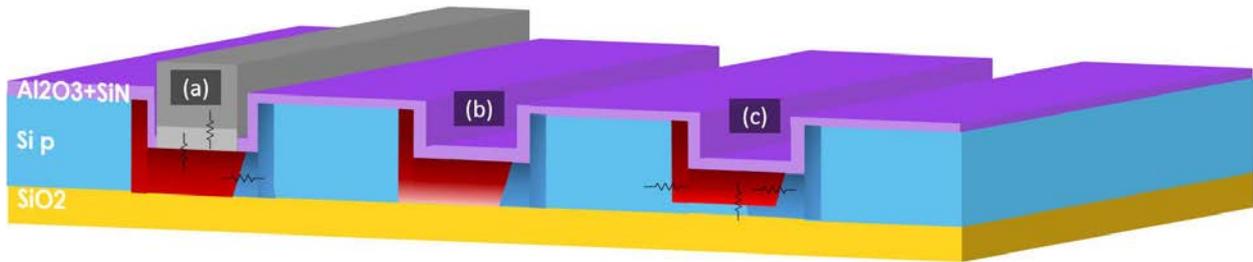


FIG. 5.8 – Représentation schématique de possibles défauts de la structure. (a) résistances sur un contact, (b) dopage n faible en profondeur, (c) dopage n non traversant

Les courbes sous obscurité peuvent être réparties en 2 groupes : les courbes droites d'un côté (SOIT2 et CellT3) et les courbes incurvées de l'autre (CellT1 et CellT5). Une courbe droite est caractéristique d'une zone résistive tandis qu'une courbe incurvée est caractéristique d'une diode. On peut donc supposer que sur SOIT2 et CellT3, les cellules présentant cette forme de courbe $I(V)$ ont un défaut résistif qui court-circuite la (les) JT(s). Les courbes sous éclairage, en revanche, présentent toutes une forme de droite qui coupe l'axe des tensions proche de 0.

5.2.4 Procédés de fabrication et impact sur les performances

En plus des courbes $J(V)$, on compare les procédés de fabrication de l'échantillon test SOIT2 et des cellules avec ARC passivante. En effet, on a vu qu'une cellule de SOIT2 donnait une tension de sortie supérieure à 200 mV tandis que les tensions des cellules avec ARC passivante ne dépassaient pas 80 mV.

Les principales différences entre SOIT2 et les cellules avec ARC (CellTx) sont (Tab. 4.1) :

- Les contours des cellules sont définis lors du premier masque sur SOIT2 et gravés par RIE tandis qu'ils sont définis après implantation sur CellTx et gravés par TMAH.
- La métallisation est différente pour chaque échantillon. Sur SOIT2, il y a deux couches déposées par electroless. L'échantillon CellT5 reproduit la même métallisation avec un recuit supplémentaire (donc une métallisation sensée être améliorée).
- Par rapport au masque, SOIT2 est implanté avec une triple couche Silice/Nitride/Silice tandis que CellTx sont implantés avec une double couche Silice/Nitride.

Dans le chapitre 4, on a présenté pour chaque étape la validation de son exécution et sa reproductibilité à deux exceptions près. Le procédé de métallisation le plus fiable (double electroless) n'a pu être exécuté que sur 2 échantillons (SOIT2 et CellT5) d'une part. D'autre part, les étapes d'implantation ionique et du recuit d'activation sont fortement dépendantes de l'implanteur utilisé et du bon fonctionnement du four RTA.

Dans ce manuscrit, on formule quatre hypothèses pour expliquer cette allure de courbe droite sous éclairage :

1. **Hypothèse 1 : Un phénomène résistif.** Une résistance série et/ou des résistances parallèles (Fig. 5.8 (a) sur un contact et (c) sur une JT). Il semble qu'il y ait plutôt un problème de résistance parallèle (qui change la pente autour de J_{SC}) plutôt que de résistance série (qui n'altère pas le V_{oc}). En effet, on a vu que les densités de courant des cellules sont relativement proches des valeurs théoriques. En revanche, les tensions semblent plus fortement affectées et présentent une décade de différence

par rapport à une tension de sortie correcte.

Cette hypothèse sera étudiée à travers des mesures résistives, des simulations de défauts d'implantation ionique et une série de tests expérimentaux sur les défauts en surface.

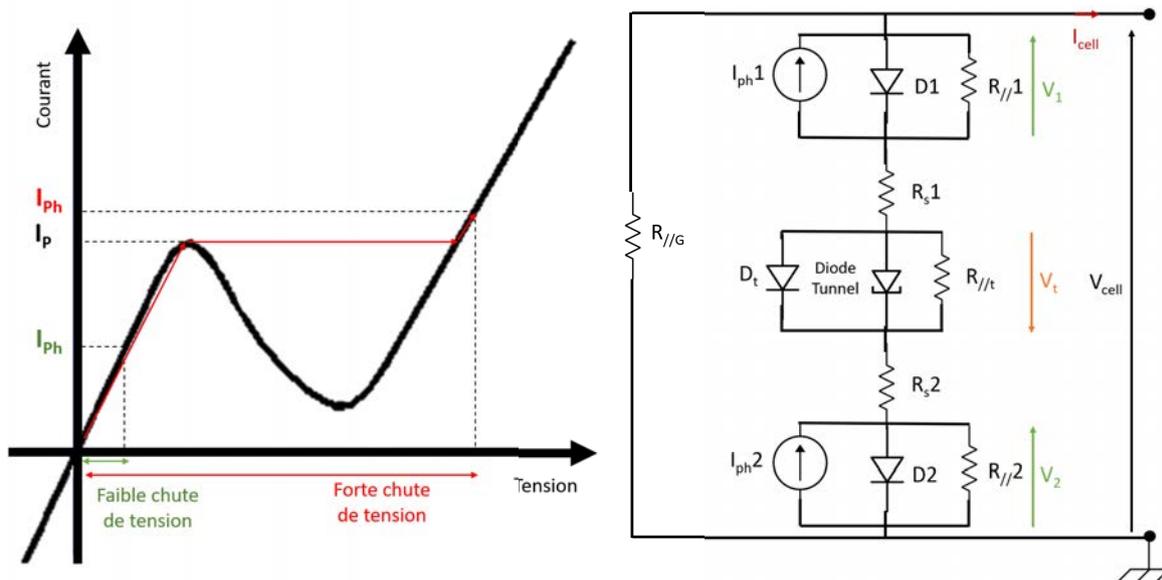
2. **Hypothèse 2 : Un dopage insuffisant au niveau de la transition n+/p+.** On a vu dans le chapitre 3 que le Phosphore est plus difficile à implanter, donnant un dopage élevé sur une profondeur limitée (de l'ordre de 200 nm). Une fois les deux dopants implantés, le recuit d'activation localise la JT à une profondeur dépendante des conditions d'implantation et de recuit. Pour qu'une jonction soit tunnel, il faut que les dopages de part et d'autre soient supérieurs aux dopages intrinsèques du Silicium. Si ces dopages sont légèrement inférieurs, on a alors une jonction p/n en inverse et non une jonction tunnel (Fig. 5.8 (b)).

Cette hypothèse sera étudiée par des simulations sous PSpice.

3. **Hypothèse 3 : Un dopage n non traversant.** Une autre configuration possible au niveau des profils de dopages est l'absence de dopage n en profondeur du substrat (Fig. 5.8 (c)). On a alors une zone p+ continue en profondeur qui court-circuite la JT ainsi que la jonction p/n sous la JT (où le dopage n est encore dominant sur p). Cette hypothèse sera traitée dans des simulations PSpice.

4. **Hypothèse 4 : Une jonction tunnel à faible courant pic ou un taux d'éclairement trop élevé.** Pour mesurer la tension de sortie d'une cellule, on éclaire la surface à l'aide d'une lampe calibrée sur une puissance lumineuse de 1 Sun et on relève la tension entre les deux contacts. Au sein d'une cellule, chaque sous-cellule est composée d'une jonction tunnel en parallèle avec une diode n+/p. La jonction tunnel laisse ainsi passer le courant avec une chute de tension relativement faible tant que celui-ci ne dépasse pas I_P (Fig. 5.9a). Si $I_{Ph} > I_P$, la jonction tunnel passe rapidement de l'autre côté de la vallée, dans le régime diode, et la tension aux bornes de la JT chute fortement, ce qui induit une tension de sortie très faible aux bornes de la cellule (Fig. 5.9b).

Cette hypothèse pourrait être confirmée par l'expérience, en suivant le rendement en fonction de l'éclairement. Cependant, cela nécessite d'obtenir des caractéristiques courbes afin de comparer les tensions au point de puissance maximale.



(a) Schéma de la chute de V_{OC} causée par le dépassement du courant pic d'une JT.

(b) Circuit électrique équivalent d'une cellule tandem.

FIG. 5.9 – Illustrations de l'hypothèse 4.

5.3 Simulation PSpice d'une cellule tandem

Dans cette section, on réalise des simulations sous PSpice afin d'étudier les hypothèses citées précédemment sur les causes d'une tension de sortie faible. Pour cela, après avoir présenté le schéma électrique équivalent de notre structure, on étudie l'influence de résistances parallèles locales (c'est-à-dire au niveau de chaque sous-cellule) et d'une résistance parallèle globale (sur l'ensemble de la cellule). Enfin, après avoir estimé un ordre de grandeur des résistances parallèles simulées, on évalue la tension de sortie que pourrait donner la structure sans ces résistances. Dans cette structure, toutes les sous-cellules sont identiques et produisent le même photocourant.

5.3.1 Présentation

Pour simuler électriquement les cellules, on part du schéma équivalent d'une cellule solaire comportant une source de courant (photogénéré), une diode, une résistance parallèle et une résistance série (Fig. 5.10a). Pour simuler la structure à JT verticales, on se rapproche du schéma équivalent d'une cellule tandem à 2 sous-cellules (Fig. 5.9b). En effet, on assimile la mise en cascade des sous-cellules à un empilement vertical. Les deux structures sont séparées par une jonction tunnel qui sera modélisée par une diode en parallèle avec une résistance (Fig. 5.10b). Une modélisation plus précise nécessiterait d'ajouter un modèle de diode tunnel (tel que le deuxième modèle présenté dans cette thèse) qui n'est actuellement pas inclus dans PSpice. La principale différence entre une cellule tandem classique et la structure à JT verticales est le courant photogénéré. Dans le premier cas, celui-ci varie pour chaque sous-cellule en fonction des longueurs d'onde absorbées tandis que, dans le second cas, il est identique pour chaque sous-cellule.

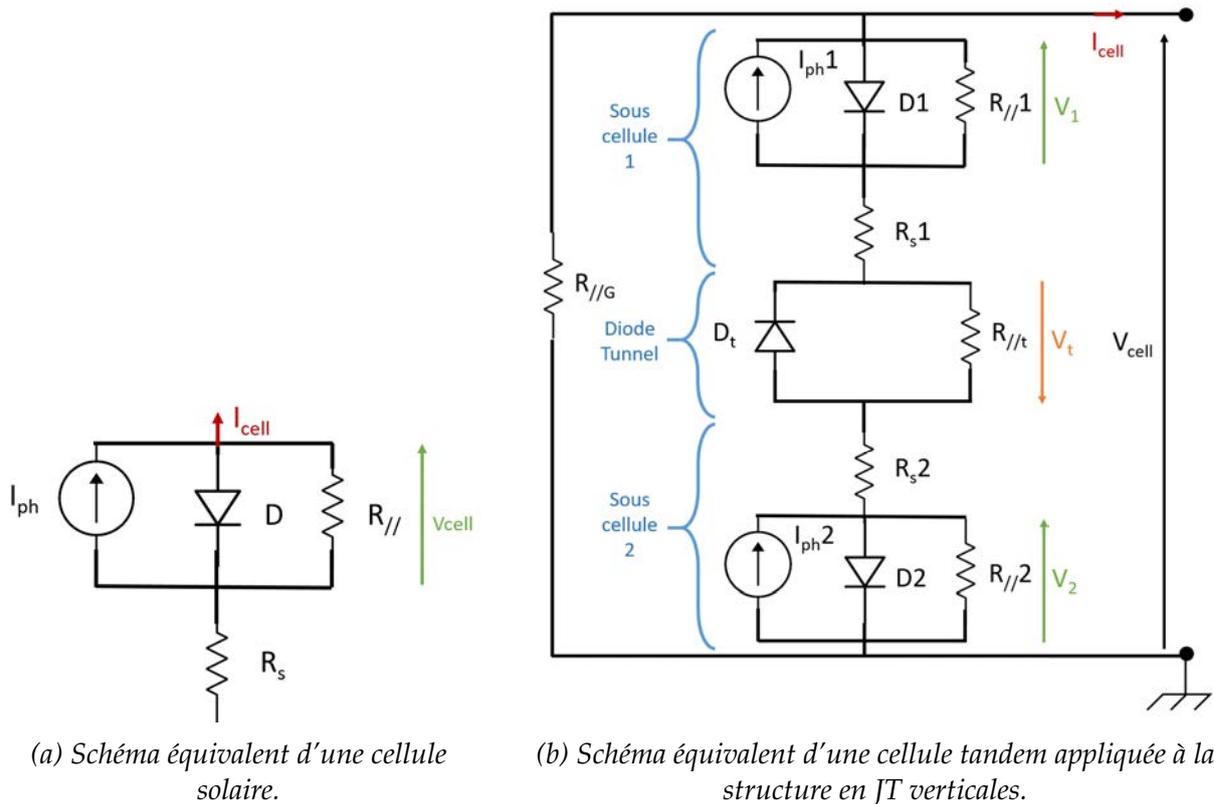


FIG. 5.10 – Circuits modélisés sous PSpice.

Pour simuler la mise en cascade de plus de deux sous-cellules, on répète simplement l'enchaînement tunnel/sous-cellule autant de fois que de sous-cellules. Les valeurs des différents composants sont définies par des variables ajustables (Tab. 5.3). Pour les composants de diode, on utilise la diode de référence D1N4148. Pour faire correspondre cette diode commerciale de très petite section à une sous-cellule idéale, on calibre un facteur de surface F_S pour donner une tension de sortie d'une sous-cellule de 600 mV pour une densité de courant photogénéré de 14 mA/cm², en considérant une résistance série R_S négligeable et une résistance parallèle $R_{//}$ très élevée. Dans la simulation, cela se traduit par un courant I_{SC} de 1 mA environ.

Variable	Définition	Valeurs par défaut
$R_{//}$	Résistance surfacique parallèle d'une sous-cellule	$1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$
$R_{//t}$	Résistance surfacique parallèle de la JT	$1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$
$R_{//G}$	Résistance surfacique parallèle globale de la cellule	$1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$
R_S	Résistance surfacique série d'une sous-cellule	$1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$
I_{ph}	Courant photogénéré par chaque sous-cellule	1 mA
F_S	Facteur correctif équivalent à la surface de la cellule	$7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

TAB. 5.3 – Table des variables utilisées dans les simulations PSpice.

Dans les sous-sections suivantes, on étudie l'influence des trois premières variables sur une cellule comportant 2 sous-cellules. Les résistances série sont fixées à une valeur moyenne de résistance spécifique de contact.

5.3.2 Influence d'une résistance parallèle locale

Une résistance parallèle locale signifie que sur chaque sous-cellule (plus précisément au niveau de la jonction p/n+), on reproduit un défaut qui crée une voie alternative pour le passage du courant. Un exemple de ce type de défaut peut être un profil de dopage mal contrôlé qui produit une diode compétitive en parallèle de la jonction p/n+. Un autre défaut possible peut simplement être une poussière en travers de la sous-cellule qui court-circuite la cellule ou de légers résidus de métal qui interconnectent les cellules entre elles.

On observe ainsi (Fig. 5.11) que plus $R_{//}$ diminue, plus la courbe I(V) prend une allure de droite et coupe l'axe des abscisses à des tensions de plus en plus faibles [149]. A partir de $R_{//} = 31 \Omega \text{ cm}^2$, la courbe est une droite et à partir de $R_{//} = 3.1 \Omega \text{ cm}^2$, la tension de sortie est inférieure à 0.1 V (valeur mesurée sur de nombreuses cellules).

Dans la figure suivante (Fig. 5.12), on simule l'effet d'une résistance locale sur une des deux sous-cellules. L'autre résistance parallèle locale est laissée à une valeur élevée pour ne pas avoir d'influence. On constate que les formes des caractéristiques sont différentes de la précédente simulation. Même lorsque $R_{//}$ est faible sur une sous-cellule, aucune des courbes n'est droite. En effet, cette configuration revient à simuler une sous-cellule en série avec des fils (on notera que la tension de sortie, dans ce cas, est de 0.6 V, soit celle de la diode de base). On peut donc en déduire que l'effet de résistance parallèle qui affecte nos cellules expérimentales se situe bien au niveau de l'ensemble des sous-cellules simultanément, et non de manière aléatoire.

Ces premières simulations donnent donc une indication sur la valeur de résistance parallèle locale à dépasser ($3.1 \Omega \text{ cm}^2$) afin de mesurer une tension de sortie supérieure à 0.1 V et localise le phénomène résistif sur l'ensemble de la cellule.

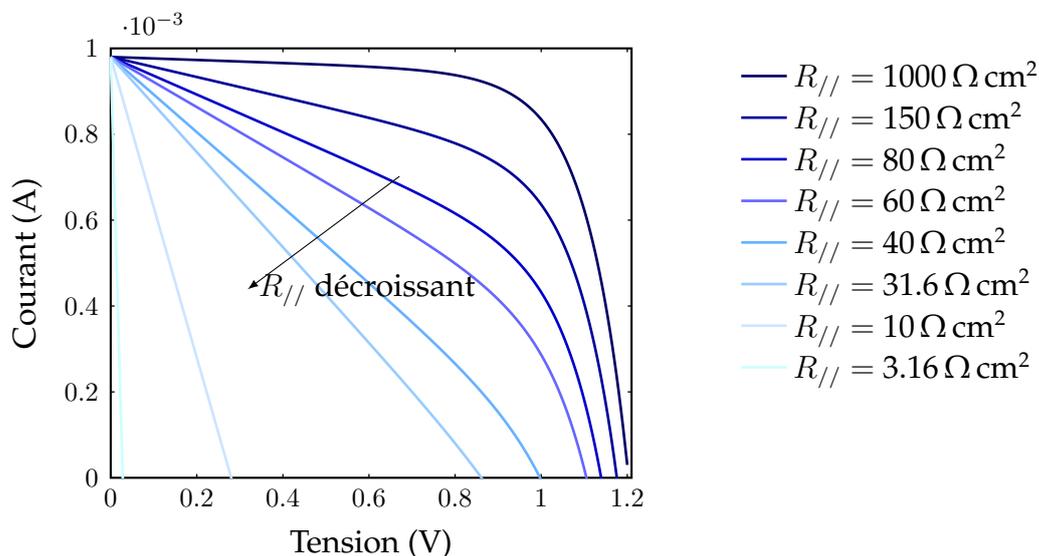


FIG. 5.11 – Influence de $R_{//}$ sur chaque sous-cellule sur la courbe I(V) d'une cellule.

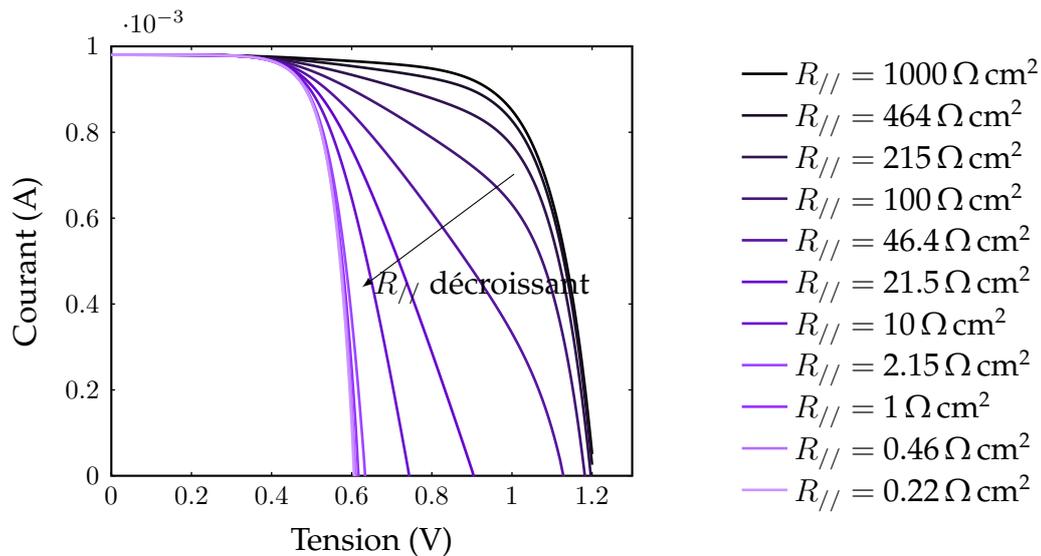


FIG. 5.12 – Influence de $R_{//}$ d'une seule sous-cellule sur la courbe $I(V)$ d'une cellule.

5.3.3 Influence d'une résistance parallèle globale

Contrairement à une résistance parallèle locale, une résistance parallèle globale est produite simultanément pour l'ensemble des sous-cellules (et probablement des cellules à l'échelle d'un échantillon). Cela peut être, par exemple, un profil de dopage en profondeur moins résistif que les jonctions p/n+ situées à mi-hauteur du substrat (Hypothèse 2). Dans le cas le plus défavorable, il peut s'agir d'une zone p+ continue en fond de substrat (Hypothèse 3).

Pour simuler cette résistance, on connecte une résistance $R_{//G}$ aux deux extrémités de la cellule. Pour éliminer les influences des autres résistances, on laisse $R_{//t}$ à une valeur faible et $R_{//}$ à une valeur élevée. On étudie ainsi le cas d'une jonction tunnel parfaitement passante ainsi que des diodes sans résistances parallèles locales. De la même manière que précédemment, on fait varier $R_{//G}$ sur plusieurs décades et on relève les caractéristiques $I(V)$ (Fig. 5.13).

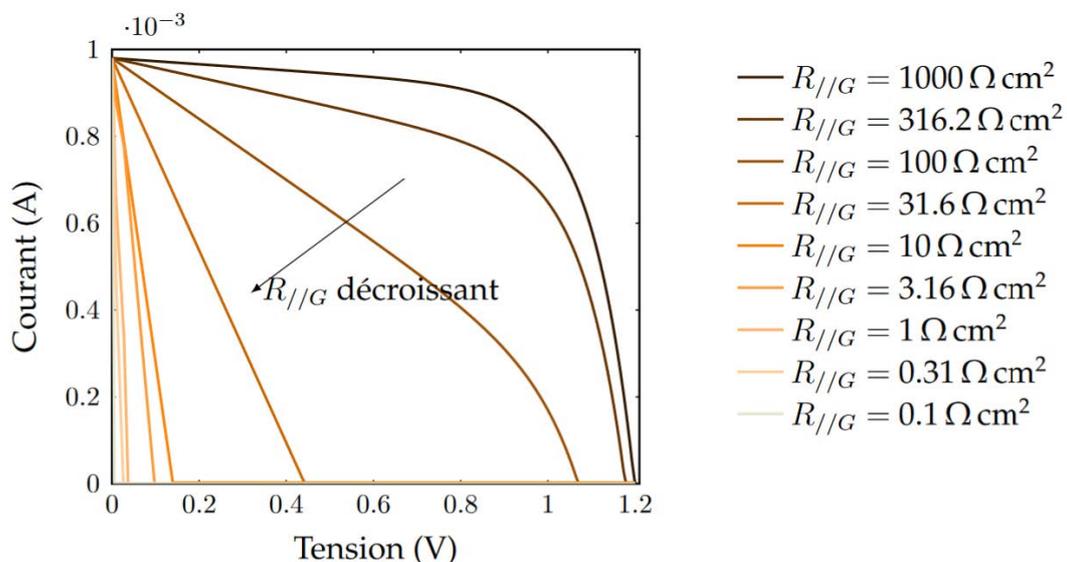


FIG. 5.13 – Influence de $R_{//G}$ sur la courbe $I(V)$ d'une cellule.

On observe la même tendance que précédemment : plus la résistance diminue, plus l'allure de la courbe se rapproche de celle d'une droite et la tension de sortie diminue. A l'instar de la simulation précédente, on peut noter que le courant de court-circuit ne semble pas affecté (ce qui confirme l'hypothèse de la résistance parallèle plutôt qu'une résistance série comme origine de dysfonctionnement). Avec cette résistance, la courbe $I(V)$ devient droite à partir de $R_{//G} = 60 \Omega \text{ cm}^2$ et la tension devient inférieure à 0.1 V à partir de $R_{//G} = 3.1 \Omega \text{ cm}^2$.

Les conditions d'obtention d'une tension supérieure à 0.1 V sont équivalentes pour $R_{//G} = 2R_{//}$ car le circuit contient deux sous-cellules reliées par une JT parfaite. On confirme donc la relation entre les deux résistances parallèles.

La variation du V_{OC} en fonction des deux types de résistances parallèles est tracée ci-dessous (Fig. 5.14). Bien que les courbes soient décalées d'un facteur 2 en tension pour des valeurs de résistances intermédiaires, à très basses et très hautes valeurs les deux types de résistance parallèle ont une influence similaire sur le V_{OC} . En revanche, à valeur intermédiaire, $R_{//G}$ aura le même effet que $n \cdot R_{//}$ de valeur $R_{//G}/n$. Par ailleurs, on peut constater que les valeurs mesurées à partir de la pente des courbes expérimentales (rectangle rouge) se situent dans une gamme où la tension de sortie est faible.

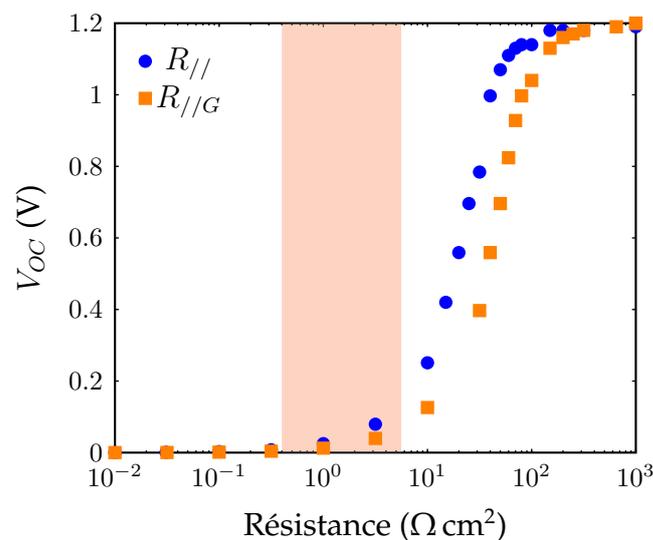


FIG. 5.14 – Influence des résistances parallèles locales (bleu) et globale (orange) sur la tension de sortie de la cellule. En rouge, zone de résistance parallèle mesurée sur les courbes expérimentales des cellules SOIT2 et CellTx.

Dans l'amélioration des cellules à JT verticales, on cherchera donc en priorité à détecter et corriger une résistance parallèle globale. En effet, outre son influence plus importante sur les performances des cellules, elle est très probablement causée par une étape commune à l'ensemble des cellules et peut donc être corrigée à l'échelle de l'échantillon.

5.3.4 Influence d'une résistance parallèle à la JT

Outre les résistances au niveau des sous-cellules, on étudie dans cette partie l'influence du fonctionnement de la jonction tunnel. Pour cela, on la modélise par une diode et une résistance parallèle $R_{//t}$ de l'ordre de $\frac{V_P}{I_P}$. Plus cette résistance sera faible, meilleure sera la JT et plus faible sera la chute de tension et inversement. L'influence de cette résistance sur la courbe $I(V)$ est représentée dans la figure ci-dessous (Fig. 5.15).

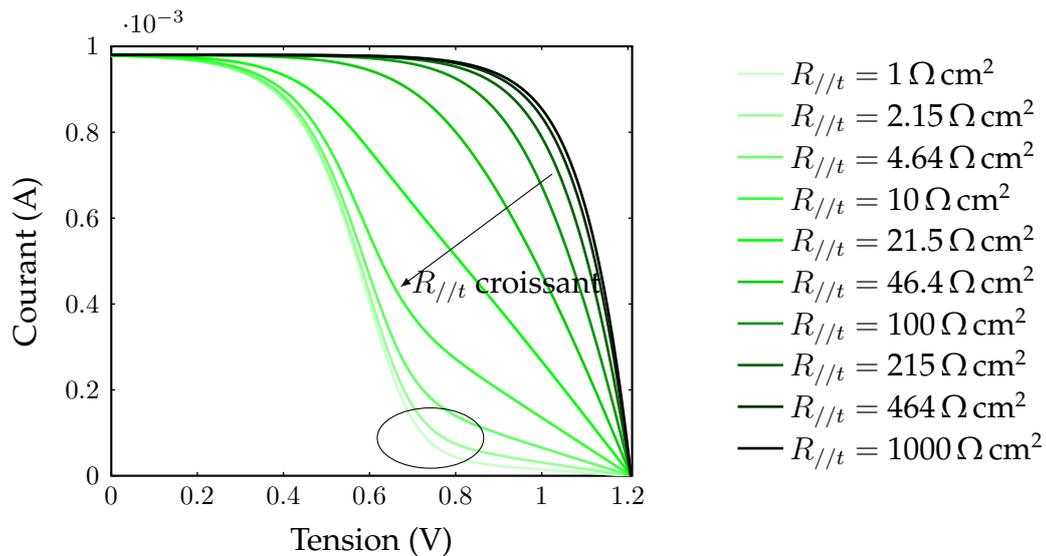


FIG. 5.15 – Influence de $R_{//t}$ sur la courbe $I(V)$ d'une cellule.

Cette figure est très différente des deux précédentes. Tout d'abord, on peut remarquer que la variation de la résistance parallèle au niveau de la JT n'affecte ni le courant ni la tension de sortie. En revanche, elle modifie la forme de la courbe $I(V)$ en ajoutant un point d'inflexion après le point de puissance maximale (ellipse). On peut également noter que cette inversion s'effectue sans passer par une caractéristique droite.

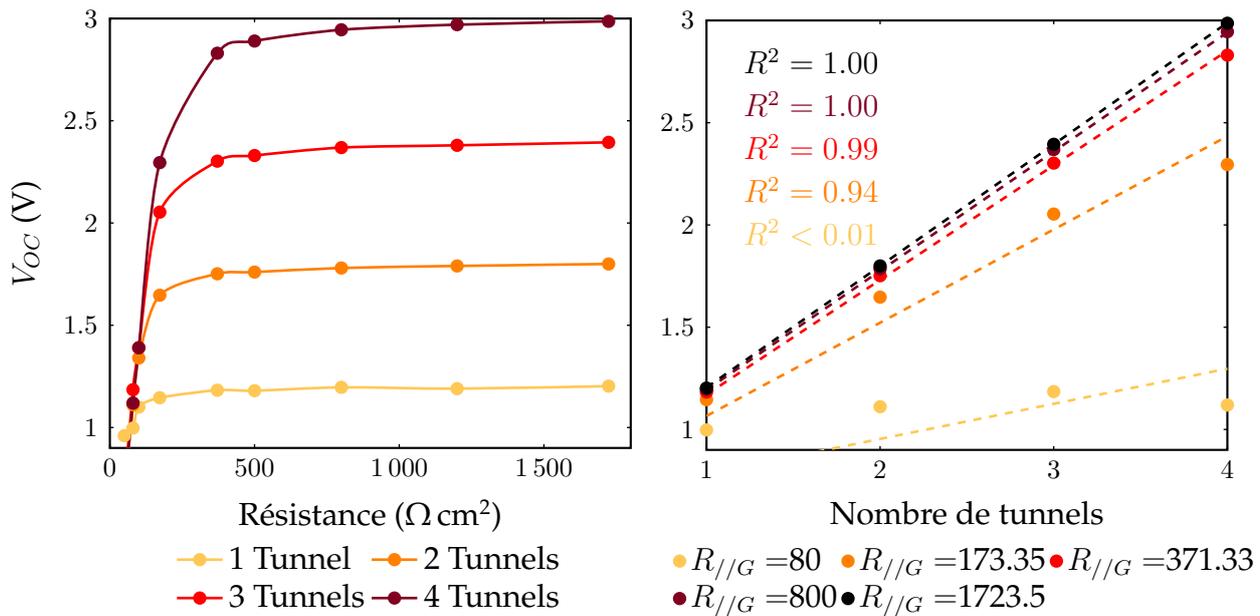
Au vu de l'allure des caractéristiques, nos cellules semblent donc plutôt affectées par des résistances parallèles au niveau de l'ensemble des diodes p/n+ et/ou par une résistance parallèle globale.

5.3.5 Estimation du V_{OC}

Les simulations précédentes semblent montrer que la tension de sortie des cellules est surtout affectée par des résistances parallèles. Dans cette partie, on étudie comment pourrait varier le V_{OC} en fonction du nombre de sous-cellules mises en série sans résistances parallèles locales.

Pour cela, on laisse les valeurs des résistances parallèles locales à des valeurs élevées. On simule ensuite des cellules contenant un nombre croissant de sous-cellules et on relève les tensions de sortie pour différentes valeurs de $R_{//G}$.

Dans un premier temps, on trace l'évolution du V_{OC} en fonction de $R_{//G}$ pour des cellules contenant un nombre croissant de JTs (Fig. 5.16a). On constate ainsi que pour une faible résistance $R_{//G}$, le V_{OC} varie peu lorsque l'on augmente le nombre de JTs. Il faut dépasser $300 \Omega \text{ cm}^2$ pour que la différence de V_{OC} entre les cellules se stabilise et soit notable. Au-delà de $1000 \Omega \text{ cm}^2$, on observe que l'augmentation de la résistance n'a plus de grande influence sur la valeur de V_{OC} .



(a) Variation du V_{OC} en fonction de $R_{//G}$ pour un nombre croissant de sous-cellules.

(b) Variation du V_{OC} en fonction de $R_{//G}$ ($\Omega \text{ cm}^2$) pour un nombre croissant de sous-cellules.

FIG. 5.16 – Evolution du V_{OC} en fonction (a) du nombre de JTs et (b) en fonction de la résistance parallèle globale.

Dans un second temps, on trace l'évolution du V_{OC} en fonction du nombre de tunnels pour chaque valeur de $R_{//G}$ (Fig. 5.16b). Ce deuxième graphe est le pendant du premier et donne des informations sur l'effet du nombre de JTs. Tout d'abord, on peut observer d'une autre manière que plus la résistance augmente, plus le V_{OC} varie de manière linéaire. Les courbes ont été corrélées par des lois affines $V_{OC} = a \times n + b$ de coefficient $b = 0.6 \text{ V}$. En effet, en l'absence de JT, cela revient à simuler une diode de type D1N4148 pour laquelle on avait calibré le V_{OC} à 0.6 V .

Pour une résistance inférieure à $100 \Omega \text{ cm}^2$, la régression linéaire ne donne pas de facteur de corrélation et on peut constater que l'évolution du V_{OC} avec le nombre de JTs est plutôt aléatoire. Lorsque $R_{//G}$ augmente, les courbes se rapprochent d'une droite de pente 0.59 V/cellule et d'ordonnée à l'origine 0.6 V . A partir de $800 \Omega \text{ cm}^2$, on peut constater qu'augmenter la résistance n'a plus d'influence sur l'évolution du V_{OC} .

Comme mentionné en introduction de cette partie, on s'attend à une augmentation linéaire du V_{OC} en fonction du nombre de JTs. A partir de ces simulations, on constate que cette augmentation linéaire a lieu si la valeur de la résistance parallèle globale est suffisamment élevée (supérieure à $300 \Omega \text{ cm}^2$). L'augmentation supplémentaire de cette résistance n'apporte en revanche pas d'amélioration notable. Par ailleurs, ces simulations ont également montré que la tendance linéaire du V_{OC} pouvait être dirigé par un facteur différent de 1 (et dépendante de la tension de sortie de la diode p/n).

Résultat

Etudes électriques de la jonction

Des simulations sous PSpice ont permis de mettre en évidence plusieurs points. Tout d'abord, la présence d'une résistance parallèle généralisée à l'ensemble des sous-cellules affecte fortement la tension de sortie. Cette résistance peut être matérialisée au niveau de chaque sous-cellule individuellement ou de manière

globale au niveau de la cellule. De fait, la tendance linéaire du Voc en fonction du nombre de JTs n'apparaît que pour une résistance globale suffisamment élevée. Parmi les hypothèses énoncées précédemment, l'hypothèse 3 (effet résistif) semble la plus probable au vu des simulations. En ce qui concerne l'origine physique, les hypothèses 2 (dopage insuffisant au niveau de la JH) et 3 (dopage n non traversant) peuvent toutes les deux expliquer la formation d'une résistance parallèle. Dans les deux cas, il s'agit de déterminer quel chemin sera moins résistif pour les charges. Les deux hypothèses peuvent également cohabiter en formant 3 zones : une JT très dopée proche de la surface, une jonction pn moins dopée à profondeur intermédiaire et une zone p continue en fond de substrat.

A ce stade, des cartographies de profils de dopages sont nécessaires afin de sélectionner la bonne hypothèse.

5.4 Simulations SILVACO des défauts générés par implantation ionique

Les sections précédentes ont permis d'éliminer certaines hypothèses sur la cause de dysfonctionnement des cellules à JT verticales. L'hypothèse la plus probable semble être un effet résistif au niveau des jonctions p/n+ des sous-cellules et/ou global sur l'ensemble des cellules. Dans cette dernière section, on étudie par simulation puis de manière expérimentale différentes sources possibles de ces résistances.

5.4.1 Les différents types de défauts d'implantation ionique

Durant une implantation ionique, à l'échelle atomique, il se crée de nombreuses collisions entre les dopants et les atomes de la structure cristalline du substrat. Ces collisions créent des dommages dans la structure qui peuvent être classés en deux catégories [150] : les dommages primaires, directement causés par le bombardement des ions, et les dommages secondaires, causés par le déplacement des dopants dans la structure. Les dommages primaires sont essentiellement constitués par des paires de Frenkel [151]. Ces paires se forment lorsqu'un atome de la maille est déplacé en site interstitiel et laisse derrière lui une lacune. Dans notre cas, une paire de Frenkel est formée d'un atome de Si interstitiel ($S_{i_{int}}$) et d'une lacune. Ces défauts ($S_{i_{int}}$ et lacunes) sont appelés défauts ponctuels [152]. Au-delà de 10% de défauts interstitiels, la zone devient amorphe [151]. Les atomes lourds générant plus de défauts que les atomes légers, leur dose limite d'amorphisation est plus basse. Dans notre cas, le Phosphore génère plus facilement une zone amorphe que le Bore. La zone située sous l'interface amorphe/cristal est appelée End of Range (EOR) et contient le plus de défauts [153]. Dans le cas d'une implantation non amorphisante, la zone de défauts se situe au niveau du R_p du profil d'implantation (3.3).

Description

Les sites cristallins

Les sites substitutionnels se situent à la place d'un atome de la structure cristalline. Ils sont créés par des collisions qui laissent des lacunes en lieu d'atomes de la maille. Ce sont des sites de plus haute énergie et donc moins stables.

Les sites interstitiels se situent entre les atomes de la maille cristalline. Lorsqu'un dopant se loge dans un tel site, il ne prend pas la place d'un atome de la maille mais remplit un site qui normalement ne serait pas occupé. Les atomes dont le rayon est inférieur à celui des atomes de la structure se logent plus facilement dans de tels sites.

Très rapidement après la collision (environ 1×10^{-13} s), un phénomène de relaxation recombine une partie des paires de Frenkel, mais pas toutes [151], formant des défauts de petite taille ($< 10 S_{i_{int}}$). Lors du recuit d'activation, ces défauts s'aggrègent selon le mécanisme d'Oswald en capturant des sites interstitiels et forment des défauts plus gros (défauts étendus) pour minimiser leur énergie de formation. On connaît ainsi plusieurs familles de défauts en fonction de leur taille et de leur conditions de formation (température et durée). A titre d'exemple pour le Silicium, on peut citer les défauts de type {311} qui se forment autour de 600-700 °C puis laissent la place aux boucles de dislocation de type FDL ("Faulted Dislocation Loop") et enfin aux boucles de dislocation de type PDL ("Perfect Dislocation Loop"), qui sont stables même après de longs recuits à hautes températures [152, 153, 150]. Au niveau de la zone EOR, un mécanisme de recroissance épitaxiale se met en place pour recristalliser la zone amorphe depuis le fond vers la surface. Ce phénomène est linéaire avec le temps de recuit et sa vitesse dépend de la température et des dopants implantés. En effet, suivant le type de défauts présents dans la zone amorphe, la recroissance peut être accélérée ou ralentie [153].

Pour qu'un dopant soit électriquement actif, il faut que ses électrons puissent se déplacer dans la structure cristalline [154]. Pour cela, il faut que l'atome implanté migre vers un site substitutionnel. Pour cela, plusieurs mécanismes de diffusion sont possibles : les mécanismes directs et indirects [153].

- Une diffusion par mécanisme direct consiste en un déplacement de site interstitiel en site interstitiel avec un même atome en site interstitiel. On le trouve en particulier dans les zones pauvres en $S_{i_{int}}$, comme en queue du profil gaussien [150].
- Une diffusion par mécanisme indirect consiste en un déplacement via une interaction avec un des deux types de défaut ponctuel. Il s'agit du mécanisme le plus courant pour le Bore et le Phosphore, en particulier dans la zone EOR.

De manière générale, la diffusion des dopants est toujours plus rapide que l'autodiffusion du Silicium.

Afin de comprendre comment les dopants interagissent avec les défauts, on réalise des simulations sous SILVACO pour différentes conditions de recuit. Sur SILVACO, le recuit se modélise essentiellement par une diffusion à une température et un temps donné. Pour cette étude, on reprend les conditions des recuits simulés dans le chapitre 3 avec 3 durées (3 s, 30 s, 300 s) et 3 températures (800 °C, 950 °C, 1050 °C). En effet, des modèles de diffusion et d'activation sur le Bore ont montré que celui-ci se comportait différemment lors de recuits courts et longs [106]. Pour la géométrie de la jonction, on a choisi une ouverture de 2 μm et une tranchée de 300 nm de profondeur (pour mieux

observer les défauts dans la couche de Silicium), comme illustré dans le chapitre 2 (Fig. 3.5). Les paramètres d'implantation ont été choisis en fonction des paramètres déterminés dans le chapitre 2. On simule ainsi 4 implantations : 2 implantations de Phosphore (1.7×10^{15} at/cm², 70 keV et 150 keV) et 2 implantations de Bore (1.2×10^{15} at/cm², 50 keV et 100 keV).

Sur SILVACO, quatre défauts sont simulés : les défauts ponctuels (sites interstitiels et lacunes) et les défauts étendus (clusters interstitiels et boucles de dislocation). Les clusters sont formés soit par aggrégation des défauts ponctuels lors du recuit, soit par la capture de sites interstitiels en excès (non générés depuis une paire de Frenkel à l'implantation) par des clusters de dopants. L'étude sera menée en deux temps, en séparant les défauts en fonction de leur localisation : en volume (dans le substrat et dans la zone recristallisée) et en bordure (proche de la surface ou de la zone recristallisée) (Tab. 5.4).

Défauts de volume	Défauts de bord
Sites interstitiels	Clusters interstitiels
Lacunes	Boucles de dislocation

TAB. 5.4 – Classification de défauts simulés sous SILVACO.

Afin de comparer les profils de répartition des défauts avec les profils de dopages, on rappelle la cartographie des dopages nets obtenus pour les recuits simulés (Fig. 5.17).

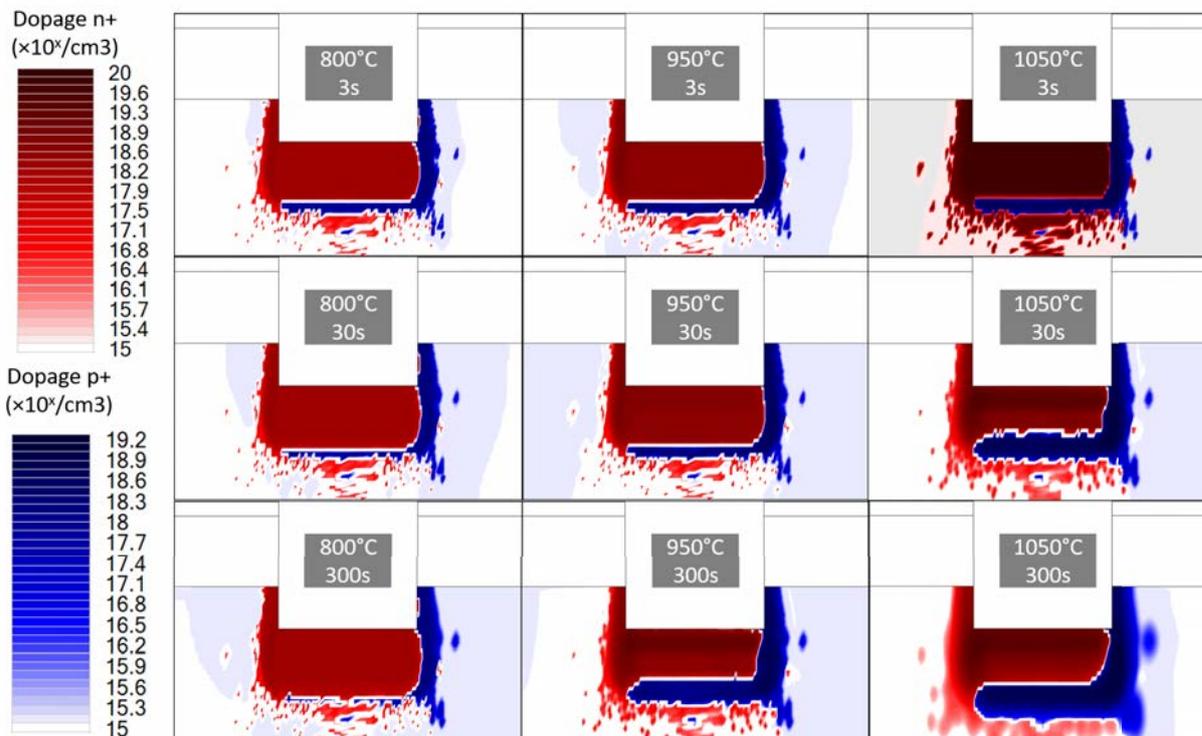


FIG. 5.17 – Simulations des profils de dopage pour des recuits de 800 °C à 1050 °C. Echelles des dopages en log.

5.4.2 Les défauts de volume

Dans un premier temps, on étudie la répartition des défauts ponctuels (Fig. 5.18 et Fig. 5.20). On constate que leurs profils sont très liés aux zones de fort dopage et en particulier à la zone amorphisée (zone n+ proche de la surface).

Les défauts interstitiels

Lorsque l'on suit les conditions de recuit sur le profil de défauts interstitiels (Fig. 5.18), on observe plusieurs phénomènes.

- La concentration la plus importante se situe à basse température et recuit court au niveau de la zone n+ amorphisée.
- Dès que la température augmente ou que le recuit est plus long, la concentration d'interstitiels chute.
- A haute température, cette concentration reste faible mais relativement homogène sur tout le substrat avec un creux proche de la surface.

A basse température, la présence d'interstitiels est fortement corrélée à la zone n+ car les implantations de Phosphore sont celles qui génèrent le plus de défauts. A conditions de recuit faibles, il y a peu de recristallisation et la concentration d'interstitiels reste élevée. Ensuite, lorsque de plus en plus de dopants (en particulier le Phosphore) migrent, ils utilisent ces interstitiels qui se recombinaient et leur concentration diminue. Par ailleurs, le mécanisme d'Oswald dissout les défauts les plus instables (petits) au profit des plus gros, qui se concentrent dans la zone EOR [152]. A haute température, le Phosphore est presque totalement activé (donc en sites substitutionnels) et on commence à activer le Bore. Or, ce dernier se loge facilement en site interstitiel et migre également par mécanisme direct. Comme le substrat est de type p, ce phénomène est étendu à l'ensemble du substrat et crée de nouveaux sites interstitiels. En revanche la surface constitue un lieu de recombinaison privilégié pour les interstitiels (on parle de puits de recombinaison). Plus la distance avec la surface est petite, plus le flux de $S_{i_{int}}$ augmente, ainsi que le taux de recombinaisons [152, 153].

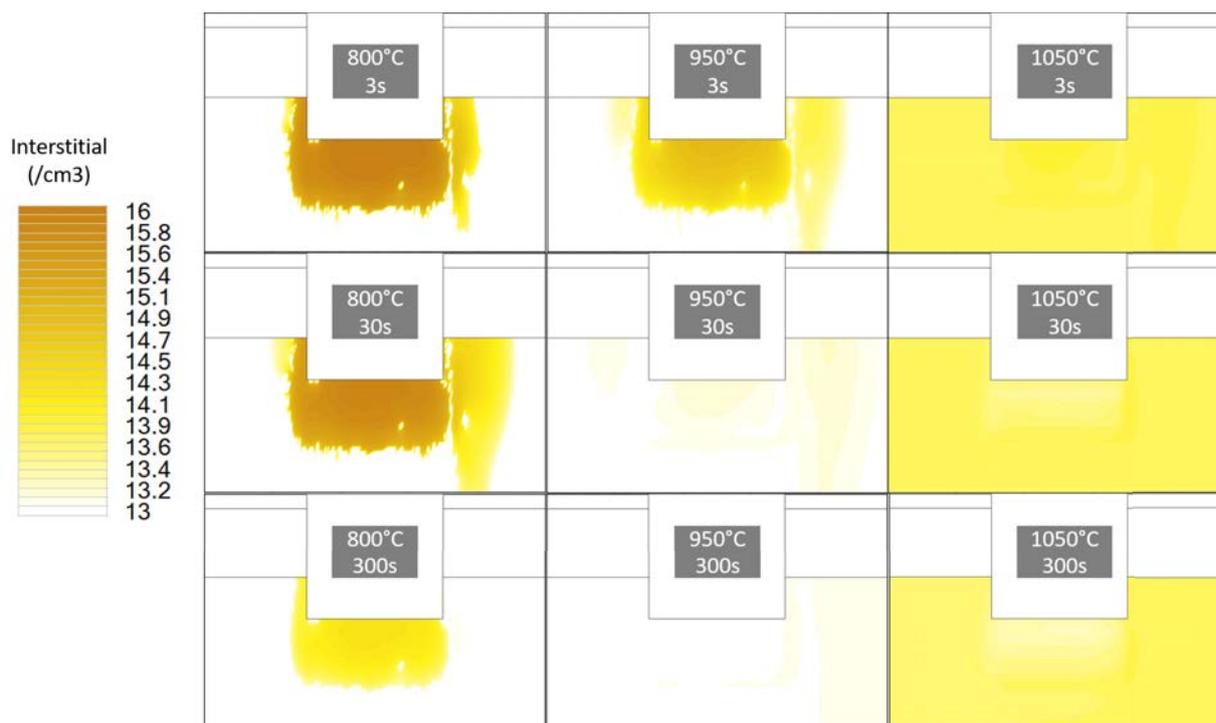


FIG. 5.18 – Simulations de défauts interstitiels pour des recuits de 800 °C à 1050 °C.

Afin de préciser l'influence de chaque dopant séparément, on présente ci-dessous les profils de concentration d'interstitiels pour chaque implantation (Fig. 5.19). On confirme ainsi la disparition d'interstitiels lorsque la concentration de Phosphore augmente en profondeur (ligne inférieure). En effet, le Phosphore utilise principalement des interstitiels contenus dans les défauts de type $\{311\}$ pour se diffuser. Ces défauts sont donc dissous et la concentration d'interstitiels diminue [150].

Quant aux implantations de Bore uniquement (ligne supérieure), on constate qu'elles ne modifient pas la concentration d'interstitiels dans ces conditions. En effet, le Bore est peu activé et consomme peu d'interstitiels pour migrer.

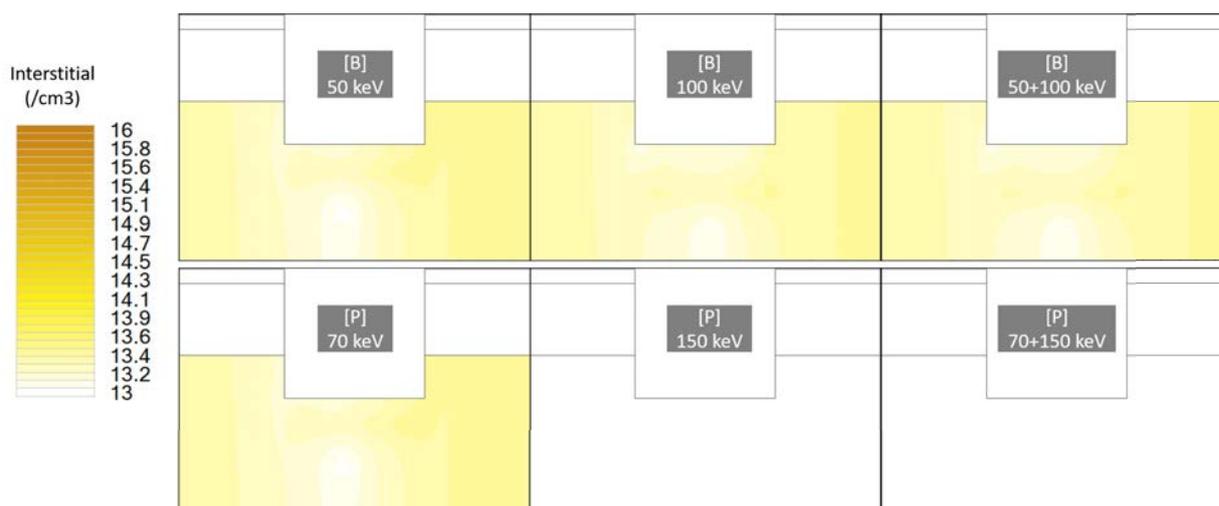


FIG. 5.19 – Simulations de défauts interstitiels sur implantations séparées de Bore (en haut) et de Phosphore (en bas) pour un recuit de 300 s à 950 °C.

Les lacunes

En complément des sites Interstitiels se créent des lacunes. Celles-ci sont initialement formées lors des dommages primaires avec les paires de Frenkel puis lorsque les dopants migrent en laissant un site substitutionnel inoccupé (en particulier dans le cas du Phosphore). Les cartographies de répartition des lacunes en fonction des conditions de recuit (Fig. 5.20) montrent plusieurs phénomènes.

- A faible température, la concentration de lacunes reste faible et diminue avec le temps sous la surface au niveau de la zone n+.
- A température intermédiaire, on observe un manque de lacunes dans la zone n+ et une migration vers la surface lorsque le temps augmente.
- A haute température et temps court, on observe un défaut de lacune dans la zone n+, puis la tendance s'inverse pour une durée plus longue. Pour une plus longue durée, la concentration en lacunes est homogène dans tout le substrat.

On peut observer deux phases principales qui s'enchaînent plus rapidement lorsque la température augmente. Dans la première phase, un défaut de lacunes se crée à l'endroit de plus fort dopage, puis cette zone de défauts diminue jusqu'à s'inverser. Dans la deuxième phase, la zone de plus fort dopage comporte le plus de lacunes, jusqu'à ce que cette tendance se généralise à l'ensemble du substrat. On observe ainsi qu'à basse température, la première phase est toujours présente au bout de 300 s. A 950 °C, la deuxième phase est établie après 300 s. A 1050 °C, la deuxième phase est établie dès 30 s.

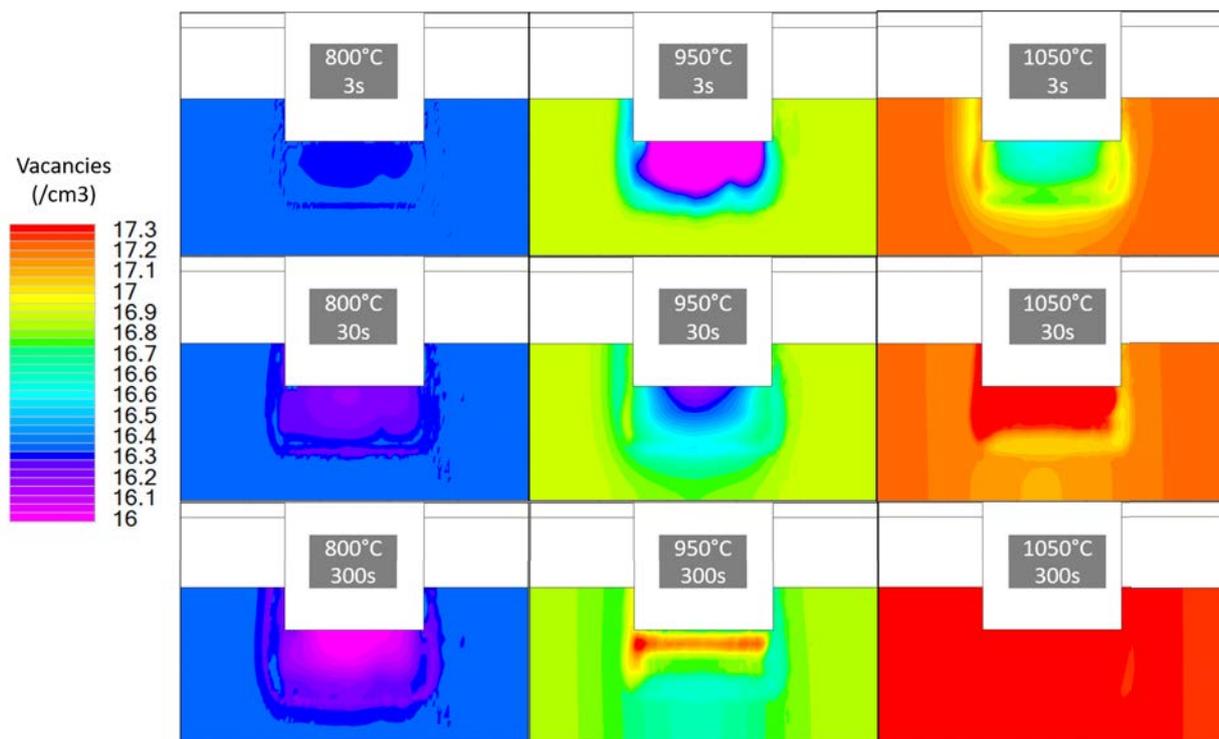


FIG. 5.20 – Concentration de *lacunes* pour des recuits de 800 °C à 1050 °C.

De la même manière que précédemment, la séparation des profils de lacunes par implantation permet de mieux comprendre les interactions entre chaque dopant et ces défauts ponctuels (Fig. 5.21). On observe ainsi que la présence de lacunes est fortement corrélée à la présence de dopants. Dans le cas du Bore (ligne supérieure), une implantation à faible énergie crée des lacunes du côté opposé à l'implantation, tandis qu'une

implantation à plus haute énergie génère une répartition de lacunes plus homogène dans le substrat. De manière générale, on observe un défaut de lacunes à l'endroit de plus fort dopage p+.

En ce qui concerne le Phosphore (ligne inférieure), pour les deux énergies, la concentration de lacunes est très importante dans la zone dopée. On observe toutefois le même phénomène que précédemment sur une implantation à faible énergie : le côté opposé à l'implantation est plus riche en lacunes.

Une explication pour cette évolution en deux phases est la suivante. Dans un premier temps, la concentration en lacunes et interstitiels est très importante, en particulier dans la zone amorphisée. Lors du recuit, ceux-ci se recombinent et la migration des dopants par mécanisme indirect "consomme" également ces défauts ponctuels. On observe donc à la fois une diminution des interstitiels (Fig. 5.18) et des lacunes dans la zone amorphe. Une fois que les interstitiels ont été consommés, la concentration de lacunes créées par la migration des dopants continue d'augmenter en particulier dans les zones de fort dopage. Dans ces zones, la concentration de lacunes augmente donc petit à petit au fur et à mesure que la zone de dopants activés s'élargit. En poursuivant le recuit, ou à plus haute température, tous les dopants sont activés et les défauts restants sont suffisamment stables pour ne pas se recombinaer (défauts de type PDL par exemple).

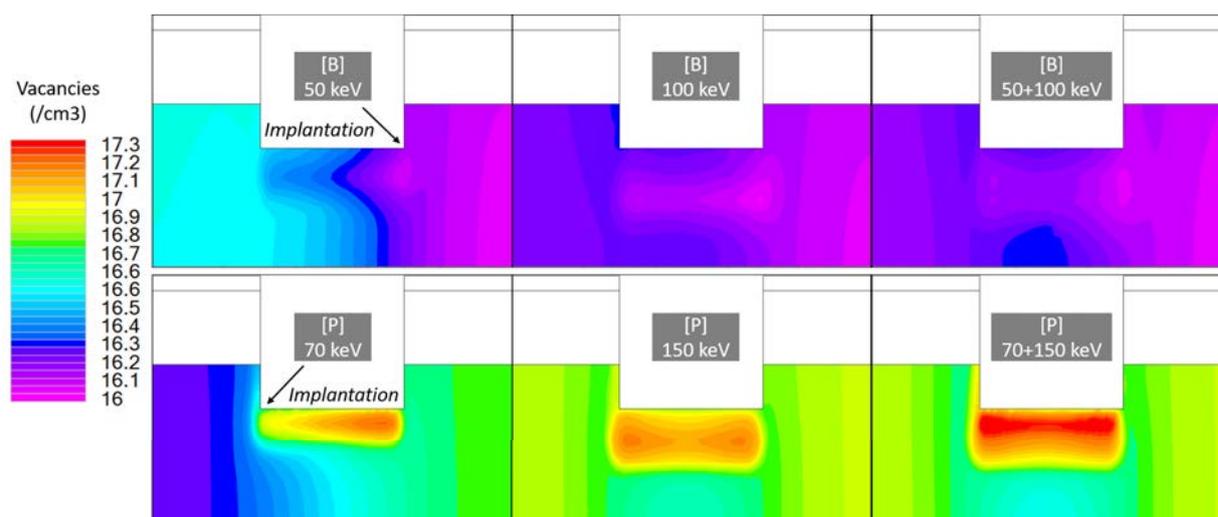


FIG. 5.21 – Concentration de lacunes sur implantations séparées de Bore (en haut) et de Phosphore (en bas) pour un recuit de 300 s à 950 °C.

Afin de différencier le phénomène d'activation pour les deux dopants, on simule les profils de dopages séparément (Fig. 5.22). On observe ainsi de nombreuses irrégularités en bordure de zone recristallisée dans le profil de Phosphore qui ne correspondent à aucun profil de défaut de volume. La création de paires de Frenkel en volume ne suffit donc pas à expliquer la formation d'un profil de dopage.

5.4.3 Les défauts de bord

Simulations sur l'ensemble des implantations

Pour expliquer la formation d'un profil de dopage particulier, les défauts de volume ne suffisent pas, il faut également prendre en compte les défauts de bord. Ceux-ci se forment en surface ou en bordure de zone recristallisée. Dans notre cas, les conditions

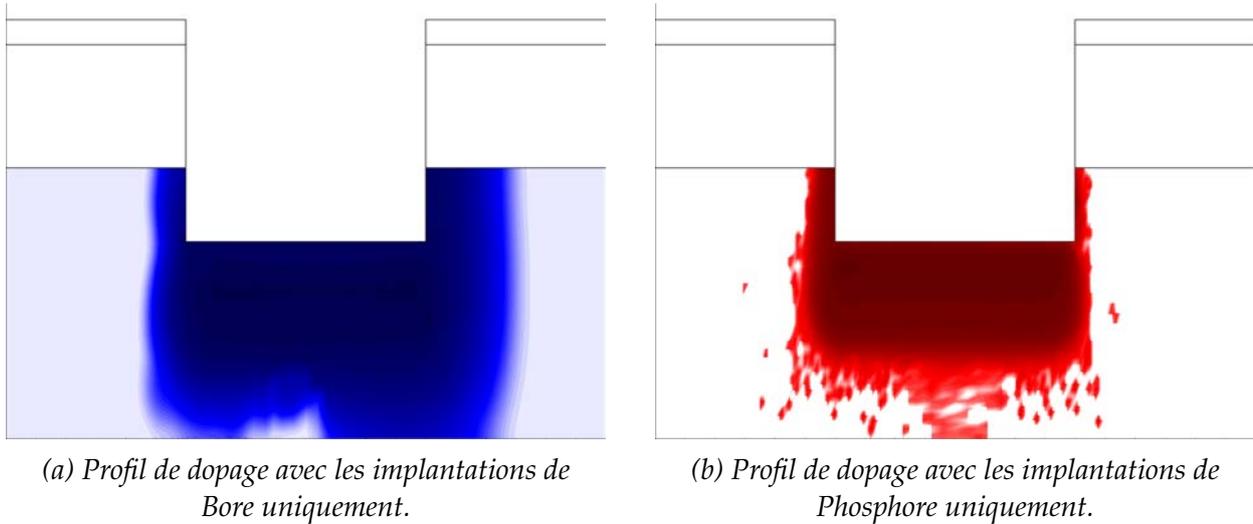


FIG. 5.22 – Simulations des profils de dopage séparés par dopant pour un recuit de 300 s à 950 °C. Même échelle de couleur que Fig. 5.17 et même maillage.

d'implantation sont favorables à la formation d'une zone amorphe (en particulier dans le cas du Phosphore). On s'attend donc à une densité non négligeable de défauts de bord en profondeur. Ces défauts se regroupent en général sous la forme de clusters plus ou moins stables. Moins un cluster est stable, plus il disparaît rapidement avec un recuit court à basse température. Dans cette étude, on se concentre sur les boucles de dislocation et les clusters interstitiels qui sont assez stables pour perdurer après recuit.

Tout d'abord, on constate que pour toutes les conditions de recuit, les profils des deux types de défaut (Fig. 5.23 et Fig. 5.24) suivent une forme semi-arrondie similaire à la zone de fort dopage du Phosphore (Fig. 5.22b). Le profil des boucles de dislocation (Fig. 5.23) semble suivre la zone de recristallisation (qui correspond à la zone de fort dopage). On remarque surtout qu'il semble stable quelles que soient les conditions de recuit. Le logiciel ne différencie pas le type de boucles de dislocation simulé, mais au vu de la stabilité des défauts, on peut supposer qu'il s'agisse de PDLs.

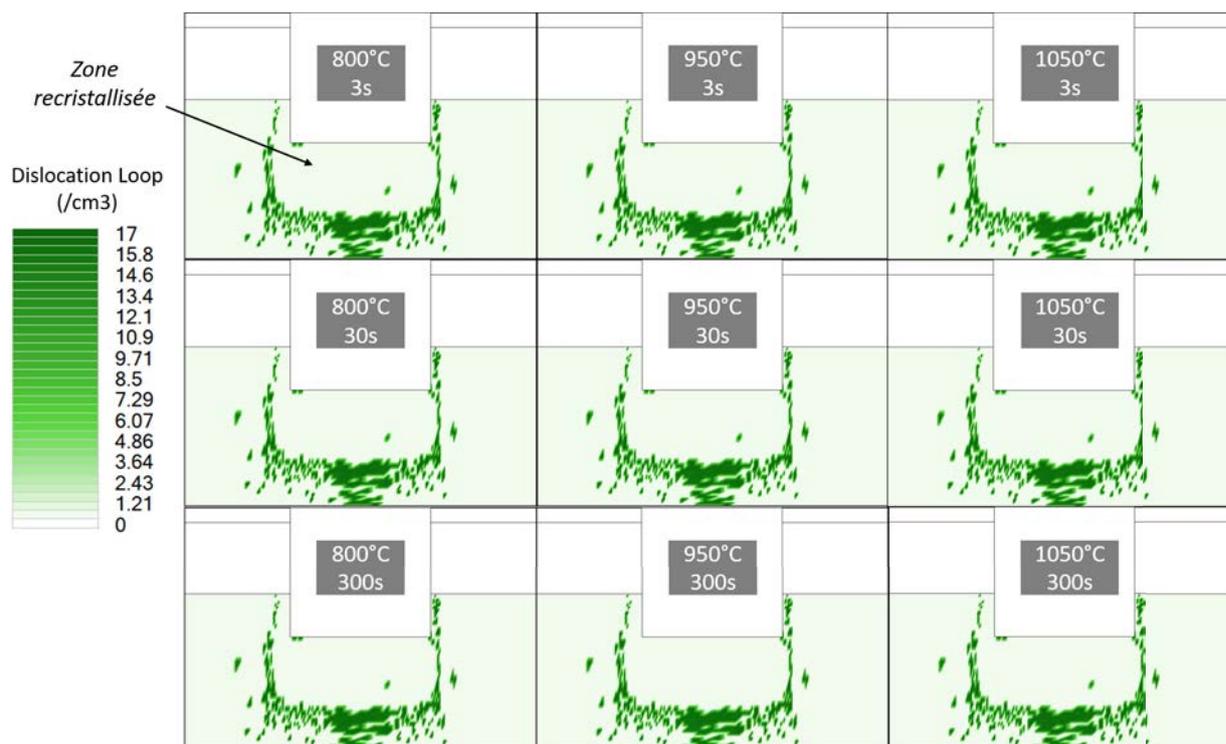


FIG. 5.23 – Concentration de boucles de dislocation pour des recuits de 800 °C à 1050 °C.

Le profil des clusters interstitiels (Fig.5.24) présente le même contour, avec une zone intermédiaire de clusters interstitiels au milieu de la zone de recristallisation. On peut ainsi identifier les zones EOR pour les deux types d'implantation. En effet, même si le Bore n'est a priori pas considéré comme un atome lourd, les fortes doses et énergies ainsi que la superposition des implantations peuvent conduire à une extension de la zone amorphisée au-delà du R_{pD} . Par ailleurs, on observe que, pour des recuits à basse température, les concentrations en clusters interstitiels diminuent avec la durée du recuit. En effet, une partie des clusters moins stables est dissoute par mécanisme d'Oswald pour la formation de défauts plus importants. A haute température, ces mécanismes ont lieu beaucoup plus rapidement, notamment à cause d'un phénomène de diffusion transitoire ("Transient Enhanced Diffusion" ou TED) [155]. Ce phénomène accélère brutalement la vitesse de diffusion des défauts pendant une période qui varie en fonction de la température. A 1000 °C, elle ne dure que quelques secondes [152].

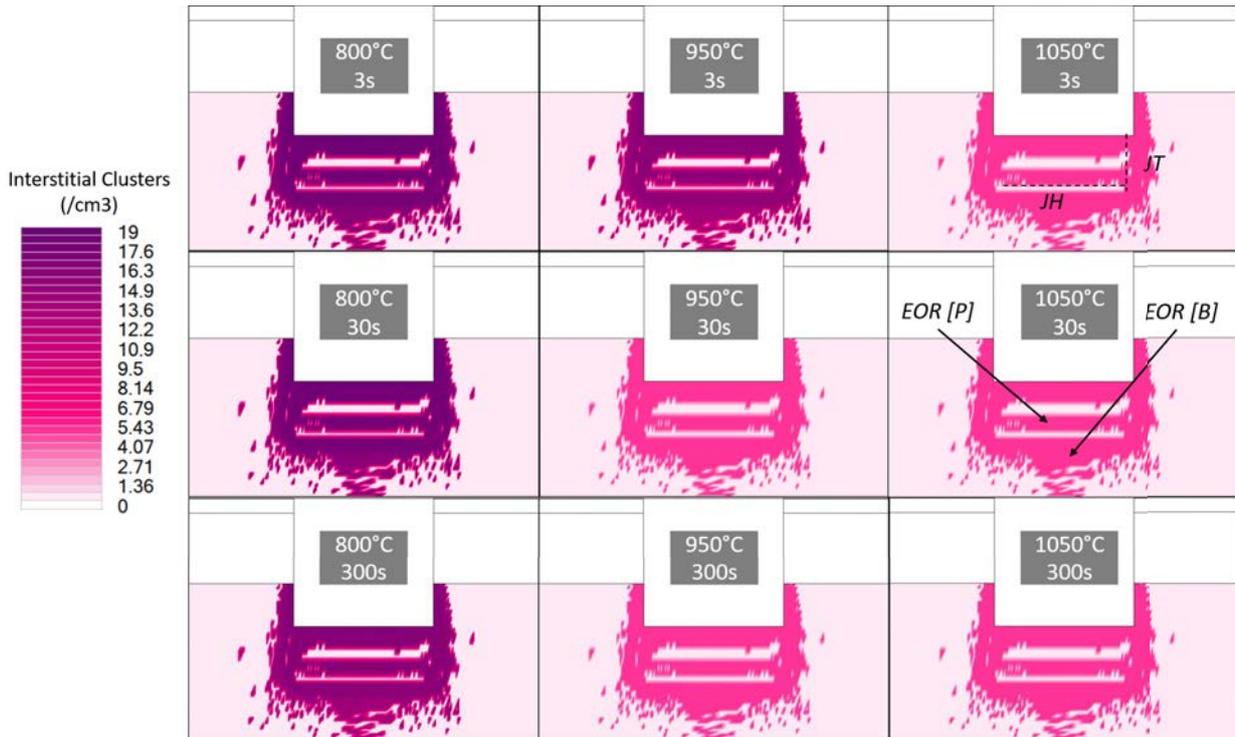


FIG. 5.24 – Concentration de clusters interstitiels pour des recuits de 800 °C à 1050 °C.

Simulations sur les implantations séparées par dopant

Pour comprendre la forme du profil de clusters interstitiels, on refait des simulations sur la même structure avec un recuit de 3 s à 950 °C, mais en séparant chaque implantation. On isole ainsi les zones EOR de chacune des implantations, et donc les zones de formation de défauts. Sur les figures suivantes, on rassemble les profils de clusters interstitiels (Fig. 5.25) et des boucles de dislocation (Fig. 5.26) des 2 implantations de Bore ainsi que les 2 implantations de Phosphore et leurs sommes.

Sur les profils de clusters interstitiels (Fig. 5.25), on constate que ceux-ci se forment autour d'une zone dont la profondeur varie en fonction de l'énergie d'implantation. Pour les implantations à basses énergies, cette zone se situe environ à 400 nm de profondeur, contre 600 nm pour les plus hautes énergies. Pour les deux dopants, ces zones centrales correspondent aux endroits de dopage maximum, c'est-à-dire aux zones où le maximum de dopants s'est arrêté. Il s'agit également de la zone la plus amorphisée et donc qui recristallise de la manière la plus homogène. Le profil de la somme montre donc naturellement les deux zones de fort dopage avec une barrière de défaut au milieu.

Une autre manière d'interpréter ces graphiques est de dire que les clusters interstitiels entourent la zone de fort dopage et pourraient former un moyen de caractériser la profondeur du pic lorentzien d'une implantation. A ce sujet, on confirme que le Phosphore s'implante quasiment à la même profondeur que le Bore avec des énergies supérieures.

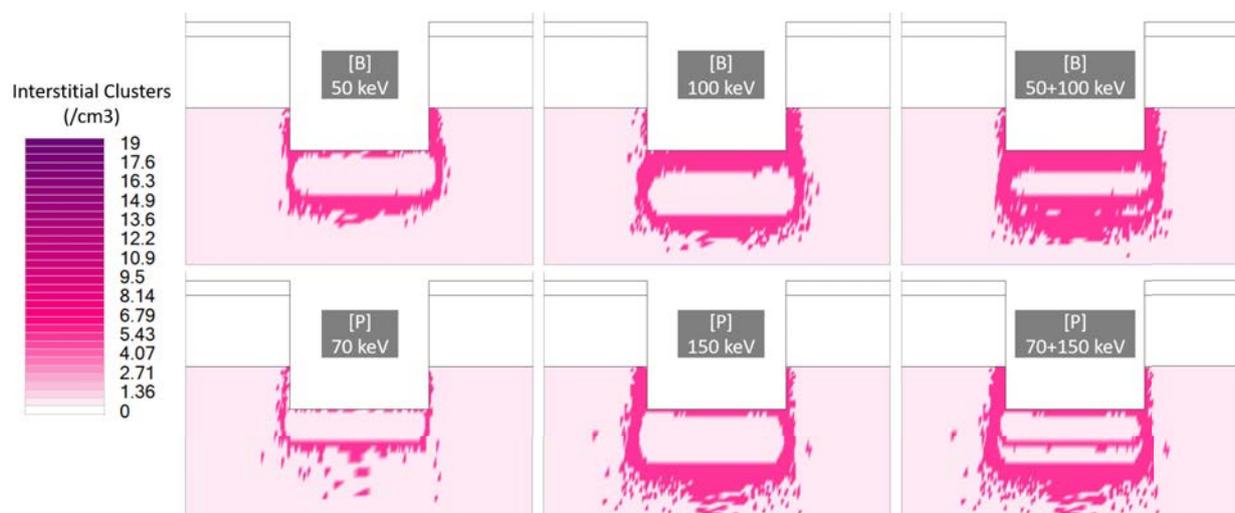


FIG. 5.25 – Simulations de clusters interstitiels sur implantations séparées de Bore (en haut) et de Phosphore (en bas) pour un recuit de 3 s à 950 °C.

En ce qui concerne les profils de boucles de dislocation (Fig. 5.26), on constate qu'elles sont principalement formées lors de l'implantation de Phosphore à haute énergie. En effet, il s'agit de l'implantation provoquant le plus de défauts ponctuels. Après un long recuit, les défauts étendus de type $\{311\}$ se sont dissous pour laisser place aux boucles de dislocation, qui amalgament des défauts interstitiels. De fait, à leur précise localisation, on constate un manque de défauts interstitiels (en inserts). Cela confirme que les boucles de dislocation capturent ces défauts pour former des amas stables, même après recuit (et suffisamment gros pour être observés par TEM) [152, 153].

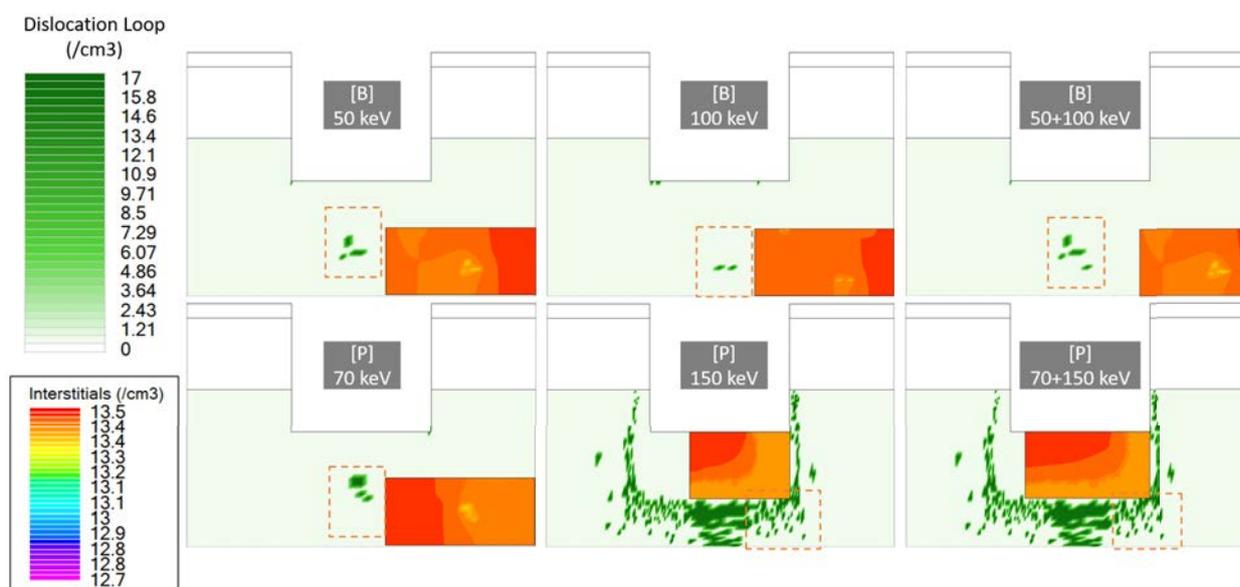


FIG. 5.26 – Simulations de boucles de dislocation sur implantations séparées de Bore (en haut) et de Phosphore (en bas) pour un recuit de 3 s à 950 °C. En insert : défauts interstitiels (couleurs accentuées pour un meilleur contraste).

5.4.4 Analyses des simulations de défauts

Les simulations sous SILVACO ont permis de mettre en avant plusieurs phénomènes d'interaction entre les dopants et les défauts générés par l'implantation ionique.

- Les défauts ponctuels participent à l'activation des dopants en permettant leur migration. En particulier, les défauts interstitiels sont dissous rapidement par l'activation du Phosphore et par la formation de défauts étendus plus stables (boucles de dislocation).
- La concentration de lacunes évolue en deux phases. En premier lieu, une diminution causée par la recombinaison avec les interstitiels et la migration des dopants. Puis, une augmentation notable au fur et à mesure que les zones amorphisées se recristallisent et les dopants s'activent.
- Les zones EOR et la bordure de la zone amorphisée sont concentrées en défauts plus stables sous forme de clusters. Ces défauts perdurent après recuit et participent à l'activation des dopants.

Les conditions d'implantation des cellules à JT verticales favorisent la formation de défauts concentrés dans la zone de fort dopage. La majorité de ces défauts disparaît lors de la recroissance épitaxiale. En revanche, en bordure de la zone recristallisée, on peut s'attendre à la formation d'une barrière de défauts de type clusters très stables après recuit. Les simulations sous PSpice réalisées précédemment ont montré que les cellules sont plutôt affectées par une résistance parallèle globale sur l'échantillon, ou affectant chaque sous-cellule. Au vu des simulations SILVACO, deux principales hypothèses peuvent être avancées :

1. Le profil de dopage n+ nécessaire à la formation d'une JT n'atteint pas le fond du substrat.
2. La barrière de défauts autour de la JT crée un chemin préférentiel pour les charges au niveau des interfaces p/n+ et p+/p.

Pour ces deux hypothèses, une cartographie latérale est nécessaire afin d'observer la répartition des défauts ainsi que des profils de dopage. Ces cartographies peuvent être obtenues de plusieurs manières (SIMS, TEM, MEB, AFM...). Les mécanismes d'interactions entre les défauts et les dopants sont complexes et font encore l'objet de débats [152]. Dans notre cas, il serait intéressant d'étudier l'influence de l'ordre des implantations. En effet, on a vu que chaque implantation générerait des profils de défauts différents. Le profil de défaut (et donc de dopage) résultant pourrait varier en commençant par les implantations les plus endommageantes ou les moins énergétiques.

Résultat

Simulation Défauts

L'implantation ionique génère de nombreux défauts dans la structure cristalline du Silicium. En particulier, 4 défauts restent après recuit : les sites interstitiels et clusters interstitiels, les boucles de dislocation et les lacunes. Ces défauts peuvent être répartis en 2 catégories : les défauts de volume (sites interstitiels et lacunes) et défauts de bord (clusters et boucles de dislocation).

Lors d'un recuit, la zone la plus fortement endommagée et qui a été amorphisée par implantation, se recristallise. Les défauts de bord et de volume se localisent alors par rapport à cette zone recristallisée. La durée et la température du recuit affectent

la qualité cristalline de cette zone, le nombre de dopants activés et la diffusion des défauts.

Avec un recuit long et à plus haute température, les défauts les moins stables sont dissous soit par recombinaison, soit lors de la migration des dopants vers des sites substitutionnels. La migration des dopants est cependant conditionnée par leur masse et taille et par la topologie des défauts. Le Bore est par exemple plus difficile à activer. En effet, comme il est plus petit, il migre plus facilement que le Phosphore vers des sites interstitiels, ce qui le rend inactif. Pour l'activer, il lui faut deux conditions [156] :

- un nombre suffisant de lacunes pour migrer en sites substitutionnels ;
- la solution solide de Bore doit être refroidie suffisamment rapidement après le recuit pour ne pas générer de précipités de Bore inactif.

Dans la zone n^+ , le Phosphore migre en revanche plus facilement vers les sites substitutionnels et peut donc s'activer plus rapidement.

Enfin, les clusters interstitiels et les boucles de dislocation contribuent de manière modérée à l'activation des dopants. Cependant, ils permettent de mettre en évidence la profondeur du maximum de chaque implantation en se formant dans les zones EOR de chaque implantation. Ces défauts peuvent être assez stables et perdurer même après un recuit long à haute température (en particulier les boucles de dislocation).

Les conditions d'implantation (énergies supérieures à 100 keV pour le Phosphore et doses importantes) auxquelles sont soumis les échantillons de cellules semblent donc particulièrement favorables à la formation de défauts cristallins dans des concentrations importantes. Ces défauts peuvent être localisés en profondeur en fonction des énergies d'implantation, mais également en surface car celle-ci subit l'ensemble du traitement ionique.

La formation d'une résistance parallèle commune aux sous-cellules peut être, en premier lieu, expliquée par le profil de dopage net au fond de la couche de Si au-dessus du BOX. Une autre hypothèse suggère la création d'un passage alternatif pour les charges dans la barrière de défauts sous la zone recristallisée après le passage de la JT.

5.4.5 Sources possibles de résistance parallèle globale

Après implantation ionique et recuit d'activation, on cherche à contrôler la qualité du dopage obtenu. Outre les profils obtenus par ECV, on cherche à caractériser la qualité du matériau. En effet, les simulations sous SILVACO ont montré qu'une quantité non négligeable de défauts cristallins pouvait se former en surface (Fig. 5.18 et 5.24). Dans cette partie, on cherche à mettre en évidence ces défauts, qui peuvent influencer le transport de charges à travers la structure. Les différents tests présentés ci-dessous visent à obtenir des informations sur la qualité cristalline du Silicium surfacique dopé et à expliquer une

partie des effets résistifs prédits par les simulations sous PSpice.

Catégories de défauts

Au cours de l'implantation, plusieurs types de défauts sont créés en fonction des énergies utilisées, des espèces implantées, de l'environnement ainsi que de l'échantillon. On peut rassembler ces défauts en 2 catégories : les contaminations par d'autres espèces d'une part et les défauts d'ordre cristallin de l'autre [153].

La première catégorie de défauts peut provenir du masque d'implantation qui peut laisser quelques traces en surface. Ces atomes sont ensuite incorporés dans le substrat lors de traitements ultérieurs. Retirer le masque avant le recuit d'activation suffit en général à limiter ce type de pollution. En revanche, certaines espèces peuvent être implantées conjointement avec les dopants directement dans l'échantillon. C'est le cas de certains ions métalliques qui proviennent de l'environnement de la source ou du support de l'échantillon. En particulier lors d'implantations de B^{11} , la sélection massive des ions au niveau de l'aimant peut laisser passer des ions métalliques comme du Tungstène ou du Molybdène, présents dans les parois de l'implanteur et au niveau de la source [157]. La deuxième catégorie regroupe principalement les dégâts causés par les atomes implantés dans le substrat (Fig 5.27). La couche amorphe créée par des implantations à larges doses et hautes énergies peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres en surface [153]. Ce phénomène est d'ailleurs utilisé dans certains cas pour limiter les effets de canalisations [158]. On procède à une première implantation ionique de Silicium ou d'Oxygène pour amorphiser la surface puis on plante les dopants. La largeur de cette zone amorphe dépend du rapport de taille des atomes implantés par rapport aux atomes du substrat ainsi que de l'angle d'implantation et des conditions (énergie, doses, température...).

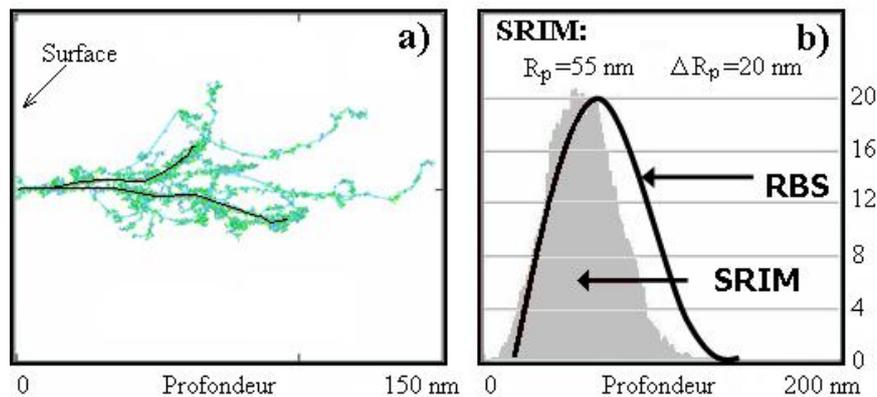


FIG. 5.27 – Simulation SRIM d'une implantation ionique d'Arsenic à 10 keV. Chaque ligne verte représente le chemin d'un atome dans le substrat et de possibles dommages cristallins.[103]

Analyses des contaminations par mesures toF-SIMS

Pour quantifier la première catégorie de défauts, des analyses toF-SIMS (time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) ont été réalisées à l'ISA, à Lyon. Cette technique est souvent utilisée de manière similaire à l'ECV pour la mesure de profils de dopage [104]. Elle a l'avantage d'être sensible à tous les atomes (qu'ils soient activés ou non) et de pouvoir mesurer des concentrations de l'ordre du ppm. Lors des mesures, la surface est

en général abrasée pour retirer les polluants amenés par l'environnement (en particulier les éléments carbonés) et ne mesurer que les espèces de l'échantillon lui-même.

Des mesures à plusieurs profondeurs de la couche active sur un échantillon clivé ont montré qu'il n'y avait pas de pollution métallique significative dans les dispositifs implantés. Les concentrations d'éléments métalliques étaient de plusieurs ordres de grandeur inférieurs aux pollutions carbonées issues de l'atmosphère. On considèrera donc par la suite que les implantations ioniques ne génèrent pas de pollution dans nos échantillons.

Mesures en diffraction Rayons X

On a cherché ensuite à mesurer comment le recuit d'activation répare les défauts cristallins. On a donc observé plusieurs échantillons en diffraction rayons X (DRX) afin de comparer la cristallinité de la couche active en fonction de plusieurs recuits. Afin de n'observer que la couche supérieure (dans le cas du SOI), on se place en mode rasant. Ce mode permet de définir la profondeur de champ en contrôlant l'angle d'incidence du rayon [159].

Deux sets d'échantillons ont été mesurés. D'une part, trois échantillons de Silicium de type n monocristallins (Fig. 5.28a) et d'autre part 3 échantillons de SOI (Fig. 5.28b) de type p monocristallins également. Dans chaque set, on compte 1 échantillon n'ayant rien subi, 1 échantillon implanté et ayant subi un recuit rapide (5 s à 1050 °C) et 1 échantillon implanté et recuit plus longuement au four tubulaire (30 min à 900 °C sous Argon). Pour les échantillons de Si, le substrat ayant subi un recuit court est implanté de type p uniquement, tandis que celui ayant subi le recuit long est implanté de type n et p (Tab. 5.5).

Désignation	Nombre d'implantations	Type(s) d'implantation(s)	Type de recuit
Si vierge	0	Substrat type n	Pas de recuit
Si court	1	[B] 1.2×10^{15} at/cm ² 50-100 keV	1050 °C 5 s
Si long	2	[B] 1.2×10^{15} at/cm ² 50-100 keV + [P] 1.7×10^{15} at/cm ² 70-150 keV	800 °C 30 min
SOI vierge	0	Substrat type p	Pas de recuit
SOI court	2	[P] 1.7×10^{15} at/cm ² 70-150 keV	1050 °C 5 s
SOI long	2	[P] 1.7×10^{15} at/cm ² 70-150 keV	800 °C 30 min

TAB. 5.5 – Caractéristiques des échantillons mesurés en DRX.

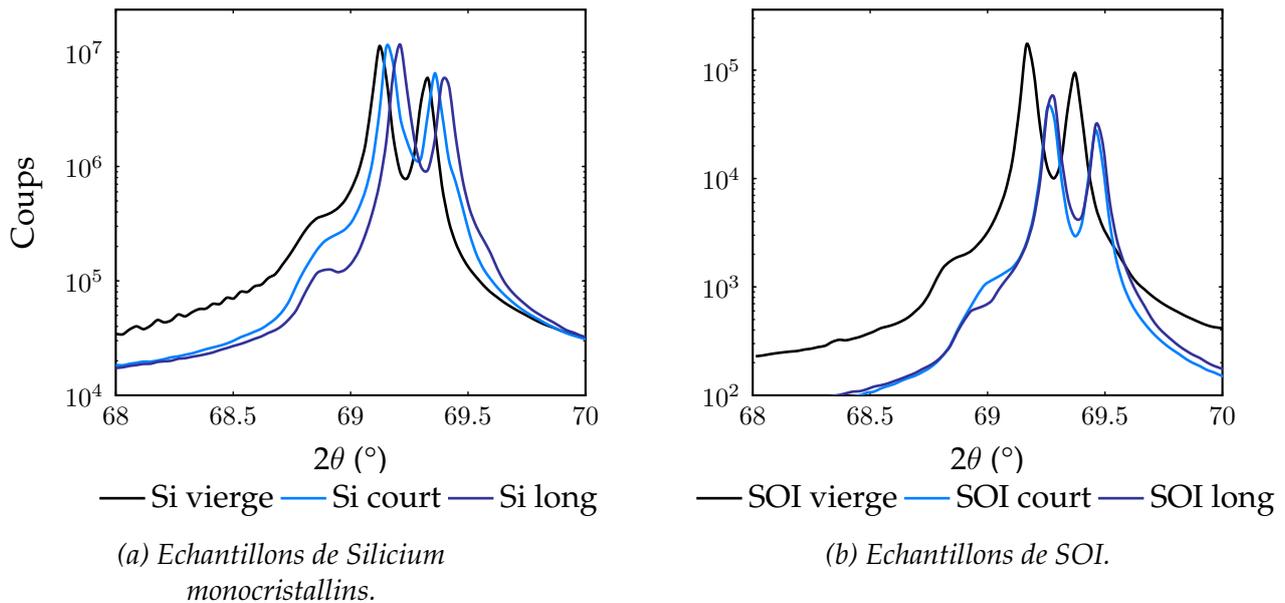


FIG. 5.28 – Spectres de mesure DRX pour des échantillons (a) de Si et (b) de SOI.

Lorsque l'on compare les positions des pics principaux (Silicium (100)) des différents échantillons, on observe un décalage vers les grands angles avec implantation. Pour les échantillons de Si, ce décalage est de plus en plus important pour un nombre croissant d'implantations. D'après la littérature [153, 160], ce décalage peut être causé par 4 facteurs majeurs :

- différence de position de l'échantillon en z ;
- présence d'impuretés ;
- rétrécissement de la maille cristalline ;
- force de compression dans la direction de mesure.

Le premier facteur a été écarté, les échantillons ayant tous été installés sur le support suivant le même protocole et à la même hauteur. Concernant le deuxième facteur, les mesures SIMS ont précédemment éliminé la cause des impuretés.

Le troisième facteur n'est a priori pas cohérent avec les implantations de Phosphore dont le rayon est supérieur à celui du Silicium. Cependant, il pourrait s'expliquer par la migration du Phosphore des sites interstitiels vers des sites substitutionnels lors de son activation, réduisant ainsi la taille de la maille. En effet, d'une part, la migration des dopants lourds en sites substitutionnels diminue la contrainte dans la maille. D'autre part, leur activation suite à cette migration met en commun une partie des charges, résultant en un rétrécissement global de la maille. Ce phénomène a notamment été observé avec des atomes d'Arsenic implantés dans du Silicium [153].

Concernant le dernier facteur, celui-ci peut s'expliquer par des tensions dans la maille cristalline qui n'ont pas été relaxées lors du recuit d'activation. En particulier, les clusters interstitiels, qui se créent par glissement de couches cristallines et perdurent après recuit, peuvent expliquer ce phénomène.

En comparant les largeurs à mi-hauteur des pics (Tab. 5.6), on confirme que l'implantation ionique dégrade la qualité cristalline du Silicium (augmentation de la largeur à mi-hauteur pour les 2 échantillons implantés). Celle-ci est partiellement réparée avec un recuit court et l'est un peu plus avec un recuit long mais sans revenir à la qualité cristalline initiale. D'autres travaux ont pu mettre en évidence l'évolution de la couche amorphe

après recuit à l'aide de mesures TEM [153]. Celle-ci s'amincit et seuls des défauts de petite taille restent présents dans les premiers 100 nm.

	Vierge	Recuit court	Recuit long
Si	0.052°	0.06°	0.056°
SOI	0.051°	0.058°	0.054°

TAB. 5.6 – Largeurs à mi-hauteur des pics de mesures DRX pour les différents échantillons.

Ces mesures DRX semblent donc indiquer que la couche active de Silicium est fortement endommagée lors de l'implantation ionique et n'est que partiellement réparée lors du recuit d'activation. Au vu des conditions de recuit (en particulier le recuit long), on s'attend à ce que la recristallisation de la zone amorphe soit complète jusqu'à la surface et que la zone contenant le plus de défauts soit située plus en profondeur (zone EOR). Une réparation partielle de la surface laisse supposer une concentration plus importante de défauts en profondeur.

Mise en évidence de la porosité (par electroless)

Des mesures AFM réalisées sur des cellules en fin de fabrication ont montré que la couche active pouvait être endommagée par une pointe de diamant avec très peu de pression (moins de 20 N/m², ce qui peut être le signe d'une porosité importante. Pour confirmer cet effet, on a utilisé la méthode de métallisation par electroless qui permet de métalliser (ici par du Nickel) une surface conductrice dans un bain chimique. La vitesse de métallisation dépend de la qualité conductrice de la surface ainsi que de son état. En particulier, plus une surface est poreuse, plus elle va métalliser rapidement jusqu'à remplir les pores car sa surface exposée est plus importante. Une fois ceux-ci remplis, la vitesse de métallisation rejoint celle d'une surface lisse. De fait, en comparant la masse acquise par deux surfaces de dopages similaires (l'une dopée par implantation, l'autre par diffusion), on peut déduire le taux de croissance du Nickel, et donc le taux de porosité causée par l'implantation.

On dispose de 3 échantillons : 1 échantillon de Silicium diffusé de type n et 2 échantillons de SOI implantés. Tous les échantillons sont polis en face avant seulement. Pour comparer l'impact des deux types d'implantation, les deux échantillons de SOI sont implantés de deux espèces différentes (SOI P pour le Phosphore et SOI B pour le Bore).

En effet, certains auteurs [121, 120] ont observé que le taux de métallisation était meilleur sur une surface de type n lorsque l'on utilise une solution d'electroless Ni-P (riche en Phosphore). Pendant le procédé, la qualité de la métallisation est visible par le nombre et la taille des bulles formées sur la surface. Plus les bulles sont nombreuses, plus le taux de croissance est élevé. Des bulles fines indiquent la formation de petits grains, tandis que des grosses bulles indiquent une surface plus rugueuse et donc une métallisation moins homogène.

Le tableau suivant (Tab. 5.7) rassemble les mesures de masses aux différents paliers. On métallise les échantillons pendant 5 min pour un changement de masse significatif.

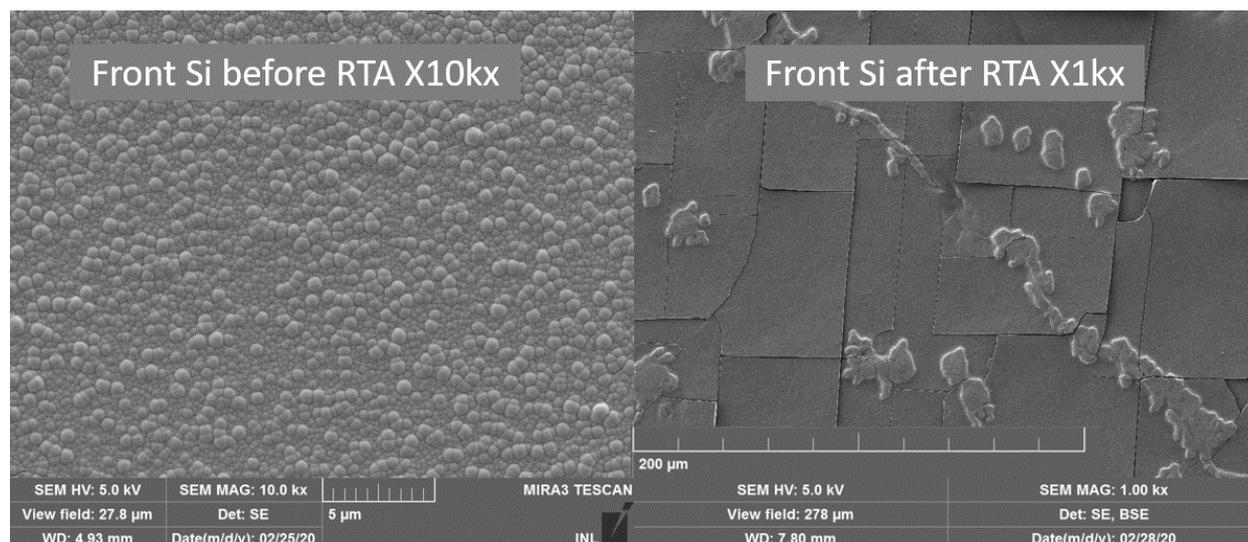
	Si diff (type n)	SOI P (type n)	SOI B (type p)
Δm (mg)	4	20	10
Surface totale (mm ²)	1083.18	823.30	1169.65
Taux de croissance (mg min ⁻¹ mm ⁻²)	7.386×10^{-4}	4.858×10^{-3}	2.137×10^{-3}
Forme des bulles	Petites bulles abondantes	Grosses bulles moins abondantes, à 3 min, bulles plus abondantes	
Aspect final	Hétérogène brillant	Trous causés par les bulles, Ni friable, zones non métallisées	Trous causés par les bulles, Ni friable

TAB. 5.7 – Table de mesures de porosité par electroless pour un échantillon de Silicium dopé par diffusion (Si diff) et 2 échantillons de SOI dopés par implantation ionique (SOI P et SOI B).

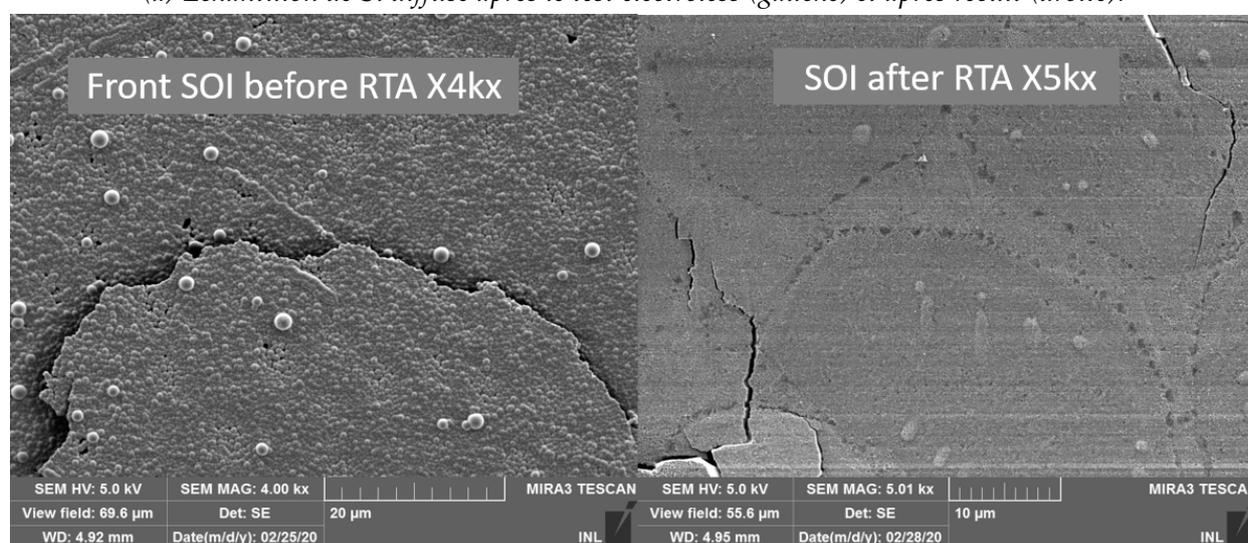
On constate ainsi une nette différence de taux de croissance entre l'échantillon diffusé et les deux échantillons implantés. De plus, pendant le procédé, les bulles étaient plus grosses avec les échantillons de SOI qu'avec l'échantillon de Si. Ceci indiquerait que l'implantation crée une surface plus poreuse que la diffusion. Entre les deux types d'implantation, on constate que le taux de croissance sur une surface implantée en Phosphore est deux fois plus important que sur une surface implantée en Bore. Cela confirme l'observation mentionnée précédemment sur la préférence de métallisation sur un substrat de type n avec une solution electroless riche en Phosphore.

Les échantillons de SOI ayant pris une masse plus importante de Nickel, cela confirme l'hypothèse d'une surface rendue rugueuse par l'implantation ionique. D'autres travaux [121, 120] ont également montré des taux de croissance multipliés par 3-4 avec du Silicium poreux ainsi que le fait que le dépôt electroless soit très sensible à l'état de surface, et pas seulement au dopage.

Pour observer l'impact d'un recuit sur la métallisation, on a recuit un échantillon SOI et l'échantillon Si à 900 °C pendant 2 min au RTA. Ce recuit est bien plus court et à plus haute température qu'un recuit de métallisation "standard", mais permet de modifier la forme des grains de Nickel sur les 2 échantillons (Fig. 5.29a et Fig. 5.29b).



(a) Echantillon de Si diffusé après le test electroless (gauche) et après recuit (droite).



(b) Echantillon de SOI implanté après le test electroless (gauche) et après recuit (droite).

FIG. 5.29 – Images MEB sur des échantillons métallisés avant et après recuit (a) échantillon de Si, (b) échantillon de SOI.

Après recuit, les deux échantillons présentent des aspects très différents. Sur l'échantillon de Si, le Nickel se présente sous forme d'écaillés parallélépipédiques assez régulières et planes d'environ une centaine de μm sur la face avant. D'un point de vue cristallographique, le Nickel cristallise sous la forme cubique faces centrées. Sur la face avant, le Silicium est poli et le Nickel s'est déposé en petits grains. Il semble que lors du recuit, l'orientation du Silicium influence l'organisation des grains de Nickel. En ce qui concerne l'échantillon SOI après recuit, la surface est relativement homogène (Fig. 5.29b) avec des grains circulaires de quelques dizaines de μm . La forme de ces grains rappelle soit la formation de grosses bulles en surface, soit la configuration d'un mécanisme d'Oswald.

Le test par electroless a donc mis en évidence que l'implantation ionique induit une cinétique de métallisation supérieure et donc porosifie la surface de manière significative par rapport à la diffusion. Les images MEB après recuit montrent également que le Nickel se cristallise différemment selon l'état de surface. On notera que, malgré une forte rugo-

sité de la surface, un recuit permet d'homogénéiser le dépôt de Nickel en augmentant la taille des grains (typiquement de l'ordre de quelques dizaines de μm).

Mise en évidence de la rugosité (par AFM)

La méthode par électroless a pu mettre en évidence que l'implantation ionique augmentait la rugosité de la surface. Afin de quantifier de manière plus précise cette rugosité, on réalise des mesures AFM sur des échantillons ayant subi des implantations ioniques de Phosphore (espèce supposée plus endommageante que le Bore) à différentes énergies et doses (Tab. 5.8). Deux sets d'échantillons sont préparés afin de comparer la réparation de la surface sous un recuit type RTA (1050 °C 5 s) et un recuit long (800 °C 30 min). L'un d'eux est utilisé pour étudier la surface juste après implantation ionique, par comparaison à un échantillon témoin n'ayant pas été implanté.

Pour chaque combinaison de dose et énergie, on mesure la rugosité par AFM juste après implantation, après un recuit court (1050 °C, 5 s) sous Oxygène et après un recuit long (800 °C, 30 min) sous Azote. Les mesures sont prises sur des zones de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ à 3 endroits différents de l'échantillon. Le graphique ci-dessous (Fig. 5.30) présente les valeurs de rugosité moyenne pour chaque combinaison dose/énergie dans les 3 conditions citées précédemment. On constate ainsi une gradation entre les surfaces implantées

Energie keV	Dose at/cm ²
100	5×10^{14}
100	1×10^{15}
100	5×10^{15}
50	1×10^{15}
150	1×10^{15}

TAB. 5.8 – Doses et énergies d'implantation ionique du Phosphore pour les mesures de rugosité par AFM.

mais non recuites, qui sont les moins rugueuses, puis les surfaces activées sous recuit rapide et enfin celles activées sous recuit long. Une étude réalisée en 1995 par Courboin *et al.*[161] présente des résultats similaires. Un recuit long (900 °C pendant 20 min) donne une surface plus rugueuse qu'un recuit court (1000 °C pendant 10 s).

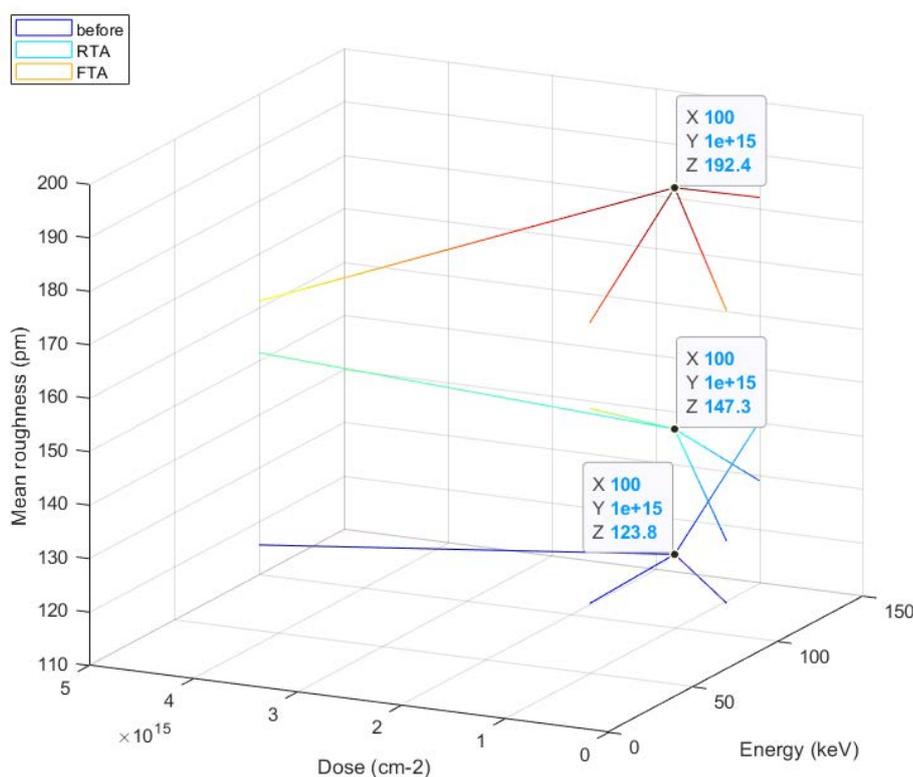


FIG. 5.30 – Comparaison de la rugosité moyenne pour des surfaces implantées non recuites (before), activées sous recuit court (RTA) et activées sous recuit long (FTA).

Une première explication concerne la taille de l'atome ainsi que la dose implantée. En effet, la rugosité est d'autant plus marquée en l'absence d'amorphisation. Pour les atomes lourds (Arsenic, Phosphore), la dose critique d'amorphisation est relativement basse (7.5×10^{14} at/cm²), et donnera donc lieu à des surfaces peu rugueuses assez facilement. En revanche, pour les atomes légers (Bore, Aluminium), leur dose critique d'amorphisation est plus élevée (6×10^{15} at/cm² pour le Bore), et donnera donc plus souvent une surface rugueuse (pour rappel, les cellules sont implantées à une dose de 1.2×10^{15} at/cm² pour le Bore et 1.7×10^{15} at/cm² pour le Phosphore). Dans notre cas, les échantillons sont implantés uniquement avec du Phosphore, ce qui donne des rugosités de surface très faibles (< 1 nm contre une dizaine de nanomètres mesurée sur des échantillons implantés à l'Aluminium [161]). Des rugosités faibles ont également été mesurées sur des échantillons implantés au Bore et Phosphore. Cela signifie que, malgré l'implantation de Bore, le Phosphore amorphise suffisamment la surface pour réduire la rugosité.

En ce qui concerne l'influence du recuit, il a été montré [162] que pour une même durée de recuit, la rugosité augmente avec la température sur des échantillons implantés avec un petit dopant (Aluminium). Dans notre cas, on observe même une diminution de la rugosité entre le recuit à 1050 °C et celui à 800 °C. On peut donc supposer que la différence de rugosité observée entre les deux lots ou dans l'étude de Courboin *et al.*[161] provient plutôt de la durée du recuit.

A partir des études précédentes et des simulations SILVACO, on peut émettre une hypothèse. En effet, la rugosité surfacique semble fortement liée à la présence d'une zone amorphe. Or les mesures DRX ont montré qu'un recuit rapide, même à haute tempéra-

ture, répareit moins la surface qu'un recuit long (meilleure cristallinité dans le dernier cas). On peut donc supposer qu'après un recuit rapide, une partie de la surface est encore amorphe, rendant la rugosité globalement plus faible qu'après un recuit long. Cette hypothèse pourrait également expliquer l'aspect de la surface observé sur des échantillons (Fig. 5.31) ayant subi la même implantation de Phosphore (1×10^{15} at/cm² 100 keV), mais des recuits différents (court à haute température et long à plus faible température).

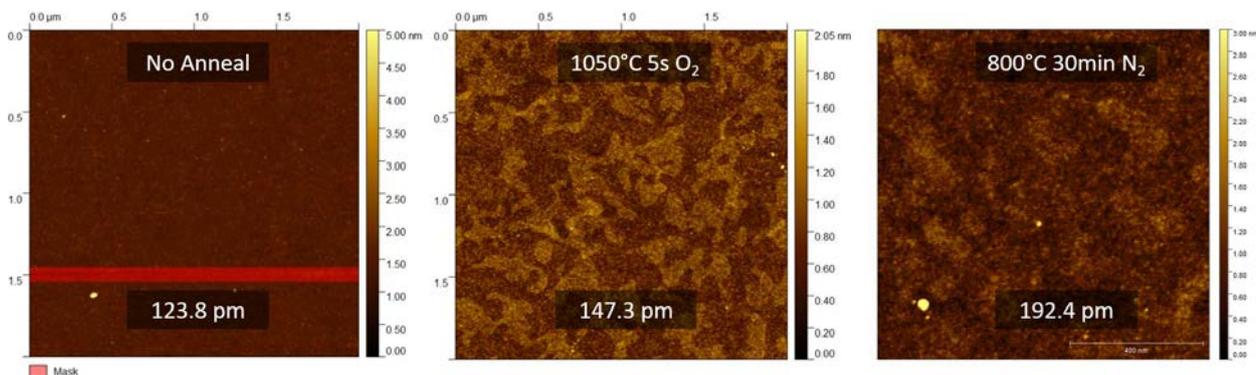


FIG. 5.31 – Comparaison de l'état de surfaces implantées non recuites (No Anneal), activées sous recuit court et activées sous recuit long. Implantation de Phosphore 1×10^{15} at/cm² 100 keV.

On voit ainsi apparaître des zones hétérogènes de deux rugosités différentes qui ne sont pas sur l'échantillon d'origine (No Anneal) et qui semblent plus estompées après un recuit long qu'un recuit court. La détermination de la cristallinité des deux types de zones devrait permettre de compléter l'hypothèse émise précédemment.

Résultat

Tests expérimentaux défauts

Plusieurs tests expérimentaux ont été réalisés afin de mettre en évidence des défauts générés par implantation ionique. Les principaux tests réalisés sont :

- Analyse toF-SIMS : détecter de pollution métallique (sensibilité de l'ordre du ppm) implantée avec les dopants.
- Mesures par diffraction rayons X : vérifier la qualité de la recristallisation de la surface par des recuits longs et courts.
- Test par electroless : comparer la porosité de la surface après implantation ionique et après diffusion thermique.
- Mesures AFM : comparer la rugosité de la surface après différents recuits pour des échantillons implantés Phosphore.

La première analyse a mis en évidence l'absence de pollution métallique durant l'implantation ionique ; les seules espèces présentes en quantité significative (c'est-à-dire supérieure à la pollution carbonée inhérente à l'environnement) sont celles du substrat. Par ailleurs, les mesures DRX et le test electroless ont pu mettre en évidence la réparation partielle de la surface de Silicium lors du recuit d'activation. Cependant, cette réparation n'est pas complète et une porosité rémanente non négligeable peut être observée sur les échantillons ayant subi une implantation

ionique (quelle que soit l'espèce implantée).

Cette porosité peut présenter de nombreux lieux de recombinaisons sans une couche de passivation optimale. D'un autre côté, elle pourra être utilisée pour obtenir une meilleure adhérence de la première couche de métallisation par électroless.

Enfin, des mesures de rugosité par AFM semblent montrer qu'un recuit court donne une surface plus rugueuse qu'un recuit long. Ce dernier point a également pu être mis en évidence par de l'électroless. On a pu ainsi mesurer une différence de taux de métallisation entre 12% et 30% entre des échantillons activés sous recuit court et sous recuit long (les plus hauts taux de métallisation ayant été systématiquement atteints pour les surfaces activées sous recuit court). L'ensemble des tests expérimentaux semble indiquer que l'implantation ionique crée une surface contenant de nombreux défauts, même après un recuit court à haute température. Ces observations sont en accord avec les simulations sous SILVACO sur les défauts, pour ce qui concerne la surface.

5.5 Conclusion Chapitre 5

Ce chapitre a donc présenté et analysé les caractéristiques des cellules à JT verticales. On a ainsi constaté que, si les densités de courant atteignent la valeur théorique, les tensions de sortie restent très faibles pour l'ensemble des cellules. L'allure des courbes et l'analyse des procédés de fabrication ont permis d'isoler les étapes de métallisation et d'implantation ionique comme principales sources probables de défauts.

Trois hypothèses ont été émises afin d'expliquer l'origine d'une tension de sortie faible :

1. un effet résistif (résistances séries et/ou parallèles);
2. un dopage insuffisant au niveau de la JT;
3. une JT à faible courant pic.

Les mesures et analyses des résistances de couche et de contact, qui constituent les principales sources de résistance série, ont montré qu'il ne s'agissait pas d'un point problématique au niveau des cellules.

Des simulations sous PSpice ont ensuite permis d'évaluer l'impact de différentes résistances parallèles. On a ainsi montré que les caractéristiques expérimentales se rapprochent d'une configuration où l'on a une résistance parallèle globale sur la cellule, ou des résistances parallèles sur chaque sous-cellule simultanément. Des simulations complémentaires ont également permis d'évaluer quelle serait l'évolution du V_{OC} avec la mise en cascade de sous-cellules en l'absence de défauts.

Dans la dernière section, deux approches ont été choisies afin d'étudier les défauts induits par l'implantation ionique comme possible source de résistances parallèles. D'un côté par simulation sous SILVACO, l'étude des différents défauts prédit la présence de clusters stables autour de la zone dopée. Cela impacterait donc les transitions de dopage p/n+ et p+/p. Ces simulations ont également permis de comprendre de manière plus complète les phénomènes d'activation du Bore et du Phosphore. D'un autre côté, des tests expérimentaux en surface ont montré que de nombreux défauts pouvaient être observés même

après un recuit court à haute température, ce qui est en accord avec les simulations. A ce stade de l'étude des cellules à JT verticales, il semble donc que la jonction tunnel elle-même soit fonctionnelle, mais des effets résistifs limitent fortement la tension de sortie. Parmi les différentes pistes explorées, celle de résistances parallèles causées par des défauts d'implantation ionique autour de la JT semble la plus probable. Les défauts en surface peuvent être corrigés, par une couche de passivation tandis que ceux localisés en profondeur restent plus problématiques. Ainsi, si les simulations ont pu être vérifiées expérimentalement pour la surface, on peut supposer qu'elles donnent un aspect qualitatif de la localisation de défauts en profondeur.

Références Chapitre 5

- [103] L. BODIQU. « Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour nouveaux dispositifs électroluminescents - PDF Free Download ». Thèse de doct. Université de Caen, 23 nov. 2007.
- [104] A. LANterne. « Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium ». Thèse de doct. Université de Grenoble, 2007.
- [106] C. T. M. KWOK et al. « An improved model for boron diffusion and activation in silicon », *AIChE Journal* (2009). ISSN : 00011541, 15475905.
- [120] W.-p. WU et J.-j. JIANG. « Effect of plating temperature on electroless amorphous Ni-P film on Si wafers in an alkaline bath solution », *Appl Nanosci* 7.6 (août 2017), p. 325-333. ISSN : 2190-5509, 2190-5517.
- [121] S. DHAR et S. CHAKRABARTI. « Electroless nickel plated contacts on porous silicon », *Appl. Phys. Lett.* 68.10 (4 mars 1996), p. 1392-1393. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [134] M. BASHER, M. K. HOSSAIN et M. AKAND. « Effect of surface texturization on minority carrier lifetime and photovoltaic performance of monocrystalline silicon solar cell », *Optik* 176 (jan. 2019), p. 93-101. ISSN : 00304026.
- [145] S. GUO et al. « Detailed investigation of TLM contact resistance measurements on crystalline silicon solar cells », *Solar Energy* 151 (juill. 2017), p. 163-172. ISSN : 0038092X.
- [146] S. MAHATO et al. « High efficiency ITO-free hybrid solar cell using highly conductive PEDOT :PSS with co-solvent and surfactant treatments », *Materials Letters* 186 (jan. 2017), p. 165-167. ISSN : 0167577X.
- [147] T. ABBAS et L. SLEWA. « Transmission line method (TLM) measurement of (metal/ZnS) contact resistance », (2015), p. 11.
- [148] D. KIM et al. « Low-cost Contact formation of High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells by Plating », *The Korean Society for New and Renewable Energy. New & Renewable Energy* 1.1 (mars 2005), p. 37-43.
- [149] A. D. DHASS, E. NATARAJAN et L. PONNUSAMY. « Influence of shunt resistance on the performance of solar photovoltaic cell », *2012 International Conference on Emerging Trends in Electrical Engineering and Energy Management (ICETEEEM)*. 2012 International Conference on Emerging Trends in Electrical Engineering and Energy Management (ICETEEEM). Chennai, Tamil Nadu, India : IEEE, déc. 2012, p. 382-386. ISBN : 978-1-4673-4633-7 978-1-4673-4632-0.

- [150] P. H. KEYS. « Phosphorus-defect interactions during thermal annealing of ion implanted Silicon ». Thèse de doct. University of Florida, 2001.
- [151] L. ROBERTSON et K. JONES. « Silicon : Defect Evolution », *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*. Elsevier, 2001, p. 8533-8543. ISBN : 978-0-08-043152-9.
- [152] F. CRISTIANO. *Ion Implantation-Induced extended defects : structural investigations and impact on Ultra-Shallow Junction properties*. HDR. Mars 2013, p. 128.
- [153] L. CAPELLO. « Structural investigation of silicon after ion-implantation using combined x-ray scattering methods. » Thèse de doct. Université Claude Bernard Lyon 1, 2005.
- [154] N. HIRAYAMA et al. « Substitutional and interstitial impurity p-type doping of thermoelectric Mg₂Si : a theoretical study », *Science and Technology of Advanced Materials* 19 (NRG3 24 mai 2018), p. 160-172. ISSN : 1468-6996.
- [155] G. ZHANG, F. van ROOSMALEN et M. GRAEF. « The paradigm of "more than Moore" », *2005 6th International Conference on Electronic Packaging Technology*. 2005 6th International Conference on Electronics Packaging Technology. Shenzhen, China : IEEE, 2005, p. 17-24. ISBN : 978-0-7803-9449-0.
- [156] F. LANZERATH et al. « Boron activation and diffusion in silicon and strained silicon-on-insulator by rapid thermal and flash lamp annealings », *Journal of Applied Physics* 104.4 (15 août 2008), p. 044908. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [157] D. CODEGONI et al. « Molybdenum Contamination in Indium and Boron Implantation Processes », *ECS Transactions*. Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Process Characterization 5 (ALTECH 2007). T. 10. Munich, Germany : ECS, 2007, p. 85-94.
- [158] A. L. STEPANOV et al. « Synthesis of porous Silicon by ion implantation », *Reviews on Advanced Materials Science* 40 (2015), p. 155-164.
- [159] P. ANDREAZZA, X. de BUCHERE et R. ERRE. « Diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'analyse des transformations structurales de surfaces d'aciers induites par implantation ionique multiple », *Le Journal de Physique IV* 06 (C4 juill. 1996), p. C4-399-C4-408. ISSN : 1155-4339.
- [160] R. ZHANG et al. « Silicon-on-insulator with hybrid orientations for heterogeneous integration of GaN on Si (100) substrate », *AIP Advances* 8.5 (mai 2018), p. 055323. ISSN : 2158-3226.
- [161] D. COURBOIN, A. GROUILLET et E. ANDRE. « Surface roughness of ion implanted 100 silicon studied by atomic force microscopy », *Surface Science* 342.1 (nov. 1995), p. L1111-L1115. ISSN : 00396028.
- [162] H. WU et al. « Effect of annealing process on the surface roughness in multiple Al implanted 4H-SiC », *Journal of Semiconductors* 32.7 (juill. 2011), p. 072002. ISSN : 1674-4926.

Conclusion et Perspectives

Rappel des objectifs

Cette thèse a pour objet d'étude une cellule en Silicium à jonctions tunnel verticales. Cette cellule s'inscrit dans le contexte de l'approvisionnement énergétique des objets connectés par grappillage énergétique. Pour cela, une nouvelle structure est conçue avec un matériau abondant sur Terre et dont l'encombrement est limité.

Les principaux avantages de cette structure sont la tension modulable en fonction du nombre de sous-cellules mises en cascade. Comme les jonctions tunnel sont très fines ($2\mu\text{m}$) et les absorbeurs de l'ordre de $20\mu\text{m}$, il est possible d'ajouter beaucoup de sous-cellules dans un emplacement très réduit. De plus, l'ensemble de la surface est disponible pour la photogénération car les contacts peuvent être pris aux extrémités seulement. Enfin, le procédé de fabrication a été optimisé pour que les zones de dopages $n+$ et $p+$ soient auto-alignées lors de l'implantation ionique.

La technologie de cette cellule repose essentiellement sur les jonctions tunnel qui séparent les absorbeurs élémentaires. Or la jonction tunnel verticale constitue un verrou technologique qui demande un travail préparatoire de modélisation et de simulation avant de passer à la fabrication.

Modélisation analytique de la jonction tunnel

Dans le chapitre 2, la jonction tunnel en Silicium est modélisée à travers deux nouveaux modèles analytiques. En effet, une revue des modèles développés depuis les années 1950 a révélé que l'effet tunnel direct n'était pas encore modélisable facilement, en particulier au niveau de la transition du régime tunnel au régime de dérive.

Le premier modèle participe à la compréhension du passage du régime tunnel au régime de dérive en corrélant des courbes expérimentales. Issu du modèle de Karlovsky, il prend en paramètre d'entrée les dopages, la température et la surface de la jonction, et reproduit des courbes expérimentales en ajustant trois paramètres, dont deux paramètres d'échelle. Le deuxième modèle constitue un nouvel outil pour la conception des jonctions tunnel en Silicium en prédisant les positions des tensions pic et vallée. Issu du premier modèle, il simplifie la modélisation du régime de dérive. Ce modèle prend en paramètre d'entrée les dopages, la température ainsi que le *PVCR* comme indicateur de performance de la JT. La précision de la position des tensions pic et vallée déterminées sur des travaux indépendants s'est montrée inférieure à 3%.

Conception et fabrication de la jonction tunnel verticale

Dans le chapitre 3, on s'est focalisé sur le dimensionnement et la méthode de fabrication de la JT verticale. Pour cela, des simulations sous SILVACO ainsi que des tests expérimentaux préliminaires ont permis une première compréhension des phénomènes d'activation. En particulier, ce chapitre a mis en évidence l'importance du contrôle de la méthode de dopage par implantation ionique ainsi que du recuit d'activation.

Les deux paramètres de l'implantation ionique (les doses et énergies pour chaque dopant) ont ainsi été déterminés pour obtenir des profils homogènes en profondeur et suffisamment élevés proches de la surface pour obtenir une jonction tunnel. En ce qui concerne le recuit d'activation, les influences de l'atmosphère, de la température et de la durée du recuit ont été étudiées. Il a été ainsi montré qu'un recuit court, à haute température et sous Oxygène est préférable pour l'obtention de profils de dopages avec les critères mentionnés plus haut.

Fabrication des cellules solaires

Dans le chapitre 4, l'ensemble du procédé de fabrication des cellules a été détaillé. Pour chaque étape, il s'agissait de valider son fonctionnement ainsi que ses interactions avec l'ensemble du procédé de fabrication. Les caractéristiques d'un premier échantillon test ont été analysées et ont donné des résultats encourageants sur les performances de cellules plus complètes. Ce chapitre présente aussi deux options d'amélioration électrique et optique qui ont été développées en parallèle. Les mesures spectrales de chacune de ces améliorations ont montré qu'elles n'étaient pas incompatibles, voire complémentaires, de la gamme de fonctionnement des cellules fabriquées.

Performances des cellules et l'importance de la résistance parallèle

Dans le chapitre 5, les caractéristiques électriques et optiques de trois cellules passivées ont été analysées. Malgré des courants de sortie proche des valeurs théoriques, les performances des cellules sont fortement freinées par des tensions de sortie faibles. Parmi les hypothèses émises sur l'origine de cette faible tension, celle portant sur des effets résistifs semble la plus probable.

Des simulations sous PSpice ont ainsi pu montrer le fort impact d'une résistance parallèle globale commune à l'ensemble des cellules. Afin de comprendre son origine, des simulations sous SILVACO se sont focalisées sur les mécanismes d'activation et de formation de défauts suite à l'implantation ionique et au recuit d'activation. De ces simulations, il semble que la quantité de défauts restants après recuit soit suffisamment élevée pour expliquer la présence d'une résistance parallèle dans la zone dopée.

Afin de confirmer les résultats observés en simulation, une série de tests expérimentaux a été menée afin de vérifier la présence de ces défauts. Ces tests, menés en surface des échantillons, semblent confirmer ce qu'indiquaient les simulations. Même après recuit d'activation, des traces de défauts cristallins peuvent être observées. En regard de l'ensemble des études expérimentales et des simulations, une première conclusion est qu'une résistance parallèle globale serait plutôt localisée en profondeur dans le substrat, probablement sous la zone recristallisée.

Il est à noter également que les implantations ont été d'abord réalisées au CIME avec des résultats encourageants puis on dû être réalisées au LAAS suite à des pannes d'équi-

pement. Dans ce deuxième implantateur, la maîtrise de l'alignement de l'échantillon par rapport au faisceau était moins évidente (support non adapté).

Perspectives

En termes de perspectives, deux approches principales peuvent être adoptées : une approche d'amélioration et une approche d'innovation.

Sur la structure à JT verticales, des analyses complémentaires (TEM, AFM, SIMS) permettraient de cartographier la répartition latérale des profils de dopage de manière plus précise. Ces cartographies donneraient également une meilleure compréhension de la migration des défauts entre les deux types de dopants et sur les phénomènes d'activation à différentes concentrations. Elles permettraient également de valider les simulations SILVACO sur les profils de répartition des défauts.

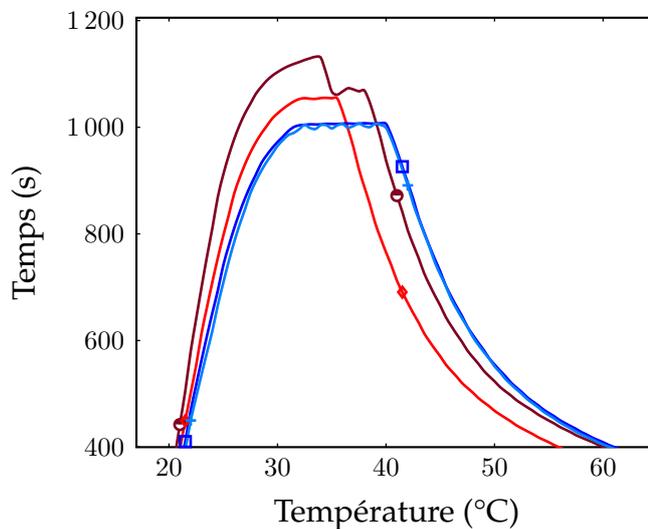
Au niveau du procédé de fabrication, il serait également intéressant d'ajouter une couche de Silice sous le masque d'implantation. Cela permettrait de conserver le masque lors du recuit d'activation, de limiter le nombre de dépôts PECVD et surtout de profiter des premiers alignements pour aligner le dernier masque d'ouverture des contacts. En effet, la métallisation est une étape cruciale qui demande un alignement très précis sur les profils de dopage au niveau des contacts.

En ce qui concerne la caractérisation, deux éléments peuvent être améliorés : d'une part, ajuster la luminosité du simulateur solaire afin de caractériser les cellules à différents éclaircissements. D'autre part, utiliser l'imagerie MEB pour ajuster les profils d'implantation et s'assurer de la localisation des différentes jonctions.

La deuxième approche consiste à étudier une structure alternative. Il s'agirait d'une cellule à jonctions verticales mais en métallisant les zones tunnels pour les court-circuiter. On aurait une cellule dont les absorbeurs sont reliés par des diodes métallisées. Cette structure permettrait de se passer de la précision du dopage d'une jonction tunnel tout en bénéficiant du procédé de fabrication déjà développé. Elle resterait cependant très sensible à la qualité de la métallisation et demande des zones dopées et métallisées plus larges (environ 10 μm), ce qui augmente l'ombrage électrique.

Annexe A : Calibration du four RTA

Afin de calibrer notre recette de RTA, deux sets d'échantillons ont été testés avec plusieurs conditions de recuit. Tout d'abord, il a fallu optimiser le programme de consigne du four afin d'avoir une montée en température rapide et reproductible. Après plusieurs essais, le programme optimal utilise une rampe de 15 s avec une puissance manuelle de 65%. La figure ci-dessous (Fig. 32) montre deux essais à vide sur le même programme non reproductibles (courbes marron et rouge). La courbe de l'essai 0 présente un overshoot par rapport à la consigne de 1050 °C et le temps de stabilisation est plus long que le plateau de recuit. A cette échelle de temps de recuit, le temps de stabilisation de température ne doit pas dépasser 1s sous peine d'influencer la qualité du profil de dopage. Avec le programme optimisé, on constate que pour le programme à 1050 °C (courbe rouge), le plateau de 5 s est stabilisé et que pour les deux programmes à 1000 °C (courbes bleu foncé et bleu clair), les deux rampes de températures sont confondues, qu'il n'y a pas de dépassement de consigne et que la température est stable pendant le recuit de 10 s.



— Test à vide 0: 1050 °C [18s 70%] — Test à vide 1:1050 °C [15s 65%]
— Test à vide 5:1000 °C [15s 65%] — Recuit d'activation: 1000 °C 10s [15s 65%].

FIG. 32 – Comparaison de cycles de recuit non reproductibles (rouge et marron) et reproductibles (noir et bleu). Les valeurs entre crochets correspondent aux paramètres de contrôle du four.

Une fois que l'on obtient des cycles reproductibles au niveau de la consigne du four, on peut étudier les effets du recuit sur le profil de dopage obtenu. En effet, trois paramètres importants seront à déterminer :

- **La température maximale** : celle-ci détermine le nombre de dopants activés ainsi que leur vitesse de diffusion.

- **Le temps de plateau** : dès que la température est stabilisée, la durée du plateau influence le nombre de dopants activés et leur profil de diffusion dans le Silicium.
- **Le gaz** : trois principaux gaz peuvent être utilisés lors d'un recuit (Oxygène, azote, Argon). Chacun a un effet différent sur l'état de surface de l'échantillon et sur le comportement des dopants. Les recuits d'activation se font sous atmosphère neutre pour éviter l'oxydation de la surface.

Pour réaliser des jonctions il faut donc contrôler 2 paramètres d'implantation (les énergies et les doses), 2 paramètres de recuit (température et durée) et s'assurer du contrôle de la géométrie de la jonction et de sa localisation via un masque d'implantation.

Annexe B : Les outils technologiques utilisés

B.1 : La lithographie laser

Principalement utilisée pour du prototypage et de la fabrication de masque pour photolithographie, la lithographie laser permet une grande variété de motifs et est compatible avec de nombreuses résines. Le principe de cette technique (Fig. 33) repose sur l'écriture d'un masque numérique par un faisceau laser directement sur la résine. La plate-forme, qui maintient le wafer, se déplace suivant les axes X et Y pour suivre le motif entré dans le logiciel. En fonction de la taille des motifs et de la résine utilisée, on peut modifier la largeur du faisceau et sa puissance. La résine est ensuite développée et recuite pour les étapes suivantes. Dans notre cas, on utilise la résine AZ5214 étalée à $1.3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'équipement de lithographie laser employé est un modèle μPG d'Heidelberg avec une tête d'écriture de 4 mm et un faisceau laser.

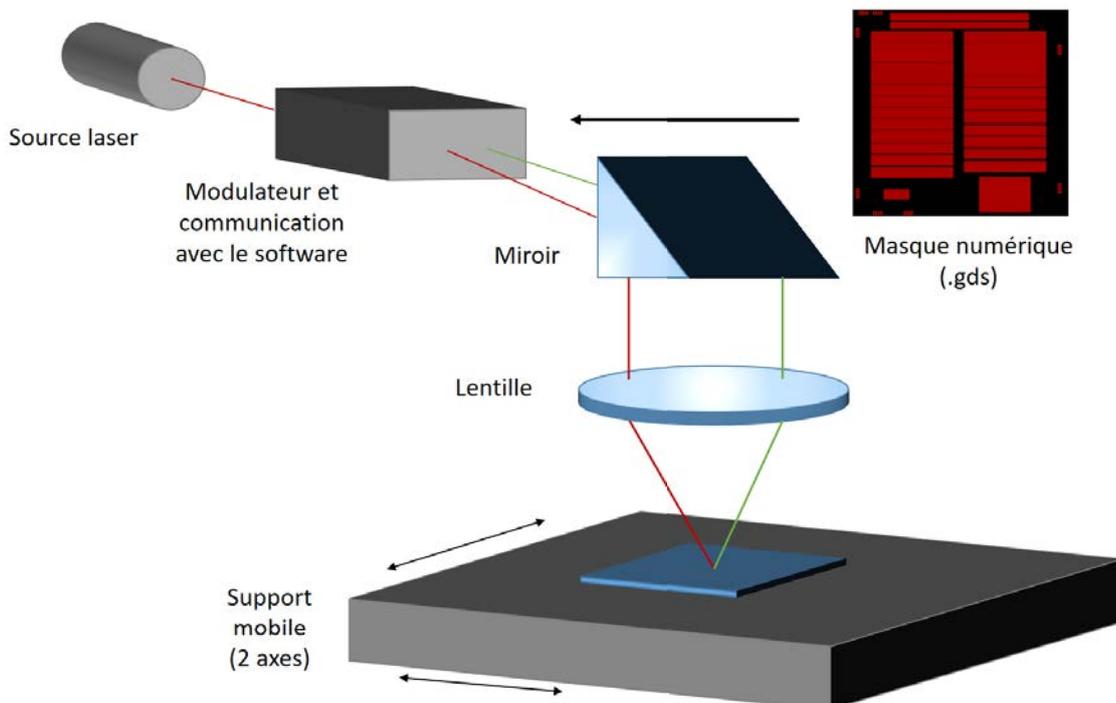


FIG. 33 – Vue schématique du procédé de lithographie laser.

B.2 : La gravure sèche ou RIE

Quand on parle de gravure sèche, il existe en fait plusieurs procédés suivant le type d'espèces qui gravent. Dans le cas de la RIE, il s'agit d'une combinaison d'ions et d'atomes neutres chimiquement actifs [163]. Le principe de cette technique repose sur la formation d'un plasma à partir d'un ou plusieurs gaz (selon la matière à graver) dans différentes proportions. Deux types de réactions ont alors lieu : d'une part la gravure physique par abrasion, d'autre part la gravure chimique par désorption. Par défaut, les deux phénomènes ont lieu simultanément et c'est en modifiant la composition du plasma ainsi que la pression dans la chambre que l'on va favoriser plutôt l'un ou l'autre. La gravure physique donne des flancs plus verticaux mais plus rugueux tandis que la gravure chimique va donner des flancs plus inclinés mais moins rugueux.

Sur l'équipement utilisé dans cette thèse (Nextral 510), on peut également suivre, par interférométrie laser, la profondeur de matière gravée. Pour cela, on prévoit une zone assez large dans laquelle on positionne un laser de longueur d'onde de 300 nm. Les mesures étant calibrées pour chaque matériau, on sait que chaque période d'oscillation correspond à 100 nm de matière gravée. On peut ainsi graver des tranchées de profondeur contrôlée. Les dimensions des motifs sont ensuite vérifiées au profilomètre après les gravures ainsi qu'au microscope optique.

Le suivi interférométrique a cependant ses limites lorsque certaines couches sont trop

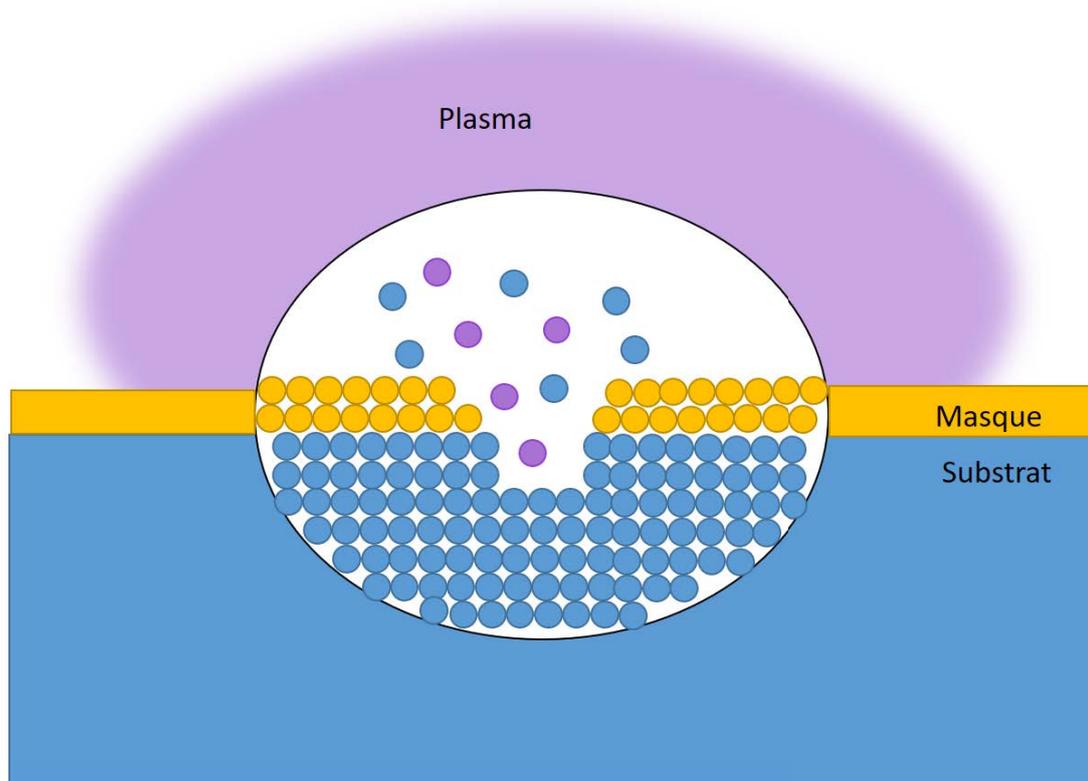


FIG. 34 – Vue schématique du phénomène d'abrasion durant une gravure RIE.

finies pour créer des interférences. En complément, on compare les profondeurs gravées pour différentes durées d'exposition au plasma et on en déduit la cinétique de gravure pour chaque matériau. La figure Fig. 35 montre la cinétique de gravure du Sili-

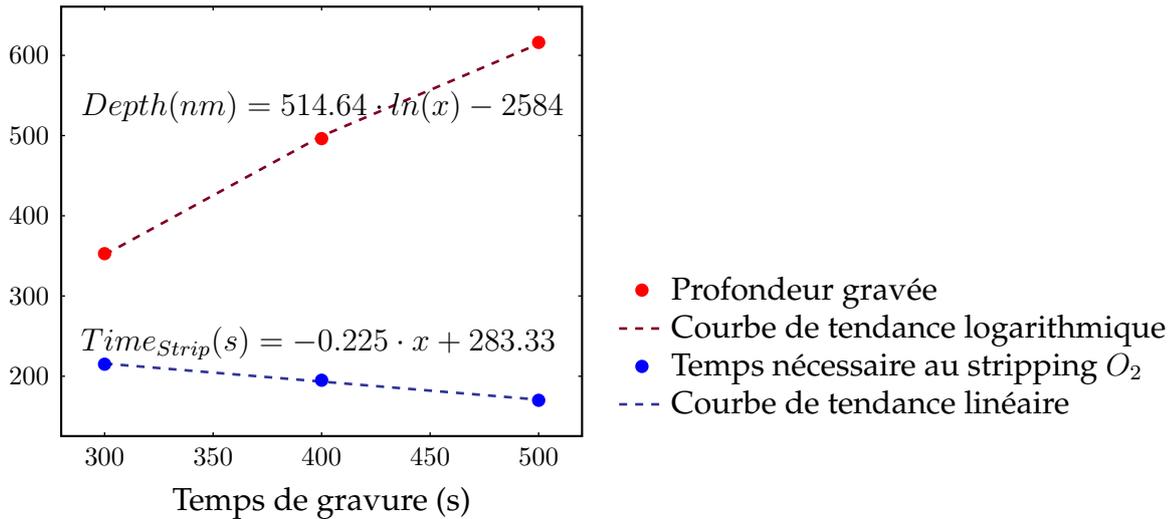


FIG. 35 – Evolution de la largeur de la zone tunnel après gravure RIE en fonction de la puissance de faisceau utilisée lors de la lithographie.

cium (courbes rouges). Ces données sont très importantes, notamment pour le choix du masque de gravure. En effet, surtout lorsque l'on grave des profondeurs importantes (ici de l'ordre du μm), il est nécessaire de connaître la sélectivité du masque par rapport au substrat. Sous la forme d'un rapport, ce paramètre indique quelle épaisseur de masque se grave pendant la gravure de x unités du substrat. Plus des matériaux seront proches chimiquement, plus la sélectivité sera faible. Dans notre cas, on utilise un masque de silice (SiO_2) pour la gravure du nitrure de silicium (SiN) ainsi que du silicium (Si). La sélectivité du SiN étant plus faible que celle du SiO_2 par rapport au Si , il ne serait pas suffisant pour graver le Si .

Enfin, les étapes de gravure nécessaires ne sont pas uniquement celles des couches à graver. En effet, on commence en général par un plasma d'oxygène afin de finir d'ouvrir la résine (en particulier dans le cas de motifs très petits) et on termine par un autre plasma d'oxygène afin de retirer le reste de résine (stripping O_2). Le temps nécessaire au stripping O_2 donne une indication sur la consommation de la résine restante et donc sur sa sélectivité lors des différents plasmas utilisés. Sur la Fig. 35, on a représenté le temps nécessaire au stripping O_2 en fonction de la durée du plasma de gravure du Si . On observe ainsi une tendance linéaire qui montre que la résine se consomme pendant la gravure du Si . On peut ainsi en déduire la sélectivité de la résine par rapport au Si et ajuster son épaisseur au besoin.

B.3 : La pulvérisation cathodique

Plusieurs techniques de dépôts se regroupent sous le terme de Dépôt en Phase Vapeur (PVD), en particulier l'évaporation et la pulvérisation cathodique. Utilisé pour déposer de fines couches et des revêtements, le PVD se caractérise par la transition d'un matériau de phase condensée en phase vapeur sous forme de nanoparticules puis à nouveau en phase condensée sur la surface déposée sous l'effet de la chaleur en atmosphère inerte. Le mot "pulvérisation" décrit le procédé de formation des nanoparticules par bombardement d'une cible solide par des ions très énergétiques (Fig. 36). Les particules ainsi

formées restent en suspension jusqu'à rencontrer une surface solide sur laquelle elles se condensent à nouveau. Pour générer les ions énergétiques, on applique un champ électrique important entre deux électrodes dans un gaz à faible pression, ce qui crée un plasma [164]. Plus la durée du dépôt augmente, plus le dépôt est épais. Un recuit sous atmosphère neutre est ensuite nécessaire pour consolider le dépôt et améliorer son adhérence sur le substrat.

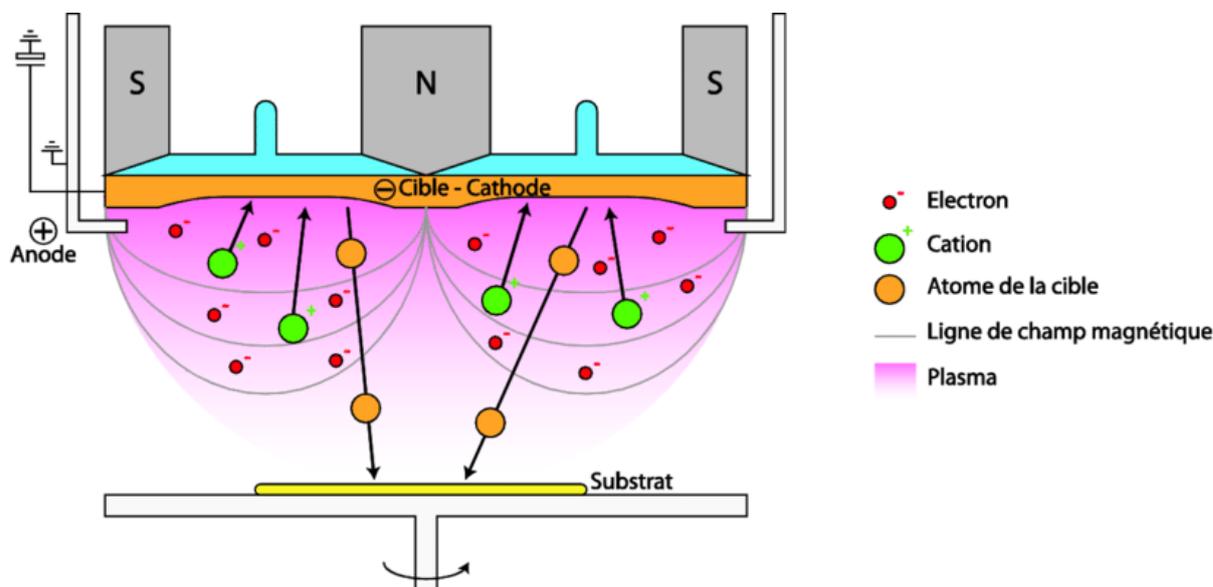
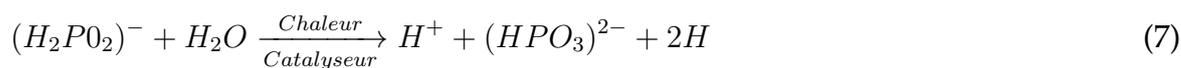


FIG. 36 – Vue schématique du procédé de pulvérisation cathodique. [165]

B.4 : La méthode Electroless

Comme son nom l'indique, la méthode electroless est un procédé de métallisation sans électrode. La surface à métalliser est plongée dans un bain chimique contenant des ions métalliques et des agents réducteurs. Lorsque la solution est à la bonne température (95 °C), les ions métalliques sont réduits sur la surface conductrice qui se recouvre d'une couche de métal. Dans notre cas, il s'agit d'ions Nickel et de Sodium hypophosphite comme agent réducteur. On parle alors de solution Ni-P. D'autres complexes sont ajoutés pour contrôler le pH ou prévenir l'oxydation des ions Nickel en solution. Les températures d'utilisation et vitesses de dépôts dépendent de la concentration en hypophosphate. Le dépôt de Nickel par electroless se réalise à la suite des étapes chimiques décrites ci-dessous [166].

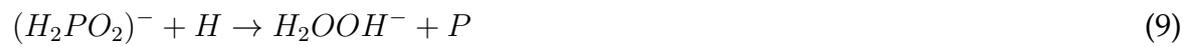
L'hypophosphite est oxydée en orthophosphate en présence de catalyseur et de chaleur :



Les ions Nickel sont ensuite réduits par l'hydrogène adsorbé :



Une partie de l'hydrogène est consommé en réduisant l'hypophosphite en eau, acide et Phosphore :



Enfin, l'hypophosphite est à nouveau oxydé en orthophosphate, relâchant du dihydrogène :



Tant qu'il reste des ions Nickel, le cycle peut recommencer, déposant ainsi du métal couche par couche.

Annexe C : Résultats primaires de la solution alternative

CellT3	V_{OC} (mV)			J_{SC} (mA cm ⁻²)			dP (μW cm ⁻²)		
	15u	40u	65u	15u	40u	65u	15u	40u	65u
d									
1	69.2			20.4			1411		
3		139.0			15.6	7.3		2162	
5	146.0	166.0	162.0	16.5	13.3	11.3	2407	2207	1829
10	161.0	11.1		11.6	1.1		1871	13	

TAB. 9 – Caractéristiques de la solution alternative.

Table des figures

Contexte et état de l'art	15
1.1 Evolution du nombre d'objets connectés [1].	16
1.2 Schéma d'une structure de WSN pour une application médicale [19].	19
1.3 Comparaison de différentes technologies de grappillage et performances reportées [21].	21
1.4 Représentation graphique des meilleures cellules solaires [60, 61].	28
1.5 Spectre d'irradiance d'un éclairage LED et spectre d'absorption d'une cellule de nanocristaux de Silicium [69].	29
1.6 Vue schématique des cellules développées par la société Greenfield.	30
1.7 Vue schématique d'une cellule à jonctions tunnel verticales comportant toutes les options d'amélioration.	31
Modélisation de l'effet Tunnel	38
2.1 Représentation schématique des différents types d'effet tunnels connus. Exemple d'une jonction comportant un diélectrique. [79]	40
2.2 Représentation schématique de l'évolution d'une jonction tunnel sous polarisation directe.	42
2.3 Calcul de TC pour le régime tunnel (en bleu) et le régime de dérive (en rouge). Les deux courbes ont été normalisées séparément.	44
2.4 Calcul de TC pour les trous et les électrons.	45
2.5 Comparaison des modèles de tunnel direct en polarisation directe. La forme en S est obtenue par tracé en échelle linéaire.	50
2.6 Simulation du modèle I.	51
2.7 Influence du paramètre θ sur la forme de la courbe en régime diode.	54
2.8 Modélisation des limites du modèle I.	55
2.9 Impact de la température sur le modèle d'une jonction tunnel.	56
2.10 Représentation de V_x sur une courbe $I(V)$ modèle.	57
2.11 Relation empirique reliant le $PVCR$ à $V_x - V_V$	58
2.12 Exemples d'application du modèle II.	61
Conception et élaboration de la jonction tunnel	64
3.1 Schéma du profil de dopage d'une jonction tunnel verticale.	64
3.2 Schéma de principe d'un implantateur (CIME Grenoble INP)	66
3.3 Schéma du parcours moyen.	67
3.4 Photographie de l'implantateur du LAAS à Toulouse.	68
3.5 Schéma de simulation sous SILVACO.	70
3.6 Comparaison dopages simulés et mesurés.	71

3.7	Comparaison des masques d'implantation.	72
3.8	Comparaison des profils d'implantation SILVACO	73
3.9	Exemple de cycle de recuit RTA.	75
3.10	Simulations des profils de dopage.	77
3.11	Lignes de coupe des profils de dopage.	78
3.12	Dopages nets sur lignes de coupe.	78
3.13	Dopages nets sur les deux lignes de coupe.	80
3.14	Simulations des profils de compensation.	82
3.15	Etude de la "tail".	83
3.16	Influence du gaz de recuit d'activation.	85
3.17	Comparaison de profils de dopages n+ obtenus sous différentes atmosphères de recuit.	86
3.18	Effet de l'addition d'implantations sur (a) le Phosphore et (b) le Bore.	89
3.19	Profil de dopage d'une jonction tunnel.	90
3.20	Profil de dopage latéral expérimental.	92

Réalisation de cellules à JT verticales cascadiées 96

4.1	Vue schématique d'une cellule à JT verticales contenant 4 sous-cellules.	97
4.2	Spectre d'absorption de la couche de Silicium.	99
4.3	Evolution de la largeur de la zone tunnel après gravure RIE en fonction de la puissance de faisceau utilisée lors de la lithographie.	101
4.4	Motif d'alignement des masques de lithographie.	102
4.5	Vue en coupe au MEB d'une tranchée de zone tunnel.	103
4.6	Dépôts par électroless.	105
4.7	Sélectivité du dépôt électroless.	106
4.8	Détail du procédé de fabrication d'une cellule élémentaire à jonction tunnel verticale.	111
4.9	Caractéristiques J(V) d'une cellule avec un absorbeur de 5 μm	115
4.10	Courbe I(V) schématique.	117
4.11	EQE d'une cellule de SOIT2.	118
4.12	Simulations Matlab pour l'optimisation des épaisseurs de la couche d'ARC.	120
4.13	Réflexivité pour deux couches d'ARC.	120
4.14	Rendement en fonction de SRV.	121
4.15	Schéma de principe du procédé de nanoimprint.	123
4.16	Schéma de principe de la lithographie interférentielle	124
4.17	Images MEB des motifs de texturation.	125
4.18	Evolution du FF en fonction de la durée de gravure TMAH.	126
4.19	Vue schématique de la gravure TMAH.	126
4.20	Mesures de réflectivité des texturations pour différentes polarisations.	127
4.21	Comparaison de la puissance d'insolation sur motif de texturation.	128
4.22	Comparaison du domaine d'absorption des cellules et des domaines de réflectivité des améliorations de surface.	130

Analyses des cellules solaires à JT cascadiées 133

5.1	Evolution du V_{OC} en fonction du nombre de JTs pour CellT3.	135
5.2	Mesures spectrales de trois cellules composées de JT espacées de 10 μm et cellule élémentaire SOIT2 en référence.	137
5.3	Etude de l'impact de SRV sur la largeur de l'absorbeur.	138
5.4	Principe de mesure des TLM [146].	140

5.5	Masque d'un échantillon TLM.	141
5.6	Comparaison des résistances de contact.	142
5.7	Allure des courbes I(V) pour 4 échantillons.	143
5.8	Schéma des hypothèses sur les défauts de la structure.	144
5.9	Illustrations de l'hypothèse 4.	146
5.10	Circuits modélisés sous PSpice.	147
5.11	Influence de $R_{//}$ sur la courbe I(V) d'une cellule.	148
5.12	Influence de $R_{//}$ d'une sous-celule sur la courbe I(V) d'une cellule.	149
5.13	Influence de $R_{//G}$ sur la courbe I(V) d'une cellule.	149
5.14	Influence des résistances parallèles locales et globale sur la tension de sortie de la cellule.	150
5.15	Influence de $R_{//t}$ sur la courbe I(V) d'une cellule.	151
5.16	Evolution du V_{OC} en fonction (a) du nombre de JTs et (b) en fonction de la résistance parallèle globale.	152
5.17	Simulations des profils de dopage.	155
5.18	Simulations de défauts interstitiels.	157
5.19	Simulations de défauts interstitiels sur implantations séparées.	157
5.20	Simulations de lacunes.	158
5.21	Simulations de lacunes sur implantations séparées.	159
5.22	Simulations des profils de dopage séparés pour le Bore et le Phosphore.	160
5.23	Simulations de boucles de dislocation.	161
5.24	Simulations de clusters interstitiels.	162
5.25	Simulations de clusters interstitiels sur implantations séparées.	163
5.26	Simulations de boucles de dislocation sur implantations séparées.	163
5.27	Simulation SRIM.	166
5.28	Spectres de mesure DRX pour des échantillons (a) de Si et (b) de SOI.	168
5.29	Images MEB sur des échantillons métallisés.	171
5.30	Comparaison de la rugosité moyenne de 3 surfaces implantées.	173
5.31	Comparaison de l'état de surface de 3 surfaces implantées.	174

Annexes 181

32	Comparaison des cycles de recuit.	182
33	Vue schématique du procédé de lithographie laser.	184
34	Vue schématique du phénomène d'abrasion durant une gravure RIE.	185
35	Evolution de la largeur de la zone tunnel après gravure RIE en fonction de la puissance de faisceau utilisée lors de la lithographie.	186
36	Vue schématique du procédé de pulvérisation cathodique. [165].	187

Liste des tableaux

1.1	Comparaison de différentes technologies de batteries rechargeables.	24
1.2	Comparaison de différentes technologies de batteries rechargeables au niveau de la recharge [42].	25
2.1	Paramètres utilisés par défaut.	50

3.1	Doses et énergies d'implantation ionique utilisées dans les simulations et réalisations expérimentales.	74
4.1	Comparaison des étapes de fabrication des 4 échantillons de cellules solaires à jonctions tunnel verticales.	113
4.2	Caractéristiques mesurées et calculées pour la cellule à 2 jonctions tunnel de SOIT2.	115
5.1	Comparaison des performances de 3 cellules solaires à JT verticales.	134
5.2	Extraction des résistances de couche et de contact sur les TLM.	142
5.3	Table des variables utilisées dans les simulations PSpice.	147
5.4	Classification de défauts simulés sous SILVACO.	155
5.5	Caractéristiques des échantillons mesurés en DRX.	167
5.6	Largeurs à mi-hauteur des pics de mesures DRX pour les différents échantillons.	169
5.7	Mesures de porosité par electroless.	170
5.8	Doses et énergies d'implantation ionique du Phosphore pour les mesures de rugosité par AFM.	172
9	Caractéristiques de la solution alternative.	189

Références

- [1] T. COÛFFÉ. *Chiffres Internet - 2018*. BDM. 29 août 2018. (Visité le 03/07/2019).
- [2] S. R. DEPARTEMENT. *IoT : number of connected devices worldwide 2012-2025*. Statista. 27 nov. 2016. (Visité le 03/07/2019).
- [3] I. E. AGENCY. « More Data, Less Energy : Making Network Standby More Efficient in Billions of Connected Devices », *International Energy Agency* (2014), p. 175.
- [4] A. PERRAULT. *Objets connectés :  conomiser de l'énergie... ou en gaspiller ? Les Smartgrids*. 15 ao t 2018. (Visité le 23/07/2019).
- [5] *IBM Research Alliance Builds New Transistor for 5nm Tech*. 5 juin 2017. (Visité le 23/07/2019).
- [6] G. P. PERRUCCI, F. H. P. FITZEK et J. WIDMER. « Survey on Energy Consumption Entities on the Smartphone Platform », *2011 IEEE 73rd Vehicular Technology Conference (VTC Spring)*. 2011 IEEE Vehicular Technology Conference (VTC 2011-Spring). Budapest, Hungary : IEEE, mai 2011, p. 1-6. ISBN : 978-1-4244-8332-7.
- [7] P. M. GADONNEIX et WORLD ENERGY COUNCIL. *Assessment of energy policy and practices*. OCLC : 754708979. London, UK : World Energy Council, 2008. ISBN : 978-0-946121-32-8.
- [8] REN21. *Global Status Report renewables 2019*. GSR2019. 2019.
- [9] T. TSOUTSOS, N. FRANTZESKAKI et V. GEKAS. « Environmental impacts from the solar energy technologies », *Energy Policy* 33.3 (f v. 2005), p. 289-296. ISSN : 03014215.
- [10] *Eco2mix Données Régionales*. RTE France. Library Catalog : www.rte-france.com. 22 sept. 2014. (Visité le 02/04/2020).
- [11] *L' cosse toujours au top des  nergies renouvelables*. Slate.fr. 12 juin 2019. (Visité le 22/08/2019).
- [12] V. R. CHALLA et al. « A vibration energy harvesting device with bidirectional resonance frequency tunability », *Smart Mater. Struct.* 17.1 (1^{er} f v. 2008), p. 015035. ISSN : 0964-1726, 1361-665X.
- [13] A. RAJ et D. STEINGART. « Review—Power Sources for the Internet of Things », *J. Electrochem. Soc.* 165.8 (1^{er} jan. 2018), B3130-B3136. ISSN : 0013-4651, 1945-7111.
- [14] M. DANESH et J. R. LONG. « An Autonomous Wireless Sensor Node Incorporating a Solar Cell Antenna for Energy Harvesting », *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 59.12 (d c. 2011), p. 3546-3555. ISSN : 0018-9480.
- [15] M. RAZA et al. « A Critical Analysis of Research Potential, Challenges, and Future Directives in Industrial Wireless Sensor Networks », *IEEE Communications Surveys & Tutorials* 20.1 (2018), p. 39-95. ISSN : 1553-877X.
- [16] W. SAEED et al. « RF Energy Harvesting for Ubiquitous, Zero Power Wireless Sensors », *International Journal of Antennas and Propagation* 2018 (2018), p. 1-16. ISSN : 1687-5869, 1687-5877.
- [17] D. PECH et al. « Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon », *Nature Nanotech* 5.9 (sept. 2010), p. 651-654. ISSN : 1748-3387, 1748-3395.

- [18] M. ZENNARO et A. BAGULA. « Communications Options for Wireless Sensor Networks », (2017), p. 41.
- [19] C. LETHIEN, J. LE BIDEAU et T. BROUSSE. « Challenges and prospects of 3D micro-supercapacitors for powering the internet of things », *Energy Environ. Sci.* 12.1 (2019), p. 96-115. ISSN : 1754-5692, 1754-5706.
- [20] P. FILM. *Solar Powering Your IoT Devices*. 18 mai 2018. (Visité le 09/07/2019).
- [21] A. HARB. « Energy harvesting : State-of-the-art », *Renewable Energy* 36.10 (oct. 2011), p. 2641-2654. ISSN : 09601481.
- [22] C. SAHA et al. « Electromagnetic generator for harvesting energy from human motion », *Sensors and Actuators A : Physical* 147.1 (sept. 2008), p. 248-253. ISSN : 09244247.
- [23] I. SARI, T. BALKAN et H. KÜLAH. « An Electromagnetic Micro Power Generator for Low-Frequency Environmental Vibrations Based on the Frequency Upconversion Technique », *J. Microelectromech. Syst.* 19.1 (fév. 2010), p. 14-27. ISSN : 1057-7157, 1941-0158.
- [24] N. STEPHEN. « On energy harvesting from ambient vibration », *Journal of Sound and Vibration* 293.1 (mai 2006), p. 409-425. ISSN : 0022460X.
- [25] T. STARNER. « Human-powered wearable computing », *IBM Systems Journal* 35.3 (1996), p. 618-629. ISSN : 0018-8670.
- [26] S. LU et al. « The enhanced performance of piezoelectric nanogenerator via suppressing screening effect with Au particles/ZnO nanoarrays Schottky junction », *Nano Res.* 9.2 (fév. 2016), p. 372-379. ISSN : 1998-0124, 1998-0000.
- [27] F. G. BRUNDU et al. « IoT Software Infrastructure for Energy Management and Simulation in Smart Cities », *IEEE Trans. Ind. Inf.* 13.2 (avr. 2017), p. 832-840. ISSN : 1551-3203, 1941-0050.
- [28] R. MOALLA et al. « Huge gain in pyroelectric energy conversion through epitaxy for integrated self-powered nanodevices », *Nano Energy* 41 (nov. 2017), p. 43-48. ISSN : 22112855.
- [29] J. LEE et al. « A miniaturized high-voltage solar cell array as an electrostatic MEMS power supply », *Journal of Microelectromechanical Systems* 4.3 (sept. 1995), p. 102-108. ISSN : 10577157.
- [30] D. LI et P. H. CHOU. « Maximizing efficiency of solar-powered systems by load matching », *Proceedings of the 2004 international symposium on Low power electronics and design - ISLPED '04. the 2004 international symposium*. Newport Beach, California, USA : ACM Press, 2004, p. 162. ISBN : 978-1-58113-929-7.
- [31] R. PELL. *Solar cell eliminates battery in IoT multi-sensor*. eeNews Power. 11 avr. 2019. (Visité le 09/07/2019).
- [32] O. AMIOT. *The Future of IoT in Solar Energy : How Innovative Technology is Expanding the Solar Sector*. (Visité le 09/07/2019).
- [33] R. BOGUE. « Solar-powered sensors : a review of products and applications », *Sensor Review* 32.2 (23 mars 2012), p. 95-100. ISSN : 0260-2288.
- [34] M. FISAC, F. X. VILLASEVIL et A. M. LÓPEZ. « High-efficiency photovoltaic technology including thermoelectric generation », *Journal of Power Sources* 252 (avr. 2014), p. 264-269. ISSN : 03787753.
- [35] J. SCHUBERT et al. « High-Voltage GaAs Photovoltaic Laser Power Converters », *IEEE Transactions on Electron Devices* 56.2 (fév. 2009), p. 170-175. ISSN : 0018-9383.
- [36] H. JABBAR, Y. SONG et T. JEONG. « RF energy harvesting system and circuits for charging of mobile devices », *IEEE Trans. Consumer Electron.* 56.1 (fév. 2010), p. 247-253. ISSN : 0098-3063.

- [37] V. R. CHALLA, M. G. PRASAD et F. T. FISHER. « A coupled piezoelectric–electromagnetic energy harvesting technique for achieving increased power output through damping matching », *Smart Mater. Struct.* 18.9 (1^{er} sept. 2009), p. 095029. ISSN : 0964-1726, 1361-665X.
- [38] D. LINDEN. *Handbook of batteries*. Avec la coll. d'INTERNET ARCHIVE. New York : McGraw-Hill, 2002. 1498 p.
- [39] *Réglementation • Enix Power Solutions*. Enix Power Solutions. Library Catalog : www.enix-power-solutions.fr. (Visité le 16/04/2020).
- [40] T. COMPANY. *Wayback Machine*. 4 juin 2013. (Visité le 16/04/2020).
- [41] *Zinc-Air Hybrid Buses Get Closer to Market*. Green Car Congress. (Visité le 16/04/2020).
- [42] N. KULARATNA. « Rechargeable batteries and their management », *IEEE Instrum. Meas. Mag.* 14.2 (avr. 2011), p. 20-33. ISSN : 1094-6969.
- [43] CHIBIM. *Eneloop rechargeable batteries. Tests and more in 2020*. <https://eneloop101.com/>. Library Catalog : eneloop101.com. (Visité le 16/04/2020).
- [44] D. AURBACH et al. « A short review on the comparison between Li battery systems and rechargeable magnesium battery technology », *Journal of Power Sources* 97-98 (juill. 2001), p. 28-32. ISSN : 03787753.
- [45] *NiMH battery technology, how to charge Nickel Metal Hydride Batteries tutorial for design engineers, as well as NiMH chargers*. (Visité le 16/04/2020).
- [46] N. CHAWLA, N. BHARTI et S. SINGH. « Recent Advances in Non-Flammable Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries », *Batteries* 5.1 (1^{er} fév. 2019), p. 19. ISSN : 2313-0105.
- [47] X. YAO et al. « Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries », *Journal of Power Sources* 144.1 (juin 2005), p. 170-175. ISSN : 03787753.
- [48] J. W. FERGUS. « Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries », *Journal of Power Sources* 195.15 (août 2010), p. 4554-4569. ISSN : 03787753.
- [49] J. M. bibinitperiod K. J. KWON. *Samsung is recalling the Galaxy Note 7 worldwide over battery problem*. CNNMoney. Library Catalog : money.cnn.com. 2 sept. 2016. (Visité le 16/04/2020).
- [50] *Lithium-ion Batteries Outlook to 2029, 4th Edition*. Roskill. 30 avr. 2020. (Visité le 17/04/2020).
- [51] M. CONNER. *EDN - Lithium-ion capacitor combines more than 100,000 charge cycles, low self-discharge rate*. EDN. Library Catalog : www.edn.com Section : Product. 31 juill. 2008. (Visité le 15/04/2020).
- [52] Y. MALETIN et al. « Supercapacitors : Old problems and new trends », *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems : Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*. Sous la dir. d'I. V. BARSUKOV et al. T. 229. Series Title : NATO Science Series II : Mathematics, Physics and Chemistry. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2006, p. 51-62. ISBN : 978-1-4020-4810-4.
- [53] W. LI et al. « Comparison of supercapacitor and lithium-ion capacitor technologies for power electronics applications », *5th IET International Conference on Power Electronics, Machines and Drives (PEMD 2010)*. Brighton, UK : Institution of Engineering et Technology, 2010, p. 241-241. ISBN : 978-1-84919-231-6.
- [54] A. CHU. « Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles I. Initial characterization », *Journal of Power Sources* 112.1 (24 oct. 2002), p. 236-246. ISSN : 03787753.

- [55] H. DURA et al. « Cost analysis of supercapacitor cell production », *2013 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP)*. 2013 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP). Alghero, Italy : IEEE, juin 2013, p. 516-523. ISBN : 978-1-4673-4430-2 978-1-4673-4429-6.
- [56] X. YUE et al. « Estimation of the dynamic leakage current of a supercapacitor in energy harvesting powered autonomous wireless sensor nodes », *2017 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*. 2017 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC). Broadbeach, QLD : IEEE, oct. 2017, p. 278-281. ISBN : 978-1-5386-1019-0.
- [57] X. YUE et al. « Development of an Indoor Photovoltaic Energy Harvesting Module for Autonomous Sensors in Building Air Quality Applications », *IEEE Internet Things J.* 4.6 (déc. 2017), p. 2092-2103. ISSN : 2327-4662.
- [58] M. HABIBZADEH et al. « Hybrid Solar-Wind Energy Harvesting for Embedded Applications : Supercapacitor-Based System Architectures and Design Tradeoffs », *IEEE Circuits Syst. Mag.* 17.4 (2017), p. 29-63. ISSN : 1531-636X.
- [59] K. PATEL. *Solar Panels Cost*. SolarEnergyForUs. 21 fév. 2020. (Visité le 28/09/2020).
- [60] NREL. *Best Research-Cell Efficiency Chart Photovoltaic Research NREL*. (Visité le 05/07/2019).
- [61] M. A. GREEN et al. « Solar cell efficiency tables (version 54) », *Prog Photovolt Res Appl* 27.7 (juill. 2019), p. 565-575. ISSN : 10627995.
- [62] A. A. YAROSHEVSKY. « Abundances of chemical elements in the Earth's crust », *Geochem. Int.* 44.1 (jan. 2006), p. 48-55. ISSN : 0016-7029, 1556-1968.
- [63] M. FATHI et al. « Cost-effective photovoltaics with silicon material », *Physics Procedia* 2.3 (nov. 2009), p. 751-757. ISSN : 18753892.
- [64] J. P. JOLY. *Solaire photovoltaïque : les technologies et leurs trajectoires*. Encyclopédie de l'énergie. 1^{er} mars 2019. (Visité le 09/07/2019).
- [65] F. ISE. *Photovoltaics Report*. 16 sept. 2020, p. 50.
- [66] M. KASEMANN et al. « Photovoltaic energy harvesting for smart sensor systems », SPIE Microtechnologies. Sous la dir. d'U. SCHMID, J. L. SÁNCHEZ DE ROJAS ALDAVERO et M. LEESTER-SCHAEDEL. Grenoble, France, 17 mai 2013, 87631T.
- [67] S. ÖĞÜT, J. R. CHELIKOWSKY et S. G. LOUIE. « Quantum Confinement and Optical Gaps in Si Nanocrystals », *Phys. Rev. Lett.* 79.9 (1^{er} sept. 1997), p. 1770-1773. ISSN : 0031-9007, 1079-7114.
- [68] Y. DING et al. « Optical, electrical, and photovoltaic properties of silicon nanoparticles with different crystallinities », *Appl. Phys. Lett.* 107.23 (7 déc. 2015), p. 233108. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [69] M. OTSUKA et al. « Silicon nanocrystal hybrid photovoltaic devices for indoor light energy harvesting », *RSC Advances* 10.21 (2020), p. 12611-12618. ISSN : 2046-2069.
- [70] P. JENKINS et al. « Silicon Solar Arrays for Laser Power Transfer Applications », *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC)*. Waikoloa Village, HI : IEEE, juin 2018, p. 3352-3356. ISBN : 978-1-5386-8529-7.
- [71] Y. LIU et al. « Integrating a Silicon Solar Cell with a Triboelectric Nanogenerator via a Mutual Electrode for Harvesting Energy from Sunlight and Raindrops », *ACS Nano* 12.3 (27 mars 2018), p. 2893-2899. ISSN : 1936-0851, 1936-086X.

- [72] J. OHSAWA et al. « A GaAs Micro Solar Cell with Output Voltage over 20 V », *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (Part 1, No. 12A 15 déc. 1999), p. 6947-6951. ISSN : 0021-4922, 1347-4065.
- [73] A. GOVER et P. STELLA. « Vertical multijunction solar-cell one-dimensional analysis », *IEEE Transactions on Electron Devices* 21.6 (juin 1974), p. 351-356. ISSN : 0018-9383.
- [74] R. J. SOUKUP. « High-voltage vertical multijunction solar cell », *Journal of Applied Physics* 47.2 (fév. 1976), p. 555-559. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [75] S. W. BEDELL et al. « (54) Type IV Semiconductor based high voltage laterally stacked multijunction photovoltaic cell ». Brev. 2018.
- [76] B. T. MATTHIAS et R. M. BOZORTH. « Ferromagnetism of a Zirconium-Zinc Compound », *Physical Review* 109.2 (15 jan. 1958), p. 604-605. ISSN : 0031-899X.
- [77] S. GONG, Z. H. ZHU et Z. LI. « Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites », *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19.7 (2017), p. 5113-5120. ISSN : 1463-9076, 1463-9084.
- [78] S. K. KHANNA et J. LAMBE. « Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy », *Science* 220.4604 (24 juin 1983), p. 1345-1351. ISSN : 0036-8075, 1095-9203.
- [79] A. GEHRING. *Dissertation Andreas Gehring*. 2003. (Visité le 23/10/2017).
- [80] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOE. *Quantum Mechanics, 2 Volume Set*. Wiley, 1992. ISBN : 978-0-471-56952-7.
- [81] Y. LIU et al. « Modeling Multijunction Solar Cells by Nonlocal Tunneling and Subcell Analysis », *IEEE Journal of Photovoltaics* 8.5 (sept. 2018), p. 1363-1369. ISSN : 2156-3381, 2156-3403.
- [82] M. HERMLE et al. « Numerical simulation of tunnel diodes for multi-junction solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 16.5 (août 2008), p. 409-418. ISSN : 10627995, 1099159X.
- [83] G. A. M. HURKX, D. B. M. KLAASSEN et M. P. G. KNUVERS. « A new recombination model for device simulation including tunneling », *IEEE Transactions on electron devices* 39.2 (1992), p. 331-338.
- [84] D. B. M. KLAASSEN. *Simulation of semiconductor devices and processes*. W. Fichtner, D. Aemmer. T. 4. Physical Modelling for Bipolar Device Simulation. Zurich (Switzerland) : Hartung-Gorre, 12 sept. 1991.
- [85] E. O. KANE. « Theory of Tunneling », *Journal of Applied Physics* 32.1 (jan. 1961), p. 83-91. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [86] R. TSU et L. ESAKI. « Tunneling in a finite superlattice », *Applied Physics Letters* 22.11 (juin 1973), p. 562-564. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [87] R. TSU et L. ESAKI. « Nonlinear Optical Response of Conduction Electrons in a Superlattice », *Applied Physics Letters* 19.7 (oct. 1971), p. 246-248. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [88] KELDYSH. « Behaviour of non-metallic crystals in strong electric fields », *Soviet Physics JETP* 6.4 (avr. 1958).
- [89] E. O. KANE. « Zener tunneling in semiconductors », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 12.2 (1960), p. 181-188.
- [90] J. KARLOVSKY. « Simple Method for Calculating the Tunneling Current of an Esaki Diode », *Physical review* 127.2 (1962).
- [91] C. DUKE. *Tunneling in Solids*. Academic Press. T. 167. supplement 10. New York : Solid State Physics, 1969. 356 p.

- [92] R. COUDERC, M. AMARA et M. LEMITI. « Reassessment of the intrinsic carrier density temperature dependence in crystalline silicon », *Journal of Applied Physics* 115.9 (2014), p. 093705.
- [93] S. M. SZE et K. K. NG. *Physics of semiconductor devices*. 3rd ed. Hoboken, N.J : Wiley-Interscience, 2007. 815 p. ISBN : 978-0-471-14323-9.
- [94] A. SCHENK. « Finite-temperature full random-phase approximation model of band gap narrowing for silicon device simulation », *Journal of Applied Physics* 84.7 (oct. 1998), p. 3684-3695. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [95] N. MOULIN et al. « Tunnel junction I(V) characteristics : Review and a new model for p-n homojunctions », *Journal of Applied Physics* 126.3 (21 juill. 2019), p. 033105. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [96] A. G. CHYNOWETH, W. L. FELDMANN et R. A. LOGAN. « Excess tunnel current in silicon Esaki junctions », *Physical Review* 121.3 (1961), p. 684.
- [97] T. A. DEMASSA et D. KNOTT. « The prediction of tunnel diode voltage-current characteristics », *Solid State Electronics* (1969).
- [98] D. K. ROY. « On the prediction of tunnel diode I-V characteristics », *Solid-State Electronics* 14.6 (1971), p. 520-523.
- [99] Y. YAN et A. C. SEABAUGH. « Silicon-based tunnel diode technology ». Thèse de doct. Notre Dame, Indiana, 2008.
- [100] JINLI WANG et al. « Silicon tunnel diodes formed by proximity rapid thermal diffusion », *IEEE Electron Device Lett.* 24.2 (fév. 2003), p. 93-95. ISSN : 0741-3106, 1558-0563.
- [101] A. FAVE et al. « Fabrication of Si tunnel diodes for c-Si based tandem solar cells using proximity rapid thermal diffusion », *Energy Procedia* 124 (sept. 2017), p. 577-583. ISSN : 18766102.
- [102] H. SCHMID et al. « Silicon Nanowire Esaki Diodes », *Nano Letters* 12.2 (8 fév. 2012), p. 699-703. ISSN : 1530-6984, 1530-6992.
- [103] L. BODIOU. « Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour nouveaux dispositifs électroluminescents - PDF Free Download ». Thèse de doct. Université de Caen, 23 nov. 2007.
- [104] A. LANterne. « Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium ». Thèse de doct. Université de Grenoble, 2007.
- [105] M. H. JUANG et H. C. CHENG. « Activation mechanism of implanted boron in a Si substrate », *Journal of Applied Physics* 72.11 (déc. 1992), p. 5190-5194. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [106] C. T. M. KWOK et al. « An improved model for boron diffusion and activation in silicon », *AIChE Journal* (2009). ISSN : 00011541, 15475905.
- [107] K. UKAWA et al. « Activation of Silicon Implanted with Phosphorus and Boron Atoms by Infrared Semiconductor Laser Rapid Annealing », *Japanese Journal of Applied Physics* 49.7 (20 juill. 2010), p. 076503. ISSN : 0021-4922, 1347-4065.
- [108] T. L. ALFORD et al. « Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing », *Journal of Applied Physics* 106.11 (déc. 2009), p. 114902. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [109] A. FIORY et al. « Rapid thermal activation and diffusion of boron and phosphorus implants », *9th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors* (2001), p. 227-231.

- [110] L. NANU et A. G. R. EVANS. « Phosphorus diffusion in silicon during rapid thermal annealing », *Semiconductor Science and Technology* 4.9 (1^{er} sept. 1989), p. 711-714. ISSN : 0268-1242, 1361-6641.
- [111] J. NARAYAN et O. W. HOLLAND. « Rapid thermal annealing of ion-implanted semiconductors », *Journal of Applied Physics* 56.10 (15 nov. 1984), p. 2913-2921. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [112] G. S. OEHRLEIN, S. A. COHEN et T. O. SEDGWICK. « Diffusion of phosphorus during rapid thermal annealing of ion-implanted silicon », *Applied Physics Letters* 45.4 (15 août 1984), p. 417-419. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [113] N. GAY et al. « Effects of annealing in oxygen and nitrogen atmosphere on F.Z. silicon wafers », *Materials Science and Engineering : B* 36.1 (jan. 1996), p. 125-128. ISSN : 09215107.
- [114] G. MASETTI, S. SOLMI et G. SONCINI. « On phosphorus diffusion in silicon under oxidizing atmospheres », *Solid-State Electronics* 16.12 (déc. 1973), p. 1419-1421. ISSN : 00381101.
- [115] S. ERÄNEN. « Silicon Dioxides », *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. Elsevier, 2010, p. 137-148. ISBN : 978-0-8155-1594-4.
- [116] A. S. GROVE, O. LEISTIKO et C. T. SAH. « Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon », *Journal of Applied Physics* 35.9 (sept. 1964), p. 2695-2701. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [117] C. P. HO. « Thermal Oxidation of Heavily Phosphorus-Doped Silicon », *J. Electrochem. Soc.* 125.4 (1978), p. 665. ISSN : 00134651.
- [118] *Solar Energy*. Technological University Delft.
- [119] H. IWASA, M. YOKOZAWA et I. TERAMOTO. « Electroless Nickel Plating on Silicon », *J. Electrochem. Soc.* 115.5 (1968), p. 485. ISSN : 00134651.
- [120] W.-p. WU et J.-j. JIANG. « Effect of plating temperature on electroless amorphous Ni-P film on Si wafers in an alkaline bath solution », *Appl Nanosci* 7.6 (août 2017), p. 325-333. ISSN : 2190-5509, 2190-5517.
- [121] S. DHAR et S. CHAKRABARTI. « Electroless nickel plated contacts on porous silicon », *Appl. Phys. Lett.* 68.10 (4 mars 1996), p. 1392-1393. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [122] S. FURUKAWA et M. MEHREGANY. « Electroless plating of nickel on silicon for fabrication of high-aspect-ratio microstructures », *Sensors and Actuators A : Physical* 56.3 (sept. 1996), p. 261-266. ISSN : 09244247.
- [123] C. PENG et al. « Ion implantation of porous silicon », *Appl. Phys. Lett.* 64.10 (7 mars 1994), p. 1259-1261. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [124] M. V. SULLIVAN et J. H. EIGLER. « Electroless Nickel Plating for Making Ohmic Contacts to Silicon », *Journal of The Electrochemical Society* 104.4 (1957), p. 226. ISSN : 00134651.
- [125] S. SEREN. « Nickel plating on p+ silicon : a characterization of contact resistivity and line resistance », *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2012), p. 4.
- [126] C. M. POLLEY, W. R. CLARKE et M. Y. SIMMONS. « Comparison of nickel silicide and aluminium ohmic contact metallizations for low-temperature quantum transport measurements », *Nanoscale Res Lett* 6.1 (3 oct. 2011), p. 538. ISSN : 1931-7573.
- [127] J. LINDROOS et al. « Nickel : A very fast diffuser in silicon », *Journal of Applied Physics* 113.20 (28 mai 2013), p. 204906. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [128] S. TANAKA, T. IKARI et H. KITAGAWA. « Diffusion and Electrical Properties of Nickel in Silicon », *DDF* 183-185 (août 2000), p. 171-180. ISSN : 1662-9507.
- [129] *What is the PV Fill Factor?* Seaward. (Visité le 28/08/2020).

- [130] D. BLANC-PELISSIER et N. SCHNEIDER. « ALD pour les cellules photovoltaïques », *Les Techniques de l'Ingenieur*. Principes et applications de la technique ALD (Atomic Layer Deposition) (2016). Publisher : Editions T.I.
- [131] P. KOWALCZEWSKI et al. « Light trapping and electrical transport in thin-film solar cells with randomly rough textures », *Journal of Applied Physics* 115.19 (21 mai 2014), p. 194504. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [132] F. MANDORLO. *De la photonique au photovoltaïque à base de Silicium "augmenté"*. Mémoire d'HDR. Lyon, nov. 2019.
- [133] P. PAPET et al. « Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching », *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90.15 (sept. 2006), p. 2319-2328. ISSN : 09270248.
- [134] M. BASHER, M. K. HOSSAIN et M. AKAND. « Effect of surface texturization on minority carrier lifetime and photovoltaic performance of monocrystalline silicon solar cell », *Optik* 176 (jan. 2019), p. 93-101. ISSN : 00304026.
- [135] C. ZECHNER et al. « Systematic study towards high efficiency multicrystalline silicon solar cells with mechanical surface texturization », *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*. Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997. Anaheim, CA, USA : IEEE, 1997, p. 243-246. ISBN : 978-0-7803-3767-1.
- [136] M. ABDULLAH et al. « Research and development efforts on texturization to reduce the optical losses at front surface of silicon solar cell », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (déc. 2016), p. 380-398. ISSN : 13640321.
- [137] C. TROMPOUKIS et al. « Passivation of photonic nanostructures for crystalline silicon solar cells : Passivation of photonic nanostructures », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* 23.6 (juin 2015), p. 734-742. ISSN : 10627995.
- [138] F. BERRY. « Nanostructuration et cristaux photoniques à base de pérovskites hybrides pour applications photovoltaïques ». Thèse de doct. Lyon : Ecole Centrale de Lyon, oct. 2020.
- [139] J. LIU et al. « Formation of 300 nm period pore arrays by laser interference lithography and electrochemical etching », *Appl. Phys. Lett.* 106.5 (2 fév. 2015), p. 053107. ISSN : 0003-6951, 1077-3118.
- [140] A. J. WOLF et al. « Origination of nano- and microstructures on large areas by interference lithography », *Microelectronic Engineering* 98 (oct. 2012), p. 293-296. ISSN : 01679317.
- [141] I. BYUN et J. KIM. « Cost-effective laser interference lithography using a 405 nm AlInGaN semiconductor laser », *J. Micromech. Microeng.* 20.5 (1^{er} mai 2010), p. 055024. ISSN : 0960-1317, 1361-6439.
- [142] A. MERLOS et al. « TMAH/IPA anisotropic etching characteristics », *Sensors and Actuators A : Physical* 37-38 (juin 1993), p. 737-743. ISSN : 09244247.
- [143] M. ACERO et al. « Electrochemical etch-stop characteristics of TMAH :IPA solutions », *Sensors and Actuators A : Physical* 46.1 (jan. 1995), p. 22-26. ISSN : 09244247.
- [144] S. N. YUSOH et K. A. YAACOB. « Effect of tetramethylammonium hydroxide/isopropyl alcohol wet etching on geometry and surface roughness of silicon nanowires fabricated by AFM lithography », *Beilstein J Nanotechnol* 7 (17 oct. 2016), p. 1461-1470. ISSN : 2190-4286.
- [145] S. GUO et al. « Detailed investigation of TLM contact resistance measurements on crystalline silicon solar cells », *Solar Energy* 151 (juill. 2017), p. 163-172. ISSN : 0038092X.

- [146] S. MAHATO et al. « High efficiency ITO-free hybrid solar cell using highly conductive PEDOT :PSS with co-solvent and surfactant treatments », *Materials Letters* 186 (jan. 2017), p. 165-167. ISSN : 0167577X.
- [147] T. ABBAS et L. SLEWA. « Transmission line method (TLM) measurement of (metal/ZnS) contact resistance », (2015), p. 11.
- [148] D. KIM et al. « Low-cost Contact formation of High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells by Plating », *The Korean Society for New and Renewable Energy. New & Renewable Energy 1.1* (mars 2005), p. 37-43.
- [149] A. D. DHASS, E. NATARAJAN et L. PONNUSAMY. « Influence of shunt resistance on the performance of solar photovoltaic cell », *2012 International Conference on Emerging Trends in Electrical Engineering and Energy Management (ICETEEEM)*. 2012 International Conference on Emerging Trends in Electrical Engineering and Energy Management (ICETEEEM). Chennai, Tamil Nadu, India : IEEE, déc. 2012, p. 382-386. ISBN : 978-1-4673-4633-7 978-1-4673-4632-0.
- [150] P. H. KEYS. « Phosphorus-defect interactions during thermal annealing of ion implanted Silicon ». Thèse de doct. University of Florida, 2001.
- [151] L. ROBERTSON et K. JONES. « Silicon : Defect Evolution », *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*. Elsevier, 2001, p. 8533-8543. ISBN : 978-0-08-043152-9.
- [152] F. CRISTIANO. *Ion Implantation-Induced extended defects : structural investigations and impact on Ultra-Shallow Junction properties*. HDR. Mars 2013, p. 128.
- [153] L. CAPELLO. « Structural investigation of silicon after ion-implantation using combined x-ray scattering methods. » Thèse de doct. Université Claude Bernard Lyon 1, 2005.
- [154] N. HIRAYAMA et al. « Substitutional and interstitial impurity p-type doping of thermoelectric Mg₂Si : a theoretical study », *Science and Technology of Advanced Materials* 19 (NRG3 24 mai 2018), p. 160-172. ISSN : 1468-6996.
- [155] G. ZHANG, F. van ROOSMALEN et M. GRAEF. « The paradigm of "more than Moore" », *2005 6th International Conference on Electronic Packaging Technology*. 2005 6th International Conference on Electronics Packaging Technology. Shenzhen, China : IEEE, 2005, p. 17-24. ISBN : 978-0-7803-9449-0.
- [156] F. LANZERATH et al. « Boron activation and diffusion in silicon and strained silicon-on-insulator by rapid thermal and flash lamp annealings », *Journal of Applied Physics* 104.4 (15 août 2008), p. 044908. ISSN : 0021-8979, 1089-7550.
- [157] D. CODEGONI et al. « Molybdenum Contamination in Indium and Boron Implantation Processes », *ECS Transactions. Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Process Characterization 5* (ALTECH 2007). T. 10. Munich, Germany : ECS, 2007, p. 85-94.
- [158] A. L. STEPANOV et al. « Synthesis of porous Silicon by ion implantation », *Reviews on Advanced Materials Science* 40 (2015), p. 155-164.
- [159] P. ANDREAZZA, X. de BUCHERE et R. ERRE. « Diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'analyse des transformations structurales de surfaces d'aciers induites par implantation ionique multiple », *Le Journal de Physique IV* 06 (C4 juill. 1996), p. C4-399-C4-408. ISSN : 1155-4339.
- [160] R. ZHANG et al. « Silicon-on-insulator with hybrid orientations for heterogeneous integration of GaN on Si (100) substrate », *AIP Advances* 8.5 (mai 2018), p. 055323. ISSN : 2158-3226.
- [161] D. COURBOIN, A. GROUILLET et E. ANDRE. « Surface roughness of ion implanted 100 silicon studied by atomic force microscopy », *Surface Science* 342.1 (nov. 1995), p. L1111-L1115. ISSN : 00396028.

- [162] H. WU et al. « Effect of annealing process on the surface roughness in multiple Al implanted 4H-SiC », *Journal of Semiconductors* 32.7 (juill. 2011), p. 072002. ISSN : 1674-4926.
- [163] J. FRENSLEY et U. R. ROBBINS. « Reactive Ion Etching Tool and Wafer Etching », (2003), p. 9.
- [164] A. V. RANE et al. « Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites », *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. Elsevier, 2018, p. 121-139. ISBN : 978-0-08-101975-7.
- [165] G. SCHELCHER. « Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes ». Thèse de doct. Université Paris Sud, 23 oct. 2012.
- [166] Z. AHMAD. « COATINGS », *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier, 2006, p. 382-437. ISBN : 978-0-7506-5924-6.

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

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p><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</p>	<p>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</p>
E.E.A.	<p><u>ÉLECTRONIQUE,</u> <u>ÉLECTROTECHNIQUE,</u> <u>AUTOMATIQUE</u> http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p><u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME,</u> <u>MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</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</p>	<p>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</p>
EDISS	<p><u>INTERDISCIPLINAIRE</u> <u>SCIENCES-SANTÉ</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</p>	<p>Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p><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</p>	<p>M. Hamamache KHEDDOUCI Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p><u>MATÉRIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p><u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE,</u> <u>GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr</p>	<p>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</p>
ScSo	<p><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</p>	<p>M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr</p>



FOLIO ADMINISTRATIF

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

NOM : **MOULIN**

DATE de SOUTENANCE : **07/01/2021**

Prénoms : **Nelly, Anna**

TITRE : **Cellules solaires à haute tension de fonctionnement à base de Silicium ultramince nanostructuré**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI002

Ecole doctorale : ED EEA

Spécialité : Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

RESUME :

Les technologies actuelles sont marquées par une augmentation exponentielle du nombre d'objets connectés. Ceux-ci sont intégrés dans tous les domaines et s'accompagnent d'un enjeu de taille : leur approvisionnement en énergie. Dans cette thèse, on propose une nouvelle architecture de cellule solaire en Silicium pouvant s'intégrer facilement dans le design d'un objet connecté. Cette cellule est constituée de plusieurs sous-cellules mises en série par des jonctions tunnels verticales. La jonction tunnel a été étudiée analytiquement par le développement de deux nouveaux modèles sur sa caractéristique I(V). Par la suite, un procédé de fabrication a été mis en place pour la réalisation de jonctions tunnels verticales auto-alignées. Un premier démonstrateur de cellule solaire a été réalisé et a produit 200 mV de tension de sortie pour une cellule de 18 μm de large. L'effet de cascade de sous-cellules a également pu être montré sur des cellules contenant jusqu'à 10 jonctions tunnels. Par ailleurs, des options d'améliorations ont été proposées ainsi que des études sur la diminution de sources de résistances dans la cellule.

Cette thèse étudie les phénomènes physiques interagissant dans une cellule à jonctions tunnels verticales de manière analytique, par simulation optique, physique et électrique ainsi que de manière expérimentale.

MOTS-CLÉS : cellule solaire, jonction tunnel, Silicium, objet connecté, IoT

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

Directeur de thèse: Mustapha LEMITI

Président de jury : Yves JOURLIN

Composition du jury :

Mme DUCROQUET, Frédérique
M. NTSOENZOK, Esidor
M. JOURLIN, Yves
Mme LANterne, Adeline
M. LEMITI, Mustapha
M. MANDORLO, Fabien
M. AMARA, Mohamed

Chargée de Recherches (HDR)
Professeur des Universités
Professeur des Universités
Docteur
Professeur des Universités
Chargé de Recherches (HDR)
Chargé de Recherches (HDR)

Rapporteure
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité



N° d'ordre NNT : 2021LYSEI002

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

Ecole Doctorale N° 160
Electronique, Electrotechnique et Automatique

Spécialité/ discipline de doctorat :

Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

Defended on the 07/01/2021, by :
Nelly MOULIN

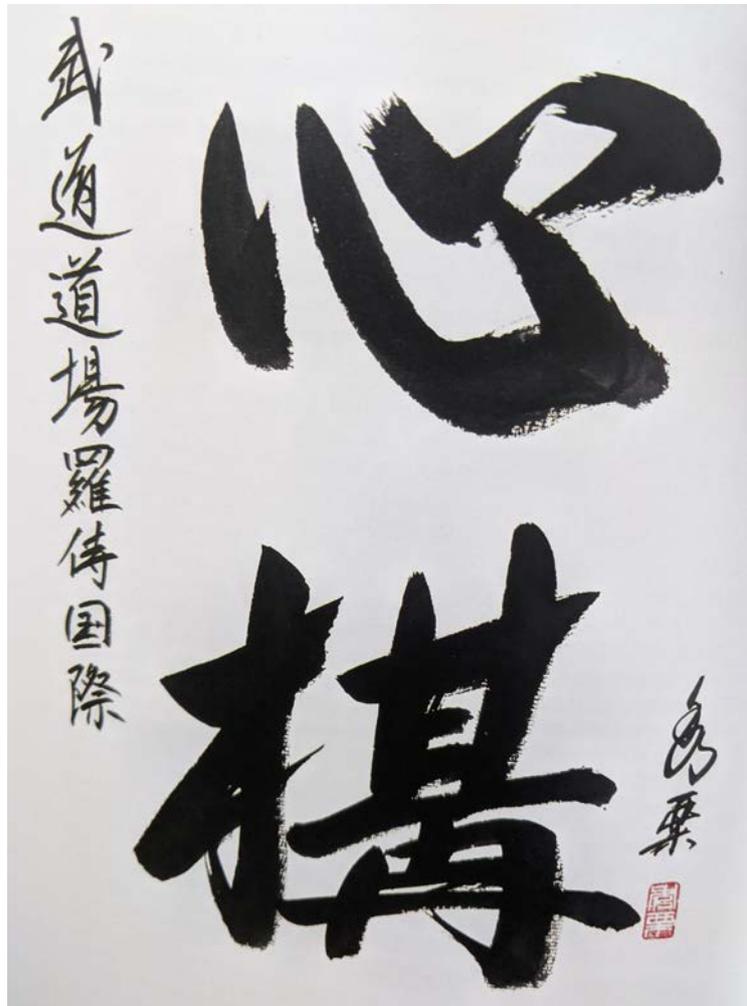
High voltage solar cells made of ultra thin nanostructured Silicon

In front of jury members :

Mme	DUCROQUET	Frédérique	Chargée de Recherches	<i>(IMEP-LAHC, Grenoble)</i>	Rapporteure
M.	NTSOENZOK	Esidor	Professeur des Universités	<i>(CEMHTI-CNRS, Orléans)</i>	Rapporteur
Mme	LANTERNE	Adeline	Docteur – Ingénieure de Recherches	<i>(CEA INES, Chambéry)</i>	Examinatrice
M.	JOURLIN	Yves	Professeur des Universités	<i>(Univ. Jean Monnet, St Etienne)</i>	Examinateur
M.	LEMITI	Mustapha	Professeur des Universités	<i>(INL, Lyon)</i>	Directeur de thèse
M.	MANDORLO	Fabien	Maître de Conférences	<i>(INL, Lyon)</i>	Co-directeur
M.	AMARA	Mohamed	Chargé de Recherches	<i>(INL, Lyon)</i>	Co-directeur

"Répéter, répéter, toujours répéter et faire en sorte que chaque mouvement devienne automatique, vivant donc conscient."

(Jaff RAJI)



"Kokoro no Kamae": l'Attitude du Coeur. Calligraphie de Pascal Krieger.
J. RAJI. *Kokoro no Kamae, Un Etat d'Esprit*. Rennes, Ecole de Budo RAJI International, 2019. 255 p.

Remerciements

Les ailes étalées de toute leur envergure, un goéland se pose sur la pelouse et tapote la terre de ses pattes palmées pour en faire sortir son repas. Trois ans ont passées depuis ce dernier spectacle qu'ont remplacé la grande ville de Lyon, le flot tranquille du Rhône et la chaîne imperturbable des Alpes.

Ces trois ans ont commencé grâce à mes trois encadrants, Mustapha Lemiti, Fabien Mandorlo et Mohamed Amara qui m'ont engagée sur ce sujet de thèse. Un concept innovant, une idée sur le papier où tout était à réaliser. Moi qui cherchait un défi à relever après mes années d'école d'ingénieur et un sujet formateur, je n'aurais pu rêver mieux. Durant ces trois ans, l'étincelle de la recherche qu'avait allumée certains de mes professeurs a été nourrie patiemment par mes encadrants et je ne saurais les remercier mieux qu'en entretenant cette flamme le plus longtemps possible.

Je remercie en particulier Mustapha pour ses conseils sages et ses intuitions qui m'ont inspirée plus d'une fois sur les process flows.

Merci à Mohamed pour ses cours aussi bien sur la physique théorique que sur la gestion de la thèse.

Merci à Fabien pour ses conseils, sa bonne humeur et son optimisme presque inattaquable et surtout pour les randonnées qui m'ont fait découvrir la montagne.

Merci à l'école doctorale ED EEA ainsi qu'au laboratoire INL pour m'avoir intégrée au sein de leurs équipes. Bien sûr, une flamme reste rarement isolée. Je remercie l'équipe de choc que constituait l'équipe PV: Erwann Fourmond avec ses bons coins randos et son café, Danièle Blanc-Pelissier et sa maîtrise de l'ALD, Alain et son humour pince-sans-rire, Seif et sa bonne humeur. Je remercie en particulier Céline Chevalier pour sa patience et sa formation sur la plupart des équipements ainsi que pour son soutien féroce face au COVID pour permettre aux doctorants en dernière année d'effectuer les dernières expériences pour clôturer leur thèse.

Du côté des permanents, je remercie également Benjamin Fornacciari pour son sourire et sa disponibilité face aux innombrables "derniers dépôts PECVD et promis j'ai fini".

La vie du laboratoire aurait été bien triste sans les doctorants du 2ème étage: Benoit, Nicolas, Ali, Zhang Yu, Florian et Xiao. Merci pour tous les délires, les événements qui ont animé le laboratoire, les conseils et le soutien quand le sort s'acharnait sur les manips et que Matlab avait décidé de tester ma patience. Je souhaite bon courage et surtout beaucoup de bonnes expériences à la génération suivante: Jérémy, Alestair et Ali.

Merci aux doctorants de l'ED EEA de m'avoir fait confiance pendant 3 ans pour les représenter et proposer de nouvelles idées pour intégrer les doctorants étrangers.

La thèse n'aurait pas pu avancer sans collaborations extérieures:

Merci à Stéphane Litaudon du CIME de Grenoble pour les implantations ioniques jusqu'à épuisement complet de l'implanteur.

Merci également à Eric Imbernon et Jean-François Marroteau du LAAS de Toulouse pour

reprendre les implantations ioniques en cours de thèse de manière réactive.

Merci à Didier Léonard et Corinne Gablin de l'ISA à Lyon pour les mesures SIMS sur des échantillons beaucoup trop petits.

Enfin, merci à Karine Masenelli-Varlot d'être revenue au laboratoire pendant ses congés pour révéler les profils de dopage que je ne pensais plus voir juste avant que je ne termine le manuscrit.

Parce qu'être doctorante c'est aussi avoir une vie en dehors du laboratoire. . .

Je remercie tout d'abord mon compagnon, Karil, qui a quitté Rennes pour me rejoindre de l'autre côté de la France, a supporté les angoisses d'un thésarde en rédaction-confinement, a mis à profit son sens aigu de la virgule et l'a soutenue jusqu'à la soutenance en organisant la visioconférence.

Je remercie également mes parents pour leur soutien malgré la distance et mes frères pour leur patience de retrouver leur soeur après 3 ans de boulot incompréhensible. Merci à mon frère Yann pour son radar à accents circonflexes dans 200 pages de manuscrit et Stéphane pour sa mise à jour graphique de la présentation.

Si ces 3 ans de thèse riment avec expérience positive, c'est également grâce à l'équilibre qu'apportent les arts martiaux.

Je remercie donc mon maître Jaff Raji pour son enseignement et sa transmission ainsi que tous mes compagnons d'armes de l'école de Budo Raji.

Je remercie également le dojo Tankyukai de Lyon et son professeur Farouk Benouali pour m'avoir accordé un espace de pratique et conserver cet équilibre.

Enfin, je remercie toutes les personnes que j'ai rencontrées durant ces trois ans, même brièvement, mais qui ont apporté leur expérience, leur bonne humeur et qui ont nourri la flamme d'une nouvelle chercheuse.

A special thanks to Elena Smart for correcting the first chapter between two animation projects.

*Réalisation d'une idée
Chemin parcouru
Envol vers une nouvelle vie*

Contents

Citation	3
Acknowledgments	5
Content	10
Colour Code	11
Chapitre 1: Context and State of the art	12
1.1 The Internet of Things and connected humanity	12
1.1.1 The energetic cost of connected humanity	12
1.1.2 The challenge of renewable energies	13
1.2 What energy to supply IoT?	14
1.2.1 Sensor node structure	14
1.2.2 Comparison of harvesting techniques	16
Vibration sources	16
Thermal sources	17
Photovoltaic sources	17
Other sources (EM, RF)	18
1.2.3 Storage technologies	18
Comparison of rechargeable battery technologies	18
Comparison of capacitor technologies	21
Super-Capacitors (SC)	22
1.3 PV for IoT	23
1.3.1 Silicon technology	23
1.3.2 Vertical tunnel junctions: state of the art	24
1.4 Thesis objectives	26
References Chapter 1	32
Chapitre 2: Tunneling effect modelling	33
2.1 Theory and principle	33
2.1.1 What is tunneling effect?	33
2.1.2 Different types of tunneling effects	34
2.1.3 Why a S shape?	35
2.2 Transmission coefficient	36
2.2.1 The matrix transfer method (TM)	36

2.2.2	From tunneling regime to drift regime	38
2.3	Direct tunnel effects models comparison	39
2.3.1	Different modelling approach	39
2.3.2	Studied models	40
	Tsu-Esaki model (1973)	40
	Kane model (1961)	40
	Karlovsky model (1962)	41
	Duke model (1969)	41
	Hurkx model (1992)	42
	Klaassen model (1991)	42
2.3.3	Models comparison	42
2.4	New model: Indirect model I	45
2.4.1	General description	45
2.4.2	Tunneling regime	45
2.4.3	Valley current	46
2.4.4	Influence of the temperature	48
2.5	New model: direct model II	50
2.5.1	Description	50
2.5.2	Error estimation	53
2.6	Conclusion Chapter 2	54
	References Chapter 2	57

Chapitre 3: Conception and tunnel junction fabrication **58**

3.1	How to dope the tunnel junction?	58
3.1.1	Doping technique choice	59
3.1.2	Ionic implantation principle	59
3.1.3	Key parameters for ionic implantation	59
3.1.4	Used implanters	60
	The implanter at CIME-MINATEC	60
	The implanter at LAAS	61
3.2	Implantation parameters with SILVACO	62
3.2.1	Presentation of the structure and simulation validation	62
3.2.2	Design of the implantation mask	65
3.2.3	Optimisation of ionic implantation energies	66
3.3	Simulation of the activation of doped zones	68
3.3.1	Principle of Rapid Thermal Annealing	68
3.3.2	Study of doping levels after annealing	70
3.3.3	Study of the compensation effect	75
3.3.4	Tail effect study	76
3.4	Experimental results	77
3.4.1	Influence of time and temperature	78
3.4.2	Influence of the annealing atmosphere	79
	Presentation	79
	Doping profile measurements	79
	Influence of the oxide	80
3.4.3	Doping profiles with one or two implantations for each specie	82
	Implantations separated for each dopant	82
	Superimposing Boron and Phosphorus implantations	83

3.5 Conclusion	85
References Chapter 3	89

Chapitre 4: Fabrication of vertical tunnel junction solar cells in series 90

4.1 Conception of a vertical tunnel junctions solar cell	90
4.1.1 Description and advantages of the vertical tunnel junction	90
4.1.2 Technological challenges encountered	91
4.1.3 Estimation of the photogenerated current	92
4.2 Fabrication process	93
4.2.1 Laser lithography	93
4.2.2 Dry etching or Reactive Ion Etching (RIE)	95
4.2.3 Wet chemical etching (TMAH, BOE)	95
4.2.4 Metallization processes	97
Presentation of processes	97
Processes application	97
The metallization annealing	99
4.2.5 Complete process chart	103
General process flow	103
Comparison of cells fabrication processes	104
4.3 Characteristics of a cell without passivating ARC	107
4.3.1 J(V) characteristics	107
4.3.2 Spectral measurements	109
4.4 Improving of cells	110
4.4.1 Improvement of the passivating ARC in surface	111
Optical optimization	111
Electrical optimisation	113
4.4.2 Surface texturization	114
Description	114
Realization process	114
Influence of the chemical etching time	115
Reflectivity measurements	119
Combination with laser lithography	120
4.5 Conclusion Chapter 4	121
References Chapter 4	124

Chapitre 5: Analysis of TJ solar cells in series 125

5.1 Cascading the subcells	125
5.1.1 Evolution of J(V) characteristics	125
5.1.2 Spectral measurements	128
5.1.3 Impact of the cell's width	129
5.2 Contact resistance on an isolated TJ	131
5.2.1 Presentation	131
5.2.2 Realization and measurement	133
5.2.3 Interpretation of I(V) curves	135
5.2.4 Fabrication processes and their impact on the performances	136
5.3 PSpice simulation of a tandem cell	138
5.3.1 Presentation	138

5.3.2	Influence of a local parallel resistance	139
5.3.3	Influence of a global parallel resistance	140
5.3.4	Influence of a resistance parallel to the TJ	142
5.3.5	Estimation of the V_{OC}	143
5.4	Simulations of ionic implantation defects	144
5.4.1	Different types of ionic implantation defects	144
5.4.2	Volume defects	147
	Interstitial defects	147
	Vacancies	149
5.4.3	Border defects	150
	Simulations with implantations altogether	150
	Separated implantation simulations	152
5.4.4	Analysis of defect simulations	154
5.4.5	Possible sources for a global parallel resistance	155
	Defects categories	155
	Analysis of contaminations with toF-SIMS measurements	156
	X ray diffraction measurements	156
	Surface porosity (with electroless)	158
	Study on the surface roughness (with AFM)	161
5.5	Conclusion Chapter 5	164
	References Chapter 5	166

Conclusion and Prospectives 167

Annexes 169

Annexe A: Calibration du four RTA	170
Annexe B: Les outils technologiques utilisés	172
B.1: La lithographie laser	172
B.2: La gravure sèche ou RIE	173
B.3: La pulvérisation cathodique	174
B.4: La méthode Electroless	175
Annexe C: Résultats primaires de la solution alternative	177

List of figures 180

List of tables 181

References 181

Colour Code

Throughout the text, you will find frames of different colours. Each colour indicates a specific function.

Description

Red Frame

Red frames bring precisions and details for the reader unfamiliar with some subjects. The main text is understandable without these frames.

Equation

Yellow Frame

In more theoretical chapters, equations details and demonstrations are described in yellow frames for the mathematics-loving reader. The main text is understandable without these frames.

Result

Blue Frame

Blue frames regularly give summaries. Reading only these frames gives a first glance of the manuscript's results before reading it completely.

Chapter 1

Context and State of the art

1.1 The Internet of Things and connected humanity

1.1.1 The energetic cost of connected humanity

The industrial and technological evolution of the last two centuries has led to an increasingly connected humanity. Nowadays, it has become necessary to be connected to several virtual networks through material tools for data emission and reception. In July 2018, 55% of the world population was connected to the Internet, among which 67% through a mobile phone [1]. The production of interface objects between human and the virtual world has seen dramatic growth from 15.4 billion items in 2015 to more than 23 billion in 2018. More than 75.4 billion are expected in 2025 (Fig. 1.1) [1, 2]. In the actual context of energetic crisis, the consumption of all these objects, even in sleep mode, cannot be avoided. Already in 2013, the International Energy Agency stated that 616 TWh were consumed by connected objects in the world with 400 TWh, or 65%, consumed in sleep mode [3].

The increasing sales of connected objects are partly justified by energetic optimisation (domotic house, several functions on the same equipment...). Indeed, in France, the three most successful objects sold in 2018 were intelligent thermostats, intelligent lights and connected air conditioning [4]. If all these "intelligent" objects save some energy at first glance, it is not always the case when considering all the resources necessary along the life cycle. Connected objects mostly work on a battery that will be changed regularly (every 3 years for the most powerful ones). Furthermore, data upload and download need data centers functioning continuously. Sleep mode, even "economic", still consumes energy to save data or simply to wake the object up more quickly. Another aspect is the always increasing number of functions on the same object thanks to the decreasing size of electronic transistors (even if Moore's law trend has slowed down these last years). For the same circuit surface, the number of functions is always more important. For example, IBM chips could contain 30 billions of transistors in 2017 versus 20 billion in 2015 [5]. This increase in functions causes the drastic decrease of objects' autonomy and the necessity to recharge more frequently. It is estimated that computing power doubles every 2 years

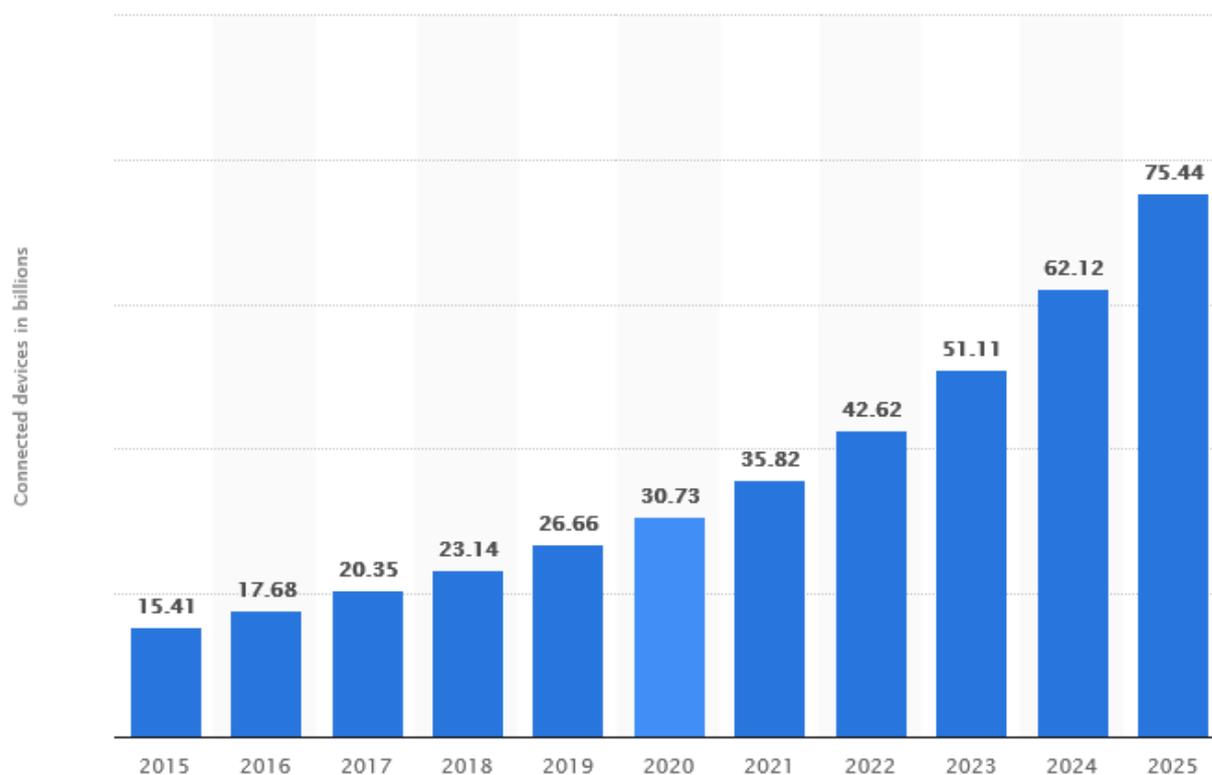


Fig. 1.1: Evolution of the number of connected objects [1]

whereas battery capacity doubles every 10 years only [6]. It then becomes a necessity to solve the balance between energetic consumption and micro-supply.

Two strategies can be deployed to address this challenge. On the one hand, increasing objects' efficiency to reduce their general consumption and use low energy networks (Bluetooth, short distance networks...); on the other hand, make objects consume only when working. These two strategies must be studied simultaneously. In both cases, the battery is often a central element as it allows to store energy to increase autonomy and deliver it when needed. This way, production and consumption can be desynchronized and non regulated production such as renewable energies can be used.

1.1.2 The challenge of renewable energies

In 2013, the world council of energy produced 2 musically-inspired scenarios to predict the energetic state of the globe in 2050 [7]. In the first approach, Jazz, a fair access to energy through economic growth is proposed. In the second one, Symphony, environmental politic is highlighted.

In both cases, primary energy consumption would increase significantly (61% and 27% respectively) even if the past years have showed well known consequences with already 45% increase between 1990 and 2010. Whatever the scenario, primary energies seem to keep an important place in the future. However, the potential of renewable energies is tremendous. The solar capacity by itself could supply 8000 times the world energy

consumption and massively overpower fossil fuels. So, why does the renewable supply represent only 18.2% of total energy production, and only counts 1.9% of photovoltaic energy[8]?

Description

Renewable Energy and Clean Energy

First of all, it is important to precise that "renewable" does not mean "clean". Clean energy does not produce any pollutants (or they quickly disappear without any impact on the environment). Renewable energy is produced from a source considered non finite on the scale of human lifetime.

Many renewable harvesting techniques are not without consequences on biodiversity and the environment [9]. For example, rare earths extraction used for some wind turbines and III-V photovoltaic cells feeds many debates about the cleanliness of these energies. Secondly, most renewable energies are not constant. In the cases of wind and solar sources, energy can only be produced under certain weather conditions or times of the day. Seasons also have their own potential and on a national scale, regions too are complicated to regulate because consumption does not follow production. For example, the french electrical network is regulated along several cycles: yearly with a peak in January and a dip in mid-August, weekly with a difference between working days and the weekend and daily with peaks around 9am and 7pm. The consumption rates also vary with seasons (heater, air conditioning) and weather (lights). Finally, the geographical factor adds complexity to the balance. Indeed, all regions do not have the same energetic potential nor the same demand [10].

In this context, stable and easy-to-regulate energies (such as nuclear or hydroelectric) are the most "simple" solution. However, the combination of stable and non stable energies is already working in some countries like in Norway with hydraulic production or in Scotland which supplies 90% of its electrical needs with famously non stable wind and marine energies [11].

Concerning connected objects, several alternative sources are easy to adapt to small scale, then called "energetic harvesting". At this scale, the number of sources is even higher because the demand is much lower. For example, vibrations or electromagnetic low frequency waves can contain enough energy to supply a simple sensor node [12].

Most applications request voltages between 1 and 5 V for output powers between a few digits to a hundred milliwatts [13] for chips measuring a hundred mm² [14].

1.2 What energy to supply IoT?

1.2.1 Sensor node structure

Internet of Things (IoT) technologies rely mostly on Wireless Sensor Networks (WSN). These elements are used in every domain in regulation, automation as well as security steps. Particularly in the case of IoT, nodes are in charge of interconnexion and retroaction

loops between different objects. Specific architectures are often necessary and many companies have developed their own node models [15].

Description**WSN**

In addition to the different sensors, a WSN is comprised of 4 main parts (Fig. 1.2):

- An energy source: directly connected to the electrical network or comprised of an independent supply source. Many strategies have emerged to supply difficult to access WSN and make them autonomous.
- A micro-battery: used to store energy on the long term (several hours/days) if continuous power supply is not available. This element brings two main challenges: on the one hand, choose the battery technology compatible with the chip, and on the other hand, replace and recycle it at the end of its use.
- A capacitor: this element works together with the battery. Indeed, the latter can store a lot of energy but is rather slow to deliver it. On the contrary, a capacitor cannot store much energy but is very fast to deliver it. The battery can thus feed the capacitor which delivers it to the chip when needed. However, this type of structure needs a two-step supply battery-capacitor which is not very effective. Other solutions emerge to replace the battery or to develop capacitive storage [16].
- A Central Processing Unit (CPU): this is the brain of the chip. It regulates energy, collects, processes and communicates data. It consumes a lot of energy and determines the performance of the chip.
- A communication tool: a WSN is useless if it cannot send/receive data. It is often one of the most consuming elements because of various factors: communication distance, battery consumption optimisation, reliability and security. It must also adapt to several data ports and networks (WiFi, BlueTooth, Zigbee, GSM...). Network choice in particular is often a compromise between energy saving and security [17].

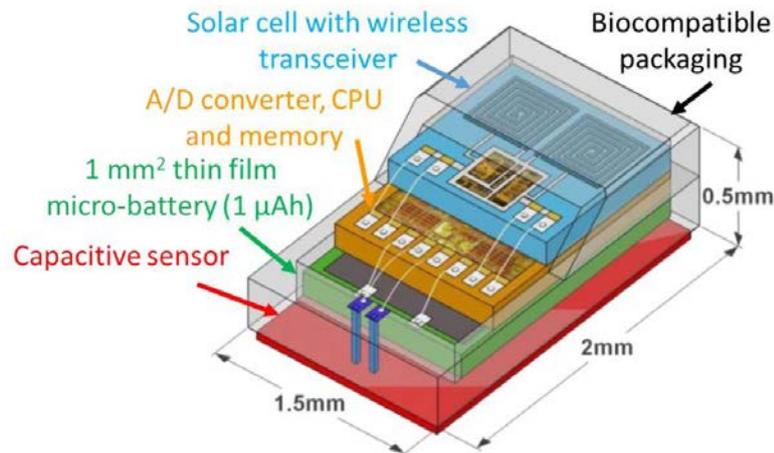


Fig. 1.2: Schematic view of a WSN structure for a medical application [18].

Power unit is a critical element when designing sensor nodes. Generated energy can be consumed in three main functions: measuring, data processing and communication. Most technologies use batteries, especially Lithium-ion ones with long lifetimes. However, recharging or replacing batteries on hundreds of nodes can be complicated in hostile environments (leading to energy shortage) and brings a serious environmental problem on the long term. In many cases, battery lifetime problems are solved just by increasing their size. For example, maintaining the whole sensor facilities on a campus can cost up to 2000 \$ a year, only to replace batteries [19]. In this context, supplying the sensor from the environment through solar, mechanical or thermoelectrical sources sees a strong development [15].

1.2.2 Comparison of harvesting techniques

To supply IoT applications, two axes are studied. On the one hand, improving storage capacity and their lifetime. On the other hand, harvesting energy from external sources (renewable energies, electromagnetic, thermal, mechanical). These sources can be sorted into 2 categories: from the environment or from animal activity (humans included). Two situations appear according to the harvested power. If the harvested power is greater than the consumed power, the chip can work continuously. On the other hand, the chip can work discontinuously and the system needs to be completed with a storage system or its regime adapted [20].

Vibration sources

Vibration sources are mainly comprised of mechanical systems sensitive to vibrations and able to convert into electrical signals. Several harvesting systems have been developed depending on the frequency range such as walking frequency [21] or low frequencies converted to higher frequencies [22]. Other harvesting systems work at high

frequency range by using a moving magnet in a coil and transferring the energy in an electrical impedance [23]. Indeed, the higher the frequency, the more important the harvested power (Fig. 1.3).

Another family of harvesting systems uses the piezoelectrical effect [12]. The first direct piezoelectrical effect was discovered in 1880 by Pierre and Jacques Curie on Rochelle quartz [24]. Mechanical to electrical transfer (or the other way around) occurs inside the material. It can be hard (ceramics) or soft (polymers) and takes multiple shapes (film, nanowires, bulk...). Each structure works under specific constraints which depends on the resonance frequency and can be adapted to the application. For example, zinc nanowires are compatible with a wide range of materials and are semiconducting. The nanowire shape allows a stronger piezoelectrical effect than the bulk shape and up to 2 V can be extracted [25].

Reported power (calculated)	Source	Comment
51 mJ (14.17 μ W)	Vibrations from running person	1 h
6.9 nJ/Cycle (1.38 μ W)	Vibrations	@ 200 Hz
50 mW	Vibrations	Simulated
0.95 mW	Vibrations, walking person	
2.46 mW	Vibrations, running person	
3.54 J (983 μ W)	Vibrations, average walking and running	1 h
230–290 μ W	Vibrations	
0.3 μ W	4 MHz vibrations	millimeter scale
100 μ W	Vibrations	Volume \sim 1 cm ³
0.25 nW/Cantilever	Low frequency vibrations	1–100 Hz
288 μ W	Low frequency vibrations	10 Hz
0.5 mJ/2 parallel cells	Thermal	Time NA
34 μ W	Thermal	
18 μ W	Thermal	
Few 10 μ W	Thermal	
–86 dBm	RF, 13 dBm, at 4 cm	Microelectronic process
12.39 μ W	RF, 316.23 μ W	Schottky diode based
10 ^{–5} –0.1 mW/cm ²	RF	Simulated CMOS based

Fig. 1.3: Comparison of different harvesting technologies and performances [20].

Thermal sources

Thermal sources mainly use Seebeck and Peltier effects between cold and hot sources. The higher the temperature difference, the more energy can be extracted. Thermal harvesting is particularly relevant on systems which produce a lot of heat (by Joule effect) and need to be cooled down. Without harvesting, this heat is simply dissipated in the environment and can have an important impact at large scale [26]. Much research is conducted on IoT as thermal regulation is a key issue. For example, some applications [27] harvest thermal energy through pyroelectrical material instead of millimeter scale micro-modules. These technologies' main issue is to extract significant energy from small and slow temperature gradients without clutter up the device.

Photovoltaic sources

Photovoltaic (PV) cells are among the most widespread harvesting systems despite a major issue: the difficulty of angling the cell towards a light source. If we compare solar cells' production performance with other types of production, solar harvesting is

the most available and predictable [13]. From 1995, Lee *et al.*[28] used integrated hydrogenated amorphous Silicon (a-Si:H) solar cells which produced 150 V in cascade mode on a MEMS device of 1 cm². Several solar cell generations have then been developed for IoT. For example, Chou *et al.*'s cell [29] regulates the energy production according to the ambient light.

Although a storage system can be necessary to compensate the sunlight intermittence and weather conditions, output powers are enough for many applications. Nowadays, some companies offer IoT devices without any battery, using Bluetooth network as a low energy network and supplied only with solar energy [30] [31] [32].

Lastly, we also find PV-thermal associations which use two energy sources to produce electricity. For example, Fisac *et al.*(LAAS CNRS) [33] cogeneration system uses the Seebeck effect of a PV cell. Two cells are associated one behind the other which makes it compact and optimises the solar absorption through both cells.

Many solar cell for IoT applications were developed in the context of "Smart Dust" projects (a millimeter or lesser-scaled devices with a lot of electromechanical systems (MEMS)) or laser convertors [14] [34]. However, these solar cells use III-V materials such as GaAs, which are expensive and difficult to obtain (some use a-Si:H which is less expensive but also less effective). The main reason for using such materials is that Silicon is more efficient to absorb large wavelengths in thick layers (because of its indirect gap close to 1.1 eV). Yet, Smart Dust objects often have a small surface to integrate supply systems and thin layer technologies are therefore preferred.

Other sources (EM, RF)

Other harvesting techniques use all types of radiation and energy from the environment. For example, electro-magnetic (EM) waves from working equipments, WiFi and Bluetooth networks [35] or radio frequencies (RF) to recharge mobile devices [36]. Also some harvesting systems use several sources simultaneously [37].

1.2.3 Storage technologies

Comparison of rechargeable battery technologies

Once a WSN is installed with a harvesting system, if a complementary battery is needed, it should be rechargeable for a great number of cycles. Another property that must be checked for a storage system is the self discharge rate in non operating mode.

Description

Batteries

A battery is mainly comprised of cells containing two electrodes in an electrolytic solution or gel. electrical charges are created through reduction-oxidation (redox) reactions. On the anode, the redox potential (capacity to catch electrons to reduce) must be the lowest possible. On the cathode, the redox potential must be high compared to the anode's. Redox reactions occur between each electrode and the

ambient electrolyte. When the battery receives a current, the voltage between the electrodes increases and chemical energy accumulates. On the contrary, in discharge mode, the redox reaction is spontaneous and charges move to reestablish the electrochemical equilibrium between both electrodes.

Since the 60s, several battery technologies have been developed. Their main challenges are: storing more energy, sustaining more charge/discharge cycles and discharging the slowest possible. For IoT applications, rechargeable batteries are preferred as they need fewer replacements. To compare them, we use the delivered power density per unit of mass expressed in $W\text{ kg}^{-1}$.

- **Lead battery:** the first battery technology developed by Gaston Planté in 1859. As it was less expensive than other technologies in the 60s, it represented up to 40-45% of the market in 1999 [38]. Since a european directive in 2006 [39], its use is strongly regulated because of its toxicity when it corrodes. Electrodes are indeed made of lead whereas the electrolyte contains sulfuric acid. A lead battery can deliver up to 2 V and a power density of 180 W kg^{-1} [40].
- **Air-zinc battery:** these batteries use a zinc electrode oxydized by air. Power density ranges around 100 W kg^{-1} with a nominal voltage of 1.65 V [41].
- **Nickel-cadmium (NiCd) battery:** created in 1899, these batteries use Nickel and Cadmium electrodes. Their sales quickly decreased in favor of Lithium-ion and Nickel metal-hydride batteries in the 90s. Their nominal voltage is 1.2 V for a power density of 150 W kg^{-1} [42]. In 2006, a european directive reduces their use to mobile devices because of their toxicity at a large scale.
- **Nickel-metal hydrie (NiMH) battery:** these batteries work with a similar reaction as the NiCd battery for the cathode. On the anode, it works with an alloy absorbing hydrogen. These batteries' performance are much better than NiCd ones comparing power densities ($250\text{ à }1000\text{ W kg}^{-1}$) and discharge rate per month (0.08 – 2.9% for NiMH versus 10% per month for NiCd batteries [43]) for similar voltages [42].
- **Lithium-ion (LIB) battery:** nowadays the most widespread technology. It was developed in 1985 by Akira Yoshino. First batteries were already very promising but because of the low melting point of Lithium (180 °C) and its strong reactivity in liquid state, some researchers didn't foresee their use at large scale [44] compared to a Magnesium battery for example. In addition to the high power density ($250\text{ à }340\text{ W kg}^{-1}$ [45]), nominal voltages are clearly higher than previous technologies (3.6 à 3.8 V). Performances vary according to LIB technology, including the material used for the anode (Manganese, Cobalt, phosphate...). Research on the electrolyte composition has also made a lot of progress after several cases of batteries catching fire while charging (the most famous case being the recall of Galaxy Note 7 by Samsung in 2016 [46]).

There are several ways to compare rechargeable battery technologies. Indeed, chemical solutions and materials used are different so it is not always relevant to simply compare output performances. In the first table (Tab. 1.1), Kularatna compares different technologies regarding their chemical characteristics. In the second table (Tab. 1.2), he proposes a series of criterions, based on delivered energy performances as well as recharge capacity and also on the modelisation.

Parameter	Units/ conditions	Sealed lead-acid	NiCd	NiMH	Li-Ion	Li-Polymer	LiFePO ₄
Average cell voltage	Volts	2.0	1.2	1.2	3.6	1.8-3.0	3.2-3.3
Internal resistance		Low	Very low	Moderate	High	High	High
Self discharge	%/month	2%-4%	15%-25%	20%- 25%	6%-10%	18% - 20%	
Cycle life (The # of charge-discharge cycles until 80% of the rated capacity remains.)	Cycles	500-2000	500-1000	500-800	1000- 1200		1500-2000
Overcharge tolerance		High	Med	Low	Very Low		
Energy by volume (Volumetric energy density)	Watt hr /liter	70-110	100-150	200-350	200-330	230- 410	200
Energy by weight (Gravimetric energy density)	Watt hr /kg	30- 45	40-60	60-80	120-160	120-210	100

Tab. 1.1: Comparison of different rechargeable battery technologies [42]. SLA ("Sealed Lead-acid") represents lead batteries commonly sold versus the ones used for cars.

Parameter	SLA	NiCd	NiMH	Li-ion (coke electrode)	Li-ion (graphite electrode)
<i>Standard charge</i>					
Current (C rate)	0.25	0.1	0.1	0.1	0.1
Voltage per cell (V)	2.27	1.5	1.5	4.1±50 mV	4.1±50 mV
Time (hours)	24	16	16	16	16
Temperature range (°C)	0-45	5-40	5-40	5-40	5-40
Termination	None	None	Timer	None	None
<i>Fast charge</i>					
Current (C rate)	1.5	1	1	1	1
Voltage per cell (V)	2.45	1.5	1.5	4.1±50 mV	4.1±50 mV
Time (hours)	1.5	3	3	2.5	2.5
Temperature range (°C)	0-30	15-40	15-40	10-40	10-40
Primary termination method	$I_{\min}^a, \Delta TCO$	$dT/dt, -\Delta V$	Zero $dv/dt, -\Delta V, d^2V/dt^2, \Delta TCO$	$I_{\min} + \text{timer}, dT/dt, dT/dt$	$I_{\min} + \text{timer}, dT/dt, dT/dt$
Secondary termination method	Timer, ΔTCO	TCO, timer	TCO, timer	TCO, timer	TCO, timer

Tab. 1.2: Comparison of different rechargeable battery technologies based on their charge performance [42].

Whatever the criterions, Lithium-ion always appears to be the best one. This explains why it has overcome all the other technologies on the market [47]. Beside its low discharge rate, it allows an output voltage and a power density clearly higher than the others and does not have any memory effect (loss of charge capacity after it is not fully charged). However, Lithium's low melting point and its strong reactivity in liquid state are major drawbacks that drag research to other less dangerous technologies. Also the availability of Lithium compromises this technology (Lithium is a rare and difficult to extract element which is today almost exclusively extracted by China).

Comparison of capacitor technologies

Several technologies of capacitors exist depending on the electrodes structures.

Description	Capacitors
<p>A capacitor is comprised of two metallic electrodes separated by an insulator layer. When charging, electrons accumulate on one electrode until the electrical supply stops. At this moment, electrons are free to move to the other electrode, which produces a current. The intensity depends on the capacity of the electrodes to be charged.</p>	

- **Insulator capacitor:** this is the first type of capacitor technology. The composition of the insulating layer (air, ceramic...) depends on the application and the quality of the required insulation.

- **Electrolytic capacitor:** in opposition to the previous ones, these capacitors have no insulating layer. When a voltage is applied, an electrolytic reaction occurs and creates an oxyde layer on one electrode which stops the current. Several capacitors families can be distinguished depending on the electrode material.
- **Lithium-ion capacitor:** one of the last electrolytic capacitor generation where electrodes are comprised of Lithium [48]. These capacitors have several advantages. Their mass and volume are reduced, they can operate at higher voltages and can present very different geometries (which makes them difficult to compare with other capacitors).

Super-Capacitors (SC)

Whatever the harvesting technology, its development is strongly correlated to the use of a battery and/or a capacitor. As mentioned before, the necessity to combine a battery and a capacitor comes from the need to store a lot of energy as well as a fast delivering of power for the device. Batteries can store a lot of energy on a long period but cannot deliver it quickly enough to the device. On the contrary, capacitors have a limited storage capacity (in quantity and in time), but can deliver it very quickly. This is why it is often necessary to associate both. This problem is particularly studied for electrical cars which need a lot of power on many short cycles. Batteries often have the necessary capacity but the great number of charge/discharge cycles reduces strongly their lifetime. Super-Capacitors (SC) compose an intermediate technology with an interesting alternative.

Description

Super-Capacitors

The active part of a SC is comprised of two porous and conductive electrodes (generally containing carbon) separated by an insulating layer, all in an electrolytic solution (aqueous or organic) [49]. Charges and discharges occur at the electrode/electrolyte interface where the energy is stored in ions form. Several SC generations exist depending on the electrode composition (carbone, lithium, lead...) and electrolyte. They are generally limited in voltage (around 2.5 V [50]), which can be a problem for the integration in electronic devices operating at high voltage. Energy densities stay below 5 kWh kg^{-1} for power densities exceeding 10 kWh kg^{-1} .

When comparing SC to lithium-ion [51], we see that:

- Capacitors can be quickly charged and discharged and bear a greater number of cycles than batteries (up to 1000 times more).
- SC have a greater power density than batteries.
- Energy storage through redox reactions in batteries allows a higher energy density than storage through electrostatic charges in SC.

- Redox reactions kinetic are slower. In the case of SC, discharge occurs with ions transported in the solution and not with electrons transferred through the interface.

Among all storage technologies, SC seem to have more advantages in terms of performance, fabrication cost [52] and integration to be a storage possibility for IoT (particularly concerning the low leakage current [53]). Indeed, they address many requirements like the lack of space on a WSN, the lifetime and necessary performances. Several applications have already been developed, combined with solar cells to supply WSN [54, 55]. However, these technologies use materials that are not very widespread on the globe and difficult to recycle. Therefore, storage solutions must stay temporary before the development of direct harvesting techniques.

1.3 Photovoltaic cells for IoT: state of the art

1.3.1 Silicon technology

If we compare the different PV technologies, the most efficient ones are, by far, III-V on Silicon multi-junctions (Fig 1.4). These cells absorb a biggest part of the solar spectrum by optimizing each subcell for one part of the spectrum. The major drawback is still its cost (from 15\$/W) for a III-V module against 1.1\$/W for a monocrystalline Si module [56]). Indeed, III-V cells use rare materials difficult to extract and to recycle.

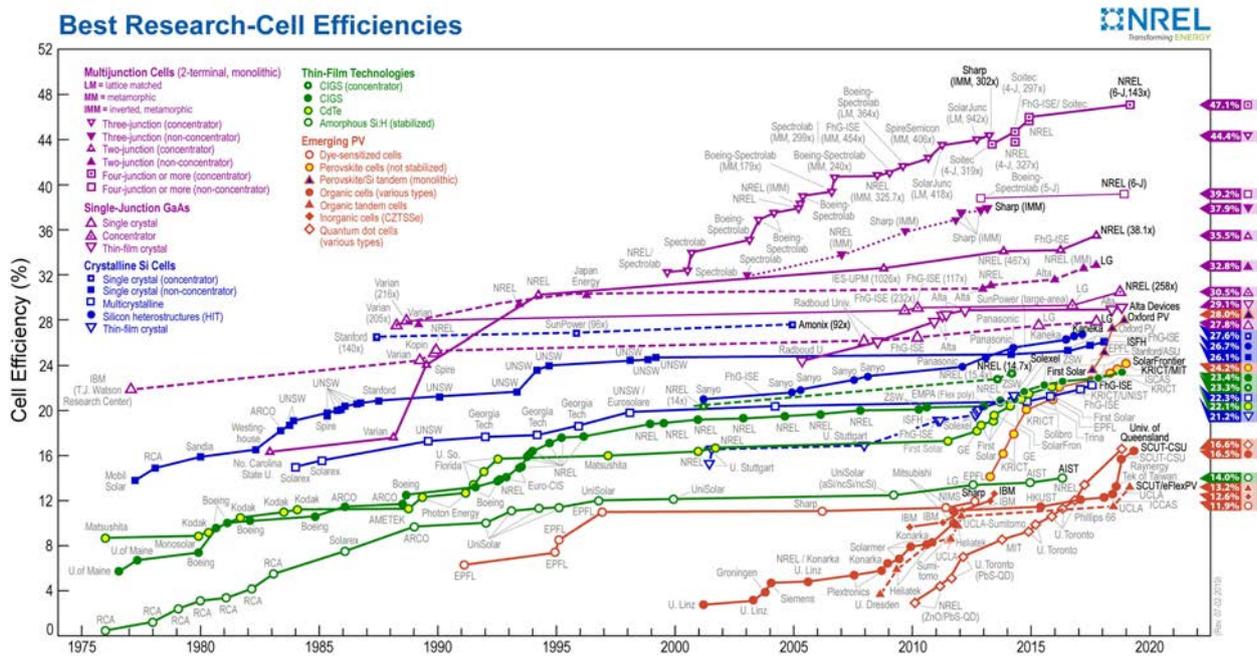


Fig. 1.4: Chart of the best solar cells performances [57, 58].

On the contrary, Silicon is the most abundant element in the Earth’s crust after Oxygen (27.7% mass [59]). Material cost is therefore much lower than for III-V cells. Today, the fabrication process of modules is so optimized that the material cost represents a big part of the total cost (30% in 2009 in the case of a Silicon module) [60]. Therefore, the

choice of a cheap material brings some advantages. Silicon solar cell is also the oldest PV sector and the most developed on an industrial scale. Despite the progression of other technologies, the Si market share remains at 95% [61, 62].

When looking to integrate a solar cell on an already fabricated device, Silicon technology seems the most obvious choice to minimize the number of fabrication steps and the number of techniques. Indeed, several steps can be done simultaneously on the same substrate for the device and the solar cell using the same equipments (doping, metallization, etching...). Moreover, crystalline defects are avoided when using epitaxy for growing III-V materials.

For IoT applications, solar cells developments tend mainly towards organic cells and Silicon nanocrystals (NC) [63]. The advantage of Si NC is, firstly, the wide absorption range depending on the size and the thickness. In theory, they can absorb wavelengths from near infrared (in bulk form) to near UV (in NC shape) [64].

By combining several cells based on Si NC in tandem, a big part of the light spectrum can be absorbed and a theoretical efficiency of 30% can be achieved (against 26% currently achieved by monocrystalline Si [57]). On a unique cell, an efficiency of 3.36% under AM1.5G (at 100 mW cm^{-1} or 1 Sun) was obtained [65].

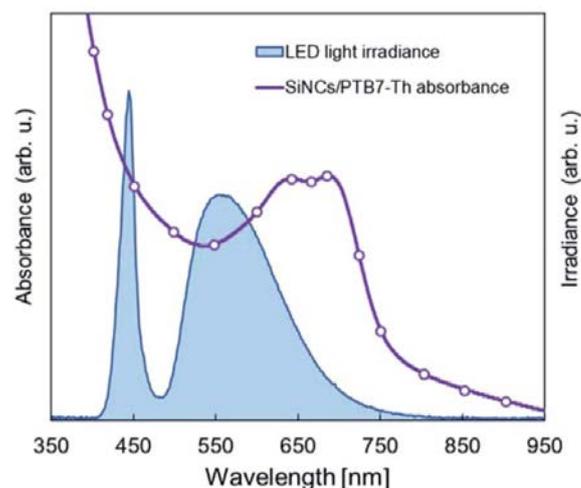


Fig. 1.5: Irradiance spectrum of a LED light and absorption spectrum of a Si NC cell [66].

In NC shape, the most absorbed wavelengths are under 450 nm, which makes it an excellent choice to convert energy from indoor lights (also under 500 nm (Fig.1.5). Some achievements measure power densities around $34 \mu\text{W cm}^{-1}$ under 1000 lux (which corresponds to a standard indoor light) [66].

Si cells also have the advantage to be easily integrated to other technologies. Si cells networks can be found in laser convertor applications [67] or a PV/Tribology nanogenerator which harvest energy from light and rain drops with a common electrode [68].

1.3.2 Vertical tunnel junctions: state of the art

Several solar cell architectures have been developed to supply the necessary power to WSN networks. Whatever the structure of interconnected cells [28] to supply MEMS

(Micro Electro-Mechanical System) or independant solar cells for sensors networks autonomy [14], several structures already operate to supply voltage to applications [69, 34]. However, most cells have a common point: they are comprised of "horizontal" pn junctions, which means perpendicular to incoming light direction.

In this thesis, a new architecture is proposed: junctions oriented parallel to the light direction, said "vertical". Indeed, several simulation works showed promising results on cascaded pn junctions to produce high voltage. The first 1D analysis was held in 1974 by Gover and Stella [70] and predicted an efficiency yield of 40% higher than the best classical cell predictions. A year later, Soukup *et al.*'s analysis [71] promised an efficiency yield of 22% (which was by far higher than the fabricated cells at that time) and an output voltage of 100 V for a 5 cm long cell. After that, other works encouraged this type of structure for their high conversion yield and mainly for their high output voltage with illimited cascaded junctions. Another advantage of this technology is the reduced electronic shadowing from the contacts. Indeed, in this architecture, it is possible to put contacts only on the extremities of the cell, leaving 100% of the illuminated surface for photons absorption and charges generation. It also reduces the series resistance that comes with contacts. However, very few practical achievements have been made. The most famous ones are the vertical multi-junctions cells commercialized by Greenfield (Fig.1.6) or Sliver cells from the eponymous society which used pasted cells. Indeed, vertical pn junctions fabrication presents a major technological challenge.

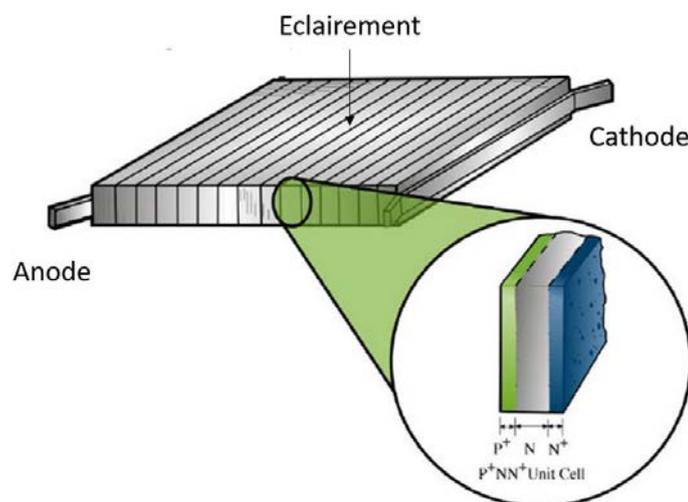


Fig. 1.6: Schematic view of Greenfield cells. Pn junctions are illuminated on the side, hence the term "vertical".

With current technologies, the different layers are fabricated horizontally by deposition or epitaxial growth. Vertical deposition is however not very homogeneous for most materials. Several techniques have been developed but they are often time and matter consuming and need supplementary steps (for cutting and pasting for example). Another solution is to use ionic implantation to locally dope the substrate with n and p types. This solution needs however a precise mask alignment to perfectly control the doping of the

n and p zones (American patent filed by IBM during the thesis [72]).

1.4 Thesis objectives

In this thesis, we want to address the supply and autonomy problem of a small electronic device (a few cm^2) through photovoltaic harvesting. To do this, we study the structure of a solar cell comprised of subcells linked by vertical tunnel junctions (Fig. 1.7) which could generate the necessary power for a WSN and would be easily integrated. Therefore, we produce a solar cell with vertical tunnel junctions (JT) doped by ionic implantation on a SOI substrate (Silicon on Insulator). The final cell is comprised of subcells connected in series to increase the output voltage. The subcells surface controls the output current. It contains only two contact zones on the side of the cell, which leaves the entire surface to absorb photons. The nanostructured surface optimizes the absorption. The texturation is studied separately and the optic/electrical compromise is studied only through passivation.

The main technological challenges posed by this structure are: on the one hand the

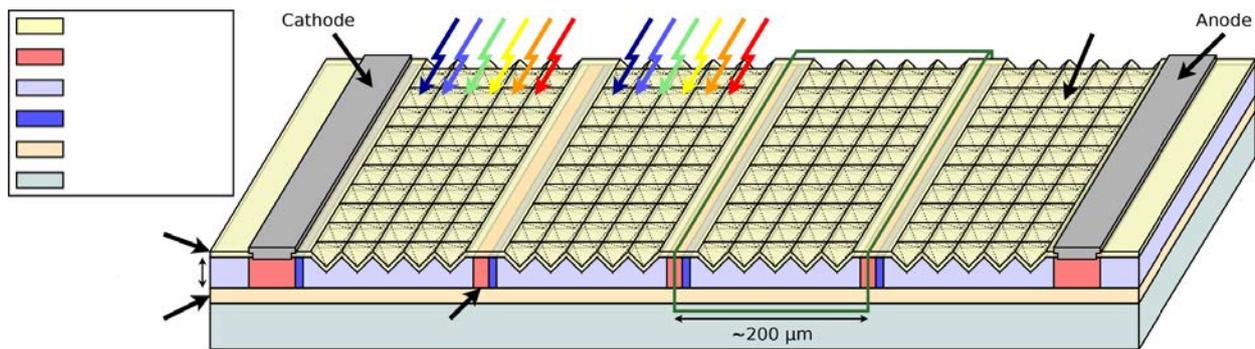


Fig. 1.7: 3 tunnel junctions in series represented between 2 contacts on a SOI substrate. The absorber surface is textured and covered an anti-reflective coating.

dimensioning and the behaviour of the tunnel junction (studied in Chapter 2 and 3). On the other hand, its production with standard procedures at the laboratory (detailed in Chapter 4) and its characterisation (presented and analyzed in Chapter 5). Indeed, conceiving such a tunnel junction needs a close understanding of the tunnel effect, including analytical models and simulation. Also, the fabrication process must be conceived to preserve the quality of tunnel zones and compensate the constraints of a thin layer.

Chapter 2 focuses on tunnel junction mechanisms on a theoretical aspect. After a review of analytical models developed to describe direct tunnel effect, the chapter presents the conception of a new model which follows a Silicon tunnel $J(V)$ curve from elementary experimental data. A second model is then described, which predicts the behaviour of a Silicon tunnel junction without input experimental data.

In Chapter 3, we describe the necessary techniques to fabricate a tunnel junction. It also determines some fabrication parameters for Chapter 4. Lastly, different aspects of the activation annealing are studied from an experimental and a simulation point of view.

Chapter 4 will detail the fabrication process of a vertical tunnel junctions solar cell and

the technological challenges remaining. The optimization of each fabrication step will be detailed and validated in the whole process. Lastly, optical and electrical optimizations such as texturization, number and spacing between tunnel junctions are also studied in this chapter.

Lastly, in Chapter 5, $J(V)$ and spectral characteristics from different samples will be analyzed to give a first estimation of this type of solar cell's performances. We will synthesize the results and propose hypotheses on possible improvements. SILVACO and PSpice simulations along with experimental tests will support these hypotheses.

References Chapter 1

- [1] T. Coëffé. *Chiffres Internet - 2018*. BDM. Aug. 29, 2018. (Visited on 07/03/2019).
- [2] S. R. Departement. *IoT: number of connected devices worldwide 2012-2025*. Statista. Nov. 27, 2016. (Visited on 07/03/2019).
- [3] I. E. Agency. "More Data, Less Energy : Making Network Standby More Efficient in Billions of Connected Devices", *International Energy Agency* (2014), p. 175.
- [4] A. Perrault. *Objets connectés : économiser de l'énergie... ou en gaspiller ? Les Smartgrids*. Aug. 15, 2018. (Visited on 07/23/2019).
- [5] *IBM Research Alliance Builds New Transistor for 5nm Tech*. June 5, 2017. (Visited on 07/23/2019).
- [6] G. P. Perrucci, F. H. P. Fitzek, and J. Widmer. "Survey on Energy Consumption Entities on the Smartphone Platform", *2011 IEEE 73rd Vehicular Technology Conference (VTC Spring)*. 2011 IEEE Vehicular Technology Conference (VTC 2011-Spring). Budapest, Hungary: IEEE, May 2011, pp. 1–6. ISBN: 978-1-4244-8332-7.
- [7] P. M. Gadonneix and World Energy Council. *Assessment of energy policy and practices*. OCLC: 754708979. London, UK: World Energy Council, 2008. ISBN: 978-0-946121-32-8.
- [8] REN21. *Global Status Report renewables 2019*. GSR2019. 2019.
- [9] T. Tsoutsos, N. Frantzeskaki, and V. Gekas. "Environmental impacts from the solar energy technologies", *Energy Policy* 33.3 (Feb. 2005), pp. 289–296. ISSN: 03014215.
- [10] *Eco2mix Données Régionales*. RTE France. Library Catalog: www.rte-france.com. Sept. 22, 2014. (Visited on 04/02/2020).
- [11] *L'Écosse toujours au top des énergies renouvelables*. Slate.fr. June 12, 2019. (Visited on 08/22/2019).
- [12] V. R. Challa et al. "A vibration energy harvesting device with bidirectional resonance frequency tunability", *Smart Mater. Struct.* 17.1 (Feb. 1, 2008), p. 015035. ISSN: 0964-1726, 1361-665X.
- [13] A. Raj and D. Steingart. "Review—Power Sources for the Internet of Things", *J. Electrochem. Soc.* 165.8 (Jan. 1, 2018), B3130–B3136. ISSN: 0013-4651, 1945-7111.
- [14] M. Danesh and J. R. Long. "An Autonomous Wireless Sensor Node Incorporating a Solar Cell Antenna for Energy Harvesting", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 59.12 (Dec. 2011), pp. 3546–3555. ISSN: 0018-9480.
- [15] M. Raza et al. "A Critical Analysis of Research Potential, Challenges, and Future Directives in Industrial Wireless Sensor Networks", *IEEE Communications Surveys & Tutorials* 20.1 (2018), pp. 39–95. ISSN: 1553-877X.

- [16] D. Pech et al. "Ultra-high-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon", *Nature Nanotech* 5.9 (Sept. 2010), pp. 651–654. ISSN: 1748-3387, 1748-3395.
- [17] M. Zennaro and A. Bagula. "Communications Options for Wireless Sensor Networks", (2017), p. 41.
- [18] C. Lethien, J. Le Bideau, and T. Brousse. "Challenges and prospects of 3D micro-supercapacitors for powering the internet of things", *Energy Environ. Sci.* 12.1 (2019), pp. 96–115. ISSN: 1754-5692, 1754-5706.
- [19] P. Film. *Solar Powering Your IoT Devices*. May 18, 2018. (Visited on 07/09/2019).
- [20] A. Harb. "Energy harvesting: State-of-the-art", *Renewable Energy* 36.10 (Oct. 2011), pp. 2641–2654. ISSN: 09601481.
- [21] C. Saha et al. "Electromagnetic generator for harvesting energy from human motion", *Sensors and Actuators A: Physical* 147.1 (Sept. 2008), pp. 248–253. ISSN: 09244247.
- [22] I. Sari, T. Balkan, and H. Külah. "An Electromagnetic Micro Power Generator for Low-Frequency Environmental Vibrations Based on the Frequency Upconversion Technique", *J. Microelectromech. Syst.* 19.1 (Feb. 2010), pp. 14–27. ISSN: 1057-7157, 1941-0158.
- [23] N. Stephen. "On energy harvesting from ambient vibration", *Journal of Sound and Vibration* 293.1 (May 2006), pp. 409–425. ISSN: 0022460X.
- [24] T. Starner. "Human-powered wearable computing", *IBM Systems Journal* 35.3 (1996), pp. 618–629. ISSN: 0018-8670.
- [25] S. Lu et al. "The enhanced performance of piezoelectric nanogenerator via suppressing screening effect with Au particles/ZnO nanoarrays Schottky junction", *Nano Res.* 9.2 (Feb. 2016), pp. 372–379. ISSN: 1998-0124, 1998-0000.
- [26] F. G. Brundu et al. "IoT Software Infrastructure for Energy Management and Simulation in Smart Cities", *IEEE Trans. Ind. Inf.* 13.2 (Apr. 2017), pp. 832–840. ISSN: 1551-3203, 1941-0050.
- [27] R. Moalla et al. "Huge gain in pyroelectric energy conversion through epitaxy for integrated self-powered nanodevices", *Nano Energy* 41 (Nov. 2017), pp. 43–48. ISSN: 22112855.
- [28] J. Lee et al. "A miniaturized high-voltage solar cell array as an electrostatic MEMS power supply", *Journal of Microelectromechanical Systems* 4.3 (Sept. 1995), pp. 102–108. ISSN: 10577157.
- [29] D. Li and P. H. Chou. "Maximizing efficiency of solar-powered systems by load matching", *Proceedings of the 2004 international symposium on Low power electronics and design - ISLPED '04*. the 2004 international symposium. Newport Beach, California, USA: ACM Press, 2004, p. 162. ISBN: 978-1-58113-929-7.
- [30] R. Pell. *Solar cell eliminates battery in IoT multi-sensor*. eeNews Power. Apr. 11, 2019. (Visited on 07/09/2019).
- [31] O. Amiot. *The Future of IoT in Solar Energy: How Innovative Technology is Expanding the Solar Sector*. (Visited on 07/09/2019).
- [32] R. Bogue. "Solar-powered sensors: a review of products and applications", *Sensor Review* 32.2 (Mar. 23, 2012), pp. 95–100. ISSN: 0260-2288.
- [33] M. Fisac, F. X. Villasevil, and A. M. López. "High-efficiency photovoltaic technology including thermoelectric generation", *Journal of Power Sources* 252 (Apr. 2014), pp. 264–269. ISSN: 03787753.

- [34] J. Schubert et al. "High-Voltage GaAs Photovoltaic Laser Power Converters", *IEEE Transactions on Electron Devices* 56.2 (Feb. 2009), pp. 170–175. ISSN: 0018-9383.
- [35] W. Saeed et al. "RF Energy Harvesting for Ubiquitous, Zero Power Wireless Sensors", *International Journal of Antennas and Propagation* 2018 (2018), pp. 1–16. ISSN: 1687-5869, 1687-5877.
- [36] H. Jabbar, Y. Song, and T. Jeong. "RF energy harvesting system and circuits for charging of mobile devices", *IEEE Trans. Consumer Electron.* 56.1 (Feb. 2010), pp. 247–253. ISSN: 0098-3063.
- [37] V. R. Challa, M. G. Prasad, and F. T. Fisher. "A coupled piezoelectric–electromagnetic energy harvesting technique for achieving increased power output through damping matching", *Smart Mater. Struct.* 18.9 (Sept. 1, 2009), p. 095029. ISSN: 0964-1726, 1361-665X.
- [38] D. Linden. *Handbook of batteries*. In collab. with Internet Archive. New York : McGraw-Hill, 2002. 1498 pp.
- [39] *Réglementation • Enix Power Solutions*. Enix Power Solutions. Library Catalog: www.enix-power-solutions.fr. (Visited on 04/16/2020).
- [40] T. Company. *Wayback Machine*. June 4, 2013. (Visited on 04/16/2020).
- [41] *Zinc-Air Hybrid Buses Get Closer to Market*. Green Car Congress. (Visited on 04/16/2020).
- [42] N. Kularatna. "Rechargeable batteries and their management", *IEEE Instrum. Meas. Mag.* 14.2 (Apr. 2011), pp. 20–33. ISSN: 1094-6969.
- [43] ChibiM. *Eneloop rechargeable batteries. Tests and more in 2020*. <https://eneloop101.com/>. Library Catalog: eneloop101.com. (Visited on 04/16/2020).
- [44] D. Aurbach et al. "A short review on the comparison between Li battery systems and rechargeable magnesium battery technology", *Journal of Power Sources* 97-98 (July 2001), pp. 28–32. ISSN: 03787753.
- [45] *NiMH battery technology, how to charge Nickel Metal Hydride Batteries tutorial for design engineers, as well as NiMH chargers*. (Visited on 04/16/2020).
- [46] J. M. bibinitperiod K. J. Kwon. *Samsung is recalling the Galaxy Note 7 worldwide over battery problem*. CNNMoney. Library Catalog: money.cnn.com. Sept. 2, 2016. (Visited on 04/16/2020).
- [47] *Lithium-ion Batteries Outlook to 2029, 4th Edition*. Roskill. Apr. 30, 2020. (Visited on 04/17/2020).
- [48] M. Conner. *EDN - Lithium-ion capacitor combines more than 100,000 charge cycles, low self-discharge rate*. EDN. Library Catalog: www.edn.com Section: Product. July 31, 2008. (Visited on 04/15/2020).
- [49] Y. Maletín et al. "Supercapacitors: Old problems and new trends", *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*. Ed. by I. V. Barsukov et al. Vol. 229. Series Title: NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2006, pp. 51–62. ISBN: 978-1-4020-4810-4.

- [50] W. Li et al. "Comparison of supercapacitor and lithium-ion capacitor technologies for power electronics applications", 5th IET International Conference on Power Electronics, Machines and Drives (PEMD 2010). Brighton, UK: Institution of Engineering and Technology, 2010, pp. 241–241. ISBN: 978-1-84919-231-6.
- [51] A. Chu. "Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles I. Initial characterization", *Journal of Power Sources* 112.1 (Oct. 24, 2002), pp. 236–246. ISSN: 03787753.
- [52] H. Dura et al. "Cost analysis of supercapacitor cell production", *2013 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP)*. 2013 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP). Alghero, Italy: IEEE, June 2013, pp. 516–523. ISBN: 978-1-4673-4430-2 978-1-4673-4429-6.
- [53] X. Yue et al. "Estimation of the dynamic leakage current of a supercapacitor in energy harvesting powered autonomous wireless sensor nodes", *2017 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*. 2017 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC). Broadbeach, QLD: IEEE, Oct. 2017, pp. 278–281. ISBN: 978-1-5386-1019-0.
- [54] X. Yue et al. "Development of an Indoor Photovoltaic Energy Harvesting Module for Autonomous Sensors in Building Air Quality Applications", *IEEE Internet Things J.* 4.6 (Dec. 2017), pp. 2092–2103. ISSN: 2327-4662.
- [55] M. Habibzadeh et al. "Hybrid Solar-Wind Energy Harvesting for Embedded Applications: Supercapacitor-Based System Architectures and Design Tradeoffs", *IEEE Circuits Syst. Mag.* 17.4 (2017), pp. 29–63. ISSN: 1531-636X.
- [56] K. Patel. *Solar Panels Cost*. SolarEnergyForUs. Feb. 21, 2020. (Visited on 09/28/2020).
- [57] NREL. *Best Research-Cell Efficiency Chart Photovoltaic Research* NREL. (Visited on 07/05/2019).
- [58] M. A. Green et al. "Solar cell efficiency tables (version 54)", *Prog Photovolt Res Appl* 27.7 (July 2019), pp. 565–575. ISSN: 10627995.
- [59] A. A. Yaroshevsky. "Abundances of chemical elements in the Earth's crust", *Geochem. Int.* 44.1 (Jan. 2006), pp. 48–55. ISSN: 0016-7029, 1556-1968.
- [60] M. Fathi et al. "Cost-effective photovoltaics with silicon material", *Physics Procedia* 2.3 (Nov. 2009), pp. 751–757. ISSN: 18753892.
- [61] J. P. Joly. *Solaire photovoltaïque : les technologies et leurs trajectoires*. Encyclopédie de l'énergie. Mar. 1, 2019. (Visited on 07/09/2019).
- [62] F. Ise. *Photovoltaics Report*. Sept. 16, 2020, p. 50.
- [63] M. Kasemann et al. "Photovoltaic energy harvesting for smart sensor systems", SPIE Microtechnologies. Ed. by U. Schmid, J. L. Sánchez de Rojas Aldavero, and M. Leester-Schaedel. Grenoble, France, May 17, 2013, 87631T.
- [64] S. Ögüt, J. R. Chelikowsky, and S. G. Louie. "Quantum Confinement and Optical Gaps in Si Nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.* 79.9 (Sept. 1, 1997), pp. 1770–1773. ISSN: 0031-9007, 1079-7114.
- [65] Y. Ding et al. "Optical, electrical, and photovoltaic properties of silicon nanoparticles with different crystallinities", *Appl. Phys. Lett.* 107.23 (Dec. 7, 2015), p. 233108. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.

- [66] M. Otsuka et al. "Silicon nanocrystal hybrid photovoltaic devices for indoor light energy harvesting", *RSC Advances* 10.21 (2020), pp. 12611–12618. ISSN: 2046-2069.
- [67] P. Jenkins et al. "Silicon Solar Arrays for Laser Power Transfer Applications", 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC). Waikoloa Village, HI: IEEE, June 2018, pp. 3352–3356. ISBN: 978-1-5386-8529-7.
- [68] Y. Liu et al. "Integrating a Silicon Solar Cell with a Triboelectric Nanogenerator *via* a Mutual Electrode for Harvesting Energy from Sunlight and Raindrops", *ACS Nano* 12.3 (Mar. 27, 2018), pp. 2893–2899. ISSN: 1936-0851, 1936-086X.
- [69] J. Ohsawa et al. "A GaAs Micro Solar Cell with Output Voltage over 20 V", *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (Part 1, No. 12A Dec. 15, 1999), pp. 6947–6951. ISSN: 0021-4922, 1347-4065.
- [70] A. Gover and P. Stella. "Vertical multijunction solar-cell one-dimensional analysis", *IEEE Transactions on Electron Devices* 21.6 (June 1974), pp. 351–356. ISSN: 0018-9383.
- [71] R. J. Soukup. "High-voltage vertical multijunction solar cell", *Journal of Applied Physics* 47.2 (Feb. 1976), pp. 555–559. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [72] S. W. Bedell et al. "(54) Type IV Semiconductor based high voltage laterally stacked multi-junction photovoltaic cell". Pat. 2018.

Chapter 2

Tunneling effect modelling

The solar cell presented in this thesis works mainly thanks to tunnel junctions. Therefore, the first step is to understand this phenomenon. First, we study the behaviour of a Silicon tunnel junction through a physical model. After describing different working principles, this chapter presents a review of the principal models that apply to the studied junctions. Following the review, two new models, developed on Matlab, are detailed. These models analyse the $I(V)$ curve of a tunnel junction on a broader domain than what will be necessary for Chapter 3.

2.1 Theory and principle

2.1.1 What is tunneling effect?

Tunneling effect is a quantum phenomenon experimentally found in 1958 by Leo Esaki [73] when strongly doping Germanium diodes. Resulting $I(V)$ curves had a curious "S" shape instead of a classic diode curve. To understand this phenomenon, we must scale down to the electron and represent matter with band diagrams.

A first condition necessary for tunneling effect to appear is a high doping level (which means higher than the densities of state in the Valence and Conduction bands $N_A > N_V$ and $N_D > N_C$). The junction is then qualified as degenerate. These two zones can be side by side or surround an ultra-thin layer (called tunnel oxide). High doping strongly change the band diagrams on each side of the junction, which thins the junction in the middle. The following picture can represent the tunneling effect:

Throw 10 balls on a wall, they will rebound back to you. Now, if the wall is thin enough and we throw again 10 balls against it, 1 or 2 will be found on the other side. Technically, the balls do not go "through" the wall but rather appear on the other side. Despite the word "tunnel", electrons do not cross the potential barrier. It is their probability to be on the other side which becomes higher than 0. This probability is represented by the Transmission Coefficient (TC) which measures the probability for a charge to cross the barrier. In the manuscript, we will use the words "cross" or "go through" but their meaning should not be taken literally.

2.1.2 Different types of tunneling effects

Two types of structure can generate a tunneling effect: a highly doped pn junction or a pin junction with a thin oxide layer to materialize the insulator barrier. Several types of tunneling effects can be sorted into two families: direct tunneling effects and assisted tunneling effects (Fig. 2.1).

Among the first types, the most known are the direct tunneling effect or Band-to-Band Tunneling (BTBT) and the Fowler-Nordheim (FN) in the higher part of the oxide barrier. In the second family, we find tunneling effects using intermediate electronic states created by defects. The most known one is the Trap-Assisted Tunneling (TAT) that we find under high direct bias and reverse bias. TAT effect can be declined in elastic tunneling (when the energy and the momentum are kept) and inelastic. Other tunneling effects (hopping TAT, inelastic...) are also known [74] and are used in some microscopy techniques [75]. In our structure, they will be considered as negligible or non existing.

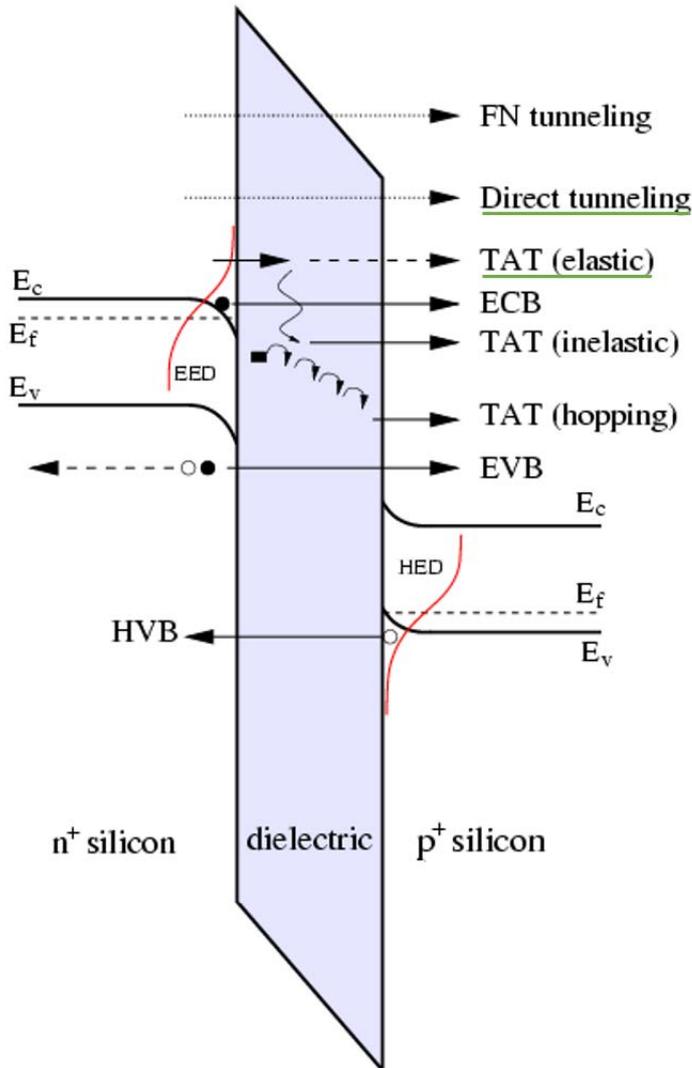


Fig. 2.1: Schematic representation of different types of tunneling effect. Example with a tunnel oxide junction. [76]

In the case of a p+/n+ junction without oxyde, we mainly find the direct tunneling effect (BTBT) and assisted (TAT) (underlined in green on Fig. 2.1). The first one can be observed under low direct bias when the alignment of electronic states allows it. The second one can be observed under high bias (before the drift regime) or in very polluted materials which favor traps (intermediate electronic states). In the manuscript, we consider the direct tunneling effect or BTBT as predominant.

2.1.3 Why a S shape?

We now know the necessary conditions to obtain a tunneling effect (high doping levels and a thin potential barrier) but it does not explain yet the particular shape of tunnel junctions I(V) curves. To explain that, we need to consider the evolution of the band diagrams when a bias is applied. We call I_P the peak current (the S hump) and V_P its associated voltage. The hollow part of the S, or valley, will correspond to I_V and V_V (Fig. 2.2a).

When no bias is applied, Fermi levels around the junction are aligned; no electron flows and no current is measured. When the applied bias increases in direct (Fig. 2.2b), Fermi levels separate and occupied electronic states on the **n side** are aligned with empty states on the **p side**: some charges can then cross the junction by tunneling effect. Electrons with energies between E_{Fn} on the n side and E_{Fp} on the p side can move (eventhough some charges can be found outside these limits). Then, the higher the bias (Fig. 2.2c), the more charges can cross to occupy empty states on the other side of the barrier. The peak is obtained when E_{Fn} is aligned with E_V and corresponds to V_P . When the applied bias increases further (Fig. 2.2d), part of the occupied states are in front of the forbidden gap on the p side. They can not cross anymore. Less and less charges can cross when the bias keeps increasing and the current decreases until reaching a minimum at the valley. After that, drift effect takes over tunneling effect. Indeed, when the bias keeps increasing, the barrier's height reduces and charges on the higher electronic states can "jump" over the barrier. From there, the curve becomes similar to a classic diode's one under direct bias and the same equations apply. It is to be noted that drift regime does not start when tunneling effect stops but simultaneously around V_V .

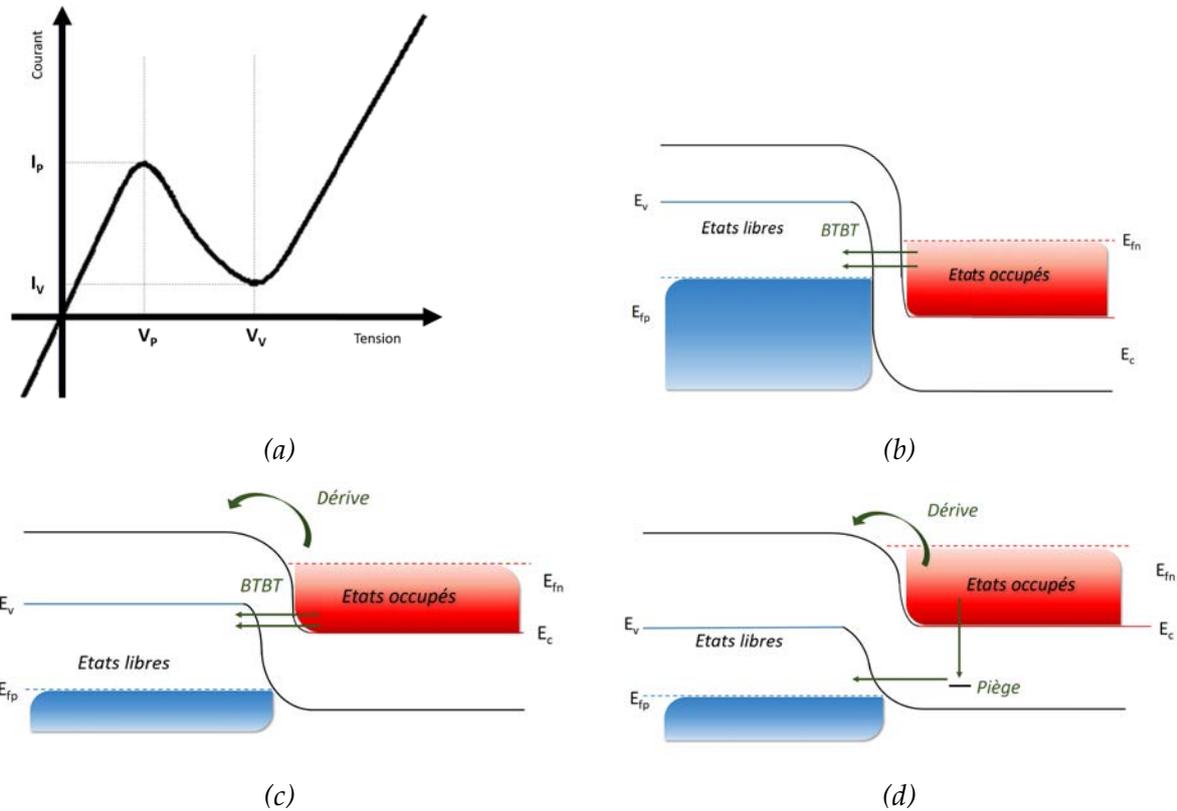


Fig. 2.2: Schematic representation of the evolution of the tunnel junction under direct bias. (a) Ideal tunnel curve. (b) Band diagram under low direct bias under V_p . (c) Band diagram under higher direct bias between V_p and V_v . (d) Band diagram for a direct bias higher than V_v .

2.2 Transmission coefficient

2.2.1 The matrix transfer method (TM)

As mentioned before, tunneling effect occurs when charges cross a potential barrier. Mathematical modelling of tunneling effect is represented by the transmission coefficient TC . This parameter gives the probability for a charge, with a given energy, to cross the junction. Among the different methods commonly used to calculate TC , we chose the transfer matrix method (TM) which is easy to implement and uses less computing power [76].

Equation

Transfer Matrix Method

The TM method uses two main expressions [77]:

$$E < qV_0 : TC = \frac{1}{1 + \frac{(qV_0)^2 \sinh^2(k_1 W_{SCR})}{4E \cdot (qV_0 - E)}} \quad (2.1)$$

$$E > qV_0 : TC = \frac{1}{1 + \frac{(qV_0)^2 \sin^2(k_1 W_{SCR})}{4E \cdot (E - qV_0)}} \quad (2.2)$$

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m_e^* |qV_0 - E|}{\hbar^2}}$$

with V_0 the barrier potential, W_{SCR} the space charge region's width and E the charge energy.

Equation 2.1 calculates TC for electrons crossing with a tunneling effect through a barrier W_{SCR} wide whereas equation 2.2 calculates TC for electrons crossing with a drift effect over the barrier. To understand how we incorporate TC in the model, it is necessary to understand how the current varies between I_P and I_V . This is represented by the TC evolution with the bias applied on a tunnel junction (Fig. 2.3).

When $0 < V < V_P$, Fermi levels separate and more charges cross the junction. TC increases until its peak which corresponds to V_P . When $V_P < V < V_V$, part of the charges is not in front of empty states and the tunneling effect decreases. The same goes for TC which drops until 0. Around V_V (not at V_V exactly), the drift effect starts to appear then takes over.

Equation

Electrons Category

For each applied bias, electrons are sorted into 2 categories (Eq. 2.3 and 2.4) to apply the corresponding equation between equations 2.1 and 2.2.

$$E_{tunnel} = \left\{ E, E_f - qV < E < qV_{bi} - E_g - \frac{qV}{2} \right\}, \quad (2.3)$$

$$E_{drift} = \{ E, E > qV_{bi} - E_G - qV/2 \}, \quad (2.4)$$

with V_{bi} the built in voltage and E_G the forbidden gap between the Valence and Conduction bands.

For the first model, only tunneling TC will be used and integrated in the calculations. As the drift probability is far higher than the tunneling probability, separating the two contributions allows a better precision on the tunneling contribution.

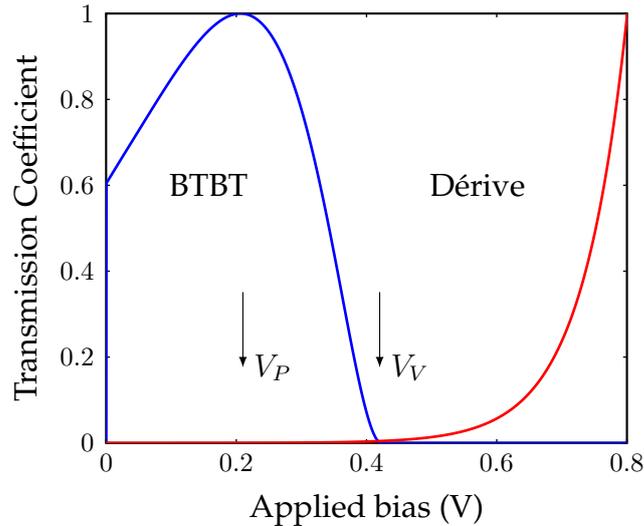


Fig. 2.3: Calculation of TC for tunneling regime (blue) and drift regime (red). Both curves are normalized separately.

2.2.2 From tunneling regime to drift regime

Once TC is modelled, tunneling and drift regimes contributions are calculated simultaneously. However, it is important to understand how the transition between both regimes occurs. Fig. 2.4 represents TC for bias from -1.6 V to 1.2 V on a Silicon tunnel junction. Charges have energies between E_C and E_{Fn} for electrons and between E_{Fp} and E_V (fixed at 0 eV) for holes. The absence of charges between 0 and 0.8 eV corresponds to the forbidden gap between E_V and E_C (considering a Band Gap Narrowing Effect). We observe 2 holes regimes. One with low TC , for tunneling regime, and one with near to 1 TC , for drift regime. The higher the bias, the stronger the tunneling effect. On the electrons side, 2 regimes can also be distinguished with 2 TC curvatures. In tunneling regime, TC curves bend downwards then go linear and curve upwards under high bias. On this chart, we see that the transition from one regime to another is continuous and both phenomena are complementary.

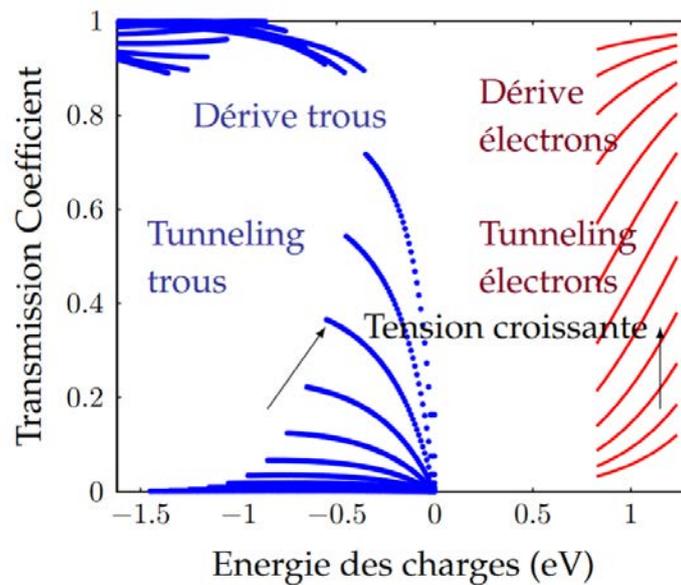


Fig. 2.4: TC calculation for holes (blue) and electrons (red) under different direct bias on a Si tunnel junction with $N_D > N_A$. Tunneling and drift regimes are distinguished by a gap for holes and by a curvature change for electrons.

Result

Transmission Coefficient (TC)

Modelling and understanding the tunneling effect use a key parameter: the Transmsission coefficient TC . It can be calculated by several methods depending on the tunneling type, transfer type and the junction geometry. In this work, we choose to separate two contributions: the direct tunneling effect and the drift effect. Each contribution corresponds to a transfer mode through the junction. The tunneling $I(V)$ curve represents the transition from the tunneling regime to the drift regime. Moreover, temperature influences both contributions by changing Fermi levels.

Calculating TC is a challenge at the transition between the two regimes. To achieve this, we choose to separate both contributions and take only the tunneling regime for the following model. The second contribution will be taken into account in a second model to be closer to the reality.

2.3 Direct tunnel effects models comparison

2.3.1 Different modelling approach

Tunneling effects appear or not according to the material, the barrier and electronic states configurations. For each tunneling effect, several analytical models exist with different approaches. Generally, two approaches are taken: local and non local.

In the first one, we consider a charge transfer between the Valence and Conduction bands on the same side (local transfer). It is easier to model. In the second approach, we consider an effective transfer from one side to the other side of the junction which is

more realistic. Several recent works [78, 79] have shown that the second approach is more precise and allows a better accuracy between simulations and experimental data. Several approaches can be taken to model the tunneling effect itself. A first approach is to consider charges movement the same way as local Shockley-Read-Hall recombination. This is the case for Hurkx' model [80] or Klaassen's [81]. This approach is better suited to model TAT, by considering traps like electronic states with emission and capture rates. In most models, we consider effective charges transport. Distinction can be made between direct and indirect gap materials like Kane's model [82]. In this thesis, we model direct tunneling effect. First, we review and compare corresponding models developed from 1958. For Kane's model, we will take the indirect gap case to compare it on a Silicon junction.

2.3.2 Studied models

In this part, we will compare six direct tunneling models between 1958 and 2008. In a first time, we briefly describe the structure of each model, then we compare them on a p+/n+ Silicon junction under direct bias.

Tsu-Esaki model (1973)

This model [83] is based on a precedent 1D model published in 1971 [84]. The one from 1973 calculates a finite number of periods and a free mean path for electrons. It can be applied on several successive barriers. The effective mass is calculated for non perturbed structures. 3D Schrödinger is solved for a periodic potential on one dimension. TC is supposed to depend only on k_l (wave vector in the barrier's dimension). The current density is the following expression:

$$J = \frac{qm_e^*k_B T}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty TC(E_l) \cdot \ln \left(\frac{1 + \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_l}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_{Fp} - E_l - qV}{k_B T}\right)} \right) dE_l \quad (2.5)$$

where m_e^* is the electron effective mass and E_l is the electron energy along k_l . This expression is general and valid whatever the semiconductor type (direct or indirect gap).

Kane model (1961)

In 1961, Kane developed a model similar to Esaki's one [82] but with a different approach. This theory is adapted from Keldysh [85] on Zn indirect tunneling effect assisted by phonons. Kane arrived at a similar expression as Keldysh [86] but separately as the two scientists belonged to opposite countries during the Cold War. No transmission coefficient is calculated but the model is based on a state density function D_{Kane} which is

calculated from state densities f_1 and f_2 on both sides of the junction:

$$D_{Kane} = \int [f_1(E_1) - f_2(E_2)] \left[1 - \exp\left(-\frac{E_1}{E_t}\right) \right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{E_2}{E_t}\right) \right] dE \quad (2.6)$$

This function is null when the charge is outside Fermi levels. Other later models [81, 80] use similar functions. In equation 2.6, E_t is the transverse component of the electron energy. Index 1 and 2 refer to bands before and after the transfer. When a bias is applied, 3 regimes are distinguished by comparing the electron energy with the applied bias. The total current expression has a constant part, integrates state functions on energy (approximated to step functions at 0 K) and D_{Kane} . Tunneling current characteristics are mainly governed by the D_{Kane} coefficient which takes into account phonons effect for indirect gap materials.

Karlovsky model (1962)

This model [87] was elaborated from Tsu-Esaki's [73] but simplified.

$$E_1 = E_{Fn} - E_C, \quad E_2 = E_V - E_{Fp},$$

$$J = A \int_{E_C}^{E_V} \frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{4k_B T} \sqrt{(E - E_C)(E_V - E)} dE. \quad (2.7)$$

This expression is valid when the distance between the Fermi levels and the bands is small ($\leq 2k_B T$). By taking $E_{Fn} - E_{Fp} = qV$, this expression becomes:

$$J = A' \cdot qV(E_1 + E_2 - qV)^2, \quad (2.8)$$

which is a polynomial function depending on the applied bias and the Fermi levels only. However, an uncertainty remains on the expressions of A and A' which are not explicitly given in the original publication. Comparing with other models, we can associate these parameters to scale factors and units balance.

Duke model (1969)

In 1969, Duke [88] wrote what was the state of the art on tunneling effect theory. He compared different existing models, their drawbacks and advantages. The model compared in this review (Fig. 2.5) is the one described as the most accurate one. In this model, the barrier profile is corrected by a coefficient introduced in the electrical field expression. However, it does not give reliable current values for high defects concentrations and tends to over estimate the valley current under high direct bias.

Hurkx model (1992)

Hurkx [80] chose to calculate a recombination of charges contribution rather than a current tunnel by using this expression (Eq. 2.9) for the BTBT effect.

$$R_{BTBT} = -B|F|^\sigma D_{Hurkx} \exp\left(\frac{-F}{F_0}\right), \quad (2.9)$$

where F is the local electrical field. σ is a coefficient which equals 2 for direct tunneling and 2.5 for indirect tunneling (such as Silicon). D_{Hurkx} is calculated according to Keldysh and Kane theory, except in the case of a reverse or null bias. Hurkx proposes a simplified expression:

$$D_{Hurkx} = \frac{1}{\exp\left(\frac{-E_{Fp}-qV}{k_B T}\right)+1} - \frac{1}{\exp\left(\frac{-E_{Fn}-qV}{k_B T}\right)+1}, \quad V < 0 \quad (2.10)$$

$$(2.11)$$

$$D_{Hurkx} = D_{Kane}, \quad V > 0$$

This function equals 1 when the electron energy lies between E_{Fn} and E_{Fp} and equals 0 elsewhere. This approach corresponds to a local approach as described before. Its drawbacks compared to the non local approach were highlighted by Hermle *et al.*[79].

Klaassen model (1991)

Klaassen model [81] focuses mainly on TAT effect. The same way as Hurkx model, it calculates a recombination contribution instead of a tunneling current density. The total tunneling effect is comprised of two contributions: direct tunneling effect with R_{BTBT} described in equation 2.9 and a TAT mechanism at direct and reverse bias with:

$$R = \frac{n_t p_t - r_n r_p n_l^2}{\tau_p (n_t + r_n n_l) + \tau_n (p_t + r_p n_l)} - R_{BTBT}, \quad (2.12)$$

where r_n and r_p are emission probabilities, n_t and p_t are charges concentrations in tunneling in the depletion zone. τ_n and τ_p are capture rate. Tunneling current density is then obtained by integrating this recombination rate:

$$R_{BTBT} = -\frac{dJ}{dE} \cdot F. \quad (2.13)$$

After the brief description of the different models, we will compare them to determine which one is the most accurate. We remind here that it is a list of models concerning BTBT only under direct bias.

2.3.3 Models comparison

Calculus methods for material parameters (effective masse, intrinsic concentrations) and the way physical phenomena are taken into accounts (BGN, transmission coefficient) are

different for each model. That is why, for the sake of a relevant comparison, it is necessary to harmonize the calculation methods for known physical parameters and use updated values. This work compares models for a Silicon pn junction (without tunneling oxide) with high doping levels. One of the key parameters is the transmission coefficient, which gives the probability for an electron with a given energy E to cross a barrier V_0 high and a wide. For the most known physical parameters, we use values at 300 K calculated with the last updated models.

With the parameters listed in the table 2.1, tunneling current density curves for each model at high direct bias are calculated (Fig.2.5). For each curve, we expect a S shape.

- Hurkx model works only under reverse bias and does not appear on direct bias simulation. Klaassen model does not present any tunneling peak and gives very high current densities.
- Duke and Tsu-Esaki models present a very low current density and the curves show no tunneling peak with these parameters contrary to the curves published in 1971 [84].
- Kane and Karlovsky models show intermediate current densities and we can observe a tunneling peak under direct bias. However, Kane's model can not simulate the curve after the peak because the D_{Kane} coefficient equals 0 outside the tunneling regime 2.6.

This comparison shows that Karlovsky model gives the best shape for a tunneling I(V) curve. However, it remains incomplete because it does not include important parameters such as the transmission coefficient and does not cover the valley regime nor the transition towards the drift regime.

Name	Value	Unit	Reference
T	300	K	
$N_C(300)$	2.89×10^{19}	at/cm ³	Couderc <i>et al.</i> [89]
$N_V(300)$	1.04×10^{19}	at/cm ³	Couderc <i>et al.</i> [89]
$n_{i0}(300)$	9.65×10^{19}	at/cm ³	Couderc <i>et al.</i> [89]
$E_A - E_V$	45×10^{-3}	eV	Sze et Ng [90]
$E_C - E_D$	44×10^{-3}	eV	Sze et Ng [90]
BGN	ΔE_G	eV	Schenk <i>et al.</i> [91]
Masses effectives	m_c, m_v	kg	Couderc <i>et al.</i> [89]
N_A	8.0×10^{19}	at/cm ³	
N_D	2.0×10^{20}	at/cm ³	
S	64	μm^2	
V	$[-0.9, 0.5]$	V	

Tab. 2.1: Default parameters.

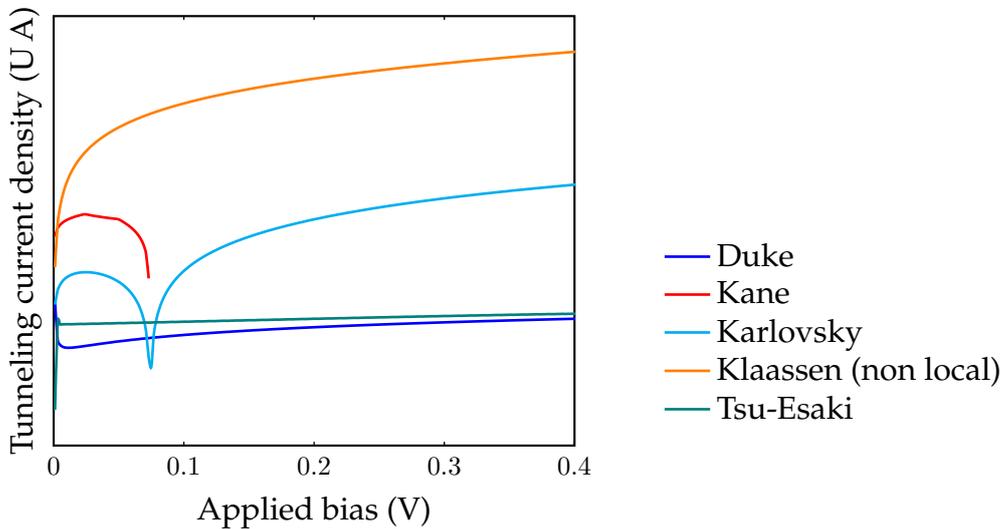


Fig. 2.5: Comparison of direct tunneling models under direct bias. S shape can be obtained with a linear scale.

Result

Models comparison

The comparison of direct tunneling analytical models on a Silicon junction shows that the local approach is not the most accurate. Among the models based on non local approach, we choose Karlovsky model [87] which is a simplified version of Tsu-Esaki [84]. Indeed, this model is the only one to present a S shape with physical

parameters calculated with updated models. However it remains incomplete because it does not calculate the transition from the tunneling regime to the drift regime and is valid only under specific doping and temperatures conditions.

2.4 New model: Indirect model I

2.4.1 General description

In this section, we present a new model [92] developed to complete Karlovsky's model on the tunneling current and the valley current. Each current is linked to a specific charge transport mode. For the first one, we consider a BTBT regime, modelled by a third order polynom P_3 pondered by a detailed TC . For the second current, we consider a transition from the tunneling regime to the drift regime using a TAT model developed by Chynoweth *et al.*[93]: J_{Ch} . This methodology is similar to a semi-empirical approach developed by Demassa and Knott [94] and completed by Roy [95] at the beginning of the 1970s. Two scale factors A and A' will be introduced to ponder the tunneling and drift regimes contributions respectively. The following equation (Eq. 2.14) shows the first model.

$$J = A \cdot TC \cdot P_3 + A' \cdot J_{Ch} \quad (2.14)$$

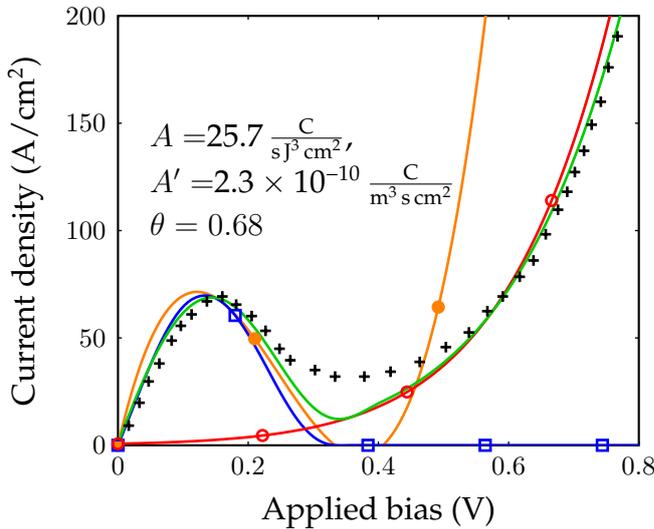


Fig. 2.6: Successive improvements of the simulation of an experimental curve on a Silicon diode [96]. $N_A = 1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$, $N_D = 1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$, $T = 300 \text{ K}$.

2.4.2 Tunneling regime

At low direct bias, two key points are considered: the current peak I_P and the valley current I_V . In the first model, the tunneling current is comprised of two terms: the TC

and a third order polynomial, P_3 , inspired from Karlovsk model (Eq. 2.15).

$$J_{BTBT} = TC \cdot P_3, \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial J_{BTBT}}{\partial V} = TC'(V) \cdot P_3(V) + TC(V) \cdot P_3'(V). \quad (2.16)$$

Equation

Model I: tunneling regime

To get extrema in V_P et V_V , J_{BTBT} should satisfy the following conditions:

$$\text{à } V = 0 : P_3(0) = 0, \quad (2.17)$$

$$\text{à } V = V_P : TC' = 0 \Rightarrow P_3'(V_P) = 0, \quad (2.18)$$

$$\text{à } V = V_V : TC \approx 0 \Rightarrow P_3(V_V) = 0. \quad (2.19)$$

In reality, the last condition is an approximation as tunneling effect does not stop exactly at V_V , but at a slightly higher bias. This first approximation allows a local minimum at the right voltage. These three conditions lead to the following expression for the polynomial part:

$$P_3 = V \cdot (V^2 - \nu_{pv}V + \nu_{pv}V_V - V_V^2), \quad (2.20)$$

with

$$\nu_{pv} = \frac{3}{2}(V_V + V_P). \quad (2.21)$$

With the scale factor A and TC , equation 2.20 translates the tunneling effect contribution in the $I(V)$ curve.

When we draw the polynomial part only (orange curve, Fig. 2.6), we see that peak and the vally are aligned with experimental data, but the slopes around I_P do not correspond. We see however that incorporating the TC (blue curve, Fig. 2.6) corrects the slopes and aligns the peak on the experimental V_P .

2.4.3 Valley current

As the TC coefficient is calculated for the tunneling part only, the end of the polynomial curve is null (Fig 2.6 courbe bleue). Chynoweth equation [93] (red curve) improves the accuracy of the model by correcting the valley voltage and increasing the valley current I_V on the global $I(V)$ curve (black curve). This current, called valley current or excess current, is the most difficult part to model as it is the transition between tunneling and drift regimes.

Equation

Model I: valley current

$$J_{Ch} \propto D_v P, \quad (2.22)$$

with

$$P = \exp\left(-\frac{\alpha E_t^{3/2}}{F}\right), \quad (2.23)$$

$$E_t = E_G - qV + E_{Fn} + E_{Fp}, \quad (2.24)$$

$$F = 2 \frac{\sqrt{V_{bi} - V}}{W_{SCR}}, \quad (2.25)$$

$$\alpha = \theta \cdot 4 \frac{\sqrt{2m_e^*}}{3q\hbar}, \text{ with } 0.5 < \theta < 1.5. \quad (2.26)$$

E_t is the barrier energy (proportional to the potential difference between both sides of the junction), F is the maximal electrical field for an abrupt junction and P is the probability for a charge to cross the gap (which is similar to the TC). D_v is the volumic density of occupied states above the valence band for a given energy (which means occupied states at the defects levels). For a pure material, this density would be very low, leading to a low excess current.

The current expression including the valley current contribution gives the following expression:

$$J = A \cdot TC \cdot V(V^2 - \nu_{pv}V + \nu_{pv}V_V - V_V^2) + A' \cdot J_{Ch}(\theta) \quad (2.27)$$

The valley current shape depends mainly on θ (Fig. 2.7). Indeed, the model has three input parameters (N_A , N_D and T) and three adjusting parameters (scale factors A , A' and θ). With this expression, the valley current is not null (Fig. 2.6, solid black curve) and the drift regime follows experimental data.

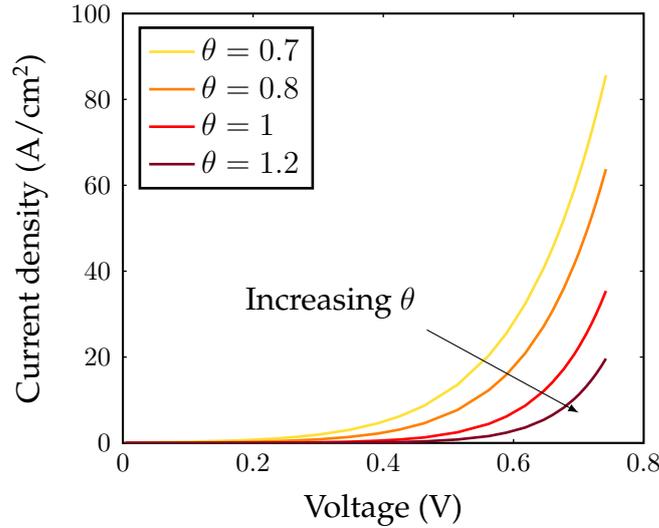


Fig. 2.7: Influence of the parameter θ on the shape of the drift regime curve.

2.4.4 Influence of the temperature

As mentioned for Karlovsky model, hypotheses leading to the third order polynomial are valid only when the quasi Fermi levels are below $2k_B T$. The Fermi levels vary with the temperature and the doping levels. The higher the temperature and the doping levels, the thinner the bands. By calculating the width of the Fermi levels, we can draw the limits of the model's accuracy, for both doping types (Fig. 2.8). For 1×10^{20} at/cm³, the $2k_B T$ limit is reached from 345 K. $3k_B T$ and $4k_B T$ limits are also drawn to measure the error margin between these limits. Therefore, if the model is applied to a junction doped at 1×10^{20} at/cm³ at 300 K, the $2k_B T$ limit is crossed but the $3k_B T$ one is not yet reached. The model can be at the limit of its accuracy but with still exploitable results.

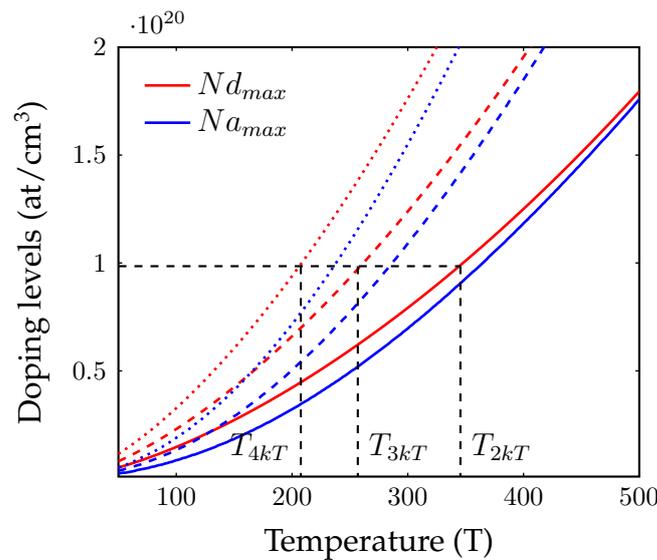


Fig. 2.8: Doping levels for which $E_C - E_{F_n}$ and $E_V - E_{F_p}$ equal $2k_B T$ (plain curves), $3k_B T$ (dashed curves), $4k_B T$ (dotted curve) for Silicon.

In order to confirm the last point, we tested the model's behaviour at different tem-

peratures (Fig. 2.9). The simulated curve is drawn for temperatures from 200 K to 500 K. The tunnel junction is doped at 1×10^{20} at /cm³. Therefore, the $2k_B T$ limit is at 345 K. If we compare the evolution of curves at different temperatures, we see an improvement of the fit when the temperature increases. The space at the valley current decreases and the peak and valley currents come closer to the experimental curve. Particularly on the 300 K and 400 K curves, simulated curves are closer between each other and the experimental one. However, a too low temperature leads to a more important shift. Indeed, at 200 K, the curve is below the $4k_B T$ limit and the voltage shift at the peak and the valley is more important.

On the contrary, at 500 K, the temperature is well in the model's limit but too far from the experimental conditions. Therefore, an important shift is also observed.

To sum up, the theoretical $2k_B T$ limit can be surpassed and simulations can stay close to experimental values as long as the $3k_B T$ is not crossed. We also see that, when we don't know the experimental temperature condition, it can be found back by applying the model at different temperatures. When the temperature is too high or too low, the simulated curve drifts away from the experimental curve.

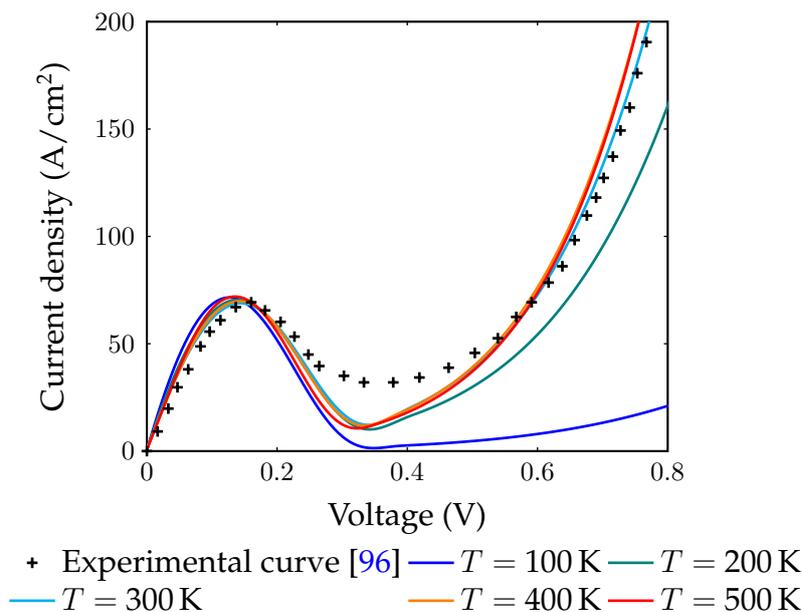


Fig. 2.9: Impact of the temperature on the tunnel junction model.

Result

Model I

After calculating the Transmission Coefficient, we developed a first model which objective is to follow an experimental curve from 3 input parameters: the two doping levels and the temperature. The simulated curve is then adjusted with 3 parameters: two scale factors A and A' for each contribution (tunneling and drift) and a θ parameter which corrects the drift part curvature. The final form of this first model is comprised of a polynomial part inspired by Karlovsky model completed

by the TC and the Chynoweth model for the valley part.

$$J = A \cdot TC \cdot V(V^2 - \nu_{pv}V + \nu_{pv}V_V - V_V^2) + A' \cdot J_{Ch}(\theta) \quad (2.28)$$

This model is able to follow an experimental Si junction tunnel curve and is able to show a valley part relatively close to the experimental curve compared to other analytical models found in the state of art [79].

2.5 New model: direct model II

2.5.1 Description

In the previous part, we saw that from 3 input parameters (doping levels and temperature), we could adjust a theoretical curve on an experimental one and deduce the tunneling and drift contributions. In this part, we search to extend the model to apply it in direct, which means to predict the shape of the $I(V)$ curve and the positions of the peak and valley voltages without any experimental data as an input. As for the first model, we work on a Silicon p+/n+ junction. The algorithm follows the steps described below. To determine V_P , we use the calculation of TC with the same relationship as precedently (Eq. 2.3) adding a K factor (around 1.46) which adjusts E_{tunnel} (Eq. 2.29), the energy of tunneling charges.

$$E_{tunnel} = \left\{ E, E_f - qV < \mathbf{K} \cdot E < qV_{bi} - E_g - \frac{qV}{2} \right\}, \quad (2.29)$$

$$E_{drift} = \left\{ E, E \geq qV_{bi} - E_g - \frac{qV}{2} \right\}, \quad (2.30)$$

In this model, we also apply the drift TC for the second part of the equation to replace Chynoweth model. Once TC is calculated, V_P corresponds to the voltage at which TC_{tunnel} is maximum.

Description

Modele II: Variable V_x

We also introduce a new variable: V_x which is the 0 of the line crossing the two extrema of the $I(V)$ characteristic (V_P, I_P) and (V_V, I_V) (Fig 2.10). Indeed, the difference $V_x - V_V$ can be linked to the ratio I_P over I_V , commonly known as the Peak to Valley Current Ratio $PVCR$.

$$V_x - V_P = (V_x - V_V) \cdot PVCR \quad (2.31)$$

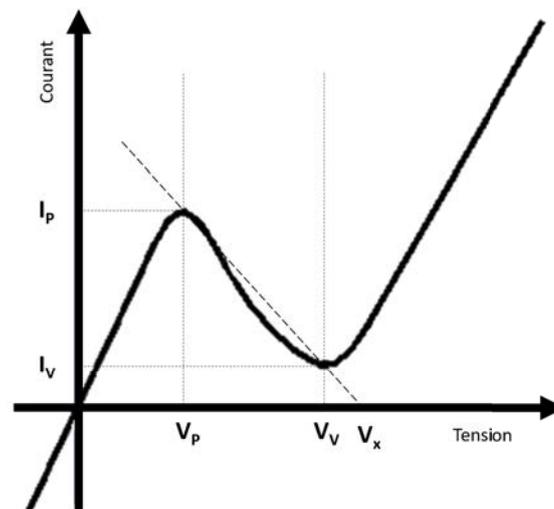


Fig. 2.10: Representation of V_x on a model $I(V)$ curve.

The $PVCR$ is used to indicate the tunnel junction performance. The higher the ratio, the higher the current across the junction.

To determine V_x and V_V , we need to link them to the $PVCR$. For this, we gathered several tunnel junctions $I(V)$ characteristics for $PVCR$ going from 1.26 to 5.55. For each curve, we extracted the V_x and V_V voltages. When we draw this quantity with the $PVCR$, we find a semi-empirical relationship which works on a broad range of $PVCR$ with a correlation factor above 95% (Fig 2.11).

$$V_x - V_V = \alpha \cdot PVCR^\beta \quad (2.32)$$

This relationship allows us to determine $V_x - V_V$ from the $PVCR$ only. α and β parameters are determined by the number of points extracted from publications (Fig 2.11). With the collected points, we find: $\alpha = 400.81$ V and $\beta = -1.083$.

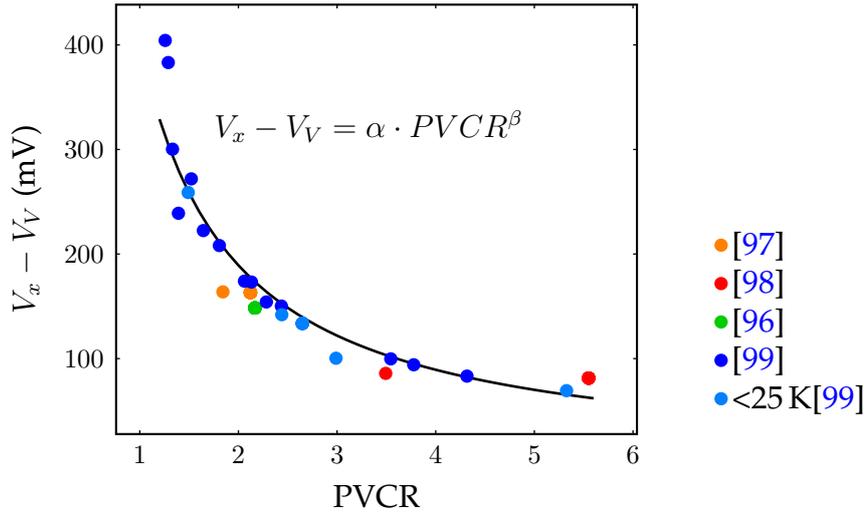


Fig. 2.11: Empirical relation between PVCR and $V_x - V_V$.

Then, the polynomial part of the first model is kept but the hypotheses are changed. Indeed, we saw that the third condition concerning V_V is approximative.

Equation

Modele II: Construction

This model's hypotheses are:

$$\text{at } V = 0 : P_3(0) = 0, \quad (2.33)$$

$$\text{at } V = V_P : TC' = 0 \Rightarrow P_3'(V_P) = 0, \quad (2.34)$$

$$\text{at } V = V_V : TC' = 0 \Rightarrow P_3'(V_V) = 0. \quad (2.35)$$

The following polynom is deduced:

$$P_3 = V \cdot (V^2 - \nu_{pv}V + 3 \cdot V_V \cdot V_P), \quad (2.36)$$

For the valley part, we replace Chynoweth model by the drift contribution TC_{drift} . The total TC is the sum of the tunnel and the drift contributions and allows to cover the whole curve and the transition from one regime to another. The final expression of this model is:

$$J_{th} = A \cdot TC \cdot V \cdot (V^2 - \nu_{pv}V + 3 \cdot V_V \cdot V_P), \quad (2.37)$$

$$\text{with } \nu_{pv} = \frac{3}{2}(V_V + V_P)$$

We see that the ponderation A and A' of the previous model is replaced by a unique scale factor A . Indeed, this model gives a first approximation on the shape of the curve and on the position of the peak and valley voltages but does not describe the current amplitudes. A better approximation of the current would be possible by including the fabrication process (in particular the activation annealing of dopants) but this subject is not covered in this manuscript.

2.5.2 Error estimation

To measure the reliability of this new model, we gathered several $J(V)$ characteristics [97, 98, 96, 99]. As this model is semi-empirical, its precision can be increased by collecting more data points for the relation between $PVCR$ and $V_x - V_V$. For this study, we collected data from 19 experimental curves. For each curve, we extract doping levels, $PVCR$ and the temperature. $PVCR$ range from 1.26 to 5.55 and temperatures from 10 K to 387 K which covers a representative range of the variety of tunnel junctions. It is to be noted that this model works only for temperatures higher than 200 K. Experimental curves measured at low temperatures are used to check the accuracy of the model.

First, we determine the K coefficient (Eq. 2.29) for each curve by comparing the experimental value of V_P and its value calculated from TC . We find values from 0.8 to 1.5 with an average value of 1.46 (and a standard deviation of 0.55) which we will keep as a default value.

To compare the simulations, we measure the residual shift by:

$$SS_{res} = \frac{1}{N} \sum \left(\frac{J_{th} - J_{exp}}{J_{th}} \right)^2 \quad (2.38)$$

with N the number of points. Between the first simulation without any optimisation of the K coefficient and the one where we use an average value of K , the SS_{res} decreased by 70.9%. Lastly, for each experimental data (J_{exp}), we draw the associated theoretical curves (J_{th}) and we compare the peak and valley voltage positions as well as the shape of the theoretical curve (Fig. 2.12). First, we see that the most predictable curves are the ones with a steep slope in the ohmic region, which means a lower series resistance. The SS_{res} error on curves having a S shape only, decreases by 1.4% compared to the error on all the curves.

When we compare the shift between V_V and V_P theoretical and experimental values, we measure:

- V_P : an average shift of 2.83% or 0.018 V
- V_V : an average shift of 1.47% or 0.025 V

Once more, this model being semi-empirical, its precision increases with the number of experimental curves used to determine the K factor and V_x . The same way, to measure the error, the values presented above should evolve by adding new curves. However, prediction error on V_V and V_P remains below 3%.

Result

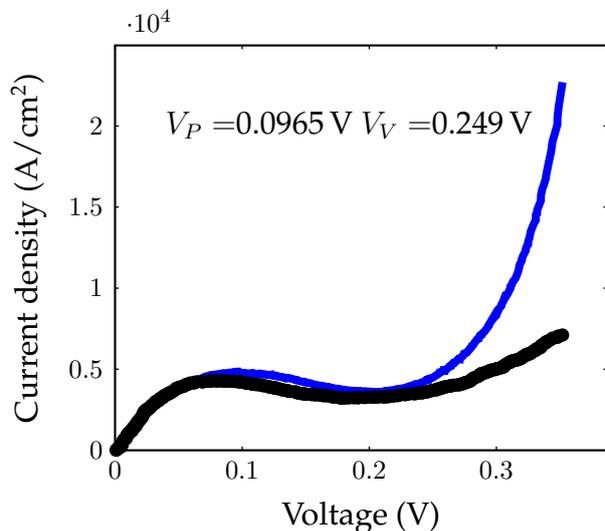
Model II

The second model developed in this chapter predicts the behaviour of a tunnel junction from 4 input parameters: the doping levels, the temperature and the $PVCR$. In particular, it can predict the values of V_P and V_V with precisions below 3% on Silicon tunnel junctions published in several independant papers.

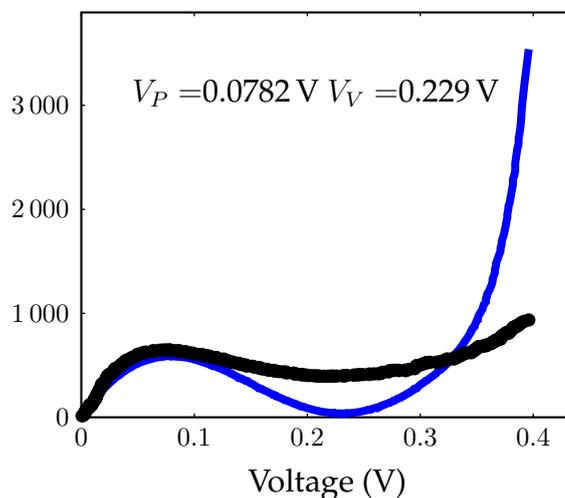
2.6 Conclusion Chapter 2

In this chapter, we saw that the tunnel junction modelling was complex and, at his date, not completely solved. After a review of different models sorted from the litterature, we developed a new model to correlate experimental curves and determine the contributions of tunneling and drift effects. A second model was then proposed to predict the shape of an experimental curve, especially the position of peak and valley voltages from doping and *PVCR*. These two models were developed for Silicon p+/n+ tunnel junctions with a dominant direct tunneling effect. The study of these models allowed a better understanding of the tunneling regime and especially on the transition between the tunneling and the drift regimes.

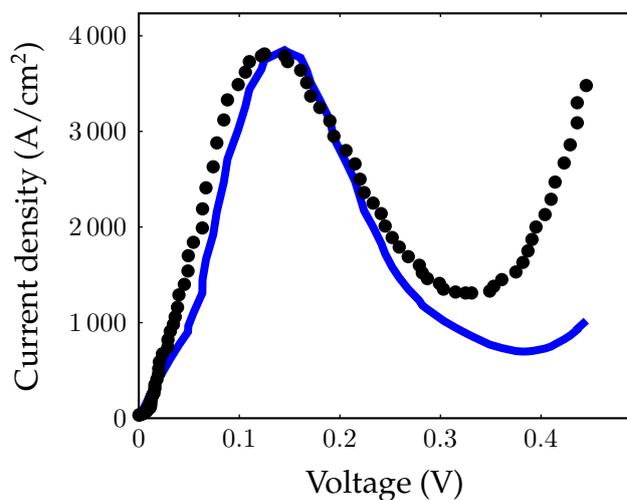
In the following chapter, we will focus on the fabrication of the tunnel junctions. Especially, we will detail the techniques using ionic implantation, the fabrication process and associated characterisations.



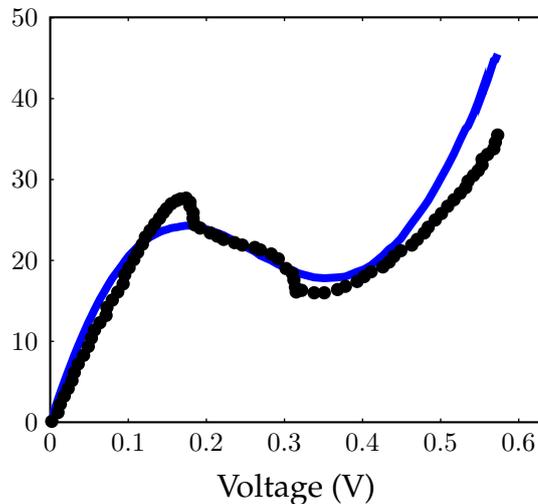
(a) Silicon nanowire [99] with
 $PVCR = 1.332$
 $N_A = 1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$
 $N_D = 6 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$



(b) Silicon nanowire [99] with
 $PVCR = 1.645$
 $N_A = 1 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$
 $N_D = 6 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$



(c) Silicon nanowire [99] with
 $PVCR = 2.989$
 $N_A = 9 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$
 $N_D = 5 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$



(d) Silicon junction [97] with
 $PVCR = 1.843$
 $N_A = 5 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$
 $N_D = 2 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$

Fig. 2.12: Examples of model II application on different p+/n+ Silicon junctions. Indicated values of V_V and V_P are calculated with the model.

References Chapter 2

- [73] B. T. Matthias and R. M. Bozorth. "Ferromagnetism of a Zirconium-Zinc Compound", *Physical Review* 109.2 (Jan. 15, 1958), pp. 604–605. ISSN: 0031-899X.
- [74] S. Gong, Z. H. Zhu, and Z. Li. "Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19.7 (2017), pp. 5113–5120. ISSN: 1463-9076, 1463-9084.
- [75] S. K. Khanna and J. Lambe. "Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy", *Science* 220.4604 (June 24, 1983), pp. 1345–1351. ISSN: 0036-8075, 1095-9203.
- [76] A. Gehring. *Dissertation Andreas Gehring*. 2003. (Visited on 10/23/2017).
- [77] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum Mechanics, 2 Volume Set*. Wiley, 1992. ISBN: 978-0-471-56952-7.
- [78] Y. Liu et al. "Modeling Multijunction Solar Cells by Nonlocal Tunneling and Subcell Analysis", *IEEE Journal of Photovoltaics* 8.5 (Sept. 2018), pp. 1363–1369. ISSN: 2156-3381, 2156-3403.
- [79] M. Hermle et al. "Numerical simulation of tunnel diodes for multi-junction solar cells", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16.5 (Aug. 2008), pp. 409–418. ISSN: 10627995, 1099159X.
- [80] G. A. M. Hurkx, D. B. M. Klaassen, and M. P. G. Knuvers. "A new recombination model for device simulation including tunneling", *IEEE Transactions on electron devices* 39.2 (1992), pp. 331–338.
- [81] D. B. M. Klaassen. *Simulation of semiconductor devices and processes*. W. Fichtner, D. Aemmer. Vol. 4. Physical Modelling for Bipolar Device Simulation. Zurich (Switzerland): Hartung-Gorre, Sept. 12, 1991.
- [82] E. O. Kane. "Theory of Tunneling", *Journal of Applied Physics* 32.1 (Jan. 1961), pp. 83–91. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [83] R. Tsu and L. Esaki. "Tunneling in a finite superlattice", *Applied Physics Letters* 22.11 (June 1973), pp. 562–564. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [84] R. Tsu and L. Esaki. "Nonlinear Optical Response of Conduction Electrons in a Superlattice", *Applied Physics Letters* 19.7 (Oct. 1971), pp. 246–248. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [85] Keldysh. "Behaviour of non-metallic crystals in strong electric fields", *Soviet Physics JETP* 6.4 (Apr. 1958).
- [86] E. O. Kane. "Zener tunneling in semiconductors", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 12.2 (1960), pp. 181–188.

- [87] J. Karlovsky. "Simple Method for Calculating the Tunneling Current of an Esaki Diode", *Physical review* 127.2 (1962).
- [88] C. Duke. *Tunneling in Solids*. Academic Press. Vol. 167. supplement 10. New York: Solid State Physics, 1969. 356 pp.
- [89] R. Couderc, M. Amara, and M. Lemiti. "Reassessment of the intrinsic carrier density temperature dependence in crystalline silicon", *Journal of Applied Physics* 115.9 (2014), p. 093705.
- [90] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007. 815 pp. ISBN: 978-0-471-14323-9.
- [91] A. Schenk. "Finite-temperature full random-phase approximation model of band gap narrowing for silicon device simulation", *Journal of Applied Physics* 84.7 (Oct. 1998), pp. 3684–3695. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [92] N. Moulin et al. "Tunnel junction I(V) characteristics: Review and a new model for p-n homojunctions", *Journal of Applied Physics* 126.3 (July 21, 2019), p. 033105. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [93] A. G. Chynoweth, W. L. Feldmann, and R. A. Logan. "Excess tunnel current in silicon Esaki junctions", *Physical Review* 121.3 (1961), p. 684.
- [94] T. A. Demassa and D. Knott. "The prediction of tunnel diode voltage-current characteristics", *Solid State Electronics* (1969).
- [95] D. K. Roy. "On the prediction of tunnel diode I–V characteristics", *Solid-State Electronics* 14.6 (1971), pp. 520–523.
- [96] Y. Yan and A. C. Seabaugh. "Silicon-based tunnel diode technology". PhD thesis. Notre Dame, Indiana, 2008.
- [97] Jinli Wang et al. "Silicon tunnel diodes formed by proximity rapid thermal diffusion", *IEEE Electron Device Lett.* 24.2 (Feb. 2003), pp. 93–95. ISSN: 0741-3106, 1558-0563.
- [98] A. Fave et al. "Fabrication of Si tunnel diodes for c-Si based tandem solar cells using proximity rapid thermal diffusion", *Energy Procedia* 124 (Sept. 2017), pp. 577–583. ISSN: 18766102.
- [99] H. Schmid et al. "Silicon Nanowire Esaki Diodes", *Nano Letters* 12.2 (Feb. 8, 2012), pp. 699–703. ISSN: 1530-6984, 1530-6992.

Chapter 3

Conception and tunnel junction fabrication

In this chapter, we are particularly interested in the fabrication of the tunnel junction (TJ) and we will follow the fabrication steps. Firstly, we choose the most adapted doping technique for the cell's geometry. Secondly, we will focus on the ionic implantation and determine key parameters. Thirdly, we will study the activation effect during the post doping annealing and its influences over the doping profiles.

3.1 How to dope the tunnel junction?

In the case of a vertical tunnel junction, we want a contrasted doping profile with a high n+ doping level on one side and a high p+ doping level on the other ($> N_C, N_V$ respectively). Both zones must be clearly separated to not compensate each other on a too wide distance ($< 1 \mu\text{m}$) (Fig. 3.1).

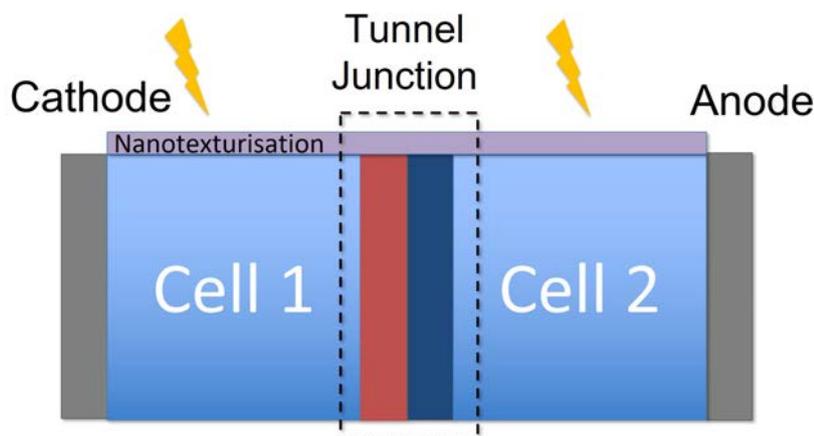


Fig. 3.1: Schematic view of a doping profile on a vertical tunnel junction (not to scale). The red zone represents the n+ zone, the deep blue zone represents the p+ zone. The cell is illuminated from above.

3.1.1 Doping technique choice

The doping step is a key step in the fabrication process of a tunnel junction. Indeed, it is the step which will determine if the junction will be of a tunnel type and which types of tunnel effects will occur. To dope Silicon, the most currently used elements are located in the columns III and V of the periodic table of elements, especially Boron and Phosphorus (for types p and n respectively). In addition to their opposite charges, these species are characterized by their mass and size. Boron is smaller than Phosphorus (with a radius of 85 pm versus 100 pm) and can penetrate the matter much more easily, particularly Silicon (which has a radius of 111 pm). Therefore, it will be easier to obtain a p doping in depth. On the contrary, Phosphorus is better suited for a high doping close to the surface and amorphization due to its heavy mass. To dope Silicon, several techniques are available. The main techniques are thermal diffusion, epitaxy and chemical vapor deposition (CVD). Each technique is suited for different geometries and species. However, they are more suited for horizontal layers. Doping and epitaxial growth are possible on vertical layers but pose several technological challenges (deposition and doping are not uniform, cristallinity is not the same on both directions, fill factor is limited...).

For these reasons, we chose to collaborate with other laboratories on ionic implantation. It is a widely used technique which has several advantages. It can dope whole surfaces or localized zones defined by a mask. Doping depth is controlled by the implantation energy. Default doping profiles have a gaussian shape, which limits the uniformity in the substrate. However, adding several implantations at different energies can improve this aspect. In this thesis, we choose this technique as it appears to be the best suited to dope Silicon on a vertical tunnel junction geometry.

3.1.2 Ionic implantation principle

The principle of ionic implantation is described below (Fig. 3.2). Ions are extracted from a source (in solid or gaseous form) to create a plasma under high voltage. These ions are lead to a magnet which applies a magnetic field of fixed intensity. This magnetic field deviates the ions and sorts them according to their mass. Heavy ions are located on the external curve of the bend whereas lighter ones are located on the internal curve. Only ions with the selected mass continue towards the sample. The others are stopped by a variable diaphragm. The ion beam arrives then on the sample and penetrates the substrate according to its energy.

3.1.3 Key parameters for ionic implantation

During an ionic implantation, several parameters must be adjusted.

- **Dose** : it is the number of ions (expressed in at/cm^2) sent to the sample. It is controlled by the current which counts implanted ions on the sample. The dose is not uniform in depth but follows a gaussian bell with ΔR_p as its width (Fig. 3.3).

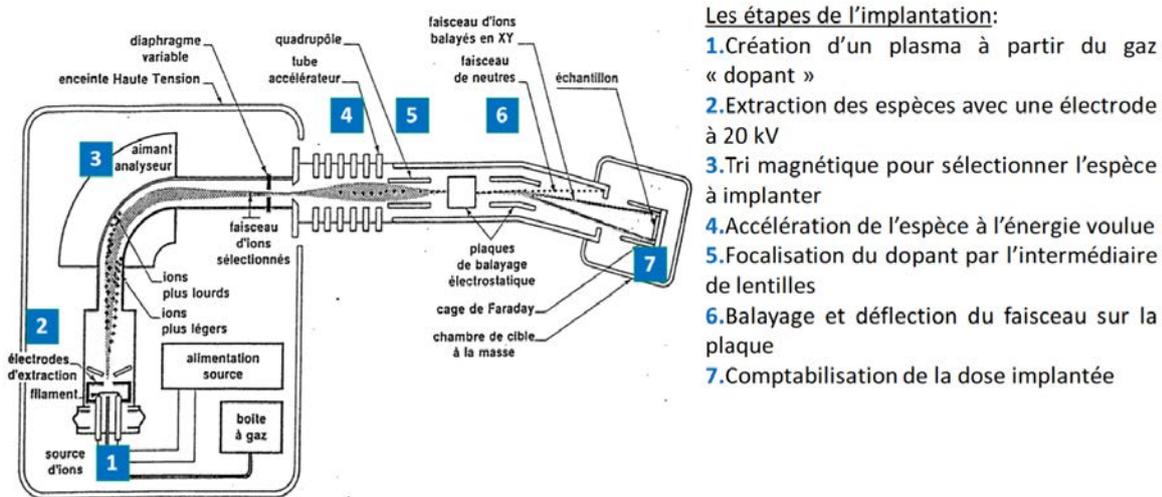


Fig. 3.2: Schematic view of an ion beam implanter (CIME Grenoble INP)

- **Energy** : it is the acceleration energy reached by ions. The higher it is, the higher the speed at which ions arrive on the surface. Therefore, the energy directly controls the depth of the doped zone, which means the maximum of the gaussian profile (R_p parameter on Fig 3.3).
- **Implantation angle** : to implant a monocrystalline material, we generally apply a tilt angle on the sample. This angle avoids canalization phenomena which appear when atoms arrive perpendicular to cristalline planes. Indeed, against dense planes, atoms are strongly slowed down whereas against empty planes, they penetrate deeply in the substrate. The resultaing doping profiles are very heterogeneous.

Generally, implanters are fixed on a tilt angle of 7° , which corresponds to no cristalline structure [101]. There are only 2 parameters left to optimize. Doses are calculated using conversion tables to obtain the necessary dopings for a tunnel junction ($N_A > N_V$ for Boron and $N_D > N_C$ for Phosphorus).

To calculate energies, we combine several implantation energies in order to obtain a high doping level on a relatively uniform depth.

3.1.4 Used implanters

To do our ionic implantations, we used 2 ion beam implanters located at CIME-MINATEC in Grenoble and at LAAS in Toulouse.

The implanter at CIME-MINATEC

This implanter, fabricated in 1970, was used in the industry before its reconversion for research and teaching in 1990. It can implant wafers from 2 to 4 inches and contains an automatic mechanical charging/discharging system. It can implant 3 dopants (Boron, Phosphorus and Arsenide) on nominal energies from 30 to 200 keV (hence its name: Implanter IMC 200 for Mid Current Implanter 200keV) and doses from 10^{11} at/cm² to

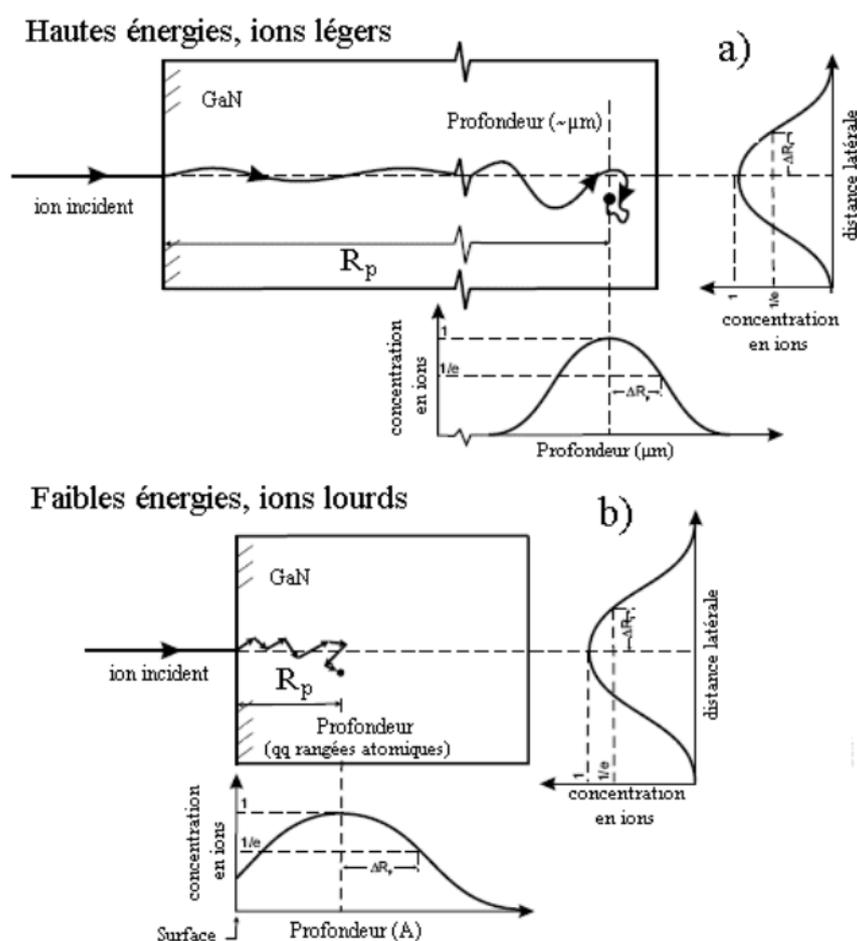


Fig. 3.3: Schematic view of the mean free path of 2 types of ions projected on 2 axes [100]. (a) Light ions or implanted at high energies easily penetrate the substrate leading to a high R_p . (b) Heavy ions or implanted at low energies stay close to the surface leading to a small R_p .

10^{16} at/cm² at 7° (axial tilt). In practice, its maximal energy is now 150 keV. Sources are gaseous and therefore, very easy to switch (a few minutes). Although the implantation time is very different from one specie to another depending on the dose, this implanter is close to INL laboratory and allows high enough energies to have deep junctions. Moreover, it is possible to implant several samples at once thanks to a designed sample holder which can be manually charged and can precisely align the samples on the beam.

The implanter at LAAS

This implanter (Fig. 3.4), fabricated in 1985, was retrofitted in 2007 by IBS company. It can implant Boron, Arsenide, Phosphorus, Silicon, Argon, Magnesium and Oxygen on energies from 3 to 190 keV and doses between 10^{12} at/cm² and 10^{16} at/cm² with a similar 7° tilt angle. During an implantation, the source temperature can vary from 60 °C (for gaseous Boron) to 350 °C (for solid Phosphorus). For security reasons, several hours are needed when switching the source to let them cool down. Then vacuum must be pumped back in the chamber. Charging is done manually and allows only one sample at a time (6 inches maximum). This equipment is mainly used to dope semi-conducting chips but

can also be used for surface treatment at low energy. Its main advantages are to implant at higher energies and take smaller samples.



Fig. 3.4: Photography of the implanter at LAAS in Toulouse. The beam comes from the left side and arrives on the sample located in the chamber on the right.

Result

Summary of ionic implantation parameters

Among the different doping techniques for Silicon, ionic implantation appears as the most adapted for a vertical configuration. This technique requires to adjust 2 parameters: doses and energies for each specie. On the two implanters used, the tilt angle was fixed at 7° with respect to the beam's direction. In the following part, we will discuss how to adjust these two parameters to obtain a uniform doping profile in depth and with a high enough doping level to have a long tunnel junction.

3.2 Implantation parameters with SILVACO

In this part, we will determine implantation parameters by simulation, mainly:

- the implantation mask's thickness to precisely locate the TJ;
- implantation doses and energies for Boron and Phosphorus.

Graphically speaking, data related to Boron will be coloured in blue whereas data related to Phosphorus will be coloured in red.

3.2.1 Presentation of the structure and simulation validation

The following simulations are run with SILVACO on the Athena software. The simulated structure is comprised of a stack of a p-type Silicon layer ($1.1 \mu\text{m}$) doped at $1.0 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$,

a Silicon Nitride (SiN) layer (500 nm) and a Silica (SiO₂) layer (100 nm). A 2 μm wide trench is dug through the mask (SiN + SiO₂) and in 300 nm of Silicon (Fig. 3.5).

Aimed doping levels are 1.0×10^{20} at/cm³ for Boron and 2.0×10^{20} at/cm³ for Phosphorus with a strongly doped zone the deepest possible. Thus, we aim to keep a n-type doping dominant in the TJ. Corresponding implantation doses are 1.5×10^{15} at/cm² for Phosphorus and 1.0×10^{15} at/cm² for Boron. After some experimental tests, we adjust the doses to 1.7×10^{15} at/cm² for Phosphorus and 1.2×10^{15} at/cm² for Boron to reach the doping levels mentioned above. Implantations of the two types are done on opposite angles (+7° for one specie and -7° for the second one) in order to separate the two zones in the Silicon (Fig. 3.5). Indeed, these opposite implantation angles allow a natural separation between the two zones (thus removing the need for a double lithography). The n+ zone will naturally align on one side at the bottom of the mask's aperture whereas the p+ zone will align on the opposite side (blue and red zones on Fig. 3.5).

On the chart 3.5, the tunnel junction will be more effective on the vertical part (solid box) than the horizontal part (dashed box) which often brings a series resistance. Visible spots in the substrate come from the numerical simulation. This effect can be reduced by increasing the ray tracing number and refining the mesh but at the cost of the calculation time.

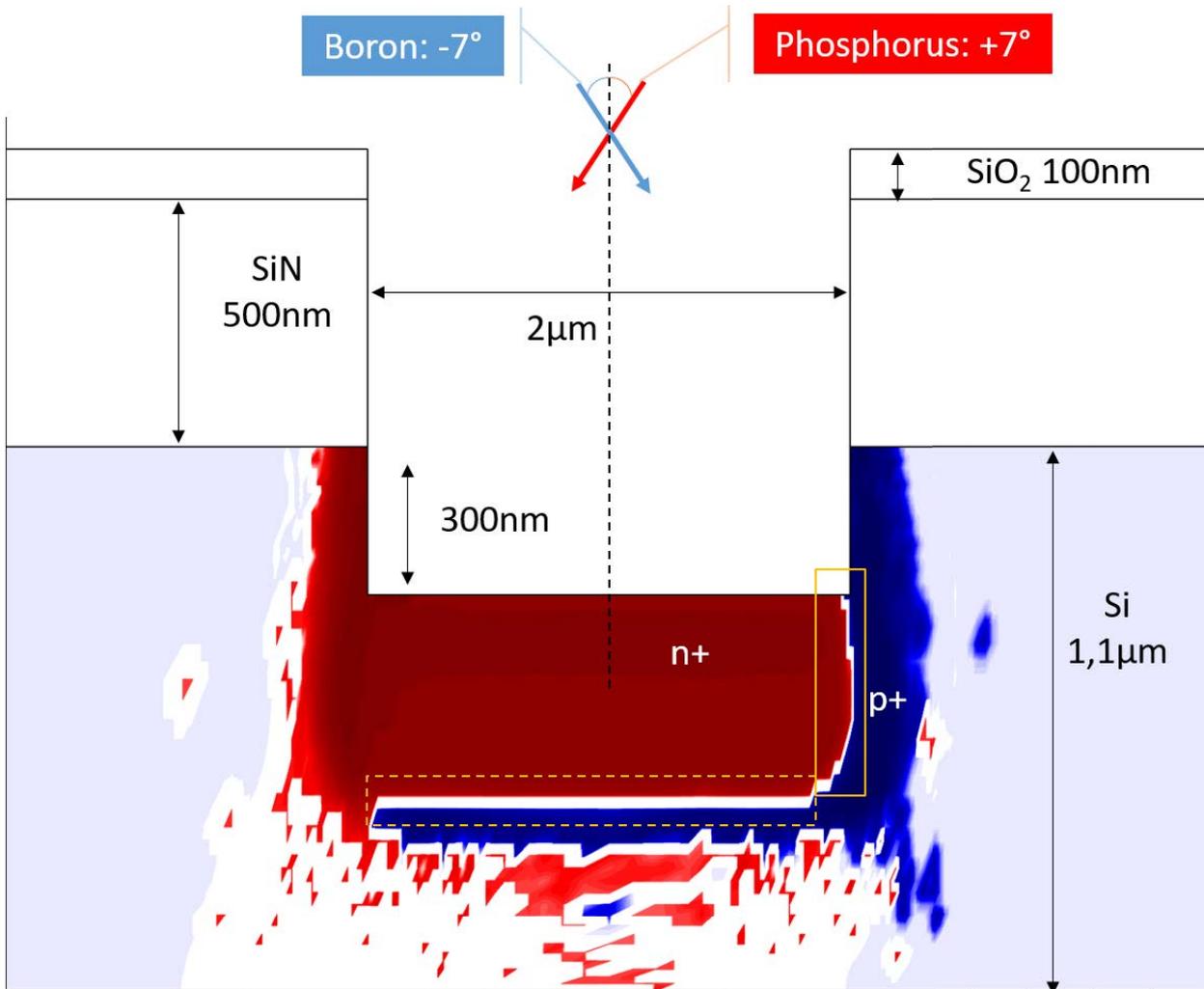


Fig. 3.5: Simulated structure with SILVACO with a clear separation between the n+ zone (red) and p+ zone (blue).

First, we validate the use of simulations by comparing experimental and simulated doping profiles after an activation annealing of 5 s at 1060 °C (Fig. 3.6). We see that the positions of the simulated doping peaks correspond to the experimental ones (with a slight shift for Phosphorus). Moreover, the position of the tunnel junction is the same on both curves (at 0.2 μm). Outside the peaks however, simulated curves underestimate the concentration of dopants in the Silicon. This comes from the fact that annealing is simulated as a diffusion for a fixed period and at a fixed temperature. However, an experimental annealing includes a 10 s heating ramp and the cooldown. These transient steps, although short, influence the final position of the peaks and can generate more diffusion than in the simulation.

In the next simulations, we will keep in mind that the positions of doping peaks and the tunnel junction are correctly simulated but the peaks' width is underestimated. Likewise, net doping (difference between active dopings) are underestimated in the simulations. Therefore, theoretical studies will be qualitative comparisons between different implantation and/or annealing conditions. For quantitative studies, we will rather rely on experimental data.

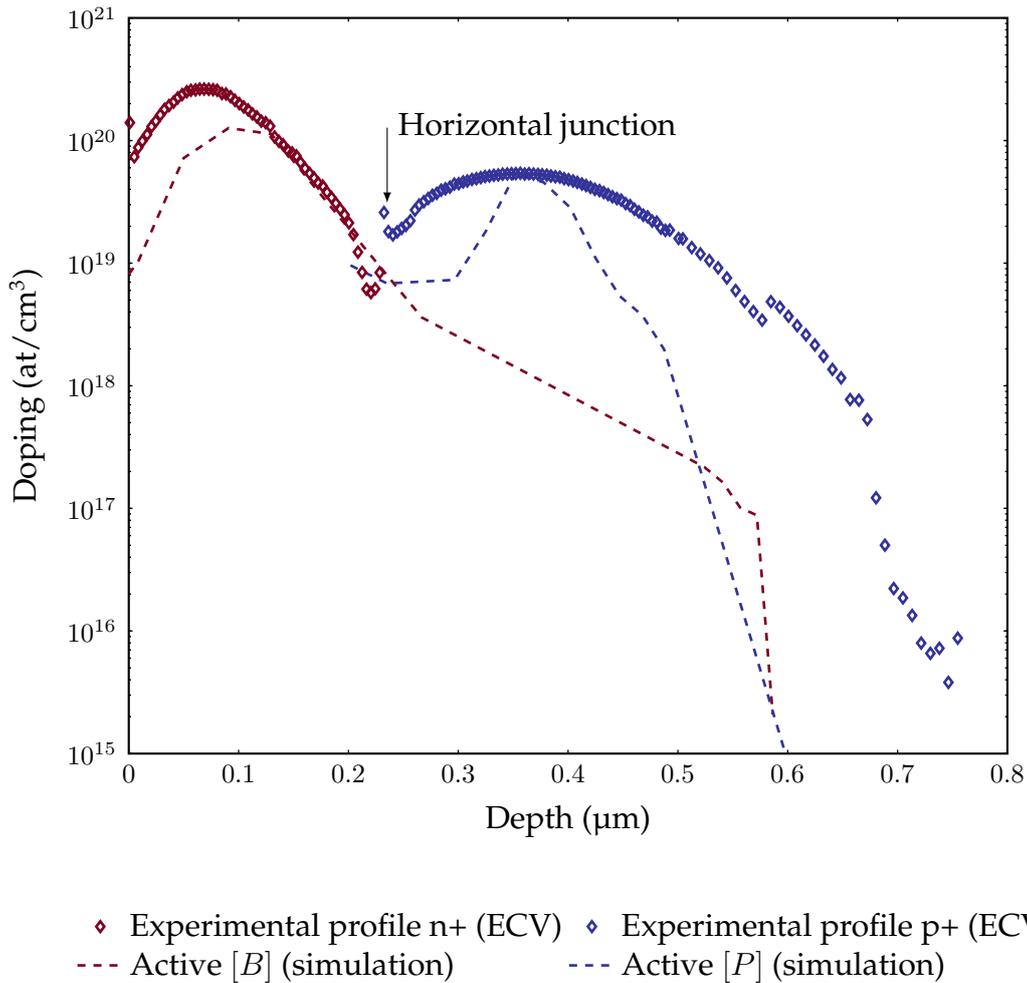


Fig. 3.6: Comparison of simulated and measured dopings (overlay of 4 implantations, annealing at 1060 °C for 5s).

3.2.2 Design of the implantation mask

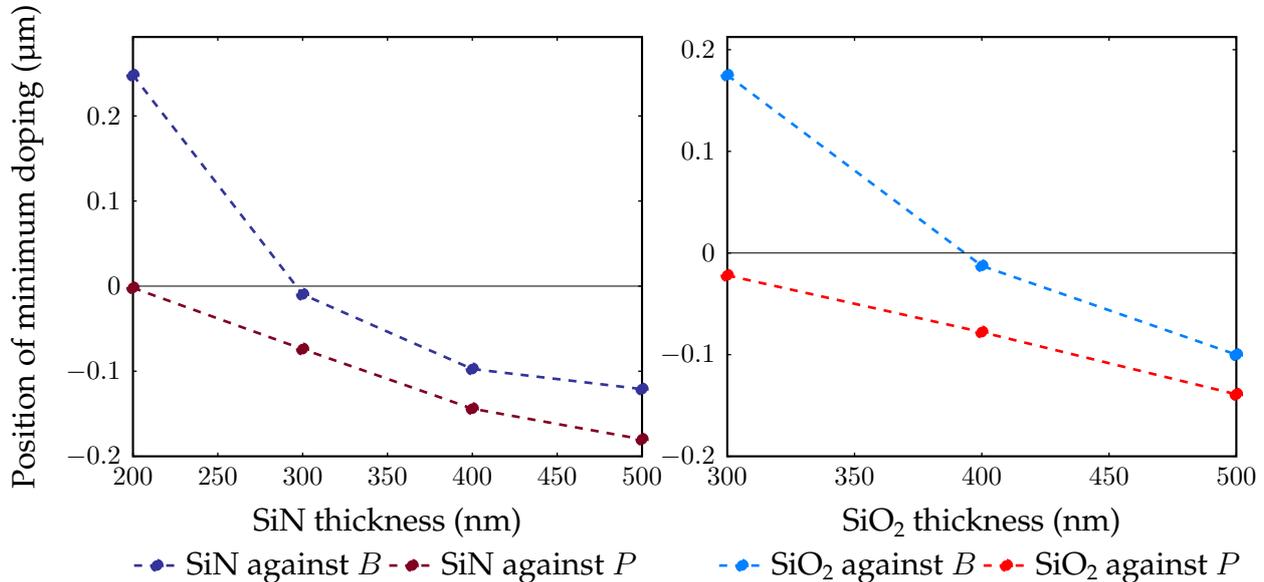
To determine the thickness of the implantation mask, we simulate several thicknesses and compositions (Fig. 3.7). First, we simulate 100 nm of Silica and between 200 nm and 500 nm of Silicon Nitride. Then we change to a mask comprised of 100 nm of Silicon Nitride and between 300 nm and 500 nm of Silica. Simulated implantations are only the most energetic ones (100 keV for Boron and 150 keV for Phosphorus).

On the simulations, we measure the depth where the minimum doping level (around 1×10^{15} at/cm³) starts. The more negative, the higher in the mask, the sooner the dopants are stopped. A positive depth means that dopants have reached the Silicon substrate.

To start, we see that the thicker the mask (whatever the composition), the sooner the dopants are stopped. Then, if we compare Silicon Nitride and Silica, we note that the Silica curves are located higher than the Nitride curves for both types of dopants. This means that Silicon Nitride stops the dopants better than Silica.

Lastly, if we compare both types of dopants, we can see that the Phosphorus curves (in red) are located lower than the Boron curves (in blue). This means that Phosphorus is stopped sooner than Boron. Indeed, as this atom is bigger, it will be stopped more easily

in the mask. Therefore, we will calibrate the mask's thickness to stop Boron. According to the simulations, 400 nm seem enough to stop all the ions. However, as a precaution, we will deposit 500 nm of Silicon Nitride and 100 nm of Silica on the cells.



(a) End position of dopants in a SiN layer with 100 nm Silica.

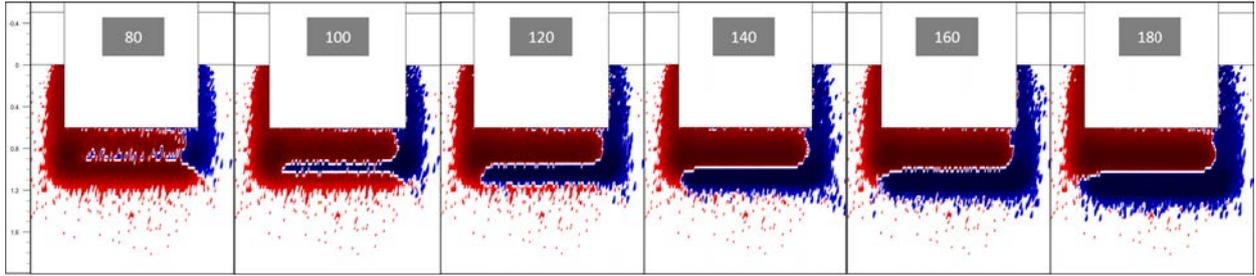
(b) End position of dopants in a SiN layer with 100 nm Silicon Nitride.

Fig. 3.7: Comparison of dopants end position (Bore et Phosphore) with (a) Silicon Nitride and (b) Silica pfor different thicknesses.

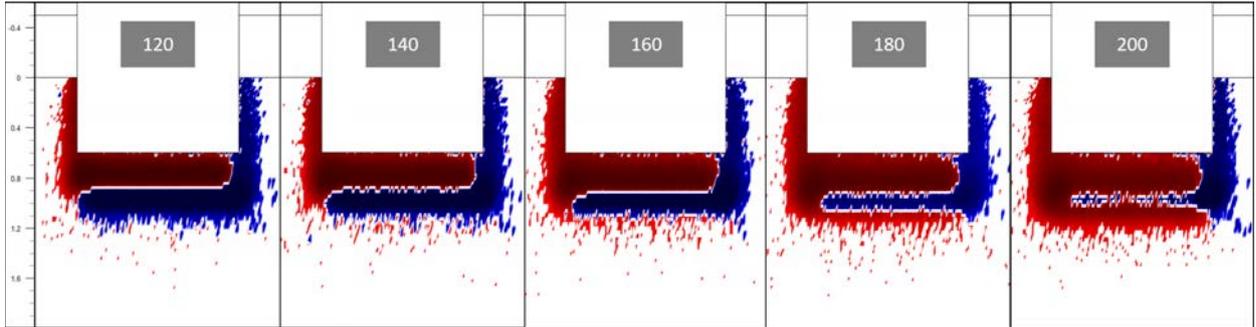
3.2.3 Optimisation of ionic implantation energies

To optimize ionic implantation energies, we compare simulated doping profiles with SILVACO, especially the shape and the depth. Simulations focus on the maximum energies for Boron and Phosphorus. The study is done in two parts with constant doses (1.5×10^{15} at/cm² for Boron and 1.7×10^{15} at/cm² for Phosphorus). No annealing is simulated yet as it will be studied later. In the first part, we fix the Phosphorus energy at 190 keV and progressively increase the Boron energy from 80 to 180 keV. In the second part, we fix the Boron energy at 100 keV and progressively increase the Phosphorus energy from 120 to 200 keV. Throughout all these simulations, we also control the performance of the mask.

On the Boron simulations (Fig. 3.8a), we can clearly see a progressive downward shift of the p+ zone (blue spot) when we increase the energy. The maximum doping's depth moves from 900 nm at 80 keV to 1200 nm at 180 keV. We also see a compensation effect between the two dopants through the shape of the n+ zone (red spot). At higher energy, part of the n+ zone is "bitten" by the p+ zone.



(a) Evolution of implantation profiles with Boron energies from 80 to 180 keV. Phosphorus implanted at 190 keV.



(b) Evolution of implantation profiles with Phosphorus energies from 120 to 200 keV. Boron implanted at 100 keV.

Fig. 3.8: Comparison of implantation profiles before activation with varying energies for (a) Boron and (b) Phosphorus.

On the Phosphorus simulations (Fig. 3.8b), we see that the higher the energy, the more homogeneous the doped zone in depth. Concretely, at low energy, the doped zone stays close to the surface (up to 200 nm). Until 600 nm, there is a compensated zone which disappears when Phosphorus energy increases. The deeper the Phosphorus, the higher ΔR_p and the more reduced the compensated zone. However, at this depth, the p doping is not so high, so there is probably no tunnel junction to conduct the current.

At higher energies, the main doped zone spreads on a longer depth (up to 800 nm). The tunnel junction thus spreads continuously from the surface up to a depth at which the doping level is sufficient to generate a tunnel effect (here, about 500 nm). Deeper, the interface creates a pn junction parallel to the TJ with a positive threshold voltage V_t . Charges will pass more easily through the TJ as long as the bias is lower than V_t .

The following table (Tab. 3.1) summarises the parameters dose/energy determined for Boron and Phosphorus. These values will be used by default in the rest of the Chapter, for the simulations as well as in the experiments. We also introduce variables R_{pB} and R_{pP} to describe the position of maximum doping for Boron and Phosphorus respectively after two implantations.

	Boron	Phosphorus
Nominal doping (at/cm³)	1×10^{20}	2×10^{20}
Equivalent dose (at/cm²)	1.2×10^{15}	1.7×10^{15}
Low energy (keV)	50	70.
High energy (keV)	100	150 (CIME) or 170 (LAAS).
R_{pB}, R_{pP} (nm)	400	150

Tab. 3.1: Doses and implantation energies used in simulations and experimental works.

Result

Ionic implantation parameters

From first SILVACO simulations, we could determine optimized doses and energies to create a tunnel junction as deep as 200 nm in the Silicon substrate. The composition of the implantation mask (500 nm of SiN and 100 nm of SiO₂) has been defined to precisely locate the doped zones.

3.3 Simulation of the activation of doped zones

Once the implantation parameters are determined, we want to predict the behaviour of the dopants during the activation annealing. Similarly, for this process, several parameters must be determined. In particular, we must determine the duration, the temperature as well as the ambient gas to obtain a concentrated doping profile on the longest depth possible. To facilitate the contact, exodiffusion should be limited.

3.3.1 Principle of Rapid Thermal Annealing

Once the samples are implanted, an activation annealing is necessary to activate the dopants and repair the crystalline damages in the amorphized zones. Two main phenomena appear during this annealing. On the one hand, the activation, on the other hand, the diffusion of dopants in the substrate. The formation and the intensity of these phenomena depend on the annealing's temperature and duration. To get a uniform doping on a surface, a long annealing (several minutes or hours) will favor the diffusion in every direction. In our case, we want the junction to be localized and limit the compensation. Therefore, we will study short annealings (a few seconds only) called Rapid Thermal Annealing (RTA).

Description

Rapid Thermal Annealing

The Rapid Thermal Annealing is a short annealing (a few seconds) with a fast heat rate (up to $100\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$). The main advantage of RTA compared to longer annealing is the control of the impurities' migrations, and thus the control of the junction's location. The ambient gas during the annealing can repair some defects more easily and favor oxydation on the surface. However, RTA requires an equipment with a fast heating ramp and which is exact to the second and to the degree (Fig. 3.9).

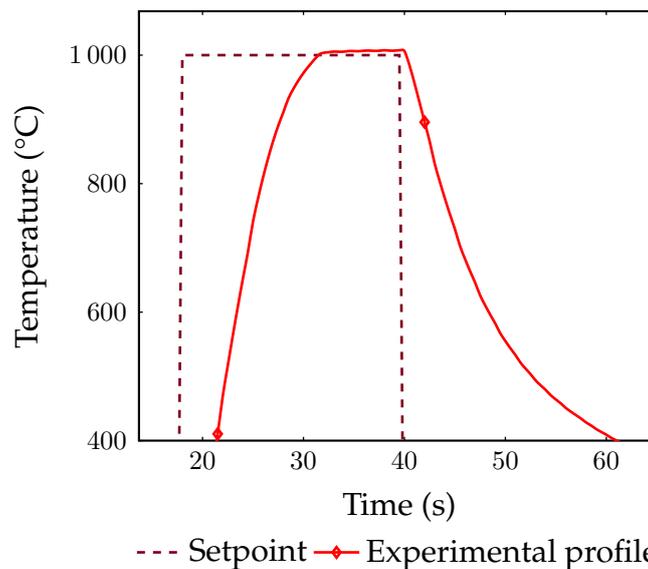


Fig. 3.9: Example of a RTA cycle. The experimental heating rate is slower than the set step function.

The temperature must be high enough to activate Boron. Indeed, as this atom is smaller, it is more difficult to migrate from interstitial sites after ionic implantation. Its activation is a complex mechanism which depends on several factors.

- the surrounding cristalline structure;
- the number of cristalline defects;
- the implantation conditions;
- the annealing conditions.

On this last point especially, one could show that the heating rate in the case of RTA has a non negligible influence on the resulting doping level [102]. Another parameter which seems to have an influence is the starting temperature of the sample. Some papers [103, 104] recommend to pre heat the sample at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ for a dozen seconds before heating to the setpoint. Other papers [105, 106, 107, 108, 109] show that annealings between 800 and $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ for a dozen seconds are enough to activate the majority of the dopants after an ionic implantation.

Description

Influence of the heating rate

In the case of Silicon, when the material is brought at high temperature ($> 900^\circ\text{C}$), two reactions occur simultaneously: Si-Si links to repair defects caused by the implantation and Si-B links to activate Boron in substitutional sites. A slow heating rate favors Si-B links because it slows down recrystallisation whereas a fast heating rate favors both reactions simultaneously [102]. Therefore, a competition appears between the two phenomena and fast annealing methods such as flash or spike annealings are used to control precisely the heating rate and the duration.

3.3.2 Study of doping levels after annealing

First, we simulate with SILVACO the influence of the annealing on the doping levels, especially the profile shape and the levels in depth. To compare the doping levels in function of the temperature and the duration, we simulate several profiles on the structure presented earlier (Fig. 3.5). In total, we simulate 3 temperatures from 800°C to 1050°C and 3 durations from 3 s to 300 s (Fig. 3.10).

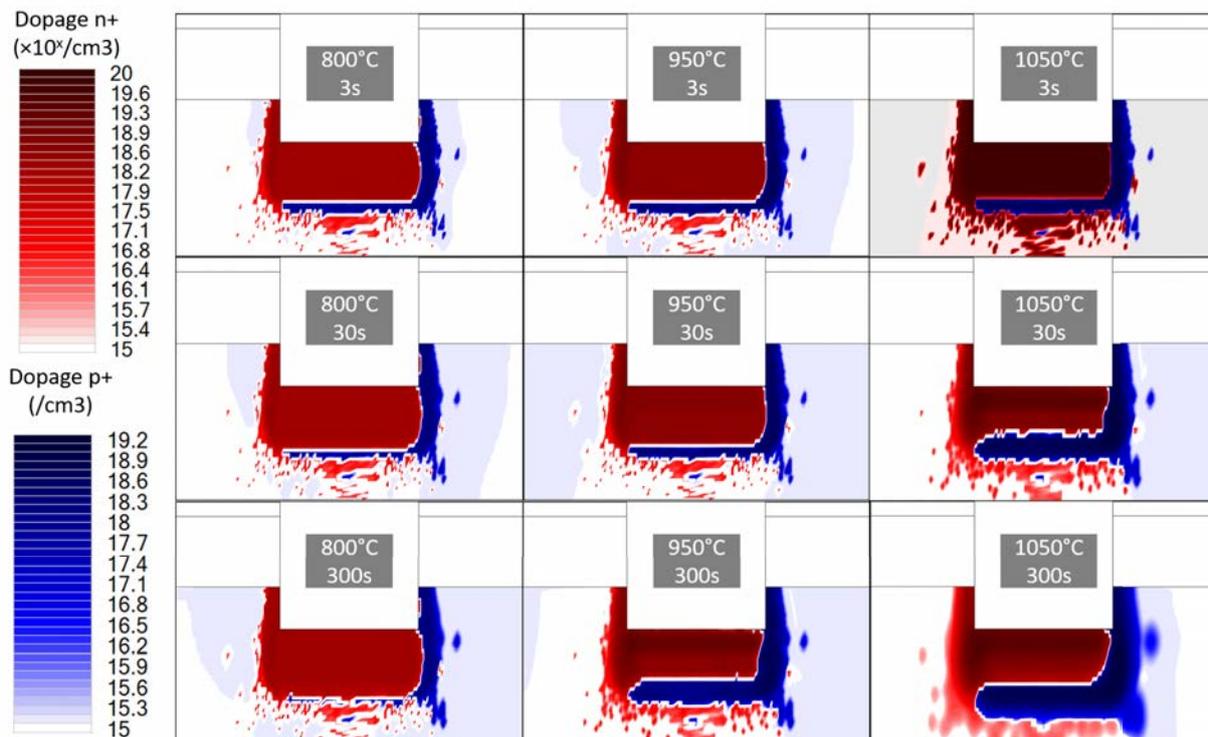


Fig. 3.10: Simulations of doping profiles for annealings between 800°C and 1050°C . Doping level scale in log.

We can observe that, for Boron, the higher the temperature, the wider the p+ zone on the right side and under the n+ zone, until shaping a horizontal junction (HJ) on the trench's width. For Phosphorus, the n+ zone's width decreases with the temperature. However, its concentration increases even for short annealings.

At low temperature, Boron is more difficult to activate. Phosphorus activates first and

easily dominates the substrate doping in depth. At higher temperature, Boron activates more and dominates Phosphorus in depth. If we look at n+ zones at high temperature, a gradient appears from the surface towards the depth when the temperature and the duration increase. However, diffusion laws move the migration of dopants towards less concentrated zones.

On the vertical junction (tunnel junction), we see that the n+/p+ interface is the most doped for a short annealing at high temperature. Other conditions lead to a thin compensated zone (in white) which is not doped. This phenomenon is particularly visible on the HJ, where the compensated zone widens with the annealing duration.

After a first comparison, it seems that a short annealing at high temperature is the most adapted to create a vertical tunnel junction at the interface between the two doped zones. To confirm this phenomenon, we plot doping profiles along a horizontal cut across the tunnel junction and along a vertical cut across the HJ under the trench (Fig. 3.11).

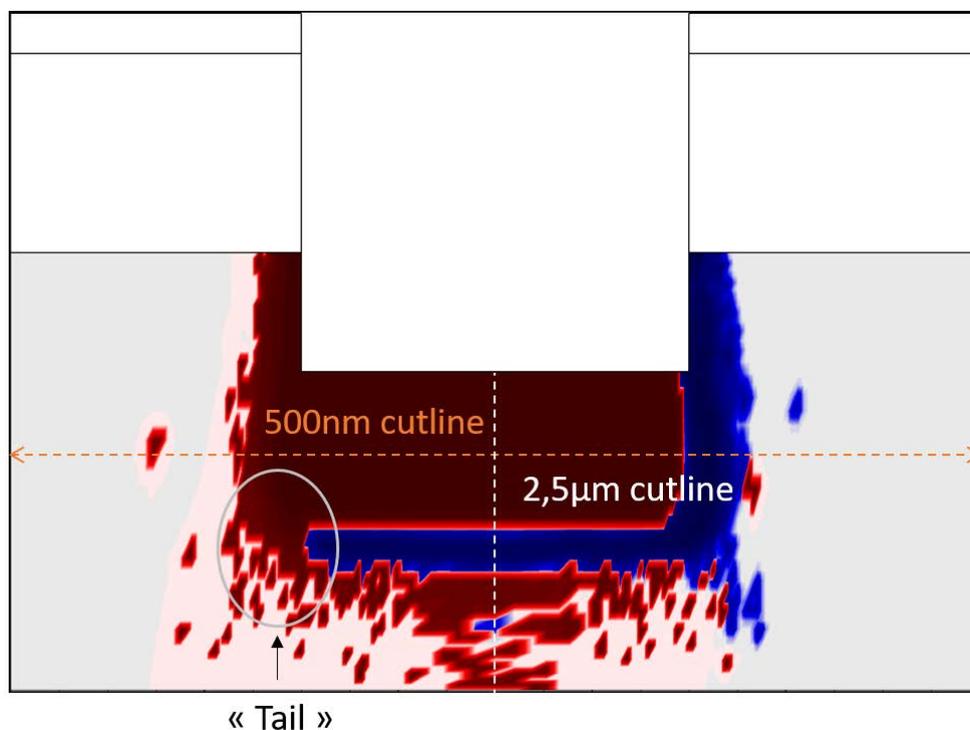


Fig. 3.11: Cutline at 500 nm deep (orange) and across the substrate (white) for an annealing of 3 s at 1050 °C.

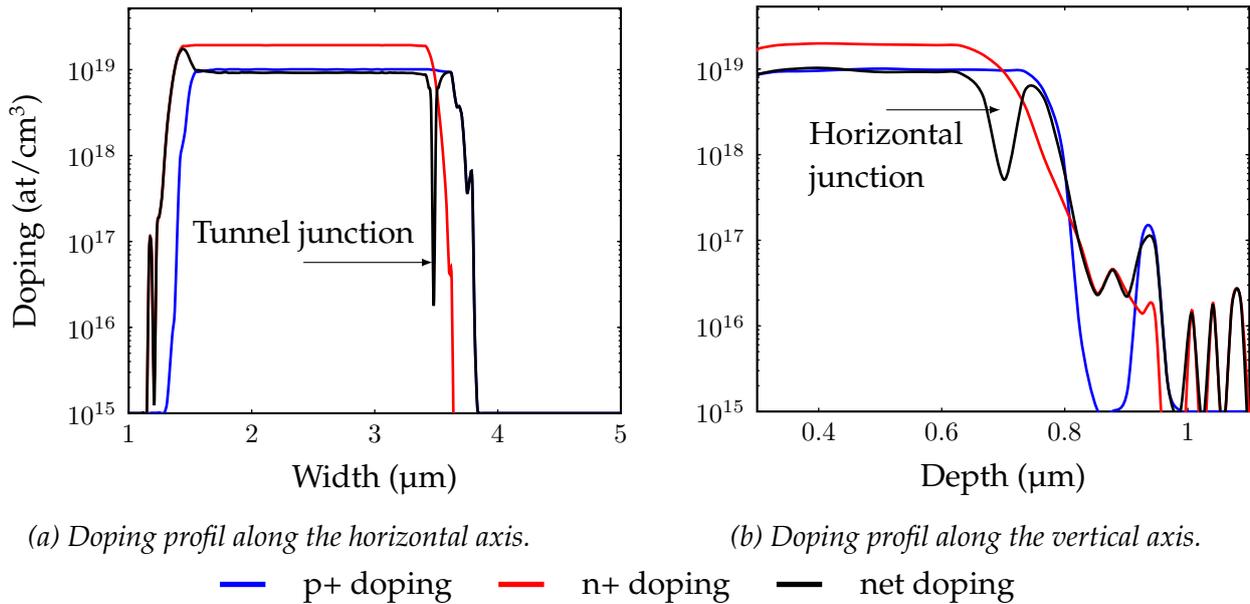


Fig. 3.12: Active and net doping profiles along (a) the horizontal cutline at 500 nm and (b) the vertical cutline at 2.5 μm in function of the annealing duration and temperature.

From the simulations, we extract the concentration of active dopants (Fig. 3.12) on each axis. The net difference between red curves and blue curves gives the black ones which represents the net doping. Therefore, we can locate the position of the junctions with the negative peak. This peak also indicates the width of the compensated zone (peak's width) and the doping levels on the borders (which means at the n/p interface). These two pieces of information are closely related to the mesh density. Therefore, we will compare them on a qualitative basis only. The objective is to determine which annealing conditions give the thinnest peak and the most doped interfaces. We simulate again the 9 conditions seen above and we plot the net doping profiles (Fig. 3.13). For the sake of visibility, we have separated the plots according to the annealing duration.

On the horizontal cuts (Fig. 3.13 left column), we first see that doping levels increase with the temperature for all durations.

The TJ peak position is kept with a short annealing whatever the temperature. However a long annealing generates a dispersion (especially between 800 $^{\circ}\text{C}$ in blue and 1050 $^{\circ}\text{C}$ in red).

Then, comparing the conditions to have a tunnel junction, we see that low temperatures (blue and green curves) keep doping levels under N_C and N_V .

Lastly, the thinnest peak is obtained for the shortest annealing at high temperature. This first analysis confirms the previous observations: a short annealing at high temperature is the most adapted to create a TJ.

On vertical cutlines (Fig. 3.13 right column), we also see different doping levels close to the surface. The higher the temperature, the higher the net doping. Moreover, we see that the shape of the curves moves from a constant line to a gaussian type curve when the temperature and the duration increase. This means that the net doping behaves like the dominant Phosphorus doping.

The HJ peak shape varies with the annealing conditions. Similarly to the TJ, a short

annealing at high temperature keeps the peaks positions close whereas a long annealing disperses and widens them.

On Fig. 3.13f, the blue curve does not present any strongly doped peak. There is a direct interface between a n+ zone to the lightly doped substrate. On Fig. 3.13d and 3.13f, a peak close to the surface appears instead of a plateau when the temperature increases. This seems to rejoin the gradient phenomenon observed on the previous charts (Fig. 3.10). The higher the temperature and the duration, the higher the doping close to the surface. It seems that generating a tunnel junction at this place is more random as the doping levels are lower and the compensated zone is wider. The most favorable conditions remain the same as to create a vertical TJ.

Thanks to simulations, we could compare doping profiles along two axis and determine the most favorables annealing conditions to generate a vertical tunnel junction and a strongly doped horizontal pn junction. However, n+ and p+ zones are located in a very thin zone. Therefore, many compensation phenomena can occur and a more detailed study is necessary.

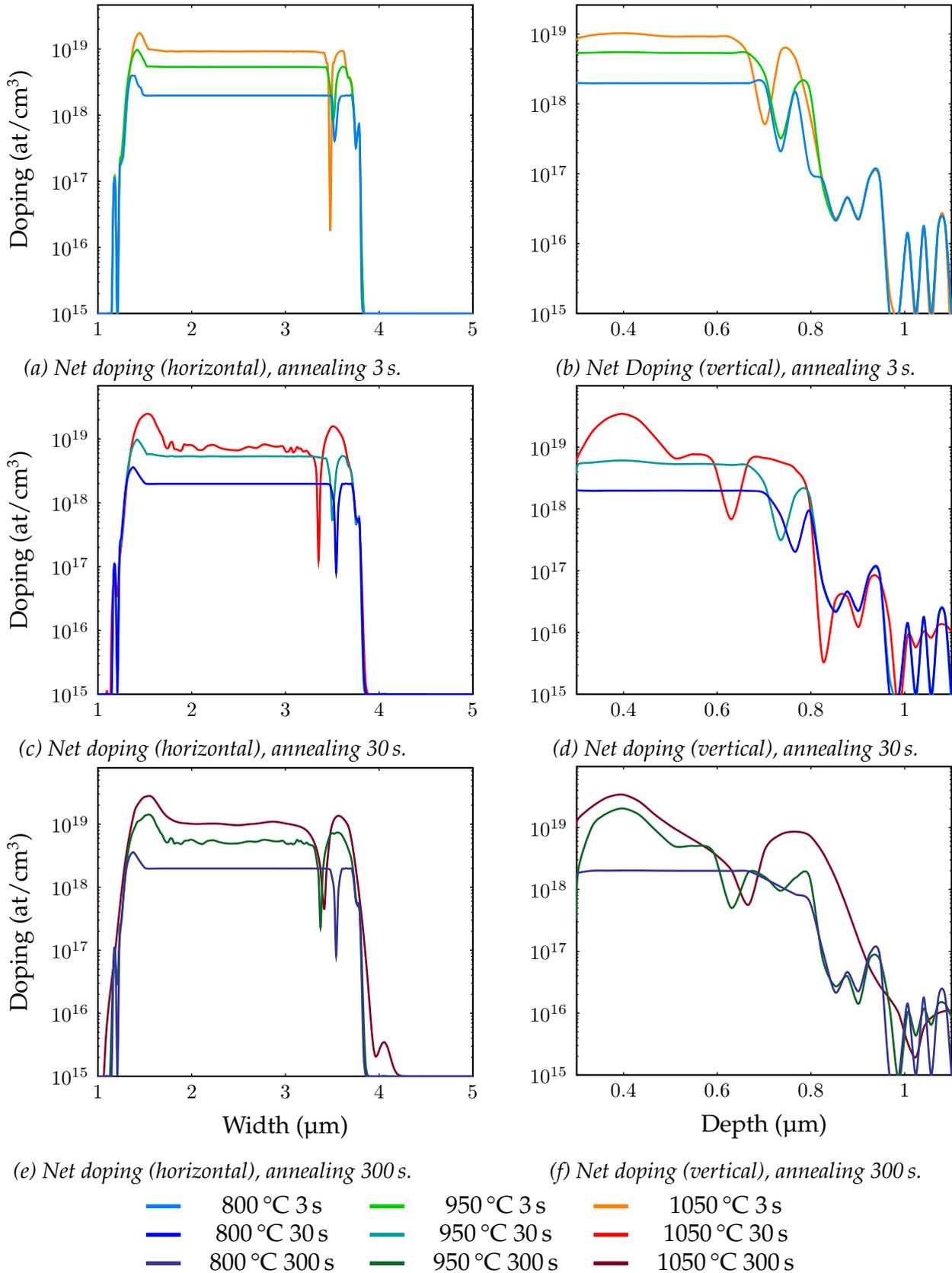


Fig. 3.13: Evolution of net doping on (left) horizontal cutline at 500 nm and (right) vertical cutline at 2.5 μm in function of annealing time for different temperatures.

3.3.3 Study of the compensation effect

In order to complete the previous study on the doping levels, in this part, we focus on the compensation effect. In particular, we want to spot the zones where compensation is important depending on the annealing conditions. Similarly as before, we draw 9 charts with 3 durations and 3 temperatures (Fig. 3.14). To highlight this effect, we calculate the ratio between the concentration of minority active charges and the concentration of implanted dopants. Therefore, the higher this ratio, the more minority charges are active, the more compensation there is.

When we compare the different annealings, we see that the concentration of minority carriers increase with the duration and the temperature. These carriers are concentrated on the n+/p+ interfaces, and first along the horizontal junction. When the annealing is longer, they concentrate along the vertical junction as well. This tendency coincides with the white zones seen on the net doping profiles above (Fig. 3.10).

To explain the gradient observed on the Fig. 3.10 and with the peaks on the Fig. 3.13d and 3.13f, we can look at the minority carriers charts for annealings at 950 °C-300 s and 1050 °C-30 s and 300 s. We can see a gradient forming from the HJ toward the surface. When the duration and the temperature increase, these minority carriers (here probably Boron) diffuse towards a less concentrated zone (in Boron) and compensate Phosphorus. From a majority carrier point of view, Phosphorus diffuse in every directions, but in depth, it is compensated by Boron and thus less concentrated. This phenomenon applies also in reverse (Phosphorus diffuse and compensates Boron) but as Boron diffuses less, it remains more concentrated and compensates more easily Phosphorus. Moreover, HJ depth is below R_{pP} and close to R_{pB} , so Phosphorus is not concentrated enough to easily compensate Boron.

From this study, we remember that compensation occurs more or less frequently at the interface between the two zones depending on the annealing conditions. Short and/or low temperature annealings keep a compensation rate relatively homogeneous on all the amorphized zone. Longer and hotter annealings concentrate the compensation on the interfaces (especially along the horizontal and less doped junction). Therefore, a short annealing at high temperature is better to activate the majority of dopants keeping a low compensation rate.

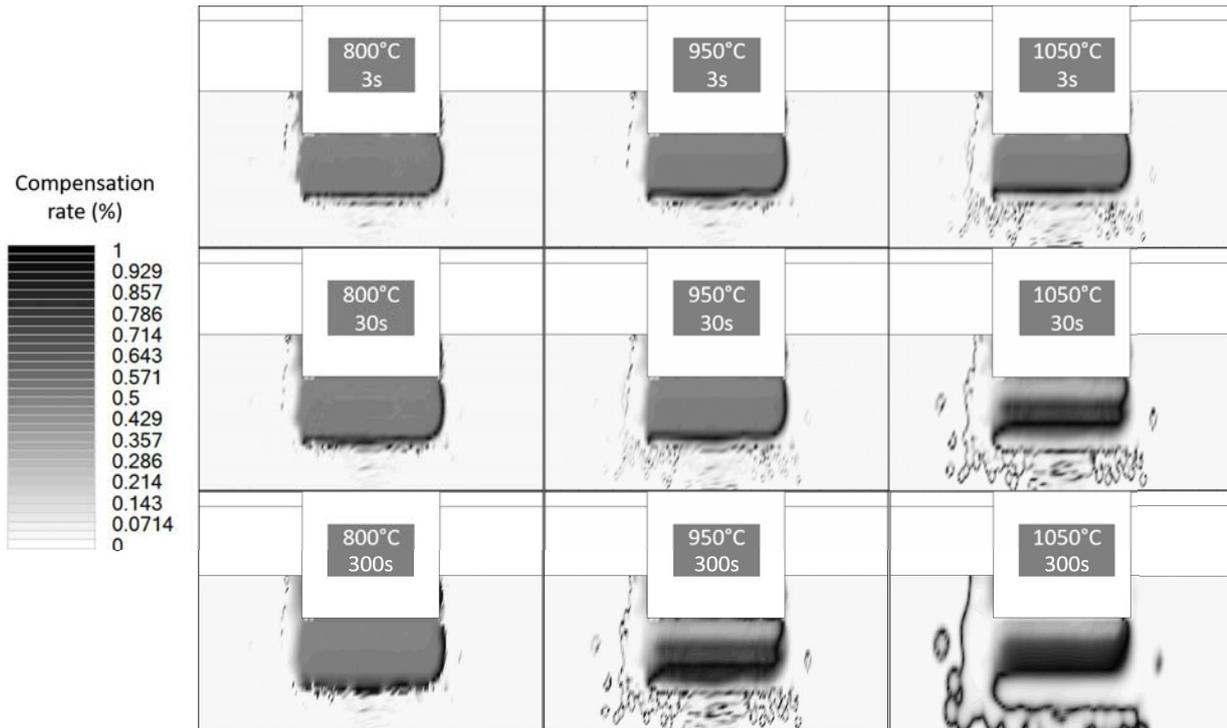


Fig. 3.14: Simulations of compensation profiles for an annealing of 800 °C at 1050 °C.

3.3.4 Tail effect study

An additional effect that we observe on the simulations is the formation of a n zone which is less doped but deeper in the substrate (Fig. 3.5). This effect, that we call "tail" effect, is directly correlated to the Phosphorus implantation angle opposed to the Boron angle (the sample is rotated by 180° between the two implantations) and to the mask height. Indeed, the mask creates a implantation barrier gradually thicker, which creates a doping gradient in the substrate.

To show this phenomenon, we simulate doping profiles on several structures similar to the one presented at the beginning (Fig. 3.5) but with different trench depths (Fig. 3.15). The simulated substrate is 2 μm thick in order to better show the evolution. Mask's height and composition remain the same as on Fig. 3.5.

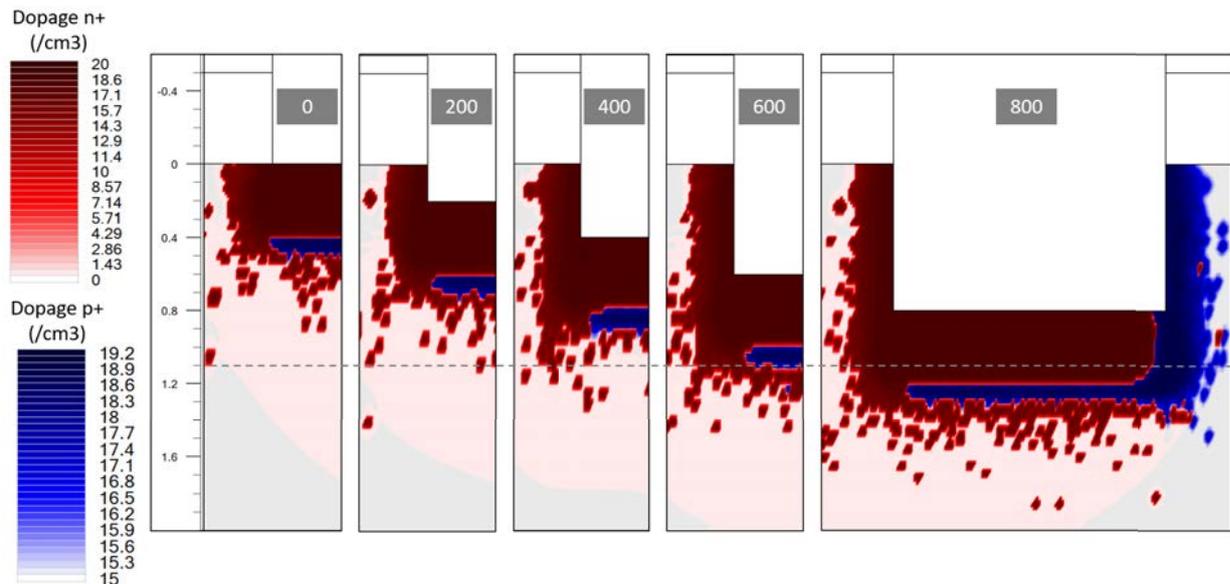


Fig. 3.15: n^+ doping profiles at the tail for progressively deeper trenches (values in nm on the picture). Dashed line shows the $1.1\ \mu\text{m}$ depth corresponding to the experimental substrate.

We see that the trench's depth influences the shape of the tail. In particular, the folding of the p^+ zone gets progressively more important when the trench gets deeper. The tail's length p^+ remains the same so it is the trench's depth which optimizes its use by conducting the n^+ zone to the bottom of the substrate (in our case $1.1\ \mu\text{m}$). However, even if it is possible to control the etch of the trench quite precisely, leaving a too thin layer of Silicon would increase the current density crossing the TJ and could degrade the cell's performance (too important voltage drop). Practically, to be sure to have a tail through the whole substrate and keeping a thick enough layer, we bury the junction in 500 nm.

SILVACO simulations have highlighted the activation phenomenon and showed how the annealing conditions influence doping profiles. A short annealing at high temperature seems the best compromise to activate most dopants and limit the effects of diffusion and the compensation by minority dopants.

To fabricate a tunnel junction, these are the parameters that we will use:

- a 600 nm thick mask (comprised of 500 nm SiN and 100 nm SiO₂);
- implantation energies of 70 keV and 150 keV for Phosphorus and 50 keV and 100 keV for Boron;
- an activation annealing less than 5 s at 1050 °C;
- a 500 nm deep trench for a $1.1\ \mu\text{m}$ thick SOI.

3.4 Experimental results

In this part, we apply implantation and annealing parameters defined previously and we measure the doping profiles by ECV ("Electrochemical Capacitance Voltage"). This

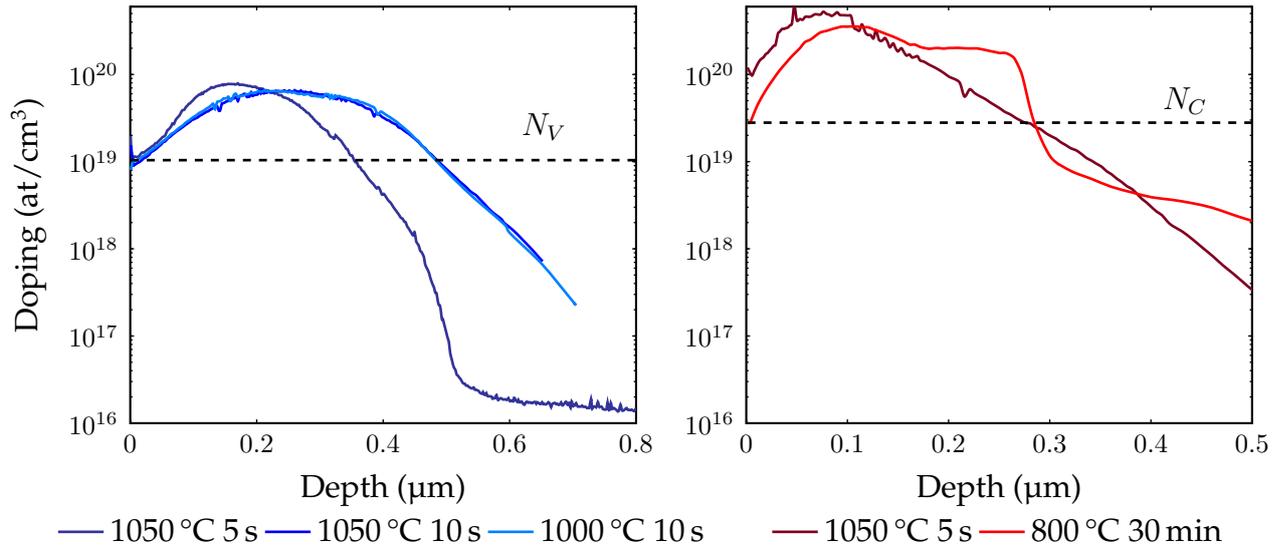
technique measures the total number of activated atoms from a capacitive measurement between two electrodes. It is relatively easy to proceed, distinguish the two types of dopings and give an absolute measurement. However, it is not precise for low doping levels (below 10^{17} at/cm³) and remains sensitive to the quality of the contacts with the electrodes. The technique etches progressively the surface so only perpendicular profiles can be obtained (white line on Fig. 3.11).

3.4.1 Influence of time and temperature

Once the reproductibility of the oven is obtained, we test several time/temperature sets and we measure the doping profiles by ECV. During a p-type ionic implantation, we add 3 control samples to compare activation annealings. We test 1050 °C during 5 and 10 s, as well as 1000 °C during 10 s. We then measure the doping profiles by ECV on 0.8 μm. The profiles obtained (Fig. 3.16a) show the effect of the duration on the maximal doping. A longer annealing creates a redistribution which decreases the maximum and widens the peak. This result has already been observed with several dopants [109, 108, 106]. Therefore, we have a compromise to find between doping level and homogeneity in the material. However, for the same duration, it seems that the temperature has less influence.

The same study has been done with Phosphorus implantations and a short annealing (1050 °C 5 s) and a long annealing (800 °C 30 min). On the chart below (Fig. 3.16b), we can clearly observe the effect of diffusion on the profile shape. The gaussian profile, after a short annealing is modified at low depth. This observation correlates the gradient observed in SILVACO simulations (Fig. 3.10). However these samples contain no Boron. Therefore, the precedent explanation about compensation is not enough.

The profile's deformation concerns Phosphorus only and close to the surface. The main factor which could affect the profile this way is the ambient gas during the annealing. This will be experimentally studied in the next section.



(a) Double implantation of Boron at 1.2×10^{15} at/cm² at 50 keV and 100 keV.

(b) Double implantation of Phosphorus at 1.7×10^{15} at/cm² at 70 keV and 150 keV.

Fig. 3.16: Comparison of (a) p+ and (b) n+ doping profiles for different annealing durations and temperatures under Oxygen.

3.4.2 Influence of the annealing atmosphere

Presentation

In this subsection, we measure the influence of the atmosphere during the activation annealing. Indeed, we saw in the previous section that Boron and Phosphorus doping profiles take different shapes according to the temperature and the annealing duration. The two main options with the oven are Nitrogen and Oxygen. According to the literature [110], the different dopants are not sensitive to the same atmospheres the same way. In our case, we want a high level of Phosphorus doping close to the surface. Phosphorus should maintain a strong n+ doping and its activation energy seems sensitive to the atmosphere during the annealing [111].

Doping profile measurements

To compare the influence of the atmosphere, we anneal 4 samples under 4 different conditions: 2 annealings under Nitrogen and 2 annealings under Oxygen. For each atmosphere, we test a short annealing (5 s at 1050 °C) and a long one (30 min at 800 °C) and we measure the active doping profile by ECV. All the samples are implanted during the same implantation session with Phosphorus only (1.7×10^{15} at/cm² at 70 keV and 150 keV). Charts presented below (Fig. 3.17) show the results.

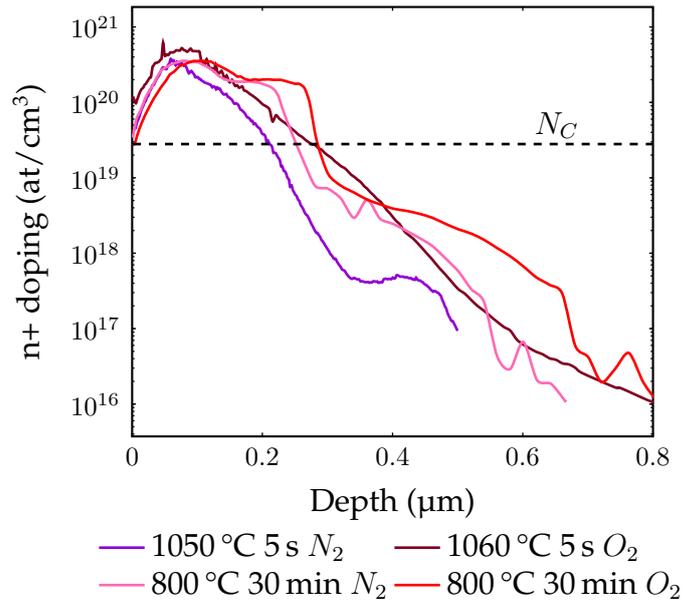


Fig. 3.17: Comparison of $n+$ doping profiles under different annealing atmospheres.

First, we note that both profiles activated under Nitrogen are lower than the ones activated under Oxygen. For short annealings, we then measure a difference of superficial doping level of 60%. It seems that the atmosphere has an influence on the Phosphorus doping. Close to the surface, the doping decreases under Nitrogen, which supposes a desorption effect [110] on 150 nm (depth at which profiles under Oxygen and Nitrogen cross). Below, the profile activated under Nitrogen remains lower to the one activated under Oxygen.

For long annealings, we can see that superficial dopings are equivalent. However, the profile activated under Oxygen seems more concentrated towards the surface than in depth. During an Oxygen-rich annealing, an thin oxide layer is formed on the surface. According to these measurements and the previous ones, it seems that the oxide layer has an effect on the distribution of the dopants, especially on the Phosphorus near the surface.

Also, we can see the effect of the diffusion, more visible on the two long annealed samples. Indeed, doping in depth is higher after a long annealing. However, the depth at which the doping is higher than N_C seems to increase with the duration of the annealing under Nitrogen rather than under Oxygen. In both cases, maximum doping at R_{pP} is lowered with a long annealing.

Influence of the oxide

To understand how the oxide can influence the final conductivity, we need to understand its growing mechanism. When the sample is let in the open air, it naturally oxidizes, which mean that a thin Silica layer forms through a reaction between the Oxygen from the air and the Silicon on the surface.

Description

Oxidation mechanism

The oxidation mechanism of Silicon occurs in 3 steps:

- 1) Oxidizing species are brought from the environment to the surface.
- 2) They diffuse through the already existing oxide until the Silica/Silicon interface.
- 3) They react with Silicon atoms.

During this process, part of the Silicon on the surface is consumed to create the oxide. Therefore, the Silica/Silicon interface moves towards the bottom of the substrate. We estimate that 44% of the total oxide layer is formed by consumed Silicon [112]. There are several growing process depending on the environment (dry or humid), Silicon cristallinity and orientation, surface state, doping level and type.

Dopants in the Silicon greatly influence the oxidation process. Especially on two aspects: their distribution between the two materials and the oxide growth [113].

The dopant distribution depends on:

- Their diffusion coefficient in the different materials: capacity of an element to quickly find an thermodynamic equilibrium position
- Their segregation coefficient at the Silica/Silicon interface: ratio between the concentration of one dopant in the Silicon over its concentration in the Silica

These two parameters vary for each dopant and create several growing cases. For example, if the segregation coefficient exceeds 1 (dopants rather stay in the Silicon) and the diffusion coefficient is quick, dopants in the oxide will tend to escape more easily outside, which creates a depletion on the Silicon surface.

On the contrary, if the segregation is below 1 (dopants rather stay in the oxide) and the diffusion coefficient is slow, there will be a strong concentration of dopants in the oxide and a depletion on the Silicon surface.

During the growing process, it has been shown [112] that strong dopants concentrations favor oxide growth, but with different mechanisms and different regimes. Indeed, oxide growth shows a parabolic regime for short durations then a linear regime. The transition depends on the environment, especially if there are water molecules.

In the case of doped Silicon, we can describe the behaviour of each dopant against an oxide. In the case of Boron, the segregation coefficient is small (Boron tends to accumulate in the oxide up to a concentration factor of 10) and the diffusion coefficient is slow. Dopants accumulate in the oxide when it grows. Moreover, from concentrations in the order of 10^{20} at/cm², Boron influences the oxide growth by increasing the diffusion coefficient of oxidizing species [112]. Therefore, the Silicon surface is depleted in dopants.

In the case of Phosphorus, its segregation coefficient is higher than 1 and its diffusion coefficient is rather slow. Dopants accumulate at the Silicon surface, under the oxide and few cross the interface. For long open air oxidations (longer than 100 min), a Phosphorus

concentration above 10^{19} at/cm² has a non negligible effect on the acceleration of the oxide growth [114]. So when the interface progressively goes down, it accumulates dopants on the Silicon side.

Description

Consequence of a Nitrogen annealing

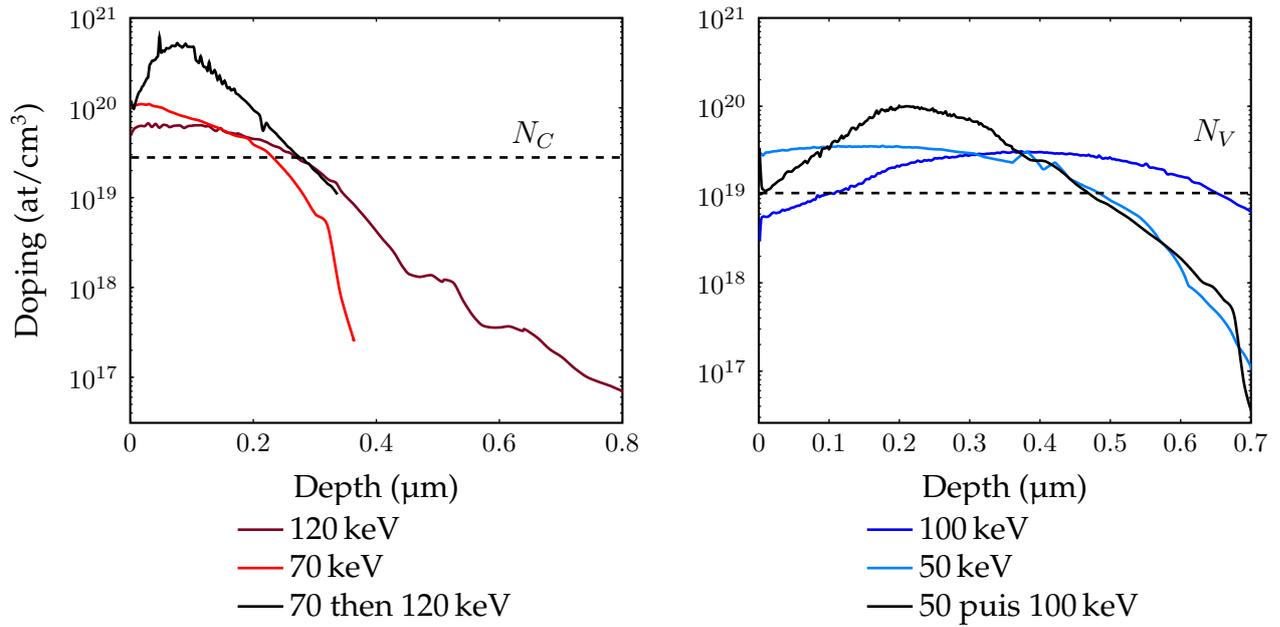
In the case of a too important desorption, on a sample implanted with Boron and Phosphorus, we can obtain a compensated surface which is not doped anymore. This phenomenon was exposed on samples implanted with different Phosphorus doses (between 5×10^{14} at/cm² and 5×10^{15} at/cm²) and energies (between 50 keV and 150 keV) and after different annealings. One group was activated with an RTA (1050 °C, 5s) under Oxygen whereas a second group was activated with a long annealing (800 °C, 30 min) under Nitrogen. Both groups were later metallized by electroless, which grows metal more quickly when the surface is more conductive. When we compare the two metallization rates, we obtain 2.43×10^{-3} mg min⁻¹ mm⁻² in average for short annealings and 4.5×10^{-4} mg min⁻¹ mm⁻² for long annealings. This means that, for the group activated under long annealing, the surface was not very conductive, probably because of a too strong desorption on the surface.

This study highlights the influence of the annealing atmosphere on the Phosphorus doping profile. Therefore, we will consider that an annealing under oxidising atmosphere is necessary to obtain a dominant n+ doping on the surface with the help of an oxide layer.

3.4.3 Doping profiles with one or two implantations for each specie

Implantations separated for each dopant

Now that we obtained a high doping level after annealing, we want to see if the simulated implantations energies allow a homogeneous profile in depth. We perform two implantations for each dopant with two different energies, first separately, then superimposed. For high energies, we take the simulated values: 100 keV for Boron and 150 keV for Phosphorus. For low energies, we keep 50 keV for Boron and 70 keV for Phosphorus. Implanted doses are 1.5×10^{15} at/cm² for Boron and 1.7×10^{15} at/cm² for Phosphorus.



(a) Superimposition of Phosphorus implantations.

(b) Superimposition of Boron implantations for a homogeneous profile.

Fig. 3.18: Effect of the superimposed implantations on (a) Phosphorus and (b) Boron.

On graphs Fig. 3.18b and Fig. 3.18a, we see that the maximum implantation at high energy is shifted towards the bottom of the substrate (around 150 nm at 50 keV against 400 nm at 100 keV for Boron). When the two implantations are superimposed, the profile presents only one higher peak ($\times 5.5$ higher for Phosphorus). R_p is located at an intermediate depth between the two implantations R_p .

On Boron profiles, we see that in depth, the black curve follows the light blue one. This means that the second implantation at low energy does not contribute to the total doping. A first explanation for this is that the quantity of defects caused by the first implantation slows down the atoms of the following one.

On Phosphorus profiles, we see that depths reached by atoms are clearly smaller. This result is expected as the atom's size is larger and the experimental energy is lower than the simulated one (120 keV against 150 keV). However, we can see that the high energy implantation shows a plateau up to 200 nm.

Superimposing implantations at different energies improves doping profiles for each dopant separately by increasing the maximum doping and moving the R_p deeper in the substrate.

Superimposing Boron and Phosphorus implantations

For Phosphorus especially (Fig. 3.18a), the association of several implantations is interesting to dominate the p+ doping in depth (up to 200 nm). On an implantation profile with both dopants (Fig. 3.19), we can see that the n+ zone is quickly compensated by the p+ zone. With Phosphorus implantations only (Fig. 3.18a), the doping levels remains above N_C up to 300 nm. When Phosphorus is combined with Boron (Fig. 3.19), the necessary doping for a tunnel junction decreases below 200 nm. At the junction (interface between

n+ and p+), both doping strongly drop, which create a intermediate zone lightly doped. Simulations have already shown that a short annealing at high temperature create the thinnest interface at this depth.

Another parameter could not be studied (because it depends on the implanter's using policy): the implantations order. In fact, separated implantations for each dopants seem to show an interaction between the implantations at different energies. In our case, low energy implantations were always developed first in order to heat up the filament progressively. Also, the order of the dopant depended on the beam implanter's calendar (LAAS) or the implantation time (CIME). Generally, Phosphorus implantations were developed before Boron implantations. From a cristallographic point of view, the surface is saturated from the two first implantations before implanting Boron, which can go less deep. Therefore, a higher concentration of Boron closer to the surface means more compensation and can explain why the TJ is so shallow on the final profile. A solution could include an intermediate annealing after Phosphorus implantations to repair some defects before Boron implantations.

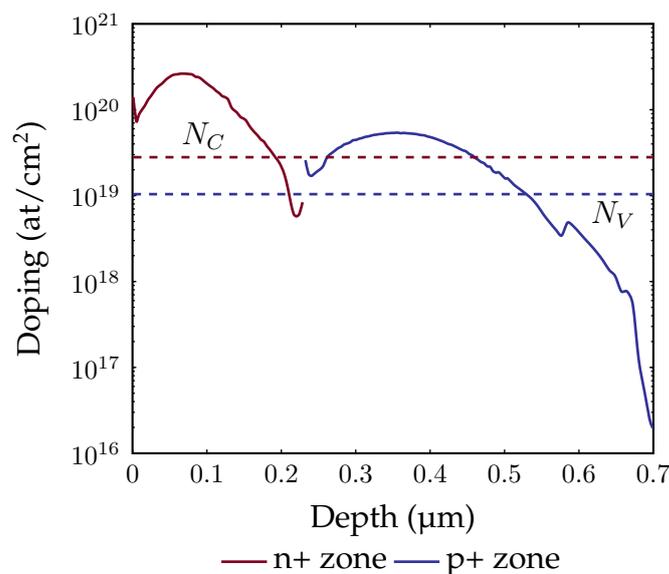


Fig. 3.19: Tunnel junction doping profile after 4 implantations and annealing of 5 s at 1050 °C.

Result

Experimental RTA

In this part, we highlight the influences of the activation annealing on doping profiles. Particularly on 3 aspects:

- Time/temperature: for similar implantation and atmosphere, a longer annealing widens the strongly doped zone, but decreases the maximum doping (up to 2 times lower). However, for a long annealing, temperature has a less significant influence on the doping. A minimal temperature of 1000 °C seems necessary to activate a majority of both types of dopants. Annealing time should remains under 5 s.
- Annealing atmosphere: it is shown that, when Phosphorus activates, an annealing under Nitrogen generates more desorption and strongly decreases the superficial

doping level. For a dominant n+ doping on the surface, oxidizing atmosphere is recommended.

- Superimposition of implantations: on several samples, we control that the sum of implantations at different energies improves the n+ doping on the surface and shifts the maximum doping deeper. Thus, we could create a TJ 200 nm deep and strongly doped (above 1×10^{19} at/cm³) up to 400 nm for Phosphorus and 800 nm for Boron.

The formation of a TJ in depth depends on two major factors: the doping levels of both species and their interaction to create the thinnest compensated zone. Experimental results seem to show that a strongly doped pn junction is more probable than a TJ in depth.

3.5 Conclusion

Realizing a tunnel junction is nowadays a technological challenge, especially concerning the doping step. Among the different doping technologies, ionic implantation offers the most possibilities to vary the doping and precisely locate the doped zones. Ionic implantation is controlled by three parameters: the dose, the energy and the implantation angle (fixed at 7° on the implanters). To fabricate a tunnel junction, the two remaining parameters must be optimised for each specie on each side of the junction.

Dopants implanted are not active without an activation annealing. For this step, we must find a compromise between dopant activation and diffusion. Two more parameters must be adjusted: the annealing duration and the temperature for both species. These two aspects are intrinsically linked to the activation and diffusion phenomena.

In this thesis, we want to control two aspects of the tunnel junction: its geometry and position. The shape of the tunnel junction follows the interface between the n+ and p+ zones. This interface is placed under the bottom of the trench by the rotation of the sample 180° between the two Boron implantations and the two Phosphorus implantations. Deeper in the substrate, the interface follows a curve along the n+ zone which depends on several factors:

- the Phosphorus implantation depth (which depends on the the implantation energy);
- the Boron activation rate and n+ doping compensation.

The doping level necessary to create a tunnel junction is directly correlated to the dopants' activation rate. At the same time, the diffusion must be limited to avoid dopants compensation and precisely locate the interface.

SILVACO simulations then experimental tests on implantation and annealing allowed to highlight several phenomena:

- the Boron implantation depth is similar to Phosphorus for a higher implantation energy;
- a long annealing (more than 10 s) decreases doping levels significantly, especially in depth.

The main experimental results seem to correlate the predictions from the simulations. ECV profiles show adequate doping levels up to 200 nm deep. However, the lateral distribution of dopants and defects remain for the moment experimentally unobserved even with AFM measurements as well as with toF-SIMS measurements on tunnel junction's cross sections.

To this day, a preliminary cartography of doping profiles could be obtained with SEM measurements (Fig. 3.20). This cartography shows the distribution of the p+ and n+ zones under the trench.

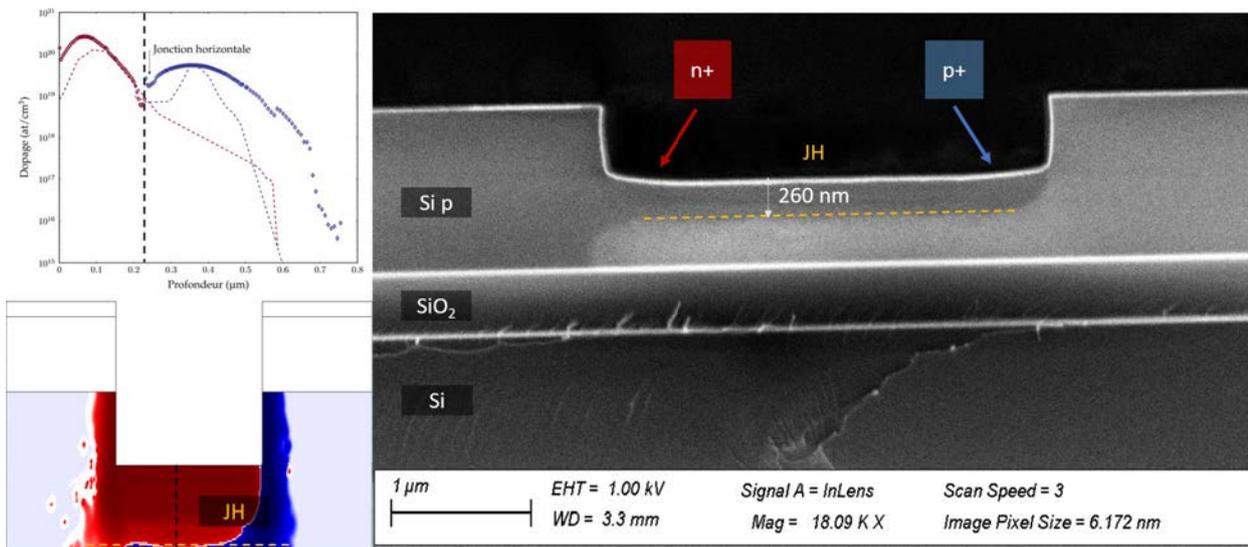


Fig. 3.20: Simulated lateral doping profile (top left from Fig. 3.6), cartography of net doping (bottom left) and seen from SEM on CellT1 (right).

We can clearly see the contrast between the two dopings under the trench. The n+ zone's width is 260 nm. This width corresponds to the order of magnitude predicted by the simulations on profiles' cross sections (Fig. 3.6). However, we see no contrast on the junction's sides with the substrate's doping. This technique is very sensitive to topological defects. Therefore, it is difficult to conclude on a really homogeneous doping on such a large zone or an invisible gradient to the substrate's doping.

A complementary study could be led on a sample doped with the same type but at different concentrations. The objective is to determine if there is a net contrast between two zones of the same type. Another more quantitative analysis would use toF-SIMS. The technique allows to draw a map for each type of atoms (active or not). These maps would allow to highlight the presence of the gradient for both dopings.

Therefore, the ionic implantation process is an industrial technique which allows to control the doping profile with few parameters. A precise annealing is necessary to

activate the dopants and control the diffusion. In our case, these two objective lead to specific duration and temperature constraints. In the following part, we present the integration of these tunnel junction in a solar cell, isolated or in series with other tunnel junctions. The fabrication process from the wafer to the final cell as well as electrical and optical characterisations are detailed.

References Chapter 3

- [100] L. Bodiou. "Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour nouveaux dispositifs électroluminescents - PDF Free Download". PhD thesis. Université de Caen, Nov. 23, 2007.
- [101] A. Lanterne. "Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium". PhD thesis. Université de Grenoble, 2007.
- [102] M. H. Juang and H. C. Cheng. "Activation mechanism of implanted boron in a Si substrate", *Journal of Applied Physics* 72.11 (Dec. 1992), pp. 5190–5194. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [103] C. T. M. Kwok et al. "An improved model for boron diffusion and activation in silicon", *AIChE Journal* (2009). ISSN: 00011541, 15475905.
- [104] K. Ukawa et al. "Activation of Silicon Implanted with Phosphorus and Boron Atoms by Infrared Semiconductor Laser Rapid Annealing", *Japanese Journal of Applied Physics* 49.7 (July 20, 2010), p. 076503. ISSN: 0021-4922, 1347-4065.
- [105] T. L. Alford et al. "Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing", *Journal of Applied Physics* 106.11 (Dec. 2009), p. 114902. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [106] A. Fiory et al. "Rapid thermal activation and diffusion of boron and phosphorus implants", *9th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors* (2001), pp. 227–231.
- [107] L. Nanu and A. G. R. Evans. "Phosphorus diffusion in silicon during rapid thermal annealing", *Semiconductor Science and Technology* 4.9 (Sept. 1, 1989), pp. 711–714. ISSN: 0268-1242, 1361-6641.
- [108] J. Narayan and O. W. Holland. "Rapid thermal annealing of ion-implanted semiconductors", *Journal of Applied Physics* 56.10 (Nov. 15, 1984), pp. 2913–2921. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [109] G. S. Oehrlein, S. A. Cohen, and T. O. Sedgwick. "Diffusion of phosphorus during rapid thermal annealing of ion-implanted silicon", *Applied Physics Letters* 45.4 (Aug. 15, 1984), pp. 417–419. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [110] N. Gay et al. "Effects of annealing in oxygen and nitrogen atmosphere on F.Z. silicon wafers", *Materials Science and Engineering: B* 36.1 (Jan. 1996), pp. 125–128. ISSN: 09215107.
- [111] G. Masetti, S. Solmi, and G. Soncini. "On phosphorus diffusion in silicon under oxidizing atmospheres", *Solid-State Electronics* 16.12 (Dec. 1973), pp. 1419–1421. ISSN: 00381101.

- [112] S. Eränen. "Silicon Dioxides", *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. Elsevier, 2010, pp. 137–148. ISBN: 978-0-8155-1594-4.
- [113] A. S. Grove, O. Leistiko, and C. T. Sah. "Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon", *Journal of Applied Physics* 35.9 (Sept. 1964), pp. 2695–2701. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [114] C. P. Ho. "Thermal Oxidation of Heavily Phosphorus-Doped Silicon", *J. Electrochem. Soc.* 125.4 (1978), p. 665. ISSN: 00134651.

Chapter 4

Fabrication of vertical tunnel junction solar cells in series

This chapter details the fabrication process of a vertical TJ solar cell. After presenting in more details, the working principle of the cell and its technological challenges, we will present each fabrication step. Once each step is validated, a first sample is characterized and its performances are analyzed. Lastly, we will present improvements possibilities which have been studied in parallel with the cell.

4.1 Conception of a vertical tunnel junctions solar cell

Before fabricating solar cells in series, it is necessary to validate the elementary part: the subcell. Once this part is validated, we just cascade the subcells to create a complete cell.

4.1.1 Description and advantages of the vertical tunnel junction

The structure studied in this thesis (Fig. 4.1) is comprised of a SOI substrate with a $1.1\ \mu\text{m}$ thick Silicon active layer and a $400\ \text{nm}$ thick insulating Buried Oxide (BOX). In the Silicon layer, we create tunnel junctions with successive lithographies, etches and doping by ionic implantation. We control the width of tunnel junction as well as the spacing between TJ and the contacts. Contacts zones are fabricated simultaneously with the same doping process then metallized and annealed.

The key part of this structure is the vertical TJ. The main advantage of this orientation is the low occupation space and the possibility to cascade several subcells on a short distance. Indeed, the lowest size of a TJ depends mainly on the technological equipment that is used. In our case, it is $2\ \mu\text{m}$, that we can space on a few dozens of μm . Another important advantage of this configuration is the possibility to collect the charges with only two contacts on the side of the cell. Therefore, electrical shadowing is reduced and all the substrate surface is available to generate carriers from photons absorption. Our substrate is p type doped (but a n type substrate can be used as well) so one contact collects holes (anode) through a last TJ whereas the other one collects electrons (cathode) through a n+ doped zone (Fig. 4.1).

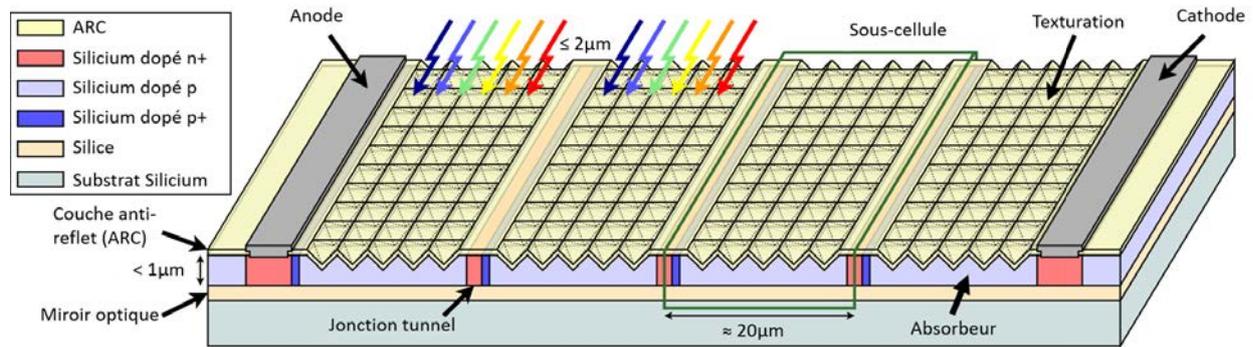


Fig. 4.1: Schematic view of a vertical TJ cell with 4 subcells.

For the vocabulary, we will use the following terms:

- Cell: zone between 2 contacts with a surface S_{cell} . One cell can count several subcells.
- Tunnel junction (TJ): thin doped n+/p+ zone and making the junction between the two p zones.
- Absorber: zone between 2 TJ. This p type zone absorbs the photons for photogeneration.
- Subcell: comprised of an absorber and a TJ. It is the elementary part which is can be connected in series. Current densities are normalized relatively to this surface $S_{subcell}$.
- Sample: substrate containing several cells separated by mutual metal contacts.

4.1.2 Technological challenges encountered

In the fabrication process, five main challenges are studied. These steps are qualified as challenges because their fabrication is specific to this cell structure and monitors directly the success of the finale structure. Two of these challenges (mask dimensioning and implantation and annealing parameters) have been solved in Chapter 3. The three remaining challenges are described below.

1. Define an implantation mask which would be used for the first etching step, second challenge. Indeed, to isolate the elementary cells and avoid short circuits through the absorber, it is necessary to etch the active layer on the whole $1.1\mu\text{m}$ thickness (lateral limits of the subcells on Fig. 4.1). The objective is to use a conventional Reactive Ion Etching (RIE) equipment to etch a much greater thickness than its usual uses. The mask designed earlier allows to do the etching with a relative precision (difference on the thinnest pattern less than $1\mu\text{m}$) and a verticality angle less than 7° .

2. Selectively metallize the doped zones as well as the contacts without short circuit the tunnel diodes. To do this, we use chemical metallization with the electroless method which metallizes only the conductive parts, in our case, the strongly doped zones open through a resist mask. As an alternative method, we will short circuit the TJ with metal. Therefore, it is preferable to develop a good contact with p and n Si.
3. Conceive and produce a surface texturization in order to improve the optical properties of the thin Silicon layer without degrading the electrical properties.

4.1.3 Estimation of the photogenerated current

As mentioned in the introductory chapter, several simulation works on vertical junctions structures promised high output voltages compared to already sold Silicon cells. In this part, we want to estimate the output current and voltage which are possible to generate with the geometry described before. We use a Matlab simulation to estimate the photogenerated current in a 1.1 μm thick Silicon layer. The current density is calculated from the absorption spectrum of the layer under an AM1.5G solar spectrum between 280 nm and 1200 nm.

As a first estimation, we calculate a photogenerated current density (J_{Ph}) in a SOI substrate without any passivation nor anti-reflected coating (ARC) (Fig. 4.2). In the ideal case (no series resistance and an infinite parallel resistance), J_{SC} can be approximate to J_{Ph} . The simulation gives an equivalent photogenerated current density of 10.08 mA/cm^2 . In comparison, cristalline Silicon solar cells can give a maximum current density of 46 mA/cm^2 under AM1.5G [115]. Without considering losses from recombinations (in volume and surface), this vertical TJ structure is at one quarter of the current density now obtained in laboratories.

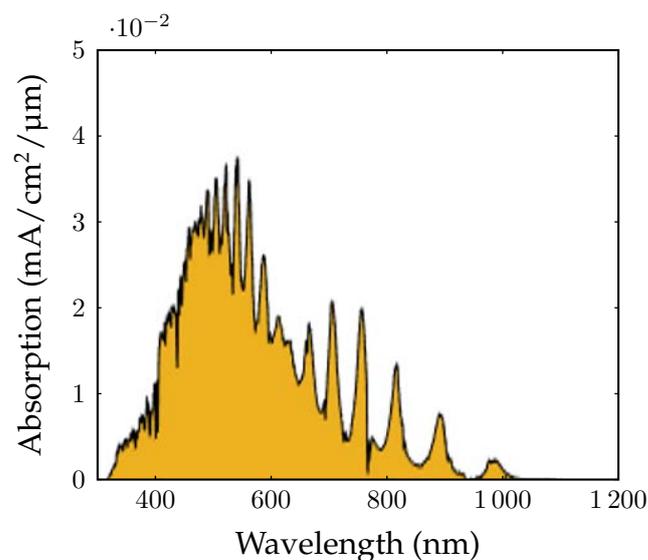


Fig. 4.2: Absorption spectrum of the Silicon layer under AM1.5G without ARC.

Result**Advantages and challenges of the studied structure**

In the beginning of the chapter, we present the structure of a vertical tunnel junctions solar cell. We list its main advantages compared to a conventional structure and its main fabrication challenges that need to be solved.

- Advantage 1: Change the (I_{SC}, V_{OC}) couple of a cell with a similar surface in a $(I_{SC}/n, V_{OC} \cdot n)$ couple for n subcells in cascade, with a similar conversion efficiency.
- Advantage 2: Use $(n - 1)$ TJ to separate n subcells and a last TJ can be fabricated at the same time for the cathode contact so they are of the same type (Fig. 4.1 with two n type contacts). This reduces the number of steps.
- Advantage 3: The self alignment of the TJ decreases the number of lithographies to 3 and makes possible a common metallization with other components.
- Advantage 4: Two contacts on each side of subcells in series can be enough to collect charges. We then limit the electrical shadowing of the contacts and let the whole surface to absorb photons contrary to "conventional" cells which need to be connected to increase the output voltage.
- Challenge 1: Dope the Silicon locally and on the whole depth (for the n type doping if the substrate is p type). In particular, we control the $n+$ and $p+$ zones' width to localize the tunnel junction and limit the compensation of the major doping.
- Challenge 2: Determine the composition of the etching and implantation masks to limit the number of steps.
- Challenge 3: Determine the metallization method, in particular to make a good contact whatever the geometry.
- Challenge 4: Find the compromise between electrical and optical optimization to maximize photons absorption without increasing the electrical recombinations.

Lastly, a first estimation gives a photogenerated current density of 10.1 mA/cm^2 without ARC.

4.2 Fabrication process

In this part, we detail the process of each fabrication step and we validate their successive role in the whole process.

4.2.1 Laser lithography

Among the available lithography technologies, we choose to use laser lithography. Even if the writing time is strongly dependant on the beam size as well as the sample surface, it allows to easily change the masks. Therefore, we can change the spacing and the number

of subcells in series.

First, we choose a writing head (or beam size) which offers the best compromise between writing time and pattern resolution. We then optimise the laser beam power to obtain $2\ \mu\text{m}$ wide lines for tunnel zones (low limit of the head resolution). To find this power, we draw several patterns while changing the power then compare the width under an optical microscope. We then determine a couple head/power which will be used on the samples (Fig. 4.3).

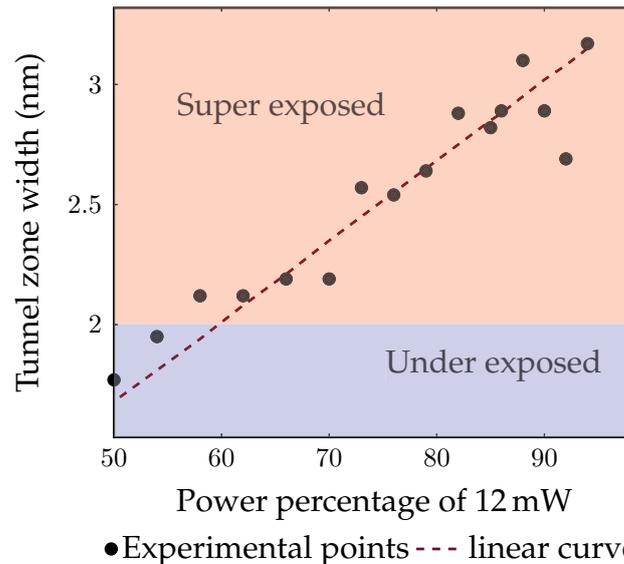


Fig. 4.3: Evolution of the tunnel zone width after RIE etching in function of the laser beam power.

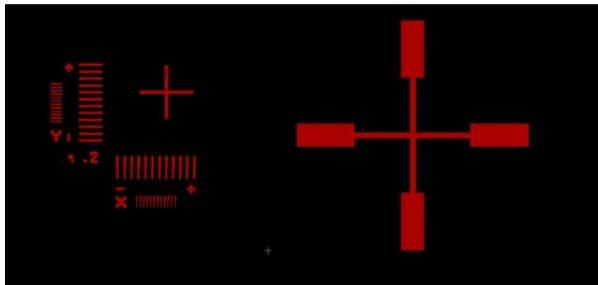
Once the laser beam power is determined (as well as an additional filter), we adjust the camera focus on the sample. Indeed, all masks are aligned with specific points. Therefore, it is important to control that the sample surface (which means the resist) is in the focal plane of the camera and the lens. Several phenomena can modify the focal plane.

- The sample is not plane and presents important roughness (especially with a thick resist).
- The focus is made too close to the border. Indeed, the focus spot is about $200 \times 200\ \mu\text{m}^2$ wide (for this writing head). If the spot is partly outside the sample, the software measures an average height between the sample surface and the sample holder. The finale height will be too low and the resist will be scratched by the head movements.
- The head is badly installed and the lens is not perfectly parralel to the sample holder.

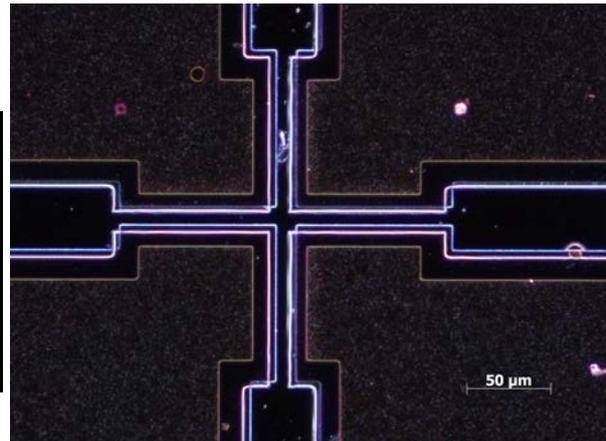
In our case, samples' substrates all come from the same SOI wafers and receive comparable deposition process. Focus values can be compared and controlled before the

insulation.

Last, when we must do several mask lithographies on the same sample, it is important to precisely align them. To achieve that, we use a particular pattern (Fig. 4.4a) comprised of two crosses as well as alignment graduations 3 μm and 6 μm spaced. To align the masks the most precisely, we take 2 patterns on opposite corners of the sample and we align the coordinates of a corner of the smallest cross. With this process, we can align the masks with an error less than 2 μm for a 2 μm beam (Fig. 4.4b).



(a) Alignment pattern used for laser lithography.



(b) Optic microscope view of an alignment pattern on 3 mask levels.

Fig. 4.4: Alignment pattern on lithography mask.

Laser lithography is very flexible during the design of prototypes because it is easy to modify a mask and adjust patterns after experimental results. Its main drawback is the writing time which increases easily to several minutes or hours as soon as the sample is above 1 cm. However, the process is very reproducible and uses the same resist processes as the photolithography.

4.2.2 Dry etching or Reactive Ion Etching (RIE)

In the fabrication process, RIE is used to dig trenches which will then be implanted along a 7° angle. We etch Silicon with a plasma which is mainly abrading to create a physical etching rather than a chemical etching. Indeed, this etching produces more vertical flanks. However, we want to keep the contribution of a chemical etching to limit the roughness.

On a test sample with a SEM, we controlled the verticality on the sides (Fig. 4.5). We measured a maximum side angle of $4.5^\circ \pm 0.5^\circ$.

4.2.3 Wet chemical etching (TMAH, BOE)

Chemical etching is a process that selectively remove material when the sample is dipped in the liquid corrosive solution. When working with Silicon, two main solutions are used.

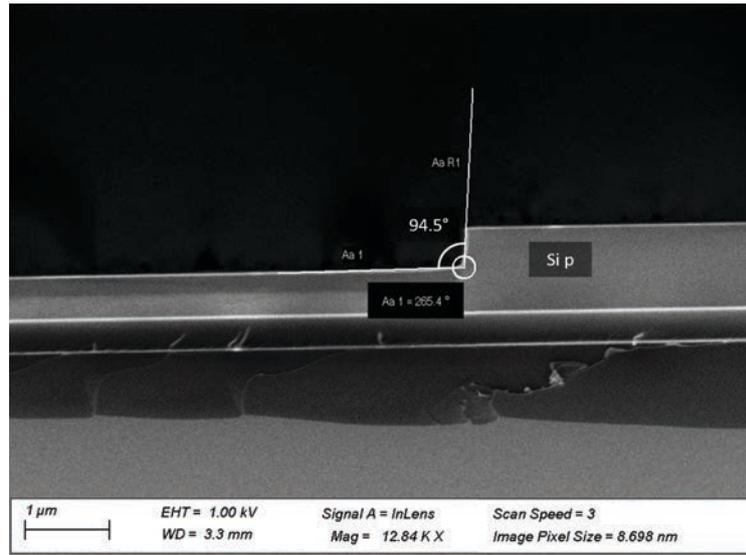


Fig. 4.5: SEM cross section of a tunnel zone trench.

- **Silica etching solutions:** most of them contain fluorhydric acid (HF) and are used in cleaning process to get rid of the native oxide. Alternating with Piranha solution (oxygenated water mixed with sulfuric acid) or an ozone plasma can improve the quality of the surface by trapping deeper defects in the Silica layer. HF solutions are also used to etch intermediate oxide layers as well as SiN layers. They are classified according to their dilution and pH. A softer etchant is the Buffer Oxide Etchant (BOE) which is buffered with ammonium fluoride (NH_4F). All these solutions are very selective regarding Silicon and resists used for the masks.
- **Silicon etching solutions:** Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and Potassium hydroxide (KOH). These solutions are very selective regarding other Si compounds (SiO_2 and SiN) and gives smooth Silicon profiles. In the case of a cristalline material, etch follows the densest planes of the structure.

In the texturization process, etching rate depends on several factors:

- **Solution concentration:** the more concentrated in corrosive agents, the higher the etching rate. Using low concentrated solutions or buffered (like BOE) allows to better control the quantity of etched material.
- **The quantity of material to remove versus the quantity of solution:** a chemical solution can etch as long as it contains reducing agents. If the quantity of material to etch is too important, all reducing agents are neutralized and the etching rate drops. It is also the case when a solution is reused several times. Its efficiency decreases each time.
- **Temperature:** increasing the temperature of an etching solution can accelerate the etching process by activating the reducing agents faster.
- **Cristalline plane and/or material density:** Different densities or mask apertures can alter the etching profile, or even over etch under the mask. For example, in the

case of orientated Silicon (100), etching slows down on (111) planes thus forming square base inversed pyramids.

Chemical etching is a relatively simple process and gives smooth and steady profiles on large surfaces. However, a indicator is necessary to calibrate the etching time and stop the etching or knowing the etching kinetics.

4.2.4 Metallization processes

Presentation of processes

To metallize a sample, several techniques are available. Whatever the technique, it must deposit a homogeneous layer of metal with a regular interface to create an ohmic contact with the substrate after annealing. The final state of the metal should be condensed but deposition process can use dry process (physical deposition) or wet process (electrolytic deposition or electroless). The most used metals in microelectronic combine contact compatibility with the substrate, electrical conductivity and mechanical resistance to sustain the measurements. In our case, we choose Nickel because it shows good contact with n and p type Silicon and is easily deposited by electroless. It can be thickened with a sputtering deposition in the zones where measuring tips contact.

Each deposition process has advantages which are interesting to combine. In our process, we choose to use electroless deposition which selectively deposits conformal metal on conductive surfaces. Especially on Silicon substrate, they are easy to process with high deposition rates. The deposition conditions are not constraining for the rest of the structure, especially concerning temperature and solution pH. Therefore standard lithography resists (like AZ5214 type) can be used.

Processes application

With the 1% Phosphite Nিকেlex solution from Transene, deposition is made between 95 °C and 98 °C. Nickel deposition rate depends on several parameters:

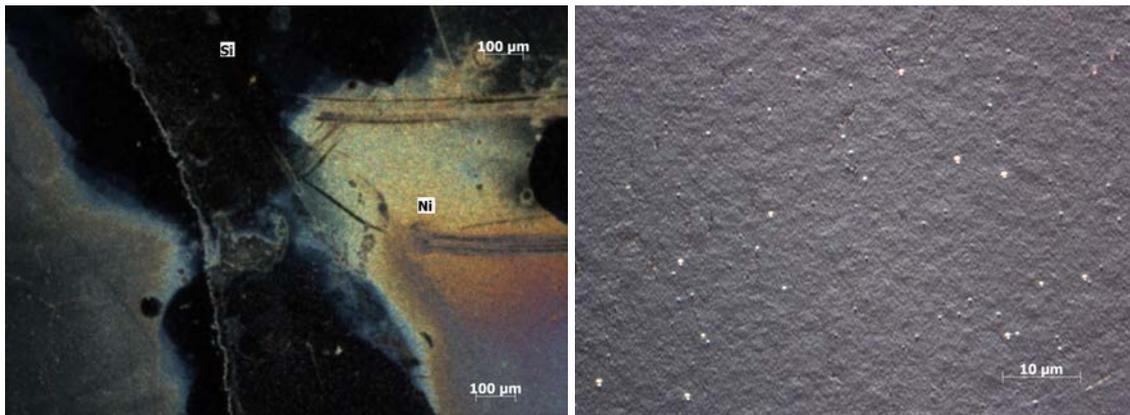
- the solution's Phosphite concentration;
- the solution's Nickel ions concentration;
- the bath temperature;
- the sample surface state;
- the doping type [116];
- the deposition temperature [117].

For a homogeneous deposition, it is important to control the bath temperature. Indeed, a too low temperature favors a deposition on the most conductive surfaces first and therefore generate a heterogeneous deposition. A fluctuant temperature will generate a

very friable deposition (Fig. 4.6a). A too high temperature will boil water in the solution and generates bubbles which will perturb the deposition. It is to be noted that the heat rise is not constant. The solution presents a low thermal inertia up to around 94 °C, then an important thermal input should be brought to reach 97 °C. Then the solution temperature spikes again to overpass 100 °C and the thermal budget should be precisely controlled to avoid boiling.

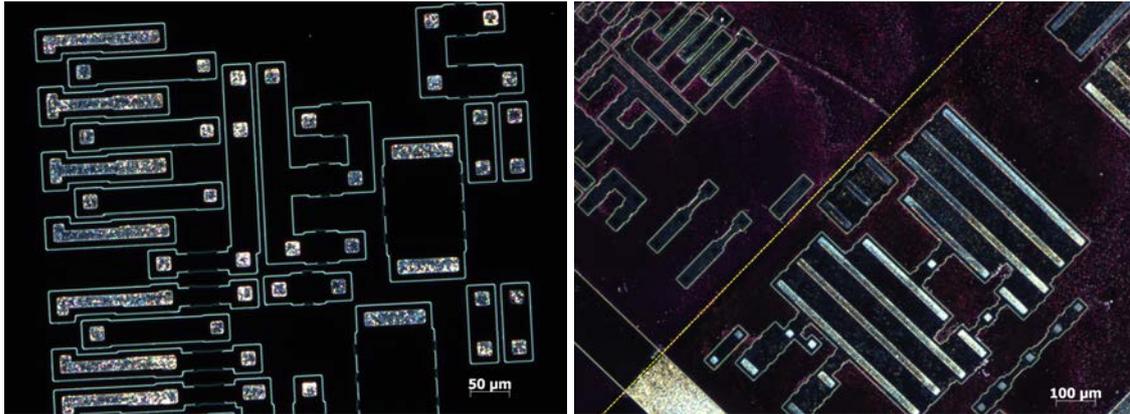
The sample surface must also be very clean. Indeed, non conductive particles or dust on the surface decrease the adherence of the Nickel layer. To clean the surface, we use a 5% HF solution or BOE to remove native oxide right before the electroless bath. Again, it is necessary to synchronise the cleaning steps, rinse and deposition to avoid any contamination. Several studies [118, 119, 120] have shown that roughening the surface allows a more homogeneous surface. In our case, the surface is already roughened by the ionic implantations on the contact zones.

During these different steps, we deposit a first 200 nm thick layer in 1 minute (Fig. 4.6b). Then, we do an annealing at 450 °C under Nitrogen for 5-10 min to consolidate the first layer. We can then deposit a thicker layer in a 5 min bath which can be annealed at the same conditions.



(a) Optical microscope view (X5) in dark field of a Nickel deposition perturbed by a fluctuant temperature. (b) Optical microscope view (X50) of a homogeneous Nickel deposition on a Si sample.

Fig. 4.6: Optical microscope views of Nickel depositions (a) non homogeneous and (b) homogeneous.



(a) Optical microscope view (X10) in dark field of a Nickel deposition on locally doped zones (light zones).

(b) Optical microscope view (X5) in dark field of a Nickel deposition on doped patterns revealed by resist (lower part). The zone covered by resist (upper part) is not metallized.

Fig. 4.7: Optical microscope views of selectively metallized patterns (a) by electroless (b) by electroless through a resist mask.

In our process to fabricate a vertical TJ cell, we can also use cathodique pulverisation as a second step instead of the second electroless bath. It is interesting to use the advantages of the two methods. Electroless deposits conformal Nickel on conductive surfaces only (Fig. 4.7a). In the case of vertical geometries, we assure a contact on the doped vertical sides of the trench. sputtering can deposit a thick, homogeneous and low friable layer on all the surface. By using a resist mask open on the contact zones only (Fig. 4.7b), we can perform the two steps successively, then a lift-off to remove the exceeding metal and anneal the two layers together. The use of a resist however needs a precise control of the temperature of the solution not too generate any turmoil and keep the sample stability. Indeed, it has been observed, on very light samples, that thermal turmoils in the solution could remove pieces of resist. This provokes parasitic metallization outside of the contact zones.

The metallization annealing

Often one of the last step, metallization annealing is an important process which determines the quality of the contacts. In the case of Nickel contacts on Silicon, many studies have been conducted especially on 3 aspects:

- the difference of contact resistance between n and p zones;
- the formation temperature of Nickel silicide ($NiSi$);
- the diffusion of Nickel in Silicon.

Most studies about Nickel contacts on Silicon focus on n type substrate and carbonate Silicon (SiC), but it seems that an annealing at minimum 500 °C is required to ensure a good ohmic contact. From the 1950s, it has been observed that the variation of the contact resistance (R_C) is very different on n type and p type Silicon [121]. To overpass the peak

resistance on n type and not entering the strong resistance zone on p type, 500 °C seems to be the best compromise. This result was confirmed in the 1990s on porous Silicon [118]. On p type Silicon, adherence seems less than on n type but can be corrected by doing the annealing in 2 steps [122].

Also, at temperatures below 400 °C, Nickel and Silicon start to form alloys [123]. Two main alloys have been identified: $NiSi$ and $NiSi_2$. These two alloys are characterized by their high solubility and high diffusivity at temperatures around 800 °C [124, 125]. The presence of these alloys is directly correlated to the quality of the contact.

Nickel also has the property to be amphoteric. Therefore, it can compensate both types of doping when located in substitutional sites. Fortunately, the concentration of Nickel in substitutional sites is much lower than in interstitial sites where it is inactive [125]. In our case, ionic implantations on surface saturate all substitutional sites with the dopants and leave few sites for other specie to activate. To make a good ohmic contact, we thus want to generate the $NiSi$ alloy and limit the active diffusion of Nickel.

Contact zone metallization is a precise process which depends on the doping of the zone. Therefore, we conceived a process chart to ensure a good contact on the n side as well as on the p side and with a thick enough layer to measure electrical characteristics. We combine a Ni-P electroless deposition to create a 200 nm thick layer with another deposition using sputtering to add another 200 nm thick layer. Then the contact is fixed with an annealing at 500 °C for 15 min minimum under Nitrogen. In the case where the sputtering is not available, a second electroless deposition can be performed with an intermediate annealing (but this adds another lithography step as the resist does not bear the annealing).

Result

Which technology for the fabrication?

To address the technological challenges previously identified, we choose a combination of techniques which are simple (widely used) and available on the technological plateforme.

- Laser lithography: used to expose sample with masks easy to modify when the design of the cells evolves. The reproducibility of the insulation and the alignment precision between several masks was measured and estimated as satisfying for the needs of the cells.
- RIE etching: especially used for the opening of implanted zones in Silicon. Etching recipes transfer patterns vertically and ensure that both sides of the trench are doped. The control of the etched depth is followed with a laser interferometer.
- Chemical etching: used to isolate the cells and remove the masks. It has a better selectivity as the RIE etching between the masks and the Silicon substrate. Depth control is done on control areas with the change of some properties (color, hydrophilicity...).
- Electroless + sputtering: to metallize the contacts, we use the electroless process to ensure the deposition of a Nickel layer on the sides of the trench. Thickening the

contacts can be done using electroless also or sputtering and a lift off. Annealing is a critical step which can generate a lot of defects and degrade the contact. Several tests have been made to define optimized conditions with available ovens (especially with neutral atmosphere).

This page is left intentionally empty for a better reading comfort.

4.2.5 Complete process chart

Fabrication steps consist of widely used processes in the microelectronic domain. Three main mask levels are necessary to define tunnel junctions, lateral insulation and metallization.

General process flow

Schemes presented below (Fig. 4.8) show the main steps of the fabrication process for a structure comprised of cascaded tunnel junctions.

- (a) PECVD deposition (Fig. 4.8a): on a (100) SOI substrate with a top Silicon layer of 1.1 μm , we deposit by PECVD a first mask comprised of 500 nm thick SiN and 100 nm thick Silica.
- (b) Lithography 1 (Fig. 4.8b): on the first resist mask, we expose tunnel and contact zones patterns. These patterns are then transferred through the mask and 500 nm deep Silicon by RIE. This is where we create trenches in Silicon.
- (c) Ionic implantation (Fig. 4.8c): after removing the resist, we perform 2 Boron implantations. Then, we turn the sample 180° and we perform 2 Phosphorus implantations. Therefore, zones opened during lithography 1 contain one n+ zone and one p+ zone side by side at the bottom of the trench.
- (d) Activation (Fig. 4.8d): then, we remove the whole mask with BOE and anneal the sample at 1050 °C for 5 s to activate the dopants and repair crystalline damages in amorphous zones.
- (e) Passivated ARC (Fig. 4.8e): we then deposit by PECVD a 5 nm thick Alumine layer and a 53 nm thick SiN_x:H thick layer.
- (f) Lithography 3 (Fig. 4.8f): we deposit resist again and expose it with contact zones only. Opened zones are slightly tighter than the ones opened in the lithography 1. They define metallic pads for electrical measurements.
- (g) Metallization (Fig. 4.8g): the sample with the resist is dipped in a Ni-P electroless bath for 1 min. Then, either we deposit a thick layer of Nickel by sputtering (the resist is removed by lift-off, which removes Nickel outside of the contact zones), either we repeat the (f) and (g) steps. The sample is then annealed under Nitrogen at 500 °C for 15 to 30 min (Fig. 4.8i).

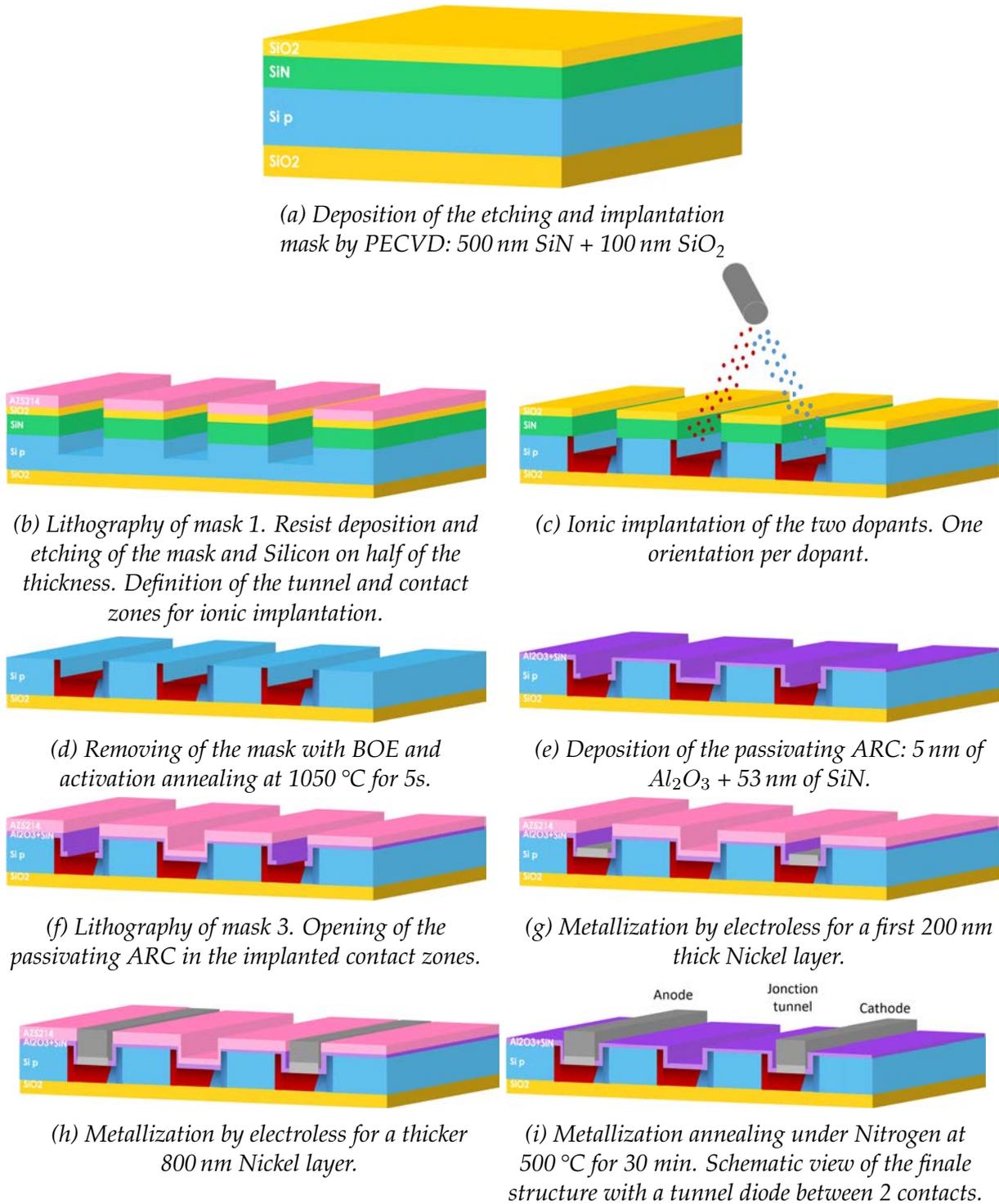


Fig. 4.8: Detail of the fabrication process of a vertical tunnel junction cell.

Comparison of cells fabrication processes

From a practical point of view, we elaborated several versions of this process by optimising each sample. In the table below (Tab. 4.1), we sum up the fabrication steps of the 4 main samples of solar cells. The order of the steps and some methods (for etching and metallization) were modified after the results to improve them (especially concerning the passivating ARC).

SOIT2	CellT1	CellT3	CellT5
PECVD deposition SiO ₂ 150 nm	PECVD deposition SiN 500 nm + SiO ₂ 100 nm		
Litho mask 1a: (contours + mires)	Litho mask 1b: tunnel zones + contacts		
RIE etching SiO ₂ 150 nm + Si 1 μm	RIE etching SiO ₂ 100 nm + SiN 500 nm + Si 500 nm		
PECVD deposition SiN 500 nm + SiO ₂ 100 nm			
Litho mask 2a tunnel zones + contacts			
RIE etching SiO ₂ 100 nm + SiN 500 nm + SiO ₂ 150 nm + Si 500 nm			
Ionic implantation [P] (70–150 keV) + [B] (50–100 keV) au CIME		Ionic implantation [P] (70–170 keV) + [B] (50–100 keV) au LAAS	
Etching mask with BOE (10 min)			
Activation annealing 1050 °C 5 s	Activation annealing 1060 °C 5 s	Activation annealing 1050 °C 5 s	Activation annealing 1090 °C 5 s
PECVD deposition SiO ₂ 100 nm			
Litho mask 2b: isolation			
	Etching BOE (6 min) + TMAH (10 min without ultrasounds) + acetone (4 min) + BOE (3 min)	Etching BOE (4 min) + TMAH (10 min without ultrasounds then with ultrasounds) + acetone (4 min) + BOE (1.5 min)	Etching BOE (6 min) + TMAH (10 min without ultrasounds then with ultrasounds) + acetone (4 min)
	Déposition Al ₂ O ₃ 10 nm + SiN 47 nm		BOE (30 s) + Deposition Al ₂ O ₃ 5 nm + SiN 53 nm
Litho mask 3: Contacts opening			
Electroless (1 min) first layer	BOE (2 min) + HF (15 s) + Electroless (1 min)	Electroless (2 min)	BOE (2 min) + Electroless (1 min) + acetone (4 min)
Annealing RTA 500 °C 15 min N ₂	Annealing PECVD 400 °C 10 min O ₂	Annealing oven 900 °C 30 min Ar	Annealing oven 500 °C 30 min N ₂

Litho mask 3: Contacts opening			Litho mask 3: Contacts opening
2nd Electroless 2.5 min			BOE 1 min + 2nd Electroless 1 min
			Annealing oven 500 °C 30 min N ₂

Tab. 4.1: Comparison of fabrication steps of 4 vertical TJ solar cells.

The first sample (SOIT2) was a first proof of concept and a test for the first version of the fabrication process (especially concerning the order of the steps). This sample did not contain any optimization.

For the following sample (CellT1), we choose to improve the fabrication process to include a passivating ARC (yellow block Tab. 4.1). This implies to define the outlines of the cells (green block) after the implantation (red block), removing the mask and depositing the passivating ARC.

In this second fabrication process, the main features are:

- Deposition of an optimized passivating ARC;
- RIE etching for cells outlines replaced by chemical etching;
- Removing the implantation mask before the activation annealing, which reduces the pollution from the mask;
- Only one electroless layer and non optimized annealing in a PECVD equipment and under Oxygen.

Although the process is optimized compared to the first sample, metallization and the last annealing (blue block) were subject to many technological hazards (equipment breakdowns, confinement...). Thus, it was necessary to quickly adapt the process which explains that these steps could not be as optimized as planned.

For the following sample (CellT3), we keep quite the same fabrication process as for CellT1 but improving the last metallization and annealing steps. Also, ionic implantations were performed at LAAS where higher energies can be reached compared to the CIME (especially for Phosphorus). For metallization, the successive electroless + sputtering steps were not available at that time, so it as been replaced by a double electroless deposition. The annealing, this time, could be done in a dedicated oven under a neutral atmosphere and at higher temperature. However, it is still not an optimized process for metallisation.

For the last sample (CellT5), we keep the same fabrication process for the beginning, by optimising the chemical etching times and the thickness of the passivating ARC. This time, the metallization is done with two electroless steps and two lithographies and two long annealings at 500 °C under a neutral atmosphere.

Result**Fabrication processes**

The fabrication processes were improved at each sample and experiment. We maintain the number of lithography steps to 3: opening of the implanted zones, opening of the cells outlines and opening of the contacts for metallization.

The main steps improved are the cells outlines etching (either by dry etching or by wet etching), the metallization (several electroless steps with/without sputtering) and activation and metallization annealing (removing or not of the implantation mask for the first and annealing conditions for the second).

4.3 Characteristics of a cell without passivating ARC

First, we will present only the characteristics of the test sample SOIT2. Indeed, this sample is used to estimate the performances of the structure.

The sample SOIT2 is comprised of two parts: a set of solar cells with vertical tunnel junctions and a set of cells with metallized junctions (to counter TJs failure). In total, we count 7 TJ cells between 5 and 10 μm and by group of 1 to 5 tunnel junctions. Among all the cells, we will present only 2 tunnel junctions 5 μm spaced. Indeed, the other cells presented only resistance or short circuit characteristics under dark or light. Short circuit characteristics are probably caused by a too long electroless process which has thickened the contacts on the flanks until the diode zone. The absence of a passivating ARC could have also let dust affecting the contact between the cells. However, for the first TJ cell, characteristics were comparable to a classic solar cell and a first estimation of its performances could be made.

4.3.1 J(V) characteristics

In the figure below (Fig. 4.9), we represented the J(V) curves of the 2 TJs cell under dark and at 1 Sun light. Current densities are calculated by normalizing the current values by the surface of a subcell (which means a 5 μm wide and 1.6 cm long absorber + a 2 μm wide and same length TJ). Thus, we observe a diode curve crossing 0 on the dark characteristics, then shifted in current under light.

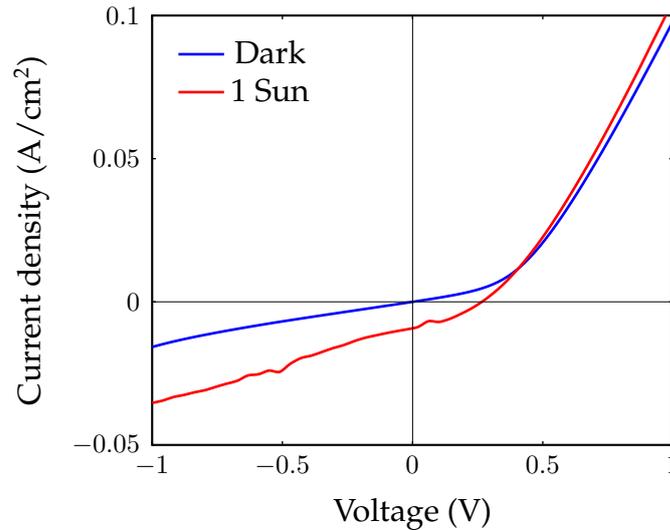


Fig. 4.9: $J(V)$ characteristics of a cell with a $5 \mu\text{m}$ absorber.

From these curves, we can extract different quantities and measure the performance of this cell's first try. The different quantities extracted are summed up in the table below (Tab. 4.2).

Measured quantity	Value
V_{OC}	0.265 V
I_{SC}	2.797×10^{-5} A
Surface (cell)	3.04×10^{-3} cm ²
Surface (subcell)	1.12×10^{-3} cm ²
Nb of subcells	3
J_{SC} (cell)	9.20 mA/cm ²
P	7.1×10^{-6} W
FF	34.76 %
dP_{in}	100 mW cm ⁻²
dP	6.63×10^3 μW cm ⁻²
η	0.89 %

Tab. 4.2: Characteristics measured and calculated for the 2 TJ cell SOIT2.

Despite the low efficiency, we can see that the output voltage is quite high for a $18 \mu\text{m}$ wide cell only (2 $2 \mu\text{m}$ TJ + 3 $5 \mu\text{m}$ absorbers). We remind that the estimated photogeneration in 4.1.3 gave 10.08 mA/cm^2 for a not passivated Silicon layer. We see that on this cell, the current density is very close to the theoretical value. The most probable explanation is the control of the light during the measurement. Indeed, the solar simulator used is not adapted to cells of that dimension. Multiples reflexions can occur as well as the lightening of several cells simultaneously (no cover). The incident power density dP_{in} is theoretically 1 Sun but in practical it is probably higher. However, this first result encourages the fabrication of following samples (CellT1, CellT3, CellT5) in the form of passivated cells and with a more optimized fabrication process.

Description

Efficiency of a solar cell

The efficiency of a solar cell can be calculated with the data extracted from $J(V)$ curves (Fig. 4.10). The main variables extracted are listed below:

- V_{OC} : open circuit voltage, read at the intersection between the curve and the voltage axis.
- I_{SC} : short-circuit current, read at the intersection between the curve and the current axis.
- FF : Fill factor. It corresponds to the ratio between the surface A, defined with the maximum power point (M_{PP}), and the surface B defined with V_{OC} , I_{SC} and the axis (Fig. 4.10).
- P_{in} : incident power (en W) on the sample surface.

With these different variables, the efficiency conversion (η) is calculated as described (Eq. 4.1):

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (4.1)$$

This efficiency measures the capacity of a cell to convert an incident luminous power into an electrical signal.

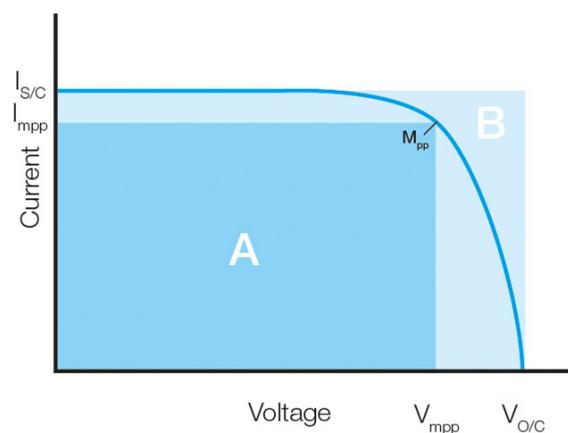


Fig. 4.10: Schematic curve of a solar cell $I(V)$ characteristics with the representation of the surfaces to calculate the FF . M_{PP} represents the maximum power point.[126]

4.3.2 Spectral measurements

Complementary to electrical characterisations, we measure the external quantum efficiency (EQE) of this cell. Indeed, the active layer is very thin, we expect that it works especially for short wavelengths. In the following chart (Fig. 4.11), we present the cell's EQE. The EQE is the ratio between the quantity of charges collected by the cell and the quantity of incident photons (whether they are absorbed or not by the cell). This quantity

gives information on the quantity of charges potentially usable by the cell. The integral of this variable, multiplied by the AM1.5G solar spectrum gives a theoretical value of the output current. However, in the case of vertical TJ cells, spectral measurements were done under a luminous spot which does not correspond to the cell geometry. Thus, the calculated current from the EQE underestimates the output current.

When we separate the wavelengths, we see that the working range of the cell is mainly between 500 nm and 700 nm. This range lies in greater wavelengths as expected but corresponds to the maximum irradiance of the AM1.5G solar spectrum. When we add a texturization, we will seek to optimize the photons absorption in this wavelength range.

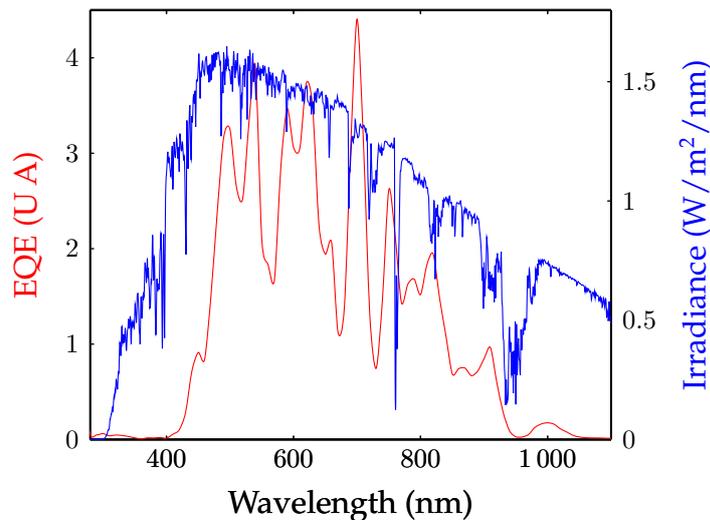


Fig. 4.11: EQE of a cell from SOIT2 (3.5 μm wide subcells, rough Silicon surface) and AM1.5G irradiance spectrum.

Result

2TJ cell characteristics

The characteristics of this first test sample gives us information on the electrical and optical properties of the vertical TJ structure.

From an electrical point of view, an output voltage of 0.265 V could be obtained for a cell with 2 tunnel junctions in series and 5 μm wide absorbers. A current density of 9.20 mA/cm² could be measured which corresponds to 91.3% of the theoretical value for this Silicon thickness.

From an optical point of view, a non passivated cell shows a maximum absorption between 500 nm and 700 nm. This corresponds to the wavelength range for which the AM1.5G solar spectrum is maximum (Fig.4.11).

4.4 Improving of cells

In order to optimize the performances of the cell comprised of a thin Silicon layer, we use several processes. From an electrical point of view, we want to reduce the number of recombinations close to the surface by protecting it with a passivation surface. From an optical point of view, we want to increase the photon absorption thanks to an ARC layer

and a texturation to increase the interaction between photons and matter.

4.4.1 Improvement of the passivating ARC in surface

A first improvement of the cells is the double passivating/ARC layers deposited on the top layer. Indeed, the simple Silicon substrate allows to absorb part of the solar light and ensure the charges transport. A naked surface, however, is directly subjected to the environment and let many recombinations occur on SI pending bondings on the surface. We also use a double passivating/ARC layer to satisfy the optical and electrical compromise.

The passivation layer should be thin and remain transparent enough to lightening, deposit in a conformal way no too let exposed zones and adhere well to the cell surface. Several materials can be employed depending on the substrate. For Silicon cells, we mainly find passivating layers (on p type Si) made of dielectrical or Al_2O_3 deposited by Atomic Layer Deposition [127].

The ARC layer plays an optical role by minimizing the light reflection on the front face. We choose a material which optical index is equal to $\sqrt{n_{Si} \cdot n_{air}}$ and a thickness which creates destructive interferences between the incident light and the reflected light at specific wavelengths. Therefore, all (or a majority of) the light is transmitted to the substrate.

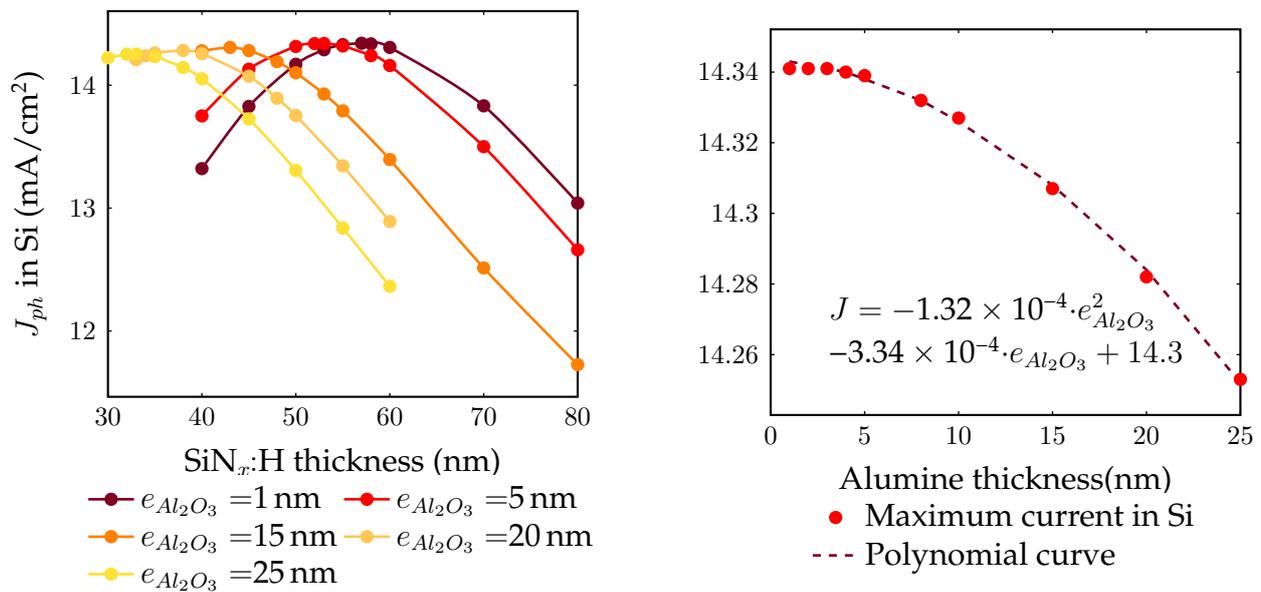
In our case, we choose a double layer of Alumine and Silicon Nitride. Indeed, the passivation is improved by the deposition of a $SiN_x:H$ layer which is used as an ARC. Alumine is deposited by ALD whereas $SiN_x:H$ is deposited by PECVD (yellow block Tab. 4.1). Parameters to be optimized are the thicknesses of the different layers. In order to maintain an electrical/optical compromise, we run an optical optimisation with Matlab by calculating the photogenerated current in the Silicon layer for different Alumine and $SiN_x:H$ thicknesses. Then, we control the quality of the passivation with the Alumine layer by simulating efficiencies for different absorber widths with SILVACO.

Optical optmization

We first simulate several combinations of layers thicknesses for each material (1 to 25 nm for Al_2O_3 and 40 nm to 80 nm for $SiN_x:H$). For each Alumine thickness, we simulate several $SiN_x:H$ thicknesses and we calculate the maximum photogenerated current density in a 1.1 μm thick Silicon layer. We obtain parabolic curves (Fig. 4.12a) where the maximum shifts with the thickness of the Alumine layer. We see that the current density shifts from 10.08 mA/cm² without passivating ARC (calculated at the beginning of the chapter) to 14.3 mA/cm², so an increase of 42 %.

When we gather the Alumine/ $SiN_x:H$ couples which give the maximum current, we see that the sum of the thicknesses is always around 58 nm. Therefore, knowing the thickness of one of the layer gives the thickness of the other one. The variation of the maximum current with one of the two thicknesses (here the Alumine one $e_{Al_2O_3}$) (Fig. 4.12b) follows a second degree polynomial order with a correlation factor of 0.99. The maximum current

density is obtained for the thinnest Alumine layers and the thickest $\text{SiN}_x\text{:H}$ layers.



(a) Evolution of the maximum current obtained in the Silicon layer in function of the ARC thickness.

(b) Variation of the maximum current in Si with the Alumine thickness ($e_{SiN} = 58 - e_{Al_2O_3}$).

Fig. 4.12: Matlab simulations for the optimisation of the thickness of the ARC layer.

On the cells samples, two ARC stacks have been tested: a 10 nm Alumine layer for samples CellT1 and CellT3 and a 5 nm Alumine layer on sample CellT5. By measuring the reflectivity on plane zones, we compare the response on the two layers (Fig. 4.13).

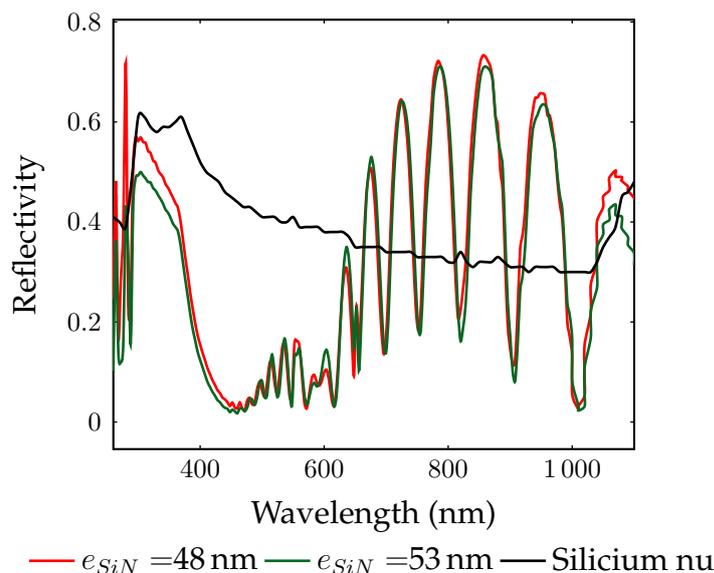


Fig. 4.13: Reflectivity for two ARC layers on a SOI substrate ($1.1 \mu\text{m Si} + 400 \text{ nm BOX}$) ($e_{Al_2O_3} = 58 - e_{SiN}$).

We see that the two curves are very close. However, the layer with the least Alumine (in green) reflects slightly less than the first one (in red). By integrating the surface under

the curves, we measure an improvement of the spectral response by 7% when reducing the Alumine layer by half. Indeed, the optical index of Alumine is lower than the one of $\text{SiN}_x\text{:H}$ (1.76 versus 2.5). So, the thicker the Alumine layer, the less efficient the ARC. We want an electric/optic compromise to limit the recombinations without losing too many photons. This layer stack improves absorption, especially on the range between 360 nm and 630 nm, where the cells absorb the most photons (Fig. 4.11).

Electrical optimisation

The previous simulations highlight the optical properties of a double Alumine/ $\text{SiN}_x\text{:H}$ layer of about 58 nm thick with a thin layer of Alumine. Then, we simulate a Silicon absorber covered with a double layer of constant 58 nm thickness. In this part, we simulate the evolution of the efficiency with the surface recombination velocity (SRV) for a fixed structure (20 μm thick absorber and 1.1 μm thick Silicon layer) (Fig. 4.14). Indeed, the thickness of the active layer is very low compared to standard cells so the impact of surface recombination is more important.

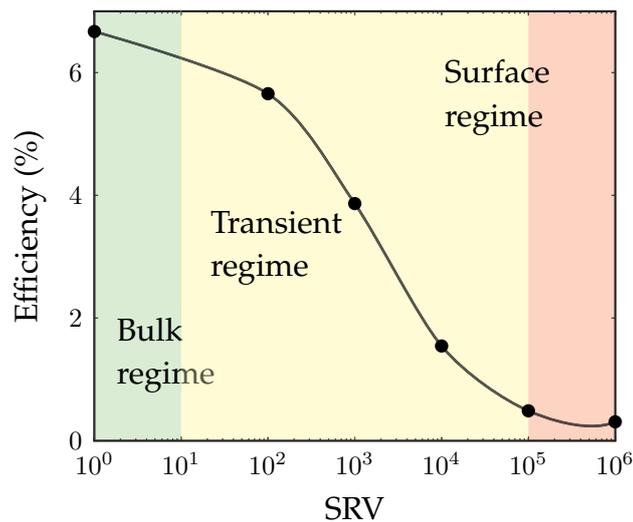


Fig. 4.14: Efficiency in function of SRV for $e_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5 \text{ nm}$.

We see the transition between the surface regime and the bulk regime around 10^2 cm/s . For thicker substrates, this transition occurs at higher SRV (the order of $10^3 - 10^4 \text{ cm/s}$ for a $10 \mu\text{m}$ substrate [128]). This transition characterizes the moment when surface recombinations compete with bulk recombinations. At the first order, this SRV threshold is proportionnal to the Height/Volume factor of the cell as well as the quality of the material [129]. In our case, the length configuration of the cell on a thin layer makes surface recombinations non negligible and makes a surface passivation more critical.

From optical and electrical simulations, we choose a 5 nm thick Alumine layer and a 53 nm thick $\text{SiN}_x\text{:H}$ layer. Indeed, with this composition, the Alumine layer remains relatively thin to keep good optical properties and thick enough to keep good passivating properties for SRV up to 100 cm/s .

4.4.2 Surface texturization

Description

In microelectronics, texturization is a process which increases the surface to modify its properties. In the case of solar cells, the texturization forms patterns, nanometric for thin layers, to increase the capacity of the photons absorption and thus generate more photocurrent. Indeed, on successive plane layers, part of the photons reflected on the rear face (acting like a mirror) can go out of the structure without having been absorbed. Several studies [130, 131, 132, 133] show that a texturization can decrease the optical losses by decreasing the reflectance of the surface. By texturing the surface, we increase the number of rebounds, which increases the length of the path of the photons in the structure and thus the probability to absorb the majority of them. Texturizations are carved in the matter and repeated. They can be regular or random and take several shapes (square or triangular base pyramids, cylindrical...).

In this thesis, we choose inverted square based pyramids with the highest fill factor. Indeed, studies [130, 134] have shown that this shape gives a better absorption rate and is easy to passivate. For the FF, the more opened, the more the surface is developed and therefore the photons absorption is more important.

Realization process

There are several processes to produce a texturization. With the nanoimprint, the surface is covered with a soft matter, then a negative mold of the texturization is fabricated and applied on the cell's surface to print the pattern (Fig. 4.15). The depth and the pattern size will depend on the pressure and the temperature of the impression as well as the surface composition.

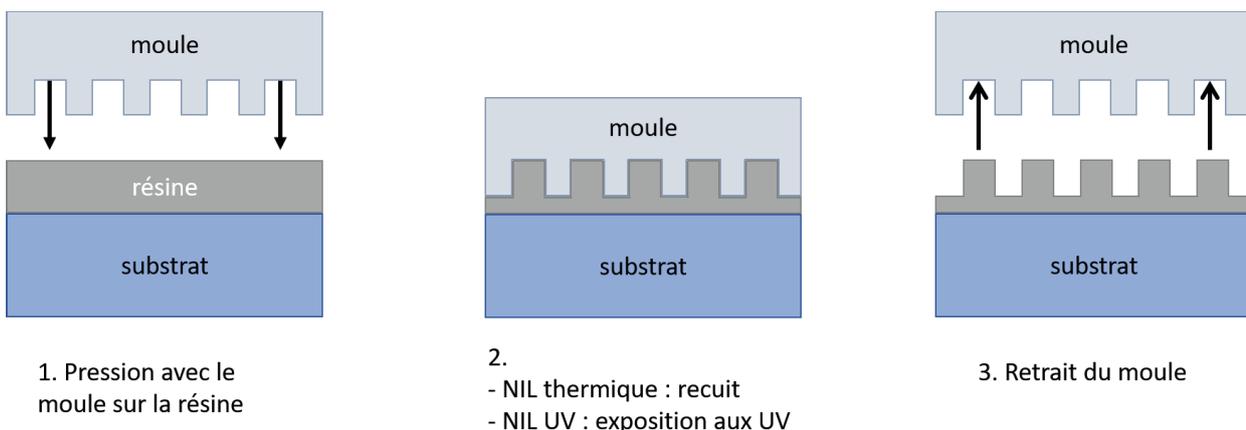


Fig. 4.15: Principle scheme of the nanoimprint process [135].

In the frame of our works, we used an interferential laser lithography process (LIL) [136]. This technique follows the main steps of a classic lithography. We first deposit a thin layer of resist (in our case, the negative resist MaN2400 30 nm thick), annealed

at 90 °C, on a 100 nm thick Silica. Then we expose the resist in a holographic laser equipment with a 13.181° angle for a 650 nm period. The resist is exposed twice with a 90° angle in between to obtain a network of holes. The insolation time determines the quantity of resist which will remain (negative resist). The more the resist is exposed, the less opened the patterns are. In our case, an insolation of 90 s can easily open the resist and ensure walls between the holes. The resist is then developed during 40 s to open the holes until the Silica mask. The mask is later etched by RIE and patterns are transferred in the Silicon on 100 nm. Thus, holes form cylindre. The remaining transfer in Silicon is done with a chemical etching to create inversed pyramids. In the RIE etching step, we control that the resist is well opened and the etching depth of the patterns.

Description

Interferential lithography

This process, also known as Lloyd mirror, is comprised of a UV laser (in our case the wavelength is $\lambda = 266 \text{ nm}$), a spatial filter and a mirror (Fig. 4.16). Once the laser crosses the filter, the beam is spread and reaches the mirror [137]. The mirror is inclined on a θ angle which determines the P period of the pattern with the following relationship:

$$P = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (4.2)$$

Incident and reflected beams interfere among each other and create parallel stripes. The sample, covered with resist, is placed perpendicularly and in contact with the mirror. That way, the stripes are directly projected onto the resist. A pattern can be in 1D or 2D after 2 perpendicular insulations. The resist is then developed and annealed. In 2D, with a positive or a negative resist, we obtain pads or holes respectively.

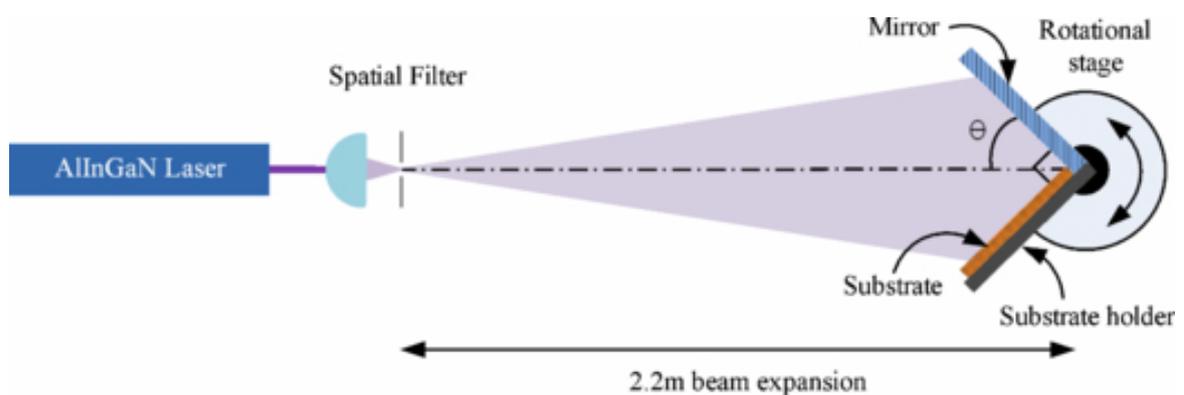


Fig. 4.16: Schematic view of interferential lithography [138].

Influence of the chemical etching time

The most critical step in the fabrication of nanopatterns is the chemical etching. Lithography and RIE processes are reproducible and well known. However, the resist development strongly affects the opening of the holes and later, the success of the chemical

etching, especially with the MaN2400 resist which expires very quickly. Once the holes are well opened through RIE etching (with a O_2 plasma for a few seconds), several parameters must be calibrated to control the TMAH etching.

- the TMAH concentration;
- the Isopropanol (IPA) concentration;
- the bath temperature;
- the HF cleaning time;
- the TMAH etching time and ultrasounds frequency;
- the drying method after the withdraw of the mask and rinsing.

Several studies [139, 140, 141] have measured the influence of TMAH and IPA concentrations on the etching rate of the Silicon. A majority concludes on a TMAH mass concentration of 25% and an IPA volume concentration of 30% to reach an etching rate around $10 \mu\text{m h}^{-1}$. IPA acts like a surfactant (a chemical agent which decreases the surface tension) on the Silicon to activate the etching process. The higher its concentration, the higher the etching rate. However, it is very volatile and must be regularly renewed (which makes its concentration quite approximate) and impose a working temperature below 80°C (ignition temperature of IPA at 82°C) which also limits the possible etching rates.

Right before processing the TMAH etching, the sample is dipped in a BOE bath to remove the native oxide which could form inside the holes. This bath should remain very short (10 s) not to etch the Silica mask and alter the holes size. We then tried several TMAH etching times between 3 min (minimum time to obtain a regular and fully transferred pattern) and 10 min. At the end, we remove the Silica mask and the resist and we check the pattern with the SEM (Fig. 4.17).

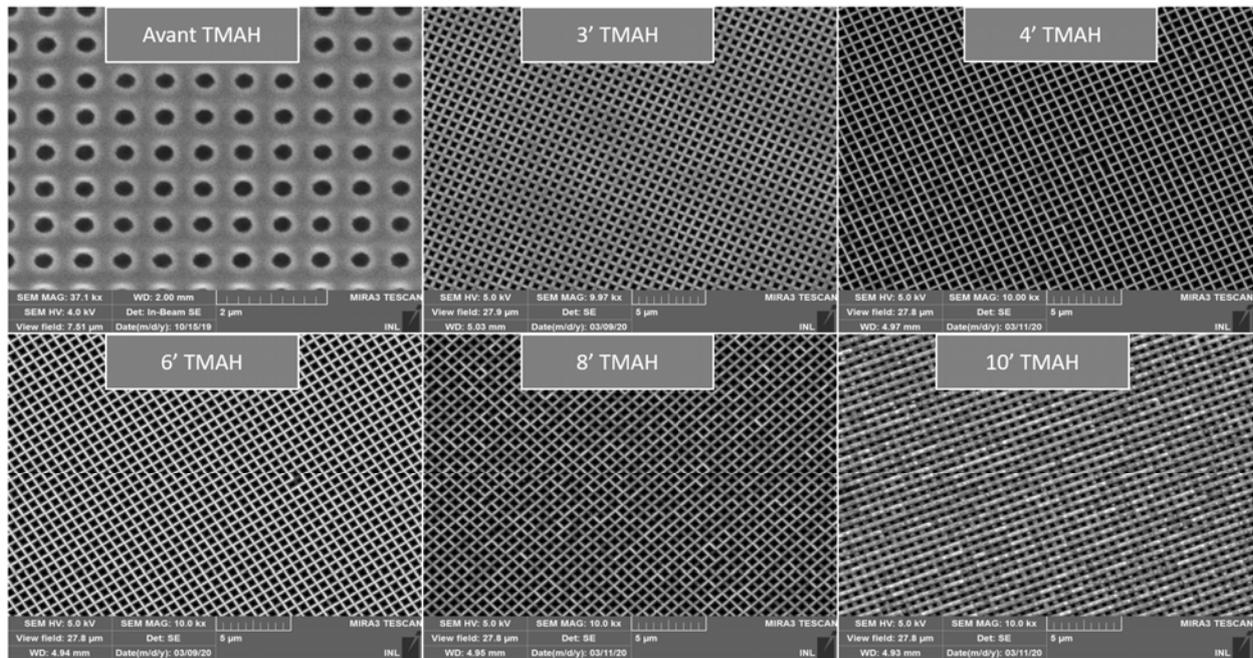


Fig. 4.17: SEM pictures of texturation pattern for different TMAH etching times.

Once each parameter is set, the whole process is quite reproducible to create inverse pyramids at each try. The size of the pyramids varies significantly from one sample to another depending on the TMAH etching time. To measure this variation, we import the SEM pictures on Matlab with a $\times 10$ kx magnification (Fig. 4.17). Each picture is then converted into a binary picture (or black and white) and in grey levels. We fix a common threshold for all the pictures and we calculate the ratio $\frac{\text{Dark pixels}}{\text{Total pixels}}$ which directly gives the fill factor for each etching time. The higher this ratio, the more open the patterns and the higher the fill factor. When plotting the FF with the etching time (Fig. 4.18), we see that the two methods (binary and grey levels) give similar evolutions (the grey level method gives an average higher FF by 0.11).

First, we see that the longer the etching time, the more open the holes. However, from 6 min, the pyramids basis tend to shrink and the FF decreases. This is explained by the difference between the Silicon and the mask etching rates as well as the geometry of the etched material.

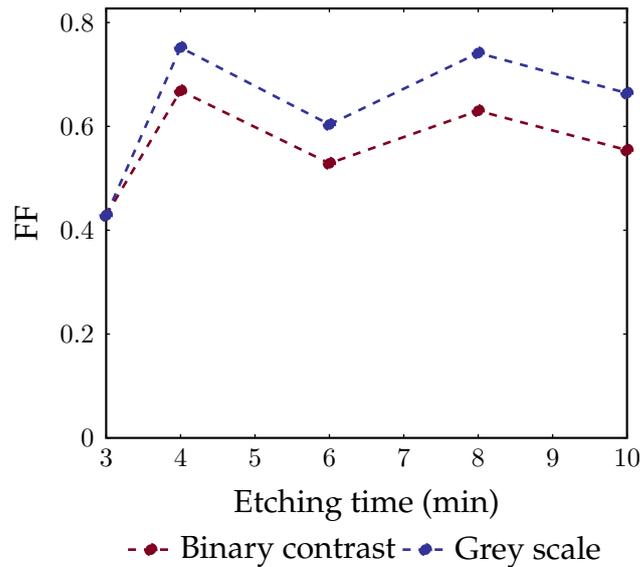


Fig. 4.18: Evolution of the FF with the TMAH etching time according to 2 calculation methods. 8 min data is slightly overestimated because of joined holes.

Etching process can be explained with the diagrams below (Fig. 4.19). First, the chemical solution etches inside the holes until revealing the denser (111) planes (Fig. 4.19 b). When the etching goes on, pyramids become bigger and the mask starts to be etched as well (Fig. 4.19 c). Where the Silica mask is etched, the chemical solution starts to etch the Silicon surface between the holes (Fig. 4.19 d). Because these planes are less dense than the (111) ones, they dissolve more quickly and pyramids are etched in height more quickly than in width. Thus, the opening of the pyramids appears small and the FF decreases.

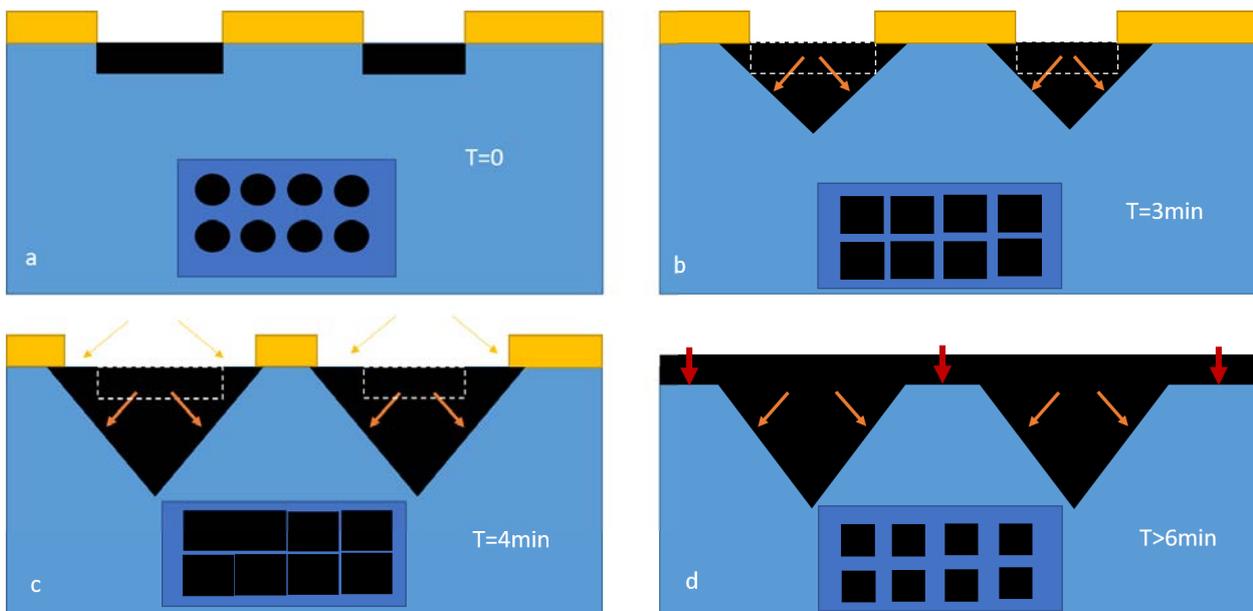


Fig. 4.19: Schematic view of the TMAH etching process. Arrows' width indicate a relative etching rate. Top view of the patterns are represented below each diagram.

The texturizations have been performed on a (100) Silicon with inverted pyramids less

than a micron high. Heights have been geometrically estimated between 340 nm for the smallest FF and 430 nm for the highest one assuming a 54.7° angle between the (100) and (111) planes. The widest openings giving the highest FF were obtained for a 4 min TMAH etching rate.

Reflectivity measurements

To compare the efficiency of the texturation, we performed reflectivity measurements on textured samples. The objective of a texturation is to trap more photons, so we expect a lower reflectivity index for a good texturation. When we measured the period with the SEM, we saw that one side of the squares was slightly longer in one direction (in average $674 \times 669 \text{ nm}^2$). Thus, we measured the reflectivity of each texturation along 3 polarisations: 0° , 45° and 90° .

To measure the reflectivity, we use a set up comprised of a Xenon lamp where we select the wavelength on a monochromator. The light beam goes through several lenses and mirrors as well as a $\lambda/2$ waveplate to change its orientation and polarisation. Then, the beam arrives into a sphere covered with a reflective coating. The sample is placed against the beam in the sphere. The reflected light is measured in the sphere for each wavelength. The following diagram shows the reflectivity responses of 5 samples for each of the 3 polarisations (Fig. 4.20).

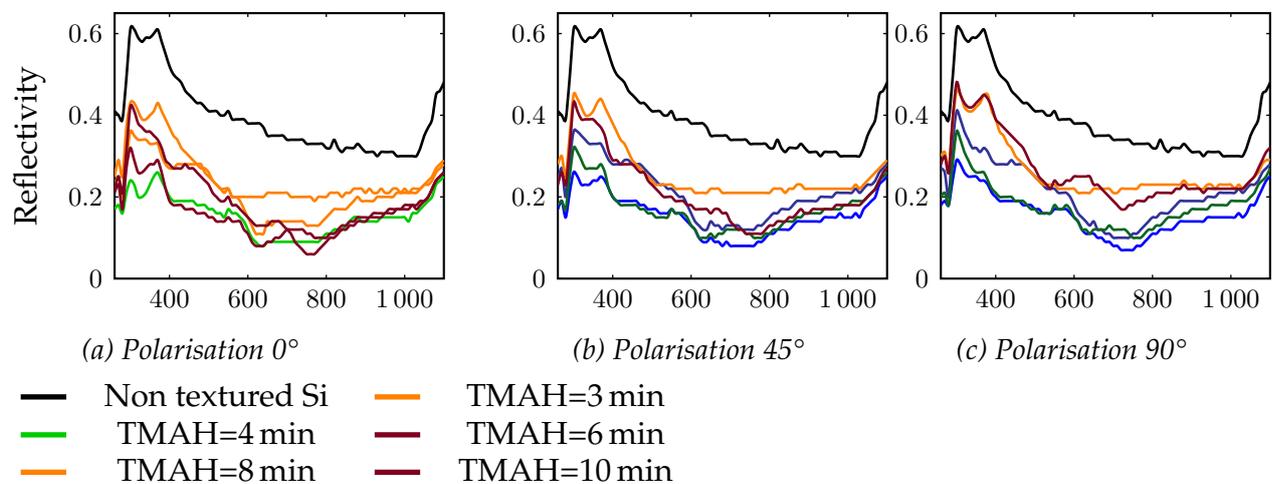


Fig. 4.20: Reflectivity measurements of texturations for different polarisations.

We see that, for each polarisation, sample the lowest reflectivity are the ones textured for 3 and 4 min. When we compare each sample on the 3 polarisations, we note that the longer the etching time, the more different the spectral responses along the polarisation. We can assume that a longer etching time creates a more irregular surface which reflects the light in a more complex way. Texturation seems to have a positive impact on light trapping especially when the structure is regular and the pyramids are open. We can also see that, for this period, the reflectivity is optimal for wavelengths between 500 nm and 850 nm, which partly corresponds to the absorption range of the cells (Fig. 4.11).

To conclude this study, we keep a TMAH etching time around 3 to 4 min. The pattern period can be reduced by increasing the incident angle of the lithography. This way, we

can improve the reflectivity for smaller wavelengths.

Combination with laser lithography

Texturations have shown that they could decrease the reflectivity of the surface and thus improve the optical properties of the cells. In this subpart, we study the combination of interferential lithography with laser lithography to spare the tunnel zones during the texturation process. Indeed, a texturation on the tunnel zone would impact the doping profile.

We use a (100) SOI substrate covered with a negative resist. The resist is first exposed with the interferential lithography along two perpendicular directions to create the holes pattern. Then, before any development, it is exposed with the laser lithography on simple stripes and lastly the resist is developed. Where it was exposed with the laser lithography, the resist should remain and present no holes pattern. To calibrate the laser lithography power, we run a batch test and compare the contrast between exposed and non exposed zones.

The higher the exposition power, the darker the exposed zone, which means that the resist remains (Fig. 4.21). For the lowest powers, the contrast is barely visible and $2\ \mu\text{m}$ wide stripes are unnoticed. Therefore, the texturation can be cancelled with a second exposition power more than 40 mW.



Fig. 4.21: Example of superimposition of LIL + laser lithography with an increasing exposition power.

Result

Cells improvement

Two main improvements of the cells were investigated. On the one hand, the optimisation of the double passivating ARC layer, on the other hand, the fabrication of a textured surface.

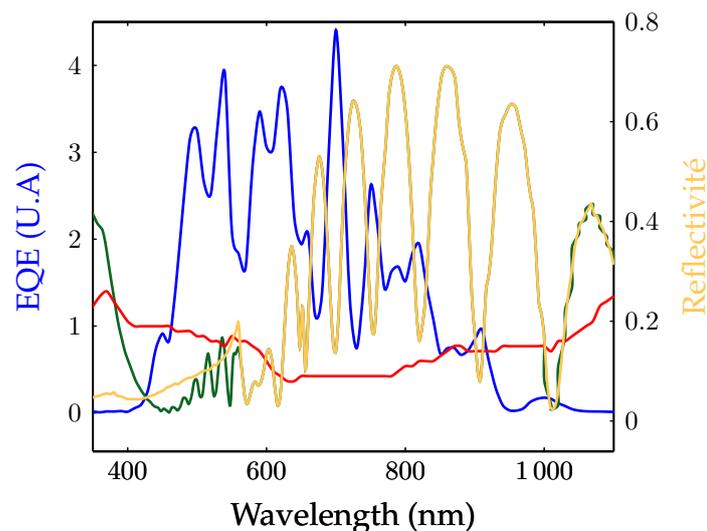
The optimisation of the double passivating ARC layer is done by running optical simulations on several thicknesses of Alumine and $\text{SiN}_x\text{:H}$. We find the combination which theoretically generates the most photocurrent in the Silicon layer. Then, we do an electrical simulation to determine the thickness of the Alumine layer depending on its passivating properties. We thus find an optimal stack of 58 nm with 5 nm Alumine. The double layer was later incorporated in the fabrication process of the cells from sample CellT1.

Several texturation tests were performed. The Silicon etching time with TMAH was optimised to create inversed pyramids. On 5 textured samples, we measure the reflectivity on identical periodic pattern but with different fill factors. An optimal

etching time is found around 4 min and the improvement of the surface optical properties is confirmed. However, the texturation process is studied separately from the cells as it would include a lot of surface defects. We show anyway that combining interferential lithography with laser lithography can texture selectively the absorber zones and let tunnel zones planes.

When we compare the spectral domain of each of improvement (Fig. 4.22), we see that, contrary to a classical cell, the ARC reflectivity (in yellow) is shifted towards shorter wavelength whereas the texturation (in red) improves the absorption of intermediate wavelengths. Lastly, the superimposition of ARC + texturation (in orange) keeps the oscillations in wide wavelengths and maintains a low reflectivity for short wavelengths (especially below 450 nm). The oscillations come from a trapping effect between the ARC layer and the BOX under the Silicon layer.

According to the wavelength range we want to work with on the cell, we can optimise the SiN layer thickness to shift the oscillations and/or change the texturation patten period to shift the minimum reflectivity.



- EQE SOIT2 2 tunnels 5 μm
- Reflectivity ARC layer with $e_{\text{SiN}} = 53 \text{ nm}$
- Reflectivity TMAH texturation =4 min at 0°
- Reflectivity TMAH texturation =4 min at 0° + ARC à $e_{\text{SiN}} = 53 \text{ nm}$

Fig. 4.22: Comparison of the absorption range of the cells and the reflectivity range of the improvements on the surface.

4.5 Conclusion Chapter 4

In this chapter, we presented in detail the structure of the studied cells and gave its main technological challenges. We also gave a first estimation of the photogenerated current. Then, we detailed the fabrication process and validated the results of each main step. We presented 4 samples with 3 passivated ones.

Electrical and optical characteristics of a first test sample were presented and its performances analysed. For one working cell, these first results are promising and encourage the fabrication of more complex cells with surfacic improvements.

Lastly, first improvements were presented; in particular the double passivating ARC layer and a textured surface. The spectral responses of these solutions showed an improvement of the surface reflectivity compared to a cell absorption response.

In the following chapter, we present the characteristics of 4 more samples and we analyze their performances. Then, we study other improvements possibilities concerning the electrical properties.

References Chapter 4

- [115] *Solar Energy*. Technological University Delft.
- [116] H. Iwasa, M. Yokozawa, and I. Teramoto. "Electroless Nickel Plating on Silicon", *J. Electrochem. Soc.* 115.5 (1968), p. 485. ISSN: 00134651.
- [117] W.-p. Wu and J.-j. Jiang. "Effect of plating temperature on electroless amorphous Ni-P film on Si wafers in an alkaline bath solution", *Appl Nanosci* 7.6 (Aug. 2017), pp. 325–333. ISSN: 2190-5509, 2190-5517.
- [118] S. Dhar and S. Chakrabarti. "Electroless nickel plated contacts on porous silicon", *Appl. Phys. Lett.* 68.10 (Mar. 4, 1996), pp. 1392–1393. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [119] S. Furukawa and M. Mehregany. "Electroless plating of nickel on silicon for fabrication of high-aspect-ratio microstructures", *Sensors and Actuators A: Physical* 56.3 (Sept. 1996), pp. 261–266. ISSN: 09244247.
- [120] C. Peng et al. "Ion implantation of porous silicon", *Appl. Phys. Lett.* 64.10 (Mar. 7, 1994), pp. 1259–1261. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [121] M. V. Sullivan and J. H. Eigler. "Electroless Nickel Plating for Making Ohmic Contacts to Silicon", *Journal of The Electrochemical Society* 104.4 (1957), p. 226. ISSN: 00134651.
- [122] S. Seren. "Nickel plating on p+ silicon : a characterization of contact resistivity and line resistance", *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2012), p. 4.
- [123] C. M. Polley, W. R. Clarke, and M. Y. Simmons. "Comparison of nickel silicide and aluminium ohmic contact metallizations for low-temperature quantum transport measurements", *Nanoscale Res Lett* 6.1 (Oct. 3, 2011), p. 538. ISSN: 1931-7573.
- [124] J. Lindroos et al. "Nickel: A very fast diffuser in silicon", *Journal of Applied Physics* 113.20 (May 28, 2013), p. 204906. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [125] S. Tanaka, T. Ikari, and H. Kitagawa. "Diffusion and Electrical Properties of Nickel in Silicon", *DDF* 183-185 (Aug. 2000), pp. 171–180. ISSN: 1662-9507.
- [126] *What is the PV Fill Factor?* Seaward. (Visited on 08/28/2020).
- [127] D. Blanc-Pelissier and N. Schneider. "ALD pour les cellules photovoltaïques", *Les Techniques de l'Ingenieur*. Principes et applications de la technique ALD (Atomic Layer Deposition) (2016). Publisher: Editions T.I.
- [128] P. Kowalczewski et al. "Light trapping and electrical transport in thin-film solar cells with randomly rough textures", *Journal of Applied Physics* 115.19 (May 21, 2014), p. 194504. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [129] F. Mandorlo. *De la photonique au photovoltaïque à base de Silicium "augmenté"*. Mémoire d'HDR. Lyon, Nov. 2019.

- [130] P. Papet et al. "Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90.15 (Sept. 2006), pp. 2319–2328. ISSN: 09270248.
- [131] M. Basher, M. K. Hossain, and M. Akand. "Effect of surface texturization on minority carrier lifetime and photovoltaic performance of monocrystalline silicon solar cell", *Optik* 176 (Jan. 2019), pp. 93–101. ISSN: 00304026.
- [132] C. Zechner et al. "Systematic study towards high efficiency multicrystalline silicon solar cells with mechanical surface texturization", *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*. Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997. Anaheim, CA, USA: IEEE, 1997, pp. 243–246. ISBN: 978-0-7803-3767-1.
- [133] M. Abdullah et al. "Research and development efforts on texturization to reduce the optical losses at front surface of silicon solar cell", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (Dec. 2016), pp. 380–398. ISSN: 13640321.
- [134] C. Trompoukis et al. "Passivation of photonic nanostructures for crystalline silicon solar cells: Passivation of photonic nanostructures", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23.6 (June 2015), pp. 734–742. ISSN: 10627995.
- [135] F. Berry. "Nanostructuration et cristaux photoniques à base de pérovskites hybrides pour applications photovoltaïques". PhD thesis. Lyon: Ecole Centrale de Lyon, Oct. 2020.
- [136] J. Liu et al. "Formation of 300 nm period pore arrays by laser interference lithography and electrochemical etching", *Appl. Phys. Lett.* 106.5 (Feb. 2, 2015), p. 053107. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [137] A. J. Wolf et al. "Origination of nano- and microstructures on large areas by interference lithography", *Microelectronic Engineering* 98 (Oct. 2012), pp. 293–296. ISSN: 01679317.
- [138] I. Byun and J. Kim. "Cost-effective laser interference lithography using a 405 nm AlInGaN semiconductor laser", *J. Micromech. Microeng.* 20.5 (May 1, 2010), p. 055024. ISSN: 0960-1317, 1361-6439.
- [139] A. Merlos et al. "TMAH/IPA anisotropic etching characteristics", *Sensors and Actuators A: Physical* 37-38 (June 1993), pp. 737–743. ISSN: 09244247.
- [140] M. Acero et al. "Electrochemical etch-stop characteristics of TMAH:IPA solutions", *Sensors and Actuators A: Physical* 46.1 (Jan. 1995), pp. 22–26. ISSN: 09244247.
- [141] S. N. Yusoh and K. A. Yaacob. "Effect of tetramethylammonium hydroxide/isopropyl alcohol wet etching on geometry and surface roughness of silicon nanowires fabricated by AFM lithography", *Beilstein J Nanotechnol* 7 (Oct. 17, 2016), pp. 1461–1470. ISSN: 2190-4286.

Chapter 5

Detailed analysis of TJ solar cells in series

In the previous chapter, we detailed the fabrication of the cells along with optical and electrical characteristics of the test sample SOIT2. These characteristics gave promising results. In this chapter, we analyze electrical then optical characteristics of 3 cell samples with a passivating ARC (CellT1, CellT3 and CellT5). The cells were fabricated after the processes explained in Chapter 4 (Tab. 4.1). After analyzing the characteristics, we propose several hypotheses to explain the results. Lastly, we run experimental tests as well as SILVACO and PSpice simulations to feed the analysis and better understand the impact of some elements (TJ, resistance, etc...) on the performances.

5.1 Cascading the subcells

5.1.1 Evolution of J(V) characteristics

In the tables below, we have gathered the main characteristics of the cells from the 3 samples. The represented quantities are the output voltage (V_{OC}), the output current density (J_{SC}) and the maximum theoretical power density (dP). All the densities are normalized on the surface of a subcell (1 absorber + 1 TJ). Empty cells were not implemented on the sample.

To shorten the name of each cell, we will designate each of them by its coordinates **sample-absorber width-number of tunnel junctions**. For example, cell T1-20u-5 corresponds to the cell from sample CellT1 with 20 μm wide absorbers and 5 tunnel junctions. About the evolution of V_{OC} , we want to show that the more subcells, the higher the voltage (ideally in a linear way). About J_{SC} , the more tunnel junctions, the lower the current as the distance between the contacts increases. About dP , it should remain independent of the number n of TJs.

V_{OC} (mV)	CellT1			CellT3				CellT5				
	25u	50u	100u	5u	10u	20u	30u	5u	10u	20u	30u	40u
d												
1	12.5	2.0	2.1	0.2	4.3	2.1	9.0	1.7	36.8	24.8	3.3	3.3
2	9.0	10.0		8.4	6.3	10.0	13.2	2.0	28.8	32.8	3.3	27.4
3	3.0			5.6	6.5			2.0	6.0			
5	2.5	13.8		6.0	6.4	21.0	21.0	3.3	18.1	18.1	54.2	47.5
10		5.0		8.4	11.2	45.0		3.3	10.0	14.0	38.1	71.6

(a) Output voltage on 3 samples of solar cells.

J_{SC} (mA cm ⁻²)	CellT1			CellT3				CellT5				
	25u	50u	100u	5u	10u	20u	30u	5u	10u	20u	30u	40u
d												
1	0.57	0.06	0.04	4.5	14.1	14.2	10.9	15.9	6.5	2.7	0.4	0.3
2	0.46	0.32		16.1	11.7	9.1	10.2	8.1	4.9	3.2	0.4	1.3
3	0.19			7.6	9.4			1.6	1.5			
5	0.12	0.34		7.1	6.8	9.2	10.1	1.6	2.1	1.8	2.1	3.0
10		0.06		4.0	5.2	9.7		1.7	0.8	1.6	2.5	4.7

(b) Short circuit current density by subcell on 3 samples of solar cells.

dP (μ W cm ⁻²)	CellT1			CellT3				CellT5				
	25u	50u	100u	5u	10u	20u	30u	5u	10u	20u	30u	40u
d												
1	7.09	0.12	0.08	0.9	60.5	29.8	98.4	26.2	237.4	66.5	1.3	0.9
2	4.17	3.25		135.0	73.8	90.9	134.1	16.3	140.1	106.2	1.0	34.7
3	0.56			42.5	60.9			3.2	9.1			
5	0.29	4.64		42.3	43.3	193.9	212.5	5.3	37.3	33.0	115.2	141.6
10		0.30		33.8	58.3	434.7		5.6	8.1	22.9	95.6	333.3

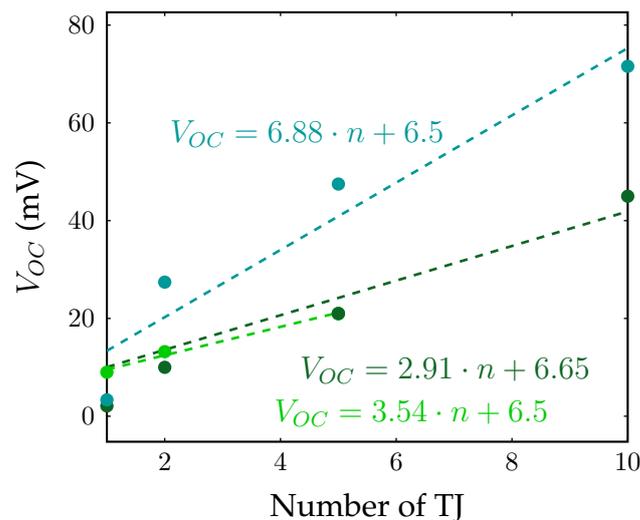
(c) Power density by subcell on 3 samples of solar cells.

Tab. 5.1: Comparison of the performances of 3 vertical TJ solar cells samples.

From a global point of view, we see that the CellT1 sample shows worse characteristics than the two other samples. V_{OC} values (Tab. 5.1a) and J_{SC} values (Tab. 5.1b) are lower (up to a 10 factor). A first explanation is a too wide absorber's width. Indeed, the wider the absorbers, the more distance the photogenerated charges must travel. When this distance is longer than the diffusion length of the carriers, the current drops significantly. With this first sample, we scan absorbers' width to determine a working range. From the V_{OC} and J_{SC} measurements, we see that above $50\ \mu\text{m}$, the quantity of collected charges is too low. We will thus keep an absorber's width around $20\ \mu\text{m}$ - $40\ \mu\text{m}$ for the following cells.

For CellT3, we choose lower absorber widths between $5\ \mu\text{m}$ and $30\ \mu\text{m}$. We see a clear improvement on V_{OC} and J_{SC} . For T3-10u-1 and T3-20u-1 cells, the J_{SC} reaches (even exceeds on T3-5u-2) the theoretical value with an ARC against 4% maximum for T1-25u-1. The V_{OC} is also improved compared to CellT1. Moreover, we see that voltages are higher for cells containing 5 and 10 tunnels, with the highest value for T3-20u-10. Especially, for the T3-10u and T3-20u series, we see a linear progression of the V_{OC} with the number of cells (Fig. 5.1).

The most homogeneous power densities (which includes the V_{OC} and the J_{SC}) are obtained for the T3-20u and T3-30u cells.



● V_{OC} T3-20u serie ● V_{OC} T3-30u serie ● V_{OC} T5-40u serie

Fig. 5.1: Evolution of the V_{OC} with the number of TJs for CellT3.

For CellT5, absorber widths are similar to CellT3 as the optimum appears to be between $10\ \mu\text{m}$ and $30\ \mu\text{m}$. We still add another series of cells T5-40u to narrow the optimum absorber width. We see, on this sample, that the J_{SC} are globally lower than for CellT3 with an exception for T5-5u-1 which exceeds the theoretical J_{Ph} . The same way as on the test sample, reflections on the sample holder and the contacts can increase the incident light during the measurement. However, the V_{OC} are globally higher than on CellT3 with a higher value for T5-40u-10 at $71.6\ \text{mV}$. On this sample also, the highest V_{OC} are obtained for cells with the most tunnel junctions. However, except for the T5-40u serie, the linear behaviour of V_{OC} with the number of TJs is more difficult to highlight. About the power density, the CellT5 sample seems to show that absorbers below $5\ \mu\text{m}$ and above $30\ \mu\text{m}$ are not optimal.

Therefore, for this structure, the absorber width should remain around $20\ \mu\text{m}$. This

width is relatively thin compared to standard cells (where the carriers travel on 200-300 μm). This is mainly due to the flat geometry of our cells (simulated later). About the number of tunnel junctions in series, a compromise should be found between a sufficiently high number of subcells to increase the output voltage and not too high not too degrade the output current too much.

These three samples allowed to give a first dimension for the absorber width and showed that the output voltage can increase when cascading the subcells. For the cells with the least TJs, measured current densities can reach the same magnitude as the estimated photocurrent for a cell with ARC. However, measured output voltages remain quite low and, for the highest ones, 10 times lower than the V_{OC} obtained on the test sample SOIT2.

5.1.2 Spectral measurements

Complementary to electrical measurements, some of CellT5 cells were optically characterized also. On the T5-10u serie, three cells among the five have generated an exploitable spectral response. In the figure below (Fig. 5.2), we present the T5-10u-2, T5-10u-5 and T5-10u-10 cells' EQE (respectively the blue, red and green curve). To compare with a cell's response, we also represented the EQE of the SOIT2 test cell (in black). All spectral measurements are done in the same conditions (same spot width, same intensity).

We see that the EQE of the cells with an ARC is higher than the EQE of cells without ARC. Therefore, the ARC layer on the surface improves the absorption. We also see that the maximum of the EQE curves is shifted towards short wavelengths when we add the ARC layer. Indeed, as shown in the previous chapter (4.4.2), the minimum reflectivity of the ARC layer is between 400 nm and 600 nm. Adding this layer which absorbs up to 700 nm shifts the absorption domain of the cell to the lowest reflectivity range of the surface.

For higher wavelengths, the oscillations observed on each spectrum (from 600 nm on Fig. 4.13) come from the stacking of the thin Silicon layer on the Silica which acts as a Fabry-Perot cavity. Lastly, when comparing the EQE of the three cells with an ARC, we see that the three curves are superimposed. The EQE of the T5-10u-5 seems slightly more elevated than the two others.

Spectral measurements of three cells with an ARC have shown that an ARC layer can improve the collection of the carriers compared to a cell without ARC. These measurements also showed that the EQE are conserved when cascading the subcells.

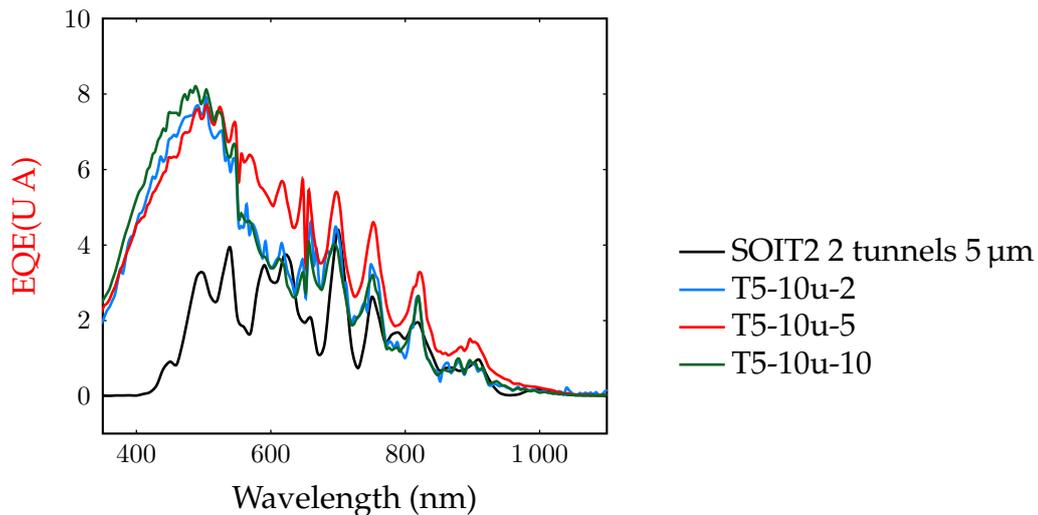


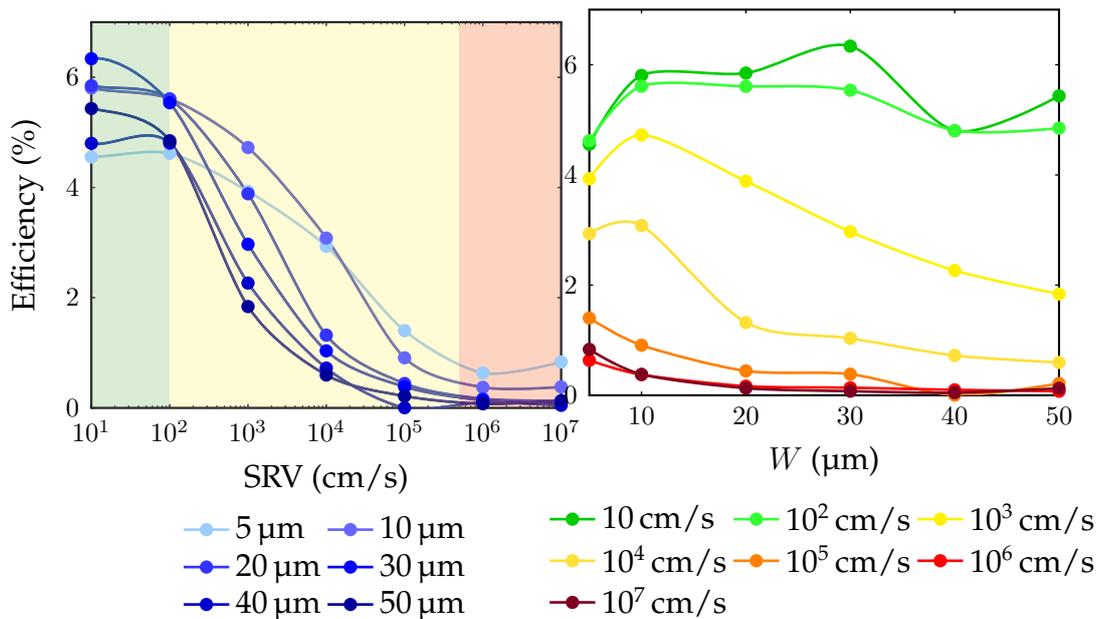
Fig. 5.2: Spectral measurements of three cells comprised of 10 μm spaced TJ and the SOIT2 test cell as a reference.

5.1.3 Impact of the cell's width

Samples characterized in this chapter contain cells of several absorber widths. From the first characterisations, we could determine a first range of optimal widths between 20 and 40 μm . However, electrical characteristics were quite random so we want to confirm this range with simulations.

With SILVACO, we study 2 parameters simultaneously: the absorber width and the surface recombination velocity (SRV). Indeed, these two parameters influence the collection of photogenerated charges. With the passivation layer, we want to determine which maximum wavelength can be absorbed. To measure the system performance, we simulate a p-type SOI substrate of width W doped at $1.0 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$. The substrate is bordered by a n+ zone doped at $1.0 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$ and a p+ zone doped at $1.0 \times 10^{20} \text{ at/cm}^3$. The surface is covered with a 58 nm wide Alumine + Silicon Nitride stack (the width was determined in the previous chapter). The recombination velocity at the bottom of Silicon is fixed to a low value supposing that the BOX layer has good passivating properties.

Therefore, we fix the Alumine layer at 5 nm (experimental width optimized in the previous chapter) and we change the SRV for different absorber widths. The resulting data is represented in function of SRV (Fig. 5.3a), then in function of W (Fig. 5.3b).



(a) Efficiency in function of SRV for different W . (b) Efficiency in function of W for different SRV.

Fig. 5.3: Study on the impact of the SRV on the absorber width.

On the first figure (Fig. 5.3a), we see that the transition from the surface regime to the volume regime starts at 10^2 cm/s whatever the W . The transient regime is briefer in the big wavelengths. Indeed, the higher the W , the more the efficiency is influenced by surface recombinations. We want an absorber width which minimizes carriers losses in case of important SRV.

On the second figure (Fig. 5.3b), we can also distinguish the two regimes: the volume regime which keeps an efficiency higher than 5%, then the transient regime (10^3 cm/s) and the surface regime characterized by a lower efficiency. When we compare the different W , we see that in the first regime, the curves are quite close and there is no real advantage to take one or the other of the widths. However, in the surface regime, we see a decreasing tendency when W increases. In this regime, it seems more interesting to keep widths between 10 and 30 μm . Indeed, these widths can give an efficiency higher than 1% for SRV up to 10^6 cm/s.

This study highlights the interest to limit the absorber widths between 10 and 30 μm . This confirms the first estimations drawn from the experimental cells despite their poor performances.

Result

Characteristics of plane solar cells

Three samples of plane cells (CellT1, CellT3 and CellT5) could be electrically and optically characterized.

Electrical characterisations showed an increase of the V_{OC} and the J_{SC} between CellT1 and the following ones. Then, the J_{SC} values remain of the same magnitude for smaller cells (with only one TJ) and reach the theoretical value. However, V_{OC} values remain quite low (< 0.1 V) compared to the cell from the test sample characterized in Chapter 4.

From an optical point of view, EQE of the three cells belonging to the same serie of

the CellT5 sample could be measured. These EQE have shown that the ARC layer improves the spectral response of the cells and remain the same when cascading several subcells.

These cells have also suggest that the abosrber should have a width around $20\ \mu\text{m}$. This estimation has been confronted with SILVACO simulations on surface recombination velocities.

5.2 Contact resistance on an isolated TJ

Electrical characteristics showed that the output voltages of plane cells with an ARC remains very low despite the optimisation of the fabrication process. First, we want to measure the contact resistance of the n+ and p+ zones.

5.2.1 Presentation

The key part in the process of collecting charges is the contact between the Silicon and the metal which present their own resistance (R_C). To determine this contact resistance, we use a specific disposition of metal pads called the "Transmission Line Method" (TLM). This method uses I(V) characteristics between contact zones spaced with different distances on the same semiconductor layer. From these measurements, we extract the sheet resistance of the semiconductor and the contact resistance.

Description

TLM

When we measure the resistance between 2 contacts on a simple semiconductor (Fig. 5.4), we can express the total resistance by:

$$R_T = 2R_m + 2R_C + R_{SC} \quad (5.1)$$

with R_m the metal resistance, R_C the contact resistance of the metal/semiconductor (SC) interface and R_{SC} the intrinsic resistance of the SC expressed by the following expression:

$$R_{SC} = R_{sh} \frac{d}{L} \quad (5.2)$$

With R_{sh} the sheet resistance, L the impedance width and d the distance between two contacts. When the metal layer is thick, $R_m \ll R_C$ and can be neglected [142]. We then have:

$$R_T = R_{sh} \frac{d}{L} + 2R_C \quad (5.3)$$

This last expression has the advantage to show a linear behaviour with the contact dimensions. Thus, when plotting the total resistance in function of the distance

between two contacts, we can extract the sheet resistance from the slope and the contact resistance from the intercept.

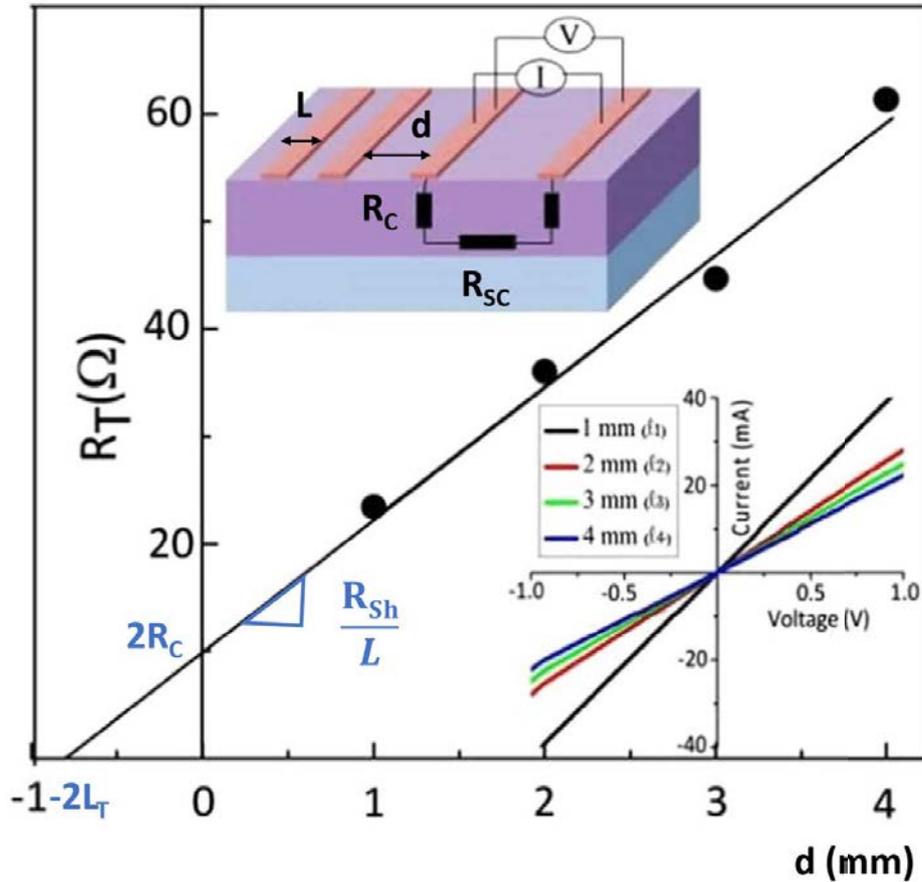


Fig. 5.4: Measurement principle of TLM [143].

Another variable that we can extract from these measurements [144] is the specific contact resistance ρ_C which is expressed in $\Omega \text{ cm}$ and makes comparisons between components of different sizes possible.

$$\rho_C = R_{Sh} \cdot L_t^2 \quad (5.4)$$

with L_t the transfer length. This quantity is obtained through the intersection of the linear curve (Eq. 5.3) and the abscissa axis in $-2L_t$. We thus have:

$$L_t = \frac{2R_C}{2\frac{R_{Sh}}{L}} \quad (5.5)$$

$$\rho_C = \frac{R_C^2 \cdot L^2}{R_{Sh}} \quad (5.6)$$

5.2.2 Realization and measurement

The geometry of vertical tunnel junctions is very specific. Therefore, we fabricate a TLM pattern adapted to this configuration. Indeed, we want to distinguish the contact resistance on the n+ and p+ side. We dig two trenches side by side through the whole Silicon layer until the Silica box. This configuration isolates the TLM contacts between themselves and precisely locate the contact zone. A thin Silicon stripe remains which is doped on both sides by ionic implantation. We thus obtain a different doping on each side of the Silicon pad. With a second mask, we define the contact zones spaced with increasing distances (d) metallized by electroless (for the first layer) then by sputtering (for the measurements). The rest of the metal is removed by lift-off with the resist. On each side, a metal contact bites on the Silicon and spreads on the Silica to ease the measurement (Fig. 5.5).

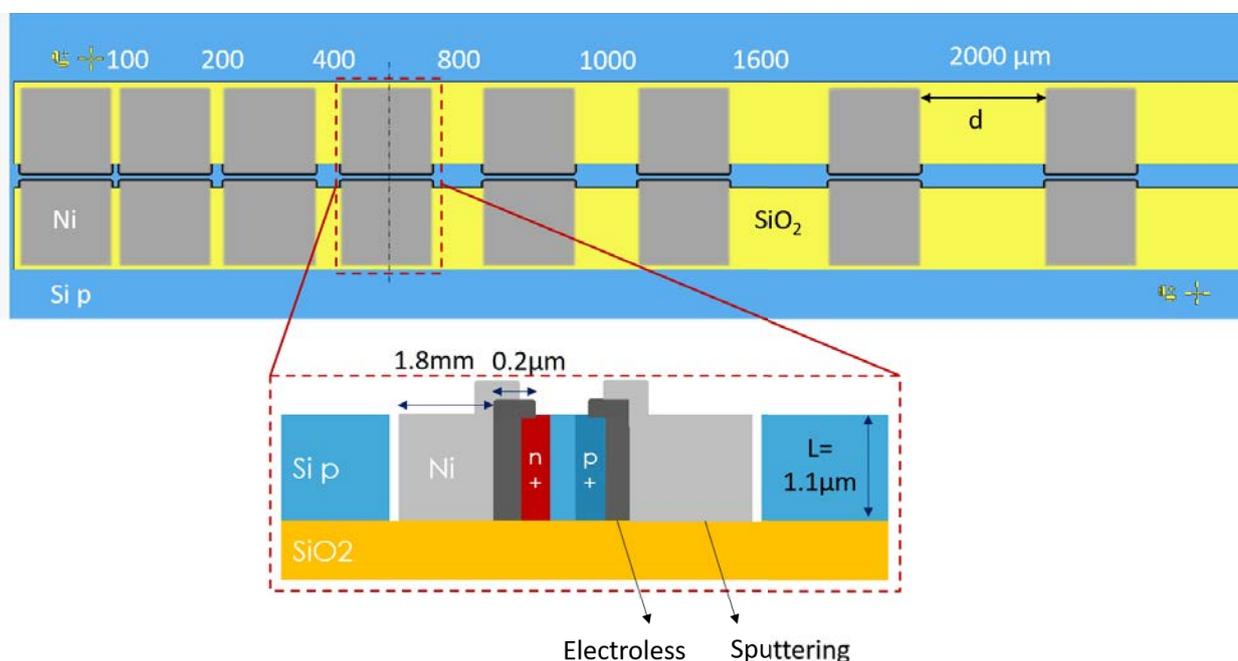


Fig. 5.5: TLM sample mask with distances between contacts expressed in μm . Cross section of the Silicon zone doped n+ on one side and p+ on the other side.

We can measure two contact resistances on each side of the doped Silicon pad. Since the contact is taken on the sides of the Silicon pad, the width L corresponds the height of the doped zone. On the curves shown below, we present two measurements instances. First, metallisation is done without any HF cleaning step (Fig. 5.6a). Secondly, we run the same measurement with the cleaning step (Fig. 5.6b). From these two measurements, we can quantify the impact of the native oxyde on the contact resistance as well as highlighting the importance of the cleaning step before the metallisation.

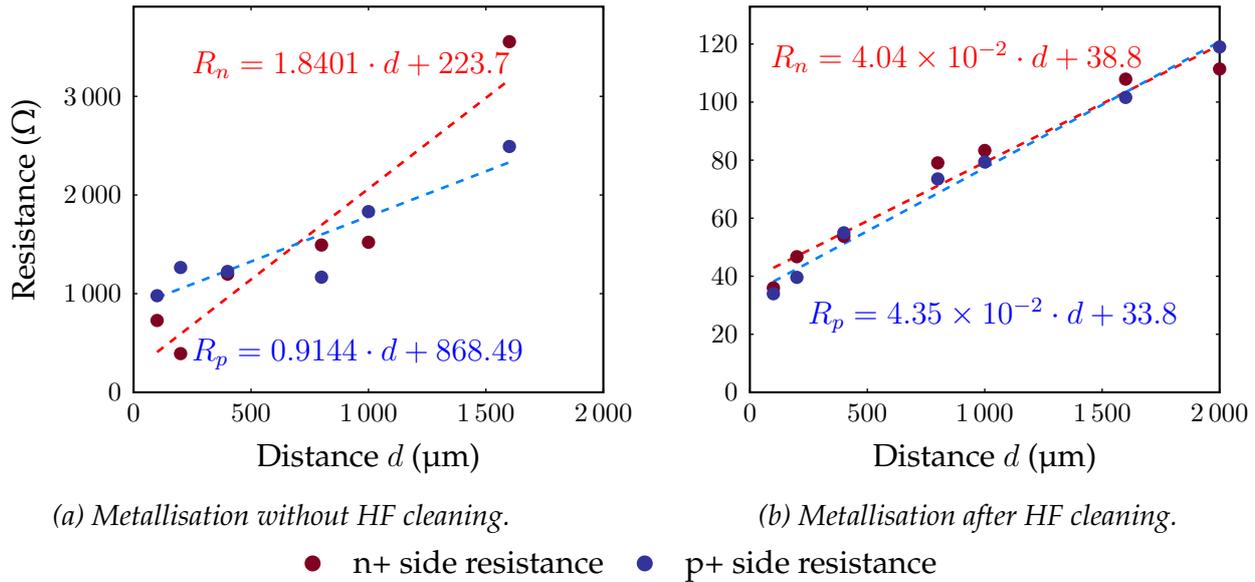


Fig. 5.6: Comparison of the n+ and p+ contact resistances (a) with native oxide (b) without native oxide.

We see that the resistance values have a lower magnitude and points are better aligned after a HF cleaning. Indeed, the oxide on the doped Silicon impacts the measurements by adding a resistance on the metal/SC interface. After extracting the sheet and contact resistance on each curve, we obtain the values summed up in the table below (Tab. 5.2).

	TLM without HF	TLM with HF
$R_{Sh} p^+ (\Omega)$	1.01	4.79×10^{-2} (-95.2%)
$R_C p^+ (\Omega)$	434.3	16.90 (-96.1%)
$\rho_C p^+ (\Omega \text{ cm}^2)$	2.05×10^{-3}	6.56×10^{-5}
$R_{Sh} n^+ (\Omega)$	2.02	4.44×10^{-2} (-97.8%)
$R_C n^+ (\Omega)$	111.85	19.42 (-82.6%)
$\rho_C p^+ (\Omega \text{ cm}^2)$	6.8×10^{-5}	9.34×10^{-5}

Tab. 5.2: Extraction of sheet and contact resistances on TLM.

Comparing the resistance values, we immediately see the impact of the native oxide layer's withdraw. The contact and sheet resistances decrease by one to two orders of magnitude in absolute. The R_{Sh} and ρ_C values for the TLM without HF are to be compared with caution as they are based on the slopes values estimated on Fig. 5.6a. However the points are badly aligned and the slope can be overestimated, which artificially reduces the resistance values.

In the litterature, we find ρ_C values around $1.4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ for the NiSi phase (formed between 300 °C and 700 °C) [145], but can rise up to $0.6 \Omega \text{ cm}^2$ depending on the type of contact and annealing conditions [131]. Experimental values correspond to a standard magnitude measured on standard cells.

Result

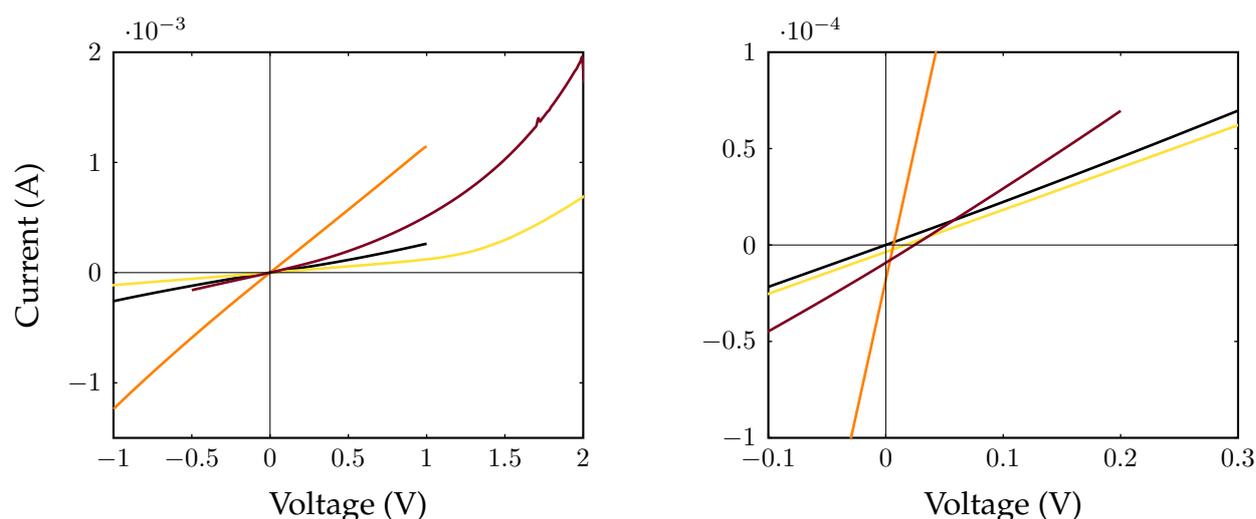
Contact resistance measurement

TLM measurements gave a first estimation of the contact resistance and the sheet resistance with the electroless method as well as highlighted the influence the native oxide between the Silicon and the Nickel.

This way, we calculate a specific contact resistivity between $6.5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ and $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$ for p+ and n+ doping, which corresponds to values usually obtained in the litterature for Nickel contacts on Silicon.

5.2.3 Interpretation of I(V) curves

Now we compare the shape of the I(V) curves of different samples under dark (Fig. 5.7a) and at 1 Sun light (Fig. 5.7b). For each sample, we choose the curve of a cell representative of the sample. The objective is not to compare the absorber width or the influence of the number of TJ but only to compare the shape of the curves.



(a) Shape of the I(V) curves under dark.

(b) Shape of the I(V) curves under light.

— SOIT2 5u-3 — CellT1 50u-2 — CellT3 10u-3 — CellT5 20u-1

Fig. 5.7: Shape of the I(V) curves for 4 samples.

Curves under dark can be separated in 2 groups: straight curves on one side (SOIT2 and CellT3) and bent curves on the other sides (CellT1 and CellT5). A straight curve characterizes a resistive zone whereas a bent curve characterizes a diode. We can thus suppose that on SOIT2 and CellT3, cells with a straight I(V) curve have a resistive defect which short circuits the TJ.

However, characteristics under light all present a straight curve which crosses the voltage axis near 0.

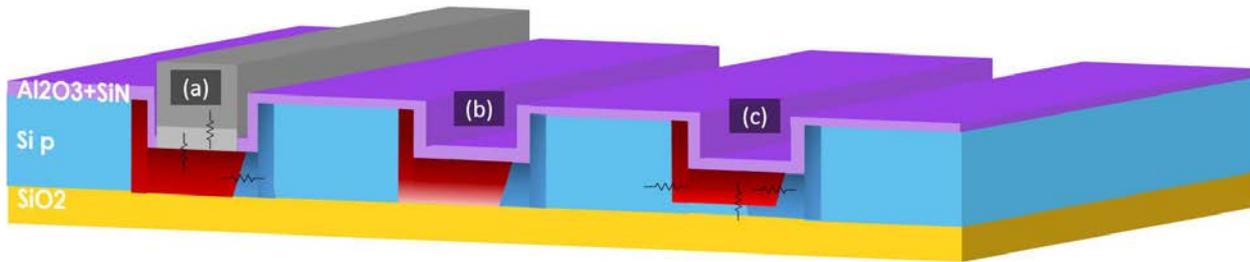


Fig. 5.8: Schematic view of the hypothesis on the structure's defects. (a) Resistances on a contact, (b) weak n doping in depth, (c) non crossing n doping

5.2.4 Fabrication processes and their impact on the performances

In addition to the I(V) curves, we compare the fabrication processes of the test sample SOIT2 and the cells with a passivating ARC. Indeed, we saw that one cell from SOIT2 gave an output voltage higher than 200 mV whereas the output voltage of the cells from the passivated samples did not exceed 80 mV.

The main differences between SOIT2 and the cells with an ARC (CellTx) are (Tab. 4.1):

- Borders of the cells are defined with the first mask for SOIT2 and etched by RIE whereas they are defined after implantation for CellTx and etched by TMAH.
- The metallisation process is different for each sample. On SOIT2, there are two electroless layers. CellT5 sample has the same metallisation with a additional annealing (which supposes a better metallisation).
- Comparing the implantation masks, SOIT2 is implanted with a triple stack Silica/Nitride/Silica whereas CellTx are implanted with a double stack Silica/Nitride.

In Chapter 4, we validated each fabrication step and their reproducibility except for two. On the one hand, the most reliable metallisation process (double electroless) could be performed on 2 samples only (SOIT2 and CellT5). On the other hand, ionic implantation and activation annealing are strongly dependent on the beam implanter used and the functioning of the RTA oven.

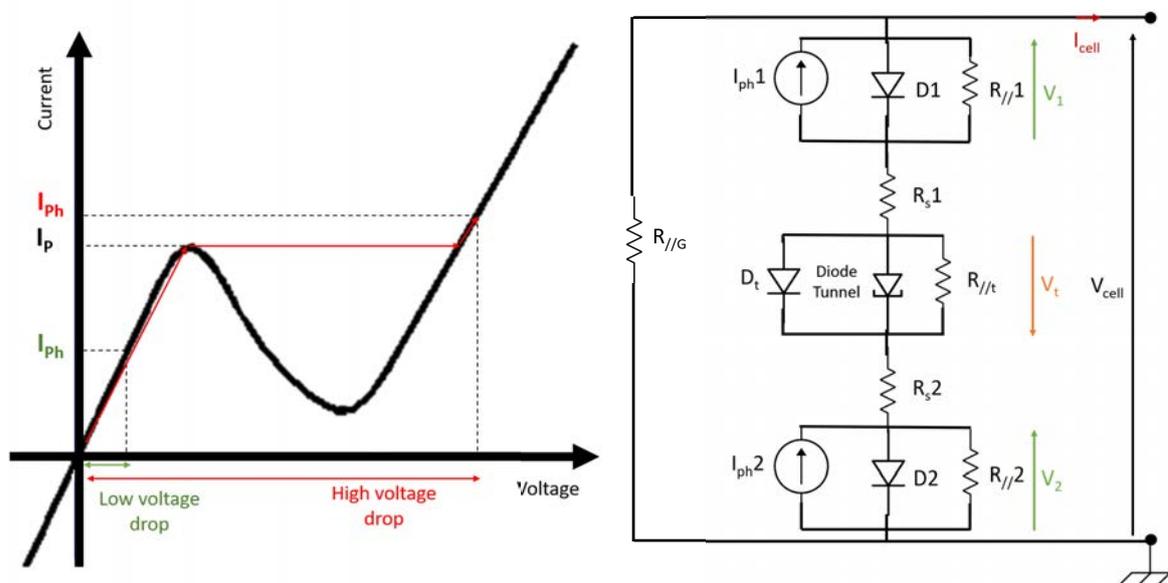
In this manuscript, we make 4 hypotheses to explain the straight shape of the curves under light:

1. **Hypothesis 1 : A resistive phenomenon.** A series resistance and/or parallel resistances (Fig. 5.8 (a) on a contact and (c) on a TJ). After the curves, it seems to be more a parallel resistance (which alter the slope around J_{SC}) rather than a series resistance (which does not alter the V_{OC}). Indeed, we saw that the current densities of the cells are quite close to the theoretical values. However, voltages seem more strongly affected and present a large difference compared to a correct output voltage.
2. This hypothesis will be studied through resistive measurements, simulations of implantation defects and several experimental tests on surface defects.
3. **Hypothesis 2: An insufficient doping on the n+/p+ interface.** We saw in Chapter 3 that Phosphorus is more difficult to implant, which creates a high doping on a limited depth (around 200 nm). Once the two dopants are implanted, the activation

annealing localized the TJ at a depth depending on implantation and annealing conditions. For a junction to be a tunnel junction, dopings on each side must be higher than N_C and N_V . If these dopings are slightly lower, we have an inverse p/n junction and not a tunnel junction (Fig. 5.8 (b)).

This hypothesis will be studied with PSpice simulations.

4. **Hypothesis 3: A non crossing n doping.** Another possible configuration for doing profiles is the absence of n doping in depth (Fig. 5.8 (c)). This would give a continuous p+ zone in depth which short-circuits the TJ as well as the p/n junction under the TJ (where the n doping is still higher than the p doping). This hypothesis will be studied in PSpice simulations as well.
5. **Hypothesis 4: A tunnel junction with a low peak current or a too strong incident light.** To measure the output voltage of a cell, we illuminate the surface with a calibrated lamp of 1 Sun power and we measure the voltage between two contacts. Inside a cell, each subcell is comprised of a tunnel junction in parallel with a n+/p diode. The tunnel junction conducts the current with a relatively low voltage drop as long as it does not exceed I_P (Fig. 5.9a). If $I_{Ph} > I_P$, the tunnel junction quickly works in the diode regime on the other side of the valley and the voltage on the TJ terminals plummets, thus leading to a very low output voltage (Fig. 5.9b). This hypothesis could be confirmed by an experiment by following the efficiency with the light power. However, this required bent characteristics to compare the voltages on the maximum power point.



(a) Schematic view of the V_{OC} drop caused by the exceeding of a TJ peak current.

(b) Equivalent electrical circuit of a tandem cell.

Fig. 5.9: Illustration of hypothesis 4.

5.3 PSpice simulation of a tandem cell

In this section, we run PSpice simulations to study the hypotheses previously made to explain the low output voltage. After presenting the equivalent electrical circuit of our structure, we study the influence of local parallel resistances (which means to each subcell) and a global parallel resistance (to the whole cell). Then, after estimating a magnitude for simulated parallel resistances, we evaluate the output voltage that could be obtained by the structure without these resistances. In this structure, all the subcells are identical and generate the same photocurrent.

5.3.1 Presentation

To electrically simulate the cells, we start from the equivalent scheme of a solar cell with a photocurrent source, a diode, a parallel resistance and a series resistance (Fig. 5.10a). To simulate the vertical TJ structure, we use an equivalent circuit of a tandem cell with 2 subcells (Fig. 5.9b). Indeed, we assimilate the horizontal cascading of subcells to a vertical stacking. Both structures are separated by a tunnel junction simulated by a diode parallel to a resistance (Fig. 5.10b). A more precise model would need to add a tunnel diode model (as presented in Chapter 2) which is currently not implemented in PSpice. The main difference between a classic tandem cell and the vertical TJ structure is the photogenerated current. In the first case, the current is different for each subcell according to the absorbed wavelength whereas in the second case, it is similar for each subcell.

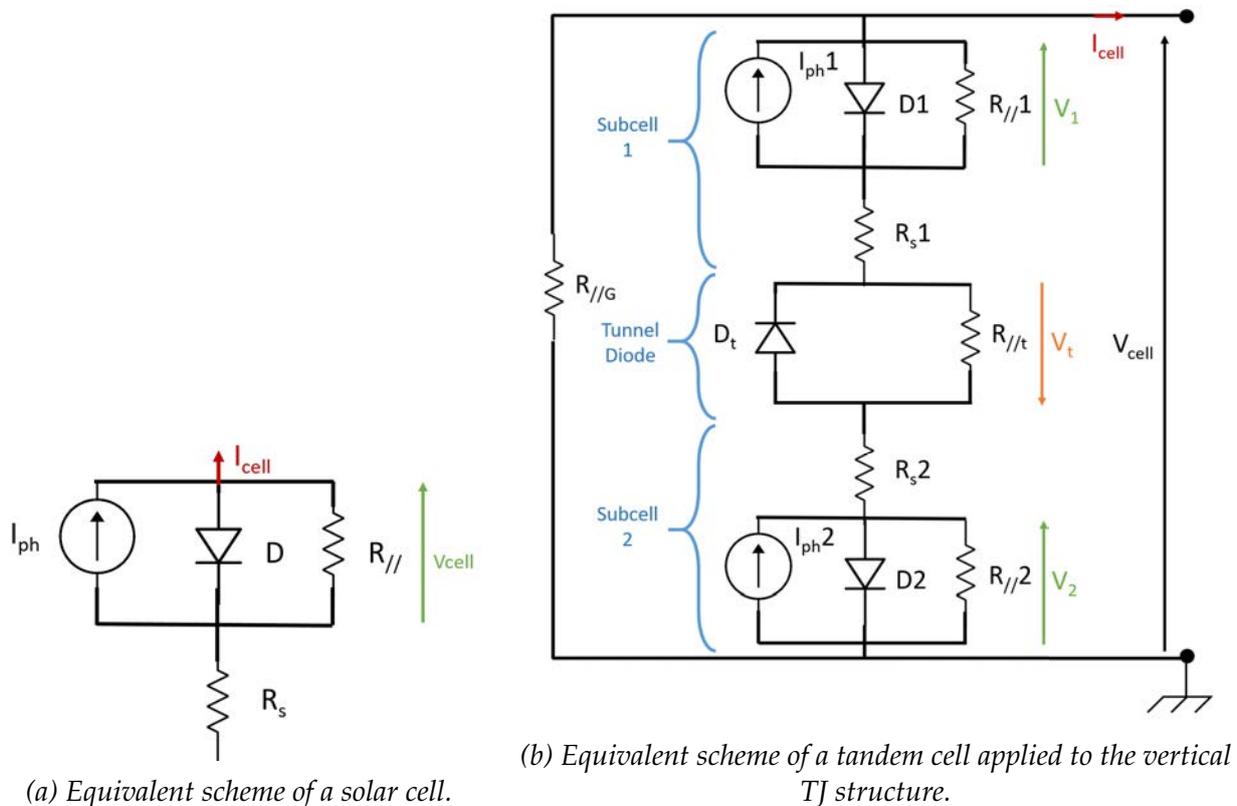


Fig. 5.10: Circuits simulated with PSpice.

To simulate more than two subcells in series, we simply repeat the tunnel/subcell

sequence as many times as there are subcells. The values of the different parts of the circuit are adjustable (Tab. 5.3). For the diodes, we use the D1N4148 reference which has a very small section. To make it behave like an ideal subcell, we calibrate a surface factor F_S to generate an output voltage of 600 mV for a single subcell and a photogenerated current density of 14 mA/cm². This is obtained with a negligible series resistance R_S and a high parallel resistance $R_{//}$. In the simulation, the resulting output current I_{SC} is about 1 mA.

Variable	Definition	Default value
$R_{//}$	Surface parallel resistance of a subcell	$1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$
$R_{//t}$	Surface parallel resistance of a TJ	$1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$
$R_{//G}$	Global surface parallel resistance of the cell	$1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$
R_S	Surface series resistance of a subcell	$1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$
I_{ph}	Current photogenerated by each subcell	1 mA
F_S	Adjustment factor equivalent to the surface of the cell	$7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

Tab. 5.3: Table of variables used in the PSpice simulations.

In the following subsections, we study the influence of the three first variables on a cell with 2 subcells. Series resistances are fixed at an average value corresponding to a specific contact resistance.

5.3.2 Influence of a local parallel resistance

A local parallel resistance means that a defect is reproduced on each subcell (more precisely on the p/n+ junction) which creates an alternative way for the current flow. An example of this type of defect can be a badly controlled doping profile which leads to a competitive parallel diode. Another possible defect can also be dust through the subcell which short-circuits the cell or metallic residue which connect the cells.

We see that the lower the $R_{//}$ (Fig. 5.11), the straighter the I(V) curve. Also the curve crosses the abscissa axis at lower voltages [146]. From $R_{//} = 31 \Omega \text{ cm}^2$, the curve is straight and from $R_{//} = 3.1 \Omega \text{ cm}^2$, the output voltage is lower than 0.1 V (value measured on several cells).

In the following figure (Fig. 5.12), we simulate the effect of a local resistance on one of the two subcells. The other local parallel resistance is kept at a high value not too have an influence. We see that the characteristics have a different shape than previously. Even when $R_{//}$ is lower on a subcell, none of the curves is straight. Indeed, this configuration is the same as a subcell in series with wires (in this case the output voltage is 0.6 V, the basic diode's). Therefore, we can say that the parallel resistance impacts the experimental cells on all subcells simultaneously and not randomly.

These first simulations give an indication on the local parallel resistance to overcome ($3.1 \Omega \text{ cm}^2$) to measure an output voltage higher than 0.1 V and to locate the resistive phenomenon on the whole cell.

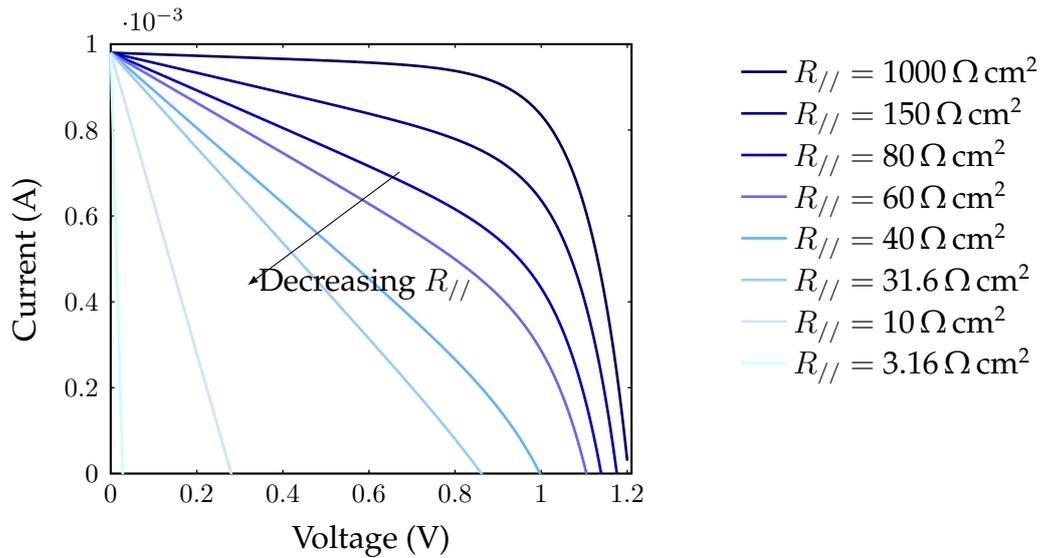


Fig. 5.11: Influence de $R_{//}$ sur chaque sous-cellule sur la courbe $I(V)$ d'une cellule.

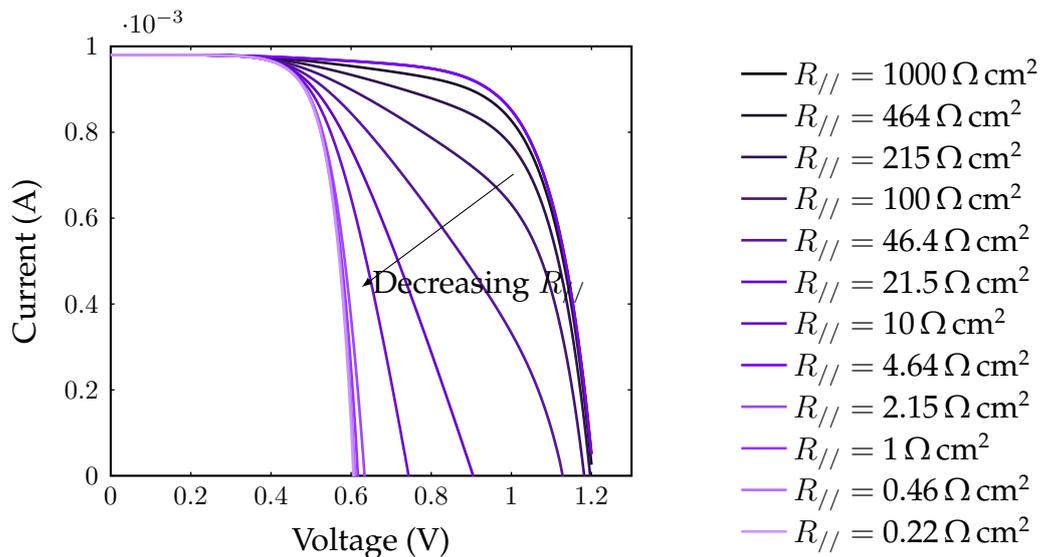


Fig. 5.12: Influence of a single subcell's $R_{//}$ on a cell $I(V)$ curve.

5.3.3 Influence of a global parallel resistance

Contrary to a local parallel resistance, a global parallel resistance is produced simultaneously on all the subcells (and probably on most cells on the same sample). For example, a doping profile less resistive in depth than the p/n+ junctions in the middle of the substrate (Hypothesis 2). In the worst case, it can be a continuous p+ zone at the bottom of the substrate (Hypothesis 3).

To simulate this resistance, we connect a resistance $R_{//G}$ on the terminals of the cell. To remove the influence of other resistances, we fix $R_{//t}$ at a low value and $R_{//}$ at a high value. We thus study the case of a perfect tunnel junction along with diodes without local parallel resistance. The same way as previously, we vary $R_{//G}$ on several decades and we plot the $I(V)$ characteristics (Fig. 5.13).

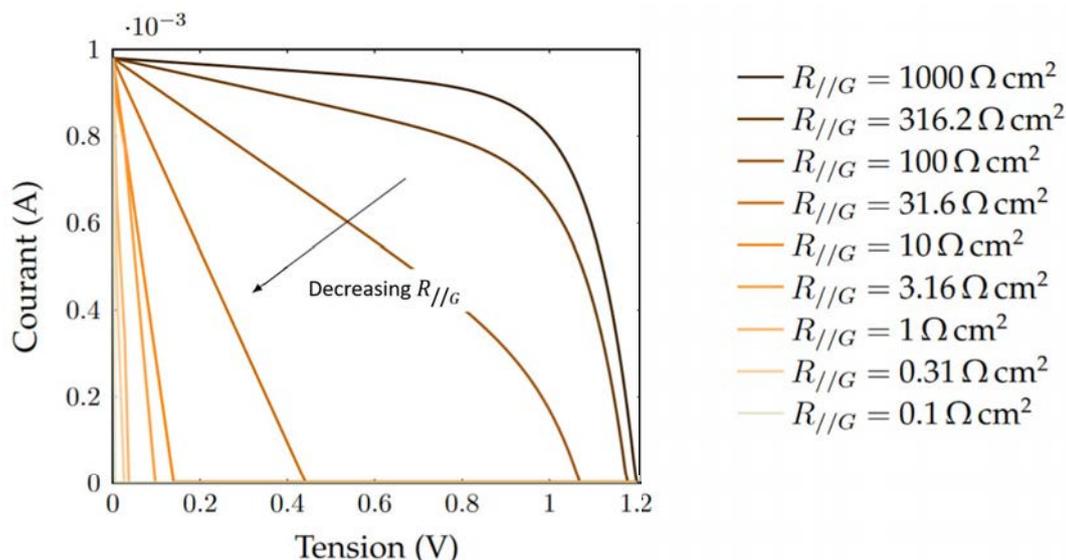


Fig. 5.13: Influence of $R_{//G}$ on a cell $I(V)$ curve.

We see the same behaviour as precedently: the lower the resistance, the straighter the shape of the curve and the lower the output voltage. The same way as in the previous simulations, we can see that the short circuit current does not seem affected (which confirms the hypothesis of a parallel resistance rather than a series resistance as the defect source). With this resistance, the $I(V)$ curve becomes straight from $R_{//G} = 60 \Omega \text{ cm}^2$ and the voltage becomes lower than 0.1 V at $R_{//G} = 3.1 \Omega \text{ cm}^2$.

The conditions to obtain a voltage higher than 0.1 V are similar to $R_{//G} = 2R_{//}$ because the circuit contains two subcells linked by a perfect TJ. We thus confirm the relationship between the two parallel resistances.

The variation of V_{OC} with the two types of parallel resistances is plotted below (Fig. 5.14). Although the curves are shifted by a factor 2 in voltage for intermediate resistances, at low and high values both types of parallel resistances have a similar influence on the V_{OC} . However, with intermediate values, $R_{//G}$ will have the same effect as $n \cdot R_{//}$ of value $R_{//G}/n$. Furthermore, we can see that the values measured from the experimental slope curves (red frame) are well located in the range where the output voltage is low.

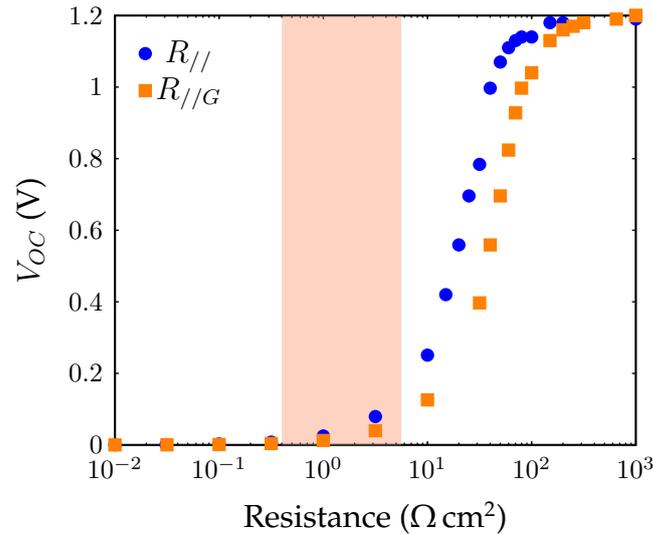


Fig. 5.14: Influence of local (in blue) and global (in orange) parallel resistances on the cell's output voltage. In red, parallel resistance range measured on experimental curves on cells SOIT2 and CellTx.

To improve vertical TJ cells, we want to first detect and correct a global parallel resistance. In addition to its influence on the cells' performances, it is probably caused during a fabrication step common to all the cells and thus can be corrected at the cell's scale.

5.3.4 Influence of a resistance parallel to the TJ

In addition to resistances at the subcell level, we study the influence of the tunnel junction. We simulate the tunnel junction with a diode and a parallel resistance $R_{//t}$ around $\frac{V_P}{I_P}$. The lower this resistance, the better the TJ and the lower the voltage drop and reversely. The influence of this resistance on the I(V) curve is represented on the chart below (Fig. 5.15).

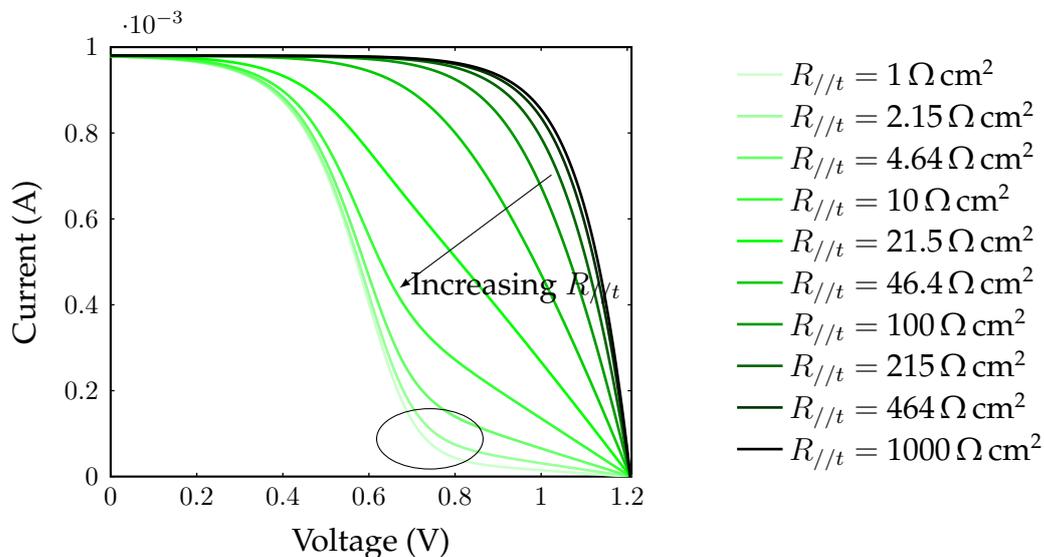


Fig. 5.15: Influence of $R_{//t}$ on a cell I(V) curve.

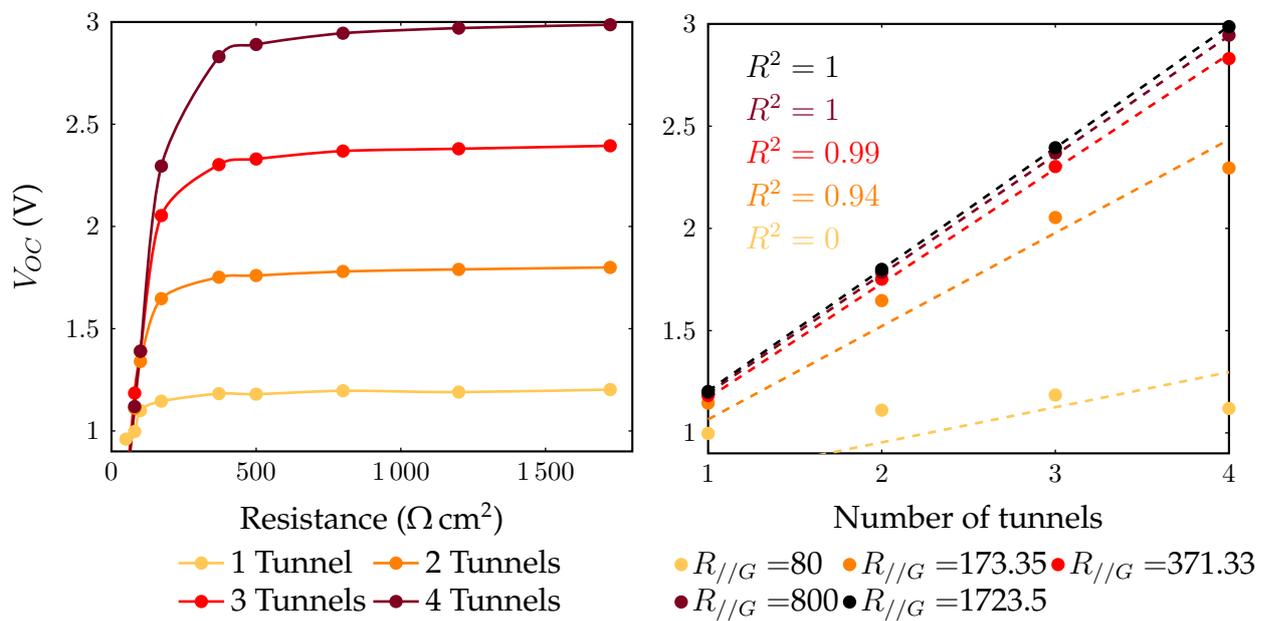
This chart is very different from the two previous ones. First, we can see that the variation of the parallel resistance at the TJ level does not affect the current nor the output voltage. However, it changes the shape of the I(V) curve by adding an inflexion point after the maximum power point (ellipse). We can also see that this inversion occurs without any straight curve.

From the characteristics, our cells seem rather affected by parallel resistances on all the p/n+ diodes and/or a global parallel resistance.

5.3.5 Estimation of the V_{OC}

The previous simulations seem to show that the cells' output voltage is more affected by parallel resistances. In this subpart, we study how the V_{OC} could evolve with the number of subcells in series without any local parallel resistances.

To do this, we fix the local parallel resistances at high values. We then simulate cells with an increasing number of subcells and we measure the output voltage for different $R_{//G}$. First, we plot the evolution of V_{OC} with $R_{//G}$ for cells with an increasing number of TJs (Fig. 5.16a). We see that for a low $R_{//G}$, the V_{OC} does not change much with the number of TJs. $R_{//G}$ must exceed $300 \Omega \text{ cm}^2$ to see a different V_{OC} between the cells. Over $1000 \Omega \text{ cm}^2$, we see that the variation of the resistance does not affect much the value of V_{OC} .



(a) Variation of the V_{OC} with $R_{//G}$ for an increasing number of subcells.

(b) Variation of the V_{OC} with $R_{//G}$ ($\Omega \text{ cm}^2$) for an increasing number of subcells.

Fig. 5.16: Evolution of the V_{OC} with (a) the number of TJs and (b) the global parallel resistance.

After, we plot the evolution of the V_{OC} with the number of tunnels for each value of $R_{//G}$ (Fig. 5.16b). This second chart is the counterpart of the first one and gives information on the effect of the number of TJs. We can see from another side that the higher the resistance, the more linear the V_{OC} variation. Curves have been correlated by linear laws $V_{OC} = a \times n + b$ with a coefficient $b = 0.6 \text{ V}$. Indeed, without TJ, the simulation is a type D1N4148 diode with a calibrated V_{OC} at 0.6 V .

For a resistance lower than $100 \Omega \text{ cm}^2$, the linear regression does not give a correct correlation factor and we can see that the variation of the V_{OC} with the number of TJs is rather random. When $R_{//G}$ increases, the curves come closer to a straight line with a slope of 0.59 V/cellule and an intercept of 0.6 V . From $800 \Omega \text{ cm}^2$, we can see that increasing the resistance has no more effect on the V_{OC} evolution.

As mentioned in this part introduction, we expect a linear increase of the V_{OC} with the number of TJs. From these simulations, we see that this linear increase occurs only if the global parallel resistance value is high enough (higher than $300 \Omega \text{ cm}^2$). Increasing further the resistance does not notably improve the cell's performances. Furthermore, these simulations show that the linear evolution of the V_{OC} can follow a coefficient different than 1 (and depending on the output voltage of the p/n+ diode).

Result

Studies on the electrical part of the junction

PSpice simulations have highlighted several aspects. First, a global parallel resistance common to all the subcells strongly affects the output voltage. This resistance is present either on each subcell level or generalized to all the cell. Thus, the linear behaviour of the V_{OC} with the number of TJs appears only when the global resistance is high enough.

Among the hypotheses previously cited, hypothesis 3 (resistive effect) seems the most probable according to the simulations. Hypothesis 2 (insufficient doping on the HJ) and hypothesis 3 (non continuous n doping) both can explain the formation of a parallel resistance. In both cases, we must determine what would be the least resistive path for the carriers. Both hypotheses can also occur simultaneously by creating 3 zones: a highly doped TJ close to the surface, a less doped pn junction at intermediate depth and a continuous p zone at the bottom of the substrate.

At this stage, experimental cross sections of the doping profiles should help to select the right hypothesis.

5.4 SILVACO simulations of defects generated by ionic implantation

The previous sections sorted some hypotheses on the cause of low voltage on vertical TJ cell. The most probable hypothesis is a resistive effect on the p/n+ junction of all the subcells and/or a global resistance on all the cells. In this last section, we study different possible sources for these resistances, by simulation then experimentally.

5.4.1 Different types of ionic implantation defects

During an ionic implantation, on the atomic scale, many collisions occur between dopants and atoms of the crystalline structure of the substrate. These collisions create damages in the structure which can be sorted into two categories [147]: primary damages, directly caused by the ion beam and secondary damages, caused by the displacement of dopants in the structure. Primary damages are mainly comprised of Frenkel pairs [148]. These pairs form when an atom from the lattice is moved into an interstitial site and lets a

vacancy behind. In our case, a Frenkel pair is comprised of an interstitial Si atom (Si_{int}) and a vacancy. These defects (Si_{int} and vacancies) are called point defects [149]. Over 10% of interstitial defects, the zone becomes amorphous [148]. Heavy atoms generate more defects than light atoms so their amorphization limit dose is lower. In our case, Phosphorus generates more easily an amorphous zone than Boron. The zone located under the amorphous/cristal interface is called the End of Range (EOR) region and contains the most defects [150]. In the case of a non amorphizing implantation, the defects zone is located at the R_p level (3.3).

Description

Cristalline sites

Substitutionnal sites are located in place of an atom from the lattice. They are created by collisions which let vacancies instead of lattice atoms. They are highly energetic and thus not very stable.

Interstitial sites are located between lattice atoms. When a dopant is in an interstitial site, it does not take the place of a lattice atom but fills a site which normally would not have been occupied. Atoms with a radius smaller than the lattice atoms come more easily in such sites.

Very quickly after the collision (around 1×10^{-13} s), a relaxation phenomenon recombinates some Frenkel pairs but not all of them [148], which creates small defects ($< 10 Si_{int}$). During the activation annealing, these defects agglomerate, according to an Oswald mechanism, by capturing interstitial sites and form bigger defects (extended defects) to lower their formation energy. Several defect families have been identified according to their size and their formation conditions (temperature and duration). For example, in Silicon, we know {311} defects which form around 600-700 °C then disappear for faulted dislocation loops (FDL) and later perfect dislocation loops (PDL) which are stable even after high temperature annealings [149, 150, 147]. At the EOR level, an epitaxial regrowth mechanism occurs to cristallize again the amorphous zone from the bottom towards the surface. This phenomenon is linear with the annealing time and its speed depends on the temperature and the implanted dopants. Indeed, according to the type of defects in the amorphous zone, the epitaxial regrowth can be accelerated or slowed down [150].

For a dopant to be electrically active, its electrons should be able to move freely in the cristalline structure [151]. To achieve this, the implanted atom must migrate towards a substitutionnal site. Several diffusion mechanisms are possible: direct and indirect [150].

- A direct diffusion mechanism is a displacement from interstitial sites to interstitial sites with the same atom. We find this mechanism especially in zones poor in Si_{int} , as on the extrema of the gaussian profile [147].

- An indirect diffusion mechanism is a displacement through an interaction with one of the two types of point defects. It is the most common mechanism for Boron and Phosphorus, especially in the EOR region.

Generally, dopants diffusion is always faster than Silicon autodiffusion.

To understand how dopants interact with defects, we run simulations on SILVACO with different annealing conditions. On SILVACO, annealing is simulated by a diffusion

mechanism at a set temperature and duration. For this study, we keep the same annealing conditions as in Chapter 3 with 3 durations (3 s, 30 s, 300 s) and 3 temperatures (800 °C, 950 °C, 1050 °C). Indeed, diffusion and activation models on Boron have shown that it behaves differently during short and long annealings [103]. For the junction's geometry, we choose a 2 μm wide opening and a 300 nm deep trench (to better see the defects in the Silicon layer), as illustrated in Chapter 2 (Fig. 3.5). Implantation parameters are chosen according to the ones determined in Chapter 2. We simulate 4 implantations: 2 Phosphorus implantations (1.7×10^{15} at/cm², 70 keV and 150 keV) and 2 Boron implantations (1.2×10^{15} at/cm², 50 keV and 100 keV).

On SILVACO, four defects are simulated: point defects (interstitial sites and vacancies) and extended defects (interstitial clusters and dislocation loops). Clusters form either by agglomerating point defects during the annealing or by capturing interstitial sites in excess (non generated by Frenkel pairs after implantation) through dopants clusters. The study is conducted in two parts, separating the defects according to their localization: in volume (in the substrate and in the recrystallized zone) and on the border (close to the surface or to the recrystallized zone) (Tab. 5.4).

Volume defects	Border defects
Interstitial sites	Interstitial clusters
Vacancies	Dislocation loops

Tab. 5.4: Classification of simulated defects with SILVACO.

To compare the distribution of defects with doping profiles, we remind the net doping charts for each simulated annealing (Fig. 5.17).

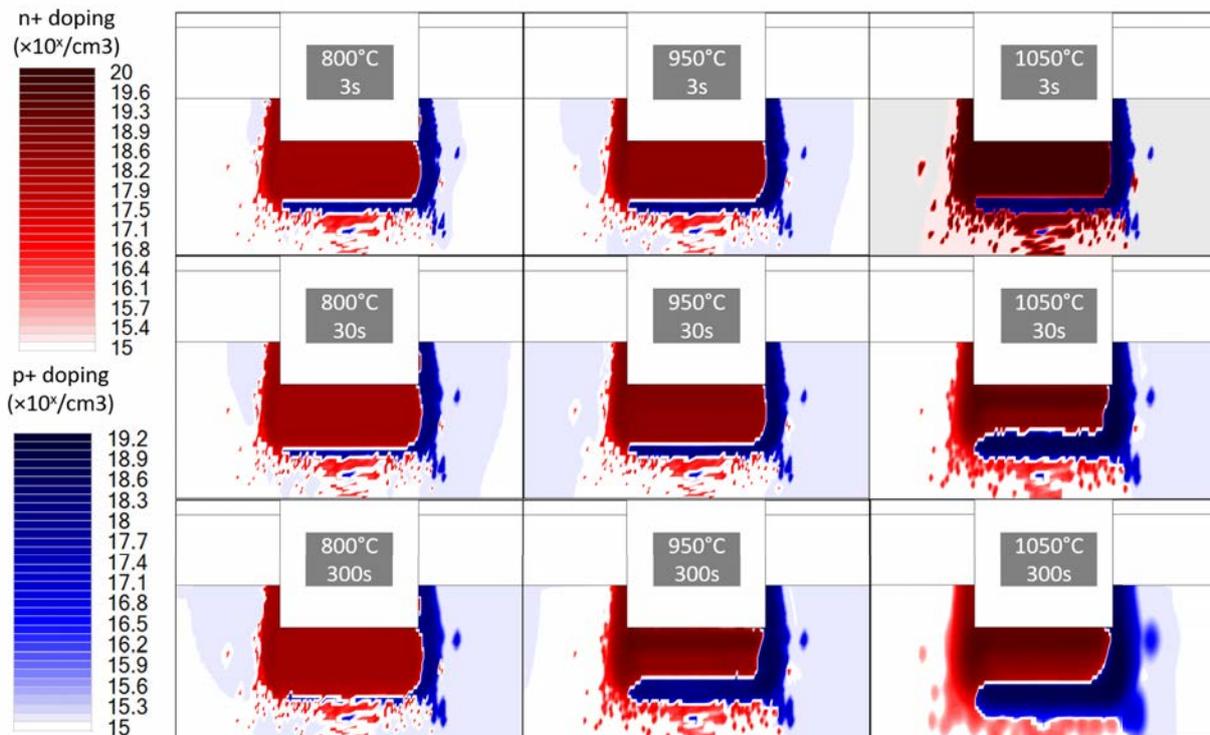


Fig. 5.17: Simulations of doping profiles for annealings from 800 °C to 1050 °C. Doping scales in log.

5.4.2 Volume defects

First, we study the distribution of point defects (Fig. 5.18 and Fig. 5.20). We see that their profile is closely linked to strong doping zones and in particular to the amorphized zone (n+ zone close to the surface).

Interstitial defects

When comparing the annealing conditions on interstitial defects profiles (Fig. 5.18), we see several phenomena.

- The most concentrated occurs at low temperature and for a short annealing in the amorphized n+ zone.
- When the temperature increases or the annealing is longer, the interstitial concentration drops.
- At high temperature, this concentration remains low but quite homogeneous on all the substrate with a hollow close to the surface.

At low temperature, the presence of interstitial is strongly correlated to the n+ zone because Phosphorus implantations generate the most defects. Under weak annealing conditions, the substrate is not completely cristallized and the interstitial concentration remains high. Then, when more dopants (especially Phosphorus) migrate, they use these interstitials which recombine and their concentration decrease. Furthermore, the Oswald mechanism dissolves the most instable defects (small) for the bigger ones which concentrate in the EOR region [149]. At high temperature, almost all the Phosphorus is activated (therefore in substitutionnal sites) and Boron starts to activate. The latter moves easily in interstitial sites and migrates also by direct mechanism. As the substrate is p type, this phenomenon is extended to all the substrate and generates new interstitial sites. However, at the surface, many interstitial recombinations occur (recombination sink). The smaller the distance with the surface, the higher the $S_{i_{int}}$ flux, as well as the recombination rate [149, 150].

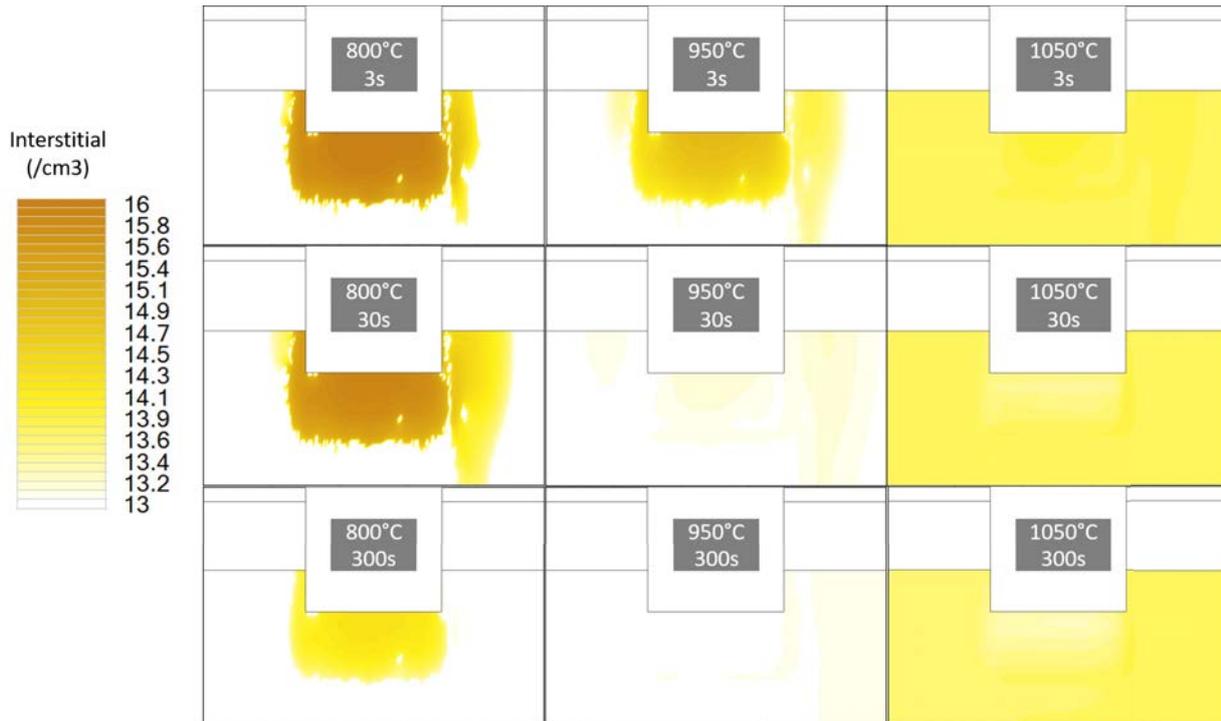


Fig. 5.18: Interstitial defects simulations for annealings from 800 °C to 1050 °C.

To detail the influence of each dopant separately, we show below the interstitial concentration profile for each implantation (Fig. 5.19). This separation allows to confirm that interstitials disappear when the Phosphorus concentration increases in depth (bottom line). Indeed, Phosphorus uses mainly interstitials contained in {311} type defects to diffuse. These defects are dissolved and their concentration decreases [147].

Boron implantations (top line) do not modify the interstitial concentration in these conditions. Indeed, Boron is not fully activated and consumes only a few interstitials to migrate.



Fig. 5.19: Interstitial defects simulations on separated Boron (top) and Phosphorus (bottom) implantations for an annealing of 300 s at 950 °C.

Vacancies

Vacancies are created to complete interstitial sites. They are usually generated during primary damages along with Frenkel pairs then when the dopants migrate leaving in-occupied substitutional sites (especially in the Phosphorus case). Vacancy distribution charts for each annealing condition show several phenomena (Fig. 5.20).

- At low temperature, the vacancy concentration remains low and decreases with time under the surface in the n+ zone.
- At intermediate temperature, we see a lack of vacancies in the n+ zone and a migration towards the surface when time increases.
- At high temperature and short time, we see a lack of vacancies in the n+ zone, then it reverses for a longer time. For a long enough time, the vacancy concentration is homogeneous in all the substrate.

We can see two major phases in sequence when the temperature increases. In the first phase, a lack of vacancies occurs in the strongly doped zone, then it decreases until reversing. In the second phase, the strongly doped zone contains the most vacancies until all the substrate does. At low temperature, we see that the first phase is still present after 300 s. At 950 °C, the second phase occurs after 300 s. At 1050 °C, the second phase occurs after 30 s only.

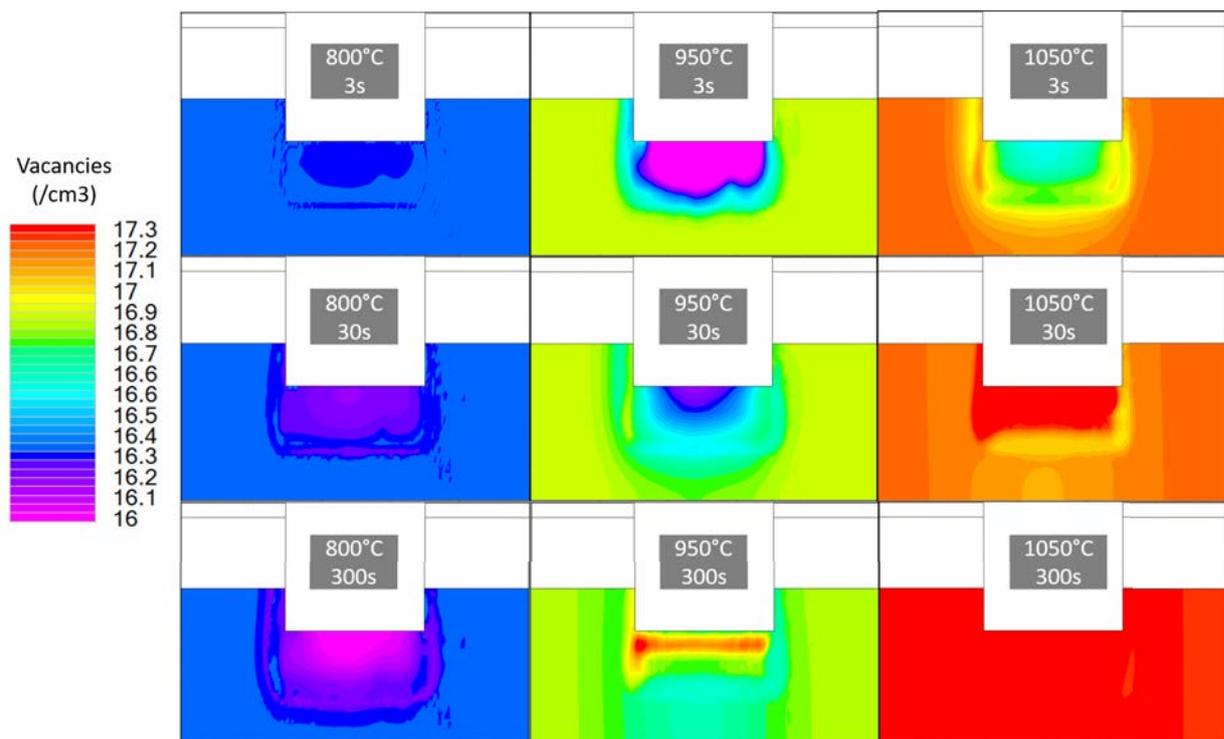


Fig. 5.20: Vacancy concentration for annealings from 800 °C to 1050 °C.

The same way as precedently, separating the vacancy profiles for each implantation allows to better understand interactions between each dopant and point defects (Fig. 5.21). We see that where there are dopants, there are vacancies. In the case of Boron (top line), low energy implantations create vacancies on the opposite side of the implantation

whereas a high energy implantation creates a more homogeneous distribution of vacancies in the substrate. In a general way, we see a lack of vacancies where the p type doping is the most concentrated.

However, the vacancy concentration is very important in the doped zone after Phosphorus implantations (bottom line). At low energy, we see the same phenomenon: the opposite side of the implantation contains more vacancies.

One possible explanation for this evolution in two phases is the following: first, interstitial and vacancy concentrations are very important, especially in the amorphized zone. During the annealing, they recombine and the dopants' migration through indirect mechanisms also consumes these point defects. Therefore, we observe decreasing interstitial (Fig. 5.18) and vacancy concentration in the amorphized zone.

Once interstitials have been consumed, the vacancy concentration created by the dopants migration increases, especially in the strongly doped zones. In these zones, the vacancy concentration keeps increasing as long as the activated dopants zone spreads. With a longer annealing or at higher temperature, all the dopants are activated and the remaining defects are stable enough not to recombine (PDL type defects).

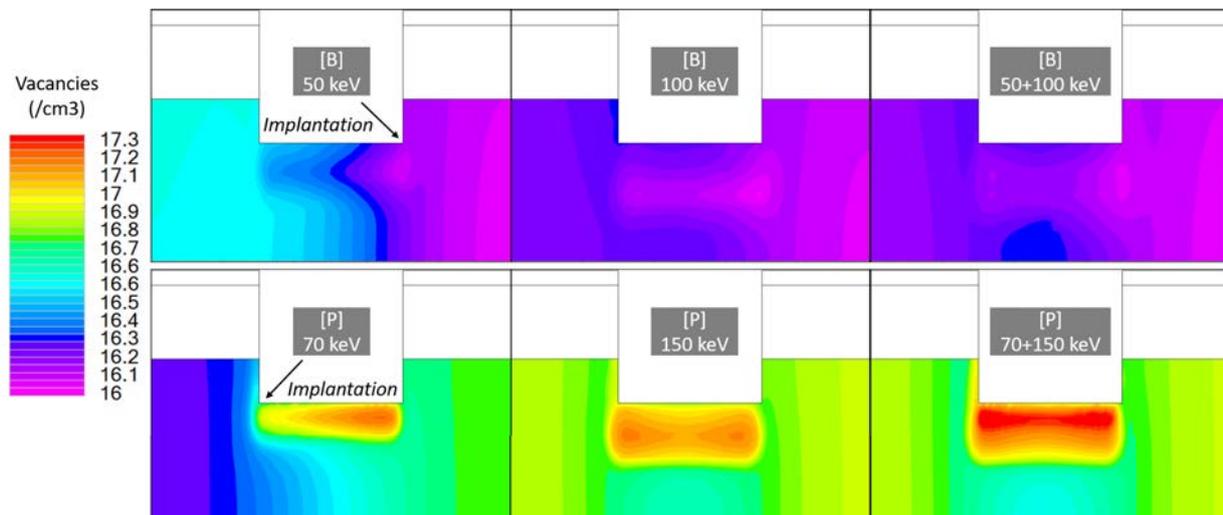


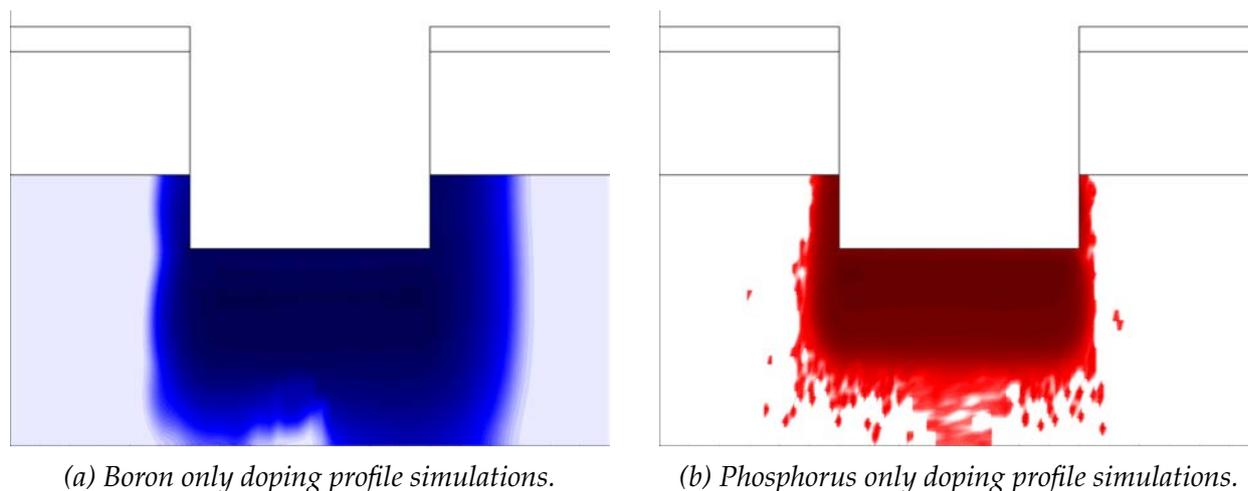
Fig. 5.21: Vacancy concentration on separated Boron (top line) and Phosphorus (bottom line) implantations for an annealing of 300 s at 950 °C.

In order to separate the activation process for both dopants, we simulate separate doping profiles (Fig. 5.22). We see many irregularities on the border of the recrystallized zone for the Phosphorus profile. However, these irregularities correspond to no volume defect profile. The Frenkel pair mechanism is not enough to explain the shape of a doping profile.

5.4.3 Border defects

Simulations with implantations altogether

To explain the formation of a specific doping profile, volume defects are not enough, we also need to study border defects. These defects are created on the surface or on the border of the recrystallized zone. In our case, implantation conditions favor the formation of an amorphous zone (especially with Phosphorus). We thus expect a non negligible density of border defects in depth. Generally, they gather in more or less clusters. The



(a) Boron only doping profile simulations. (b) Phosphorus only doping profile simulations.
 Fig. 5.22: Separated simulations for each dopant with an annealing of 300 s at 950 °C. Same mesh and colour scale as in Fig. 5.17.

less stable, the faster it disappears with a short annealing at low temperature. In this study, we focus on dislocation loops and interstitial clusters (which are not stable enough to remain after annealings).

First, we see that whatever the annealing conditions, defect profiles (Fig. 5.23 and Fig. 5.24) take a semi circular shape similar to the Phosphorus doping zone (Fig. 5.22b). Dislocation loop profile (Fig. 5.23) seems to follow the recrystallized zone (which corresponds to the strongly doped zone). In particular, we see that the profile seems stable whatever the annealing conditions. The software does not differentiate the type of dislocation loop, but considering the stability of the defects, we can suggest that they are PDLs.

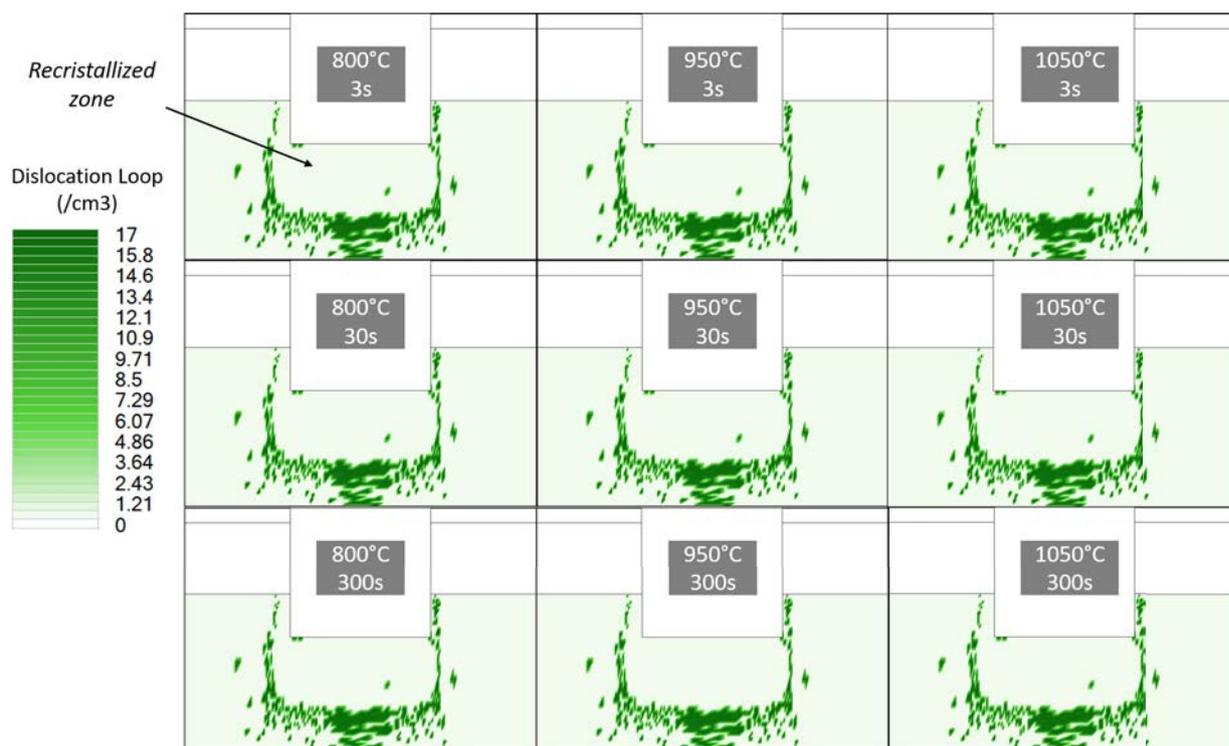


Fig. 5.23: Dislocation loop concentration for annealing from 800 °C to 1050 °C.

Interstitial cluster profile (Fig. 5.24) shows the same border shape with an intermediate zone in the middle of the recrystallized zone. We can identify the EOR regions of each implantation. Indeed, although Boron is not considered as a heavy atom, high doses and energies as well as the superimposition of implantations can lead to an amorphized zone extended over R_{pP} . Furthermore, we see that, for annealings at low temperature, the interstitial clusters concentration decreases with the duration. Indeed, some of the least stable clusters are dissolved with the Oswald mechanism to create larger clusters. At high temperature, these mechanisms occur faster thanks to the Transient Enhanced Diffusion (TED) [152]. This phenomenon strongly accelerates the defects diffusion rate during a short period of time which depends on the temperature. At 1000 °C, it lasts only a few seconds [149].

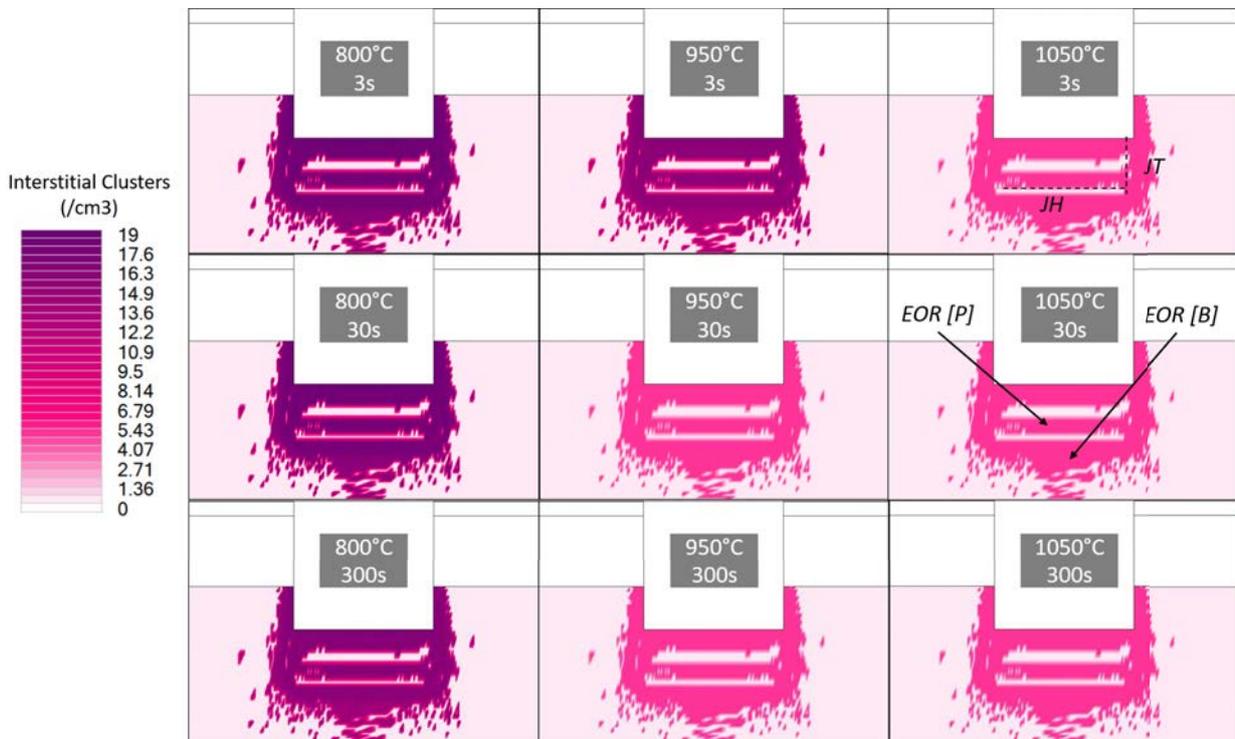


Fig. 5.24: Interstitial cluster concentration for annealings from 800 °C to 1050 °C.

Separated implantation simulations

To understand the shape of the interstitial cluster profiles, we run simulations on the same structure with an annealing of 3 s at 950 °C, but with separate implantations. This way, we isolate each implantation's EOR region and thus defects zones. On the following charts, we gathered interstitial cluster (Fig. 5.25) and dislocation loop (Fig. 5.26) profiles after 2 Boron implantations, 2 Phosphorus implantations and their sum.

On interstitial cluster profiles (Fig. 5.25), we see that they form around a zone which depth varies with the implantation energy. For low energy implantations, this zone is around 400 nm deep against 600 nm with high energy implantations. For both dopants, these zones correspond to the strongly doped zone, which means where the maximum dopants stopped. It is also the amorphized zone which recrystallized in the most homogeneous way. The sum profile naturally shows the superimposition of the two zones with a defect barrier in the middle.

Another way to interpret these charts is to say that interstitial clusters surround the

strongly doped zone and could characterize the gaussian peak depth. On this subject, we confirm that Phosphorus is implanted at the same depth as Boron with higher energies.

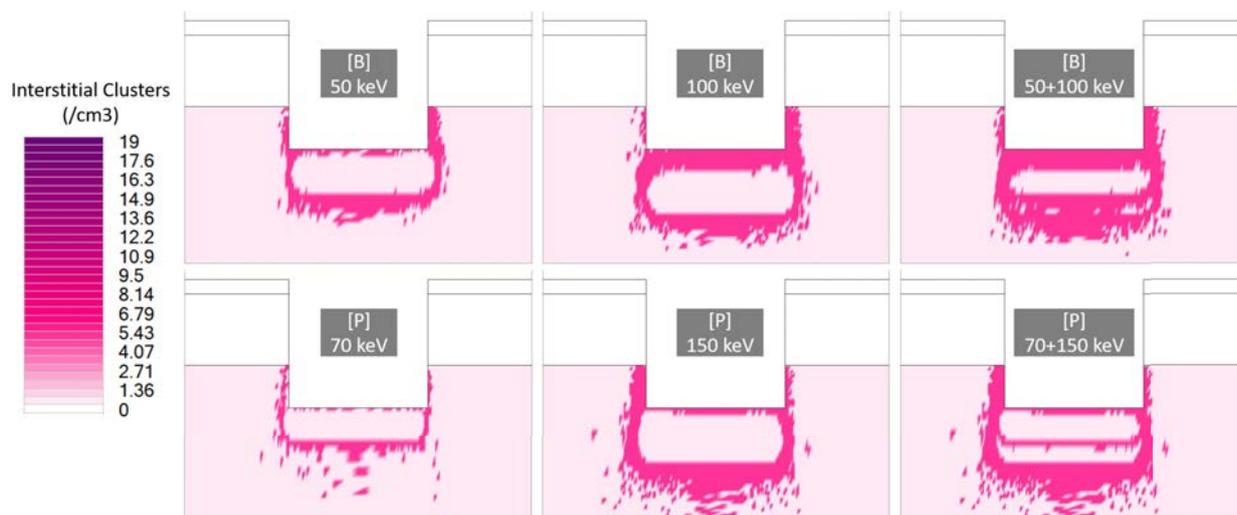


Fig. 5.25: *Interstitial cluster* simulations on separate Boron (top line) and Phosphorus (bottom line) implantations for an annealing of 3 s at 950 °C.

Dislocation loop profiles (Fig. 5.26) show defects mainly after Phosphorus implantation at high energy. This is the implantation generating the most point defects. After a long annealing, type {311} extended defects are dissolved in favor of dislocation loops which gather interstitial defects. In fact, where there are dislocation loops, we notice a lack of interstitial defects (inserted frame). This confirms that dislocation loops capture these defects to create aggregates, stable even after annealing (and large enough to be observed with TEM) [149, 150].

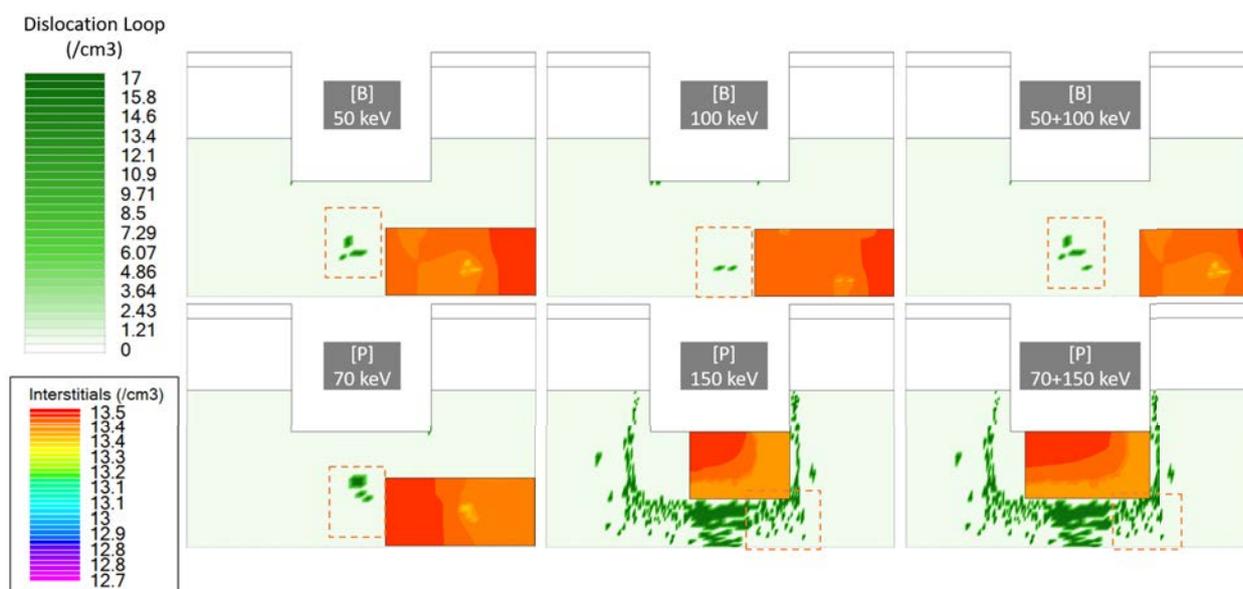


Fig. 5.26: *Simulations of dislocation loop* on separate Boron (top line) and Phosphorus (bottom line) implantations for an annealing of 3 s at 950 °C. *Inserted frame: interstitial defect (colours amplified for a better contrast).*

5.4.4 Analysis of defect simulations

SILVACO simulations have highlighted several interactions between dopants and defects created by ionic implantation.

- Point defects have a role in the dopants activation by allowing migrations. Interstitial defects are quickly dissolved when Phosphorus activates and when larger and more stable defects are formed (such as dislocation loops).
- Vacancy concentration evolves in a two step process. Firstly, it decreases because of the dopants migration and recombination with interstitials. Secondly, it increases when amorphized zones crystallize again and dopants activate.
- More stable defects are concentrated in EOR regions and on the borders of the amorphized zone in cluster form. They last after annealing and participate to the activation process of dopants.

Implantation conditions for our cells lead to the formation of defects concentrated in the strongly doped zone. Most of these defects disappear during the epitaxial regrowth. However, on the border of the recrystallized zone, we can expect a barrier of cluster defects which are very stable after annealing. PSpice simulations in the previous section showed that cells are rather affected by a global parallel resistance on the sample scale, or on all subcell simultaneously. After SILVACO simulations, two main hypotheses can be made:

1. The n+ doping profile necessary for a TJ does not reach the bottom of the substrate.
2. The defect barrier around the TJ creates an alternative path for the carriers on the p/n+ and p+/p.

For these two hypotheses, a cross section of the cell is necessary to observe the distribution of the defects as well as the doping profiles. These cross sections can be obtained by several ways (SIMS, TEM, SEM, AFM...).

Interaction mechanisms between defects and dopants are complex and are still subject to debates [149]. In our case, it would be interesting to study the influence of the order of the implantations. As each implantation generates different defect profiles, they can interact with each other. Therefore, the resulting defect profile (and also the doping profile) could vary when starting with high or low energy implantations.

Result

Simulation Defect

Ionic implantation generates many defects in the crystalline structure of Silicon. We can find 4 defects after an annealing: interstitial and interstitial clusters, dislocation loops and vacancies. These defects can be split into 2 categories: volume (interstitials and vacancies) and border defects (clusters and dislocation loops).

During an annealing, the most damaged and amorphized zone is recrystallized. Border and volume defects distribute themselves according to this zone. The annealing duration and temperature influence the crystalline quality of this zone, the number of activated dopants and their diffusion.

With a long annealing at high temperature, less stable defects are dissolved either by recombination or during the dopants' migration towards substitutional sites. The dopants' migration depends on their mass and size as well as the defects distribution. For instance, Boron is more difficult to activate. As it is smaller, it easily migrates in interstitial sites which let it inactive. To activate Boron, two conditions are necessary [153]:

- a sufficient number of vacancies to migrate in substitutional sites;
- the Boron solid solution should be cooled quickly enough after the annealing not to generate inactive Boron precipitates.

In the n+ zone, Phosphorus migrates easily to substitutional sites and can activate more quickly.

Interstitial clusters and dislocation loops contribute in a moderate way to the dopants' activation. However, they highlight each implantation's maximum depth as they form in their EOR regions. These defects are stable enough and remain even after a long annealing at high temperature (especially dislocation loops).

Implantation conditions (energy above 100 keV and important doses for Phosphorus) are particularly favorable to crystalline defects in high concentrations. They can be located in depth depending on the implantation energy or close to the surface as it is subject to the whole ionic treatment.

A parallel resistance common to all subcells can be explained by the net doping profile at the bottom of the Si substrate. Another explanation suggests the creation of an alternative path for carriers in the defect barrier under the recrystallized zone.

5.4.5 Possible sources for a global parallel resistance

After ionic implantation and activation annealing, we want to control the quality of the obtained doping. In addition to profiles obtained by ECV, we want to characterize the quality of the material. Indeed, SILVACO simulations showed that a non negligible quantity of crystalline defects can form close to the surface (Fig. 5.18 and 5.24). In this part, we want to highlight these defects which can influence the carrier transport through the structure. The different experimental tests below are there to collect information on the crystalline quality of the Silicon surface and explain parts of the resistive effects predicted by the PSPice simulations.

Defects categories

During the implantation, several types of defects are created depending on the implantation energies, implanted dopants, the environment and the sample. We can gather these defects in 2 categories: contamination with other species and crystalline defects [150].

The first category of defects can come from the implantation mask on the surface. These atoms are then incorporated in the substrate in following treatments. Removing the mask before the activation annealing is generally enough to limit this type of pollution.

However, some species can be implanted along with the dopants directly in the substrate. Especially with B^{11} implantations, the mass selection of ions with the magnet can let some metallic ions go through such as Tungsten or Molybdenum which can be found in the implanter walls and close to the source [154].

The second category gathers damages caused by atoms implanted in the substrate (Fig 5.27). The amorphous layer created by high dose and energy implantations can reach several hundred of nanometers [150]. This phenomenon is used otherwise to limit the canalisation effect [155]. The width of the amorphous zone depends on the ratio between the size of implanted atoms and the substrate atoms. It also depends on the implantation angles and the conditions (energies, doses, temperature...).

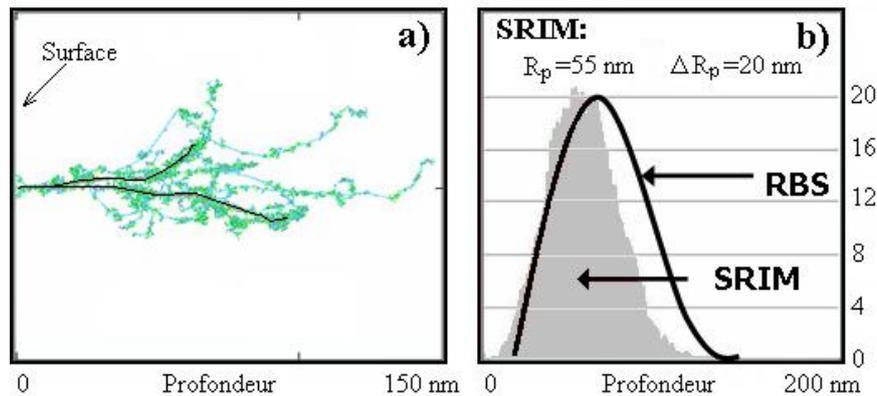


Fig. 5.27: SRIM simulation of an Arsenide ionic implantation at 10 keV. Each green line represents an atom's path in the substrate and possible crystalline damages.[100]

Analysis of contaminations with toF-SIMS measurements

To quantify the first category of defects, toF-SIMS analysis (time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) were performed at ISA at Lyon. This technique is often used in a similar way as ECV to measure doping profiles [101]. It has the advantage to measure all atoms (active or not) and in small concentrations at the ppm scale. During the measurements, the surface is generally etched to remove pollutants brought by the environment (especially carbon elements) and to measure only species of the sample itself.

Measurements at several depths in the active layer on a clived sample have shown that there was no metallic pollution in implanted samples. Concentrations of metallic elements are several magnitudes lower than carbon pollutions from the atmosphere. Therefore, we will consider that ionic implantations do not generate any pollution in our samples.

X ray diffraction measurements

Then, we wanted to measure how the activation annealing repairs crystalline defects. We measured several samples with X ray diffraction (XRD) to compare the crystalline quality of the active layer with several annealings. To observe the top layer only (in the SOI), we run the measurements in grazing mode. This mode can define the field depth by controlling the incident angle of the beam [156].

Two sample sets are measured. On one side, three n type monocrystalline Silicon samples (Fig. 5.28a) and on the other side, three p type monocrystalline SOI samples (Fig. 5.28b).

In each set, we count 1 sample with no treatment, 1 sample implanted and short annealed (5 s at 1050 °C) and 1 sample implanted and long annealed in a tubular oven (30 min at 900 °C with Argon). For Si samples, the substrate short annealed is implanted with p type only whereas the long annealed one is implanted with n and p type (Tab. 5.5).

Description	Number of implantations	Type(s) of implantation(s)	Type of annealing
Pure Si	0	n type substrate	No annealing
Short Si	1	[B] 1.2×10^{15} at/cm ² 50-100 keV	1050 °C 5 s
Long Si	2	[B] 1.2×10^{15} at/cm ² 50-100 keV + [P] 1.7×10^{15} at/cm ² 70-150 keV	800 °C 30 min
Pure SOI	0	Substrat type p	Pas de recuit
Short SOI	2	[P] 1.7×10^{15} at/cm ² 70-150 keV	1050 °C 5 s
Long SOI	2	[P] 1.7×10^{15} at/cm ² 70-150 keV	800 °C 30 min

Tab. 5.5: Characteristics of samples measured with XRD.

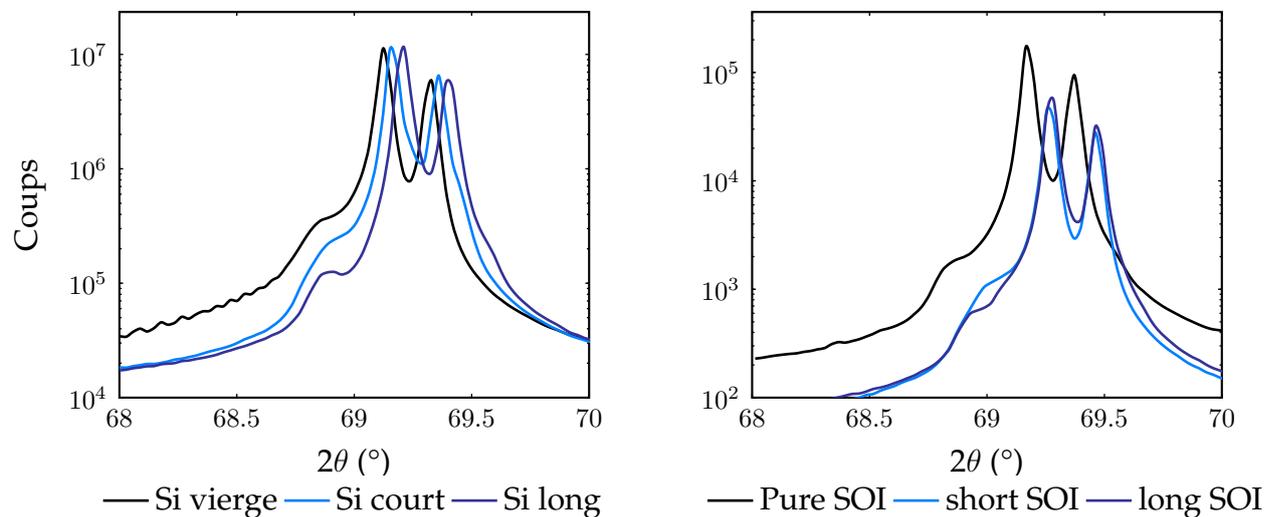


Fig. 5.28: XRD spectra for (a) Si and (b) SOI samples.

When we compare the positions of the main peaks (Silicon (100)) of different samples, we observe a shift towards big angles when the sample is implanted. For Si samples, this shift is even more important for an increasing number of implantations. According to the litterature [150, 157], this shift can be caused by 4 major factors:

- difference in z positioning;

- presence of impurities;
- shrinkage of the cristalline lattice;
- compression strength in the measurement direction.

The first factor is discarded as all the samples were installed the same way and at the same height. SIMS measurements have eliminated the second factor.

The third factor does not seem coherent with Phosphorus implantations which radius is higher than the Silicon's. However, it can be explained by the Phosphorus migration from interstitial sites to substitutional sites when it activates. This decreases the lattice size. Indeed, heavy dopants migration in substitutional sites decreases the constraints in the lattice. Moreover, their activation pools some charges which induces a global shrinkage of the lattice. This phenomenon has been observed with Arsenide atoms implanted in Silicon [150].

The last factor can be explained by tensions remaining after the activation annealing. Interstitial clusters in particular which form by sheet sliding and remain after annealing can explain this factor.

When we compare the Full Width at Half Maximum (FWHM) of peaks (Tab. 5.6), we confirm that the ionic implantation degrades the cristalline quality of Silicon (increase of the FWHM for the 2 implanted samples). This quality is partially repaired with a short annealing and a little more with a long annealing but not fully. Other works have shown the evolution of the amorphous layer after annealing with TEM measurements [150]. The layer thinnens and only small size defects remain in the first 100 nm.

	Pure	Short annealing	Long annealing
Si	0.052°	0.06°	0.056°
SOI	0.051°	0.058°	0.054°

Tab. 5.6: Peaks FWHM from XRD measurements for all the samples.

These XRD measurements seem to show that the Silicon active layer is strongly damaged during the ionic implantation and is partially repaired during the activation annealing. When we compare the annealing conditions (espacially for the long one), we expect the recrystallisation of the amorphous zone to be complete up to the surface and the zone with the most defects to be deeper (EOR region). A partial repair of the surface thus suggests a more important concentration of defects in depth.

Surface porosity (with electroless)

AFM measurements on finished cells have shown that the active layer can be damaged by a diamond tip with a little pressure (less than 20 N/m²). This is very curious and can be the sign of an important porosity. To confirm this, we use the electroless metallization technique to grow Nickel on a conductive surface in a chemical bath. The metallization rate depends on the quality of the conductive surface and its state. In particular, the more porous the surface, the faster the growing rate until filling all the pores. Once they are filled, the metallization rate is comparable to a plane surface. Thus, by comparing the mass aquired during the process by two surfaces with similar doping levels (one doped

by implantation, the other by diffusion), we can calculate the Nickel growing rate and compare the porosity between the two samples.

We have 3 samples: 1 Silicon sample diffused with n type and 2 implanted SOI samples. All the samples are polished on their front side only. To compare the effect on both types of implantation, the two SOI samples are implanted either with Phosphorus (SOI P) or Boron (SOI B).

Indeed, some authors [118, 117] have observed that the metallization rate was better on a n type surface with a Ni-P electroless solution (rich in Phosphorus). During the process, the quality of metallization is visible by the number of bubbles on the surface and their size. The more bubbles, the higher the growing rate. Small bubbles indicate the growing of small grains whereas large bubbles indicate a rugous surface and therefore a less homogeneous metallization.

The following table (Tab. 5.7) sums up the masses measured at several stages. We metallized the samples during 5 min for a significative change of mass.

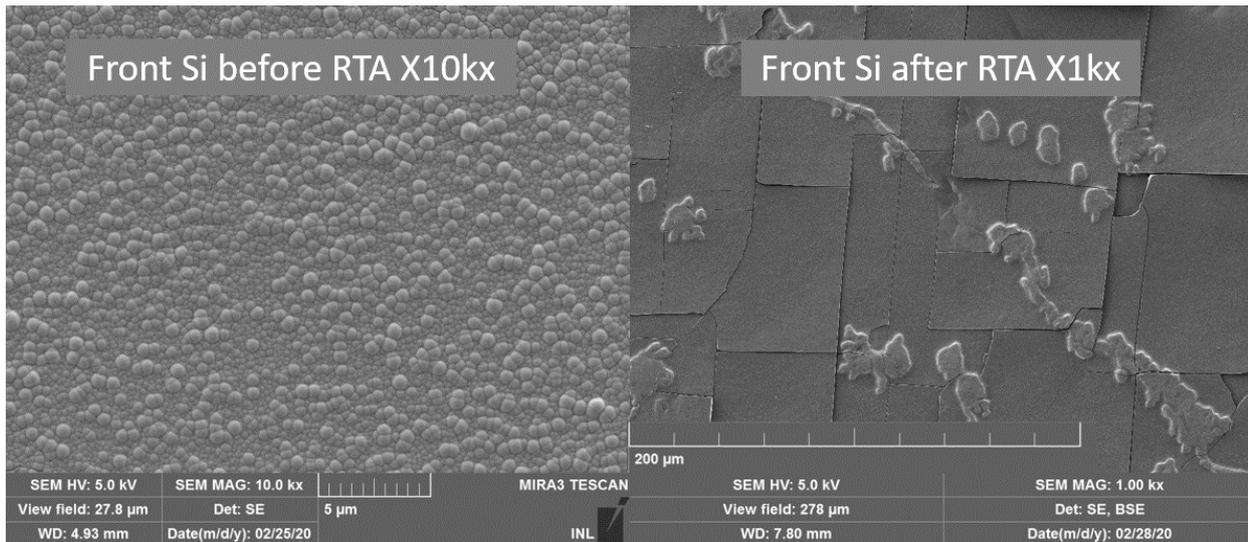
	Si diff (type n)	SOI P (type n)	SOI B (type p)
Δm (mg)	4	20	10
Total surface (mm ²)	1083.18	823.30	1169.65
Growing rate (mg min ⁻¹ mm ⁻²)	7.386×10^{-4}	4.858×10^{-3}	2.137×10^{-3}
Bubbles shape	Small and abundant bubbles	Large and few bubbles, at 3 min, More abundant bubbles	
Final aspect	Heterogenous and bright	Holes caused by bubbles, friable Ni, some zones not metallized	

Tab. 5.7: Porosity measurements with electroless for a Silicon sample doped by diffusion (Si diff) and 2 SOI samples doped by ionic implantation (SOI P et SOI B).

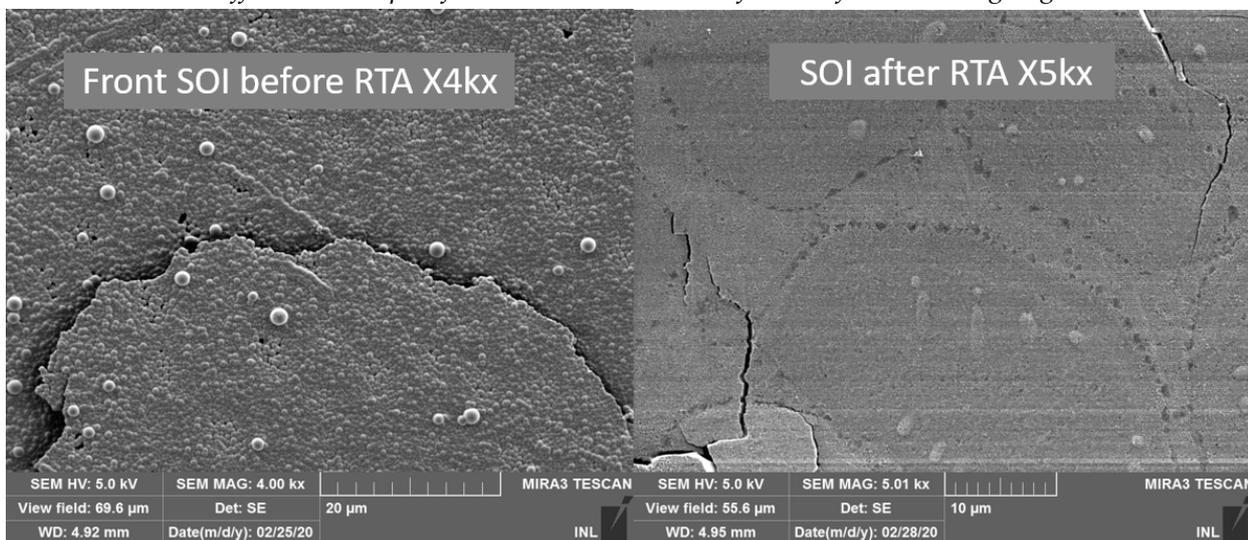
We see a clear difference in the growing rates between the diffused sample and implanted ones. Moreover, during the process, bubbles were larger on the SOI samples than on the Si sample. This would indicate that the implantation creates a more porous surface than diffusion. Between the two types of implantation, we see that the growing rate on the Phosphorus implanted sample is twice more important than on the Boron implanted sample. This confirms the observation mentioned previously.

As SOI samples gather a more important mass of Nickel, it confirms the hypothesis of a rugous surface caused by ionic implantation. Other works [118, 117] also showed that the growing rate is multiplied by 3-4 with porous Silicon and that the electroless deposition is sensitive to the surface condition and not only the doping.

To observe the impact of the annealing on the metallization, we annealed one SOI sample and the Si sample at 900 °C for 2 min with a RTA. This annealing is much shorter and at higher temperature than a "standard" metallization annealing, but it allows to change the shape of the Nickel grains on both samples (Fig. 5.29a and Fig. 5.29b).



(a) Diffused Si sample after the electroless test (left) and after annealing (right).



(b) Implanted SOI sample after the electroless test (left) and after annealing (right).

Fig. 5.29: SEM view of metallized samples before and after annealing (a) Si sample, (b) SOI sample.

After annealing, both samples show very different aspects. On the Si sample, Nickel shows squared scales quite regular and planes, about a hundred μm on the front face. From a crystallographic point of view, Nickel normally crystallizes in face centered cubic form. On the front face, Silicon is polished and Nickel has grown in small grains. It seems that during the annealing, the Silicon orientation influences the organization of Nickel grains.

On the SOI sample, after annealing, the surface is relatively homogeneous (Fig. 5.29b) with circular grains a few dozens of μm wide. The shape of these grains recalls the large bubbles on the surface, or an Oswald mechanism.

The electroless test has highlighted that the ionic implantation induces a metallization rate higher and thus makes the surface significantly porous compared to the diffusion. SEM views of the samples after annealing show that Nickel crystallizes differently depending on the surface condition. However, an annealing can make the surface more homogeneous by increasing the grain size (a few dozens of μm) despite a high roughness.

Study on the surface roughness (with AFM)

The electroless method has highlighted that ionic implantation increases the surface roughness. To quantify more precisely this roughness, we run AFM measurements on Phosphorus implanted samples (which is supposed to be more damaging than Boron) with different energies and doses (Tab. 5.8). Two sample sets are prepared to compare the distribution of the surface with a RTA annealing (1050 °C 5 s) and a long annealing (800 °C 30 min). One of them is used to study the surface right after ionic implantation, compared with a blank sample not implanted. For each dose/energy combination, we measure the roughness with the AFM after implantation, after a short annealing under Oxygen and a long annealing under Nitrogen. Measurements are taken on $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ zones on 3 locations on the sample. The graph below (Fig. 5.30) shows the mean roughness values for each dose/energy combination in the 3 conditions described above.

Energy keV	Dose at/cm ²
100	5×10^{14}
100	1×10^{15}
100	5×10^{15}
50	1×10^{15}
150	1×10^{15}

Tab. 5.8: Phosphorus ionic implantation doses and energies for AFM roughness measurements.

We see a gradient between implanted but no annealed surfaces which are the least rough, then activated surfaces with the short annealing and last surfaces activated with the long annealing. A study made in 1995 by Courboin *et al.*[158] presents similar results. A long annealing (900 °C during 20 min) leads to a rougher surface than a short annealing (1000 °C pendant 10 s).

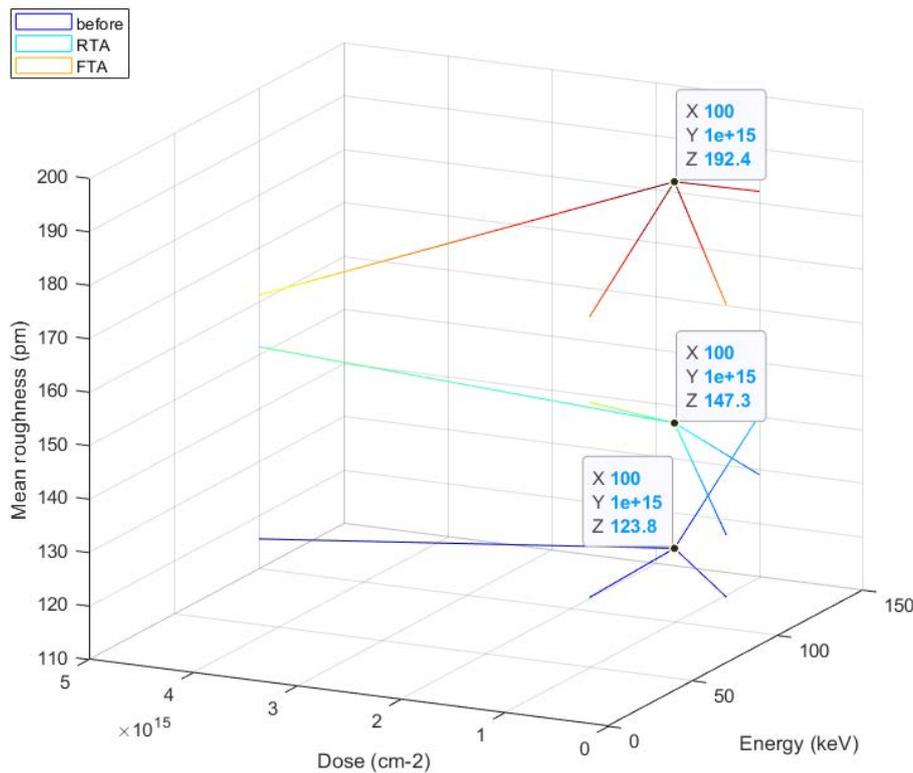


Fig. 5.30: Comparison of the mean roughness for implanted and not annealed surfaces (before), activated with a short annealing (RTA) and activated with a long annealing (FTA).

A first explanation takes into account the size of the atom and the implantation dose. Roughness is more important when there is no amorphization. For heavy atoms (Arsenide, Phosphorus), the critical amorphization dose is quite low (7.5×10^{14} at/cm²), and results easily in a smoother surface. However, for lighter atoms (Boron, Aluminium), their critical amorphization dose is higher (6×10^{15} at/cm² for Boron) and 1.7×10^{15} at/cm² for Phosphorus). In our case, samples are implanted only with Phosphorus, which results in a low roughness (< 1 nm versus a dozen nanometers measured on samples implanted with Aluminium [158]). Low roughness have also been measured on samples implanted with Boron and Phosphorus. This means that, despite the Boron implantation, Phosphorus amorphizes the surface enough to decrease the roughness. The annealing also has an influence. In this study [159], the authors have shown that for similar durations, the roughness increases with the temperature on samples implanted with a small dopant (Aluminium). In our case, we observe a decrease in roughness between the annealing at 1050 °C and the one at 800 °C. We can thus suppose that the roughness difference observed between the two sets or in Courboin's study [158] comes from the annealing duration rather than the temperature.

From the previous studies and SILVACO simulations, we can make a hypothesis. The surface roughness seems strongly linked to the presence of an amorphous zone. XRD measurements have shown that a short annealing, even at high temperature, repairs the surface less than a long annealing (better cristallinity in the latter case). We can suppose that, after a short annealing, part of the surface is still amorphous and the global roughness is lower than after a long annealing. This hypothesis could also explain the aspect of the surface observed on samples (Fig. 5.31) with the same Phosphorus

implantation (1×10^{15} at/cm² 100 keV), but different annealings.

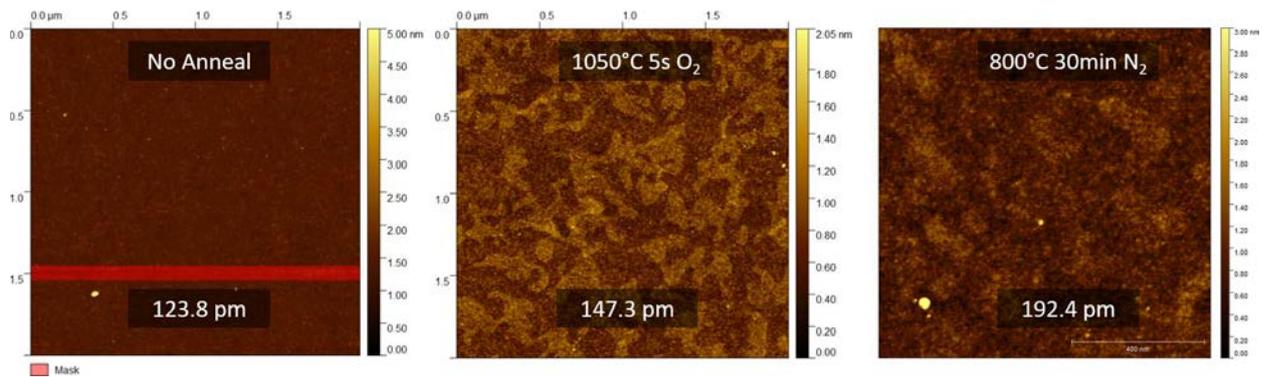


Fig. 5.31: Comparison of the surface state implanted but not annealed (No Anneal), short annealed and long annealed. Phosphorus implantation 1×10^{15} at/cm² 100 keV.

We can see heterogeneous zones with different roughnesses which are not on the original sample (No Anneal). They seem to fade after a long annealing better than after a short annealing. Comparing the cristallinity on the two zones should complete the hypothesis made previously.

Result

Experimental tests on defects

Several experimental tests were made to highlight defects created by ionic implantation. The main tests are:

- toF-SIMS analysis: to detect metallic pollution implanted with dopants (sensitivity around ppm).
- X ray diffraction measurements: to compare the quality of the recrystallization of the surface after short and long annealings.
- Electroless test: to compare the surface porosity after ionic implantation and after thermal diffusion.
- AFM measurement: to compare the surface roughness after different annealings for Phosphorus implanted samples.

The first analysis highlights the absence of metallic pollution during the implantation; the only elements in significant quantity (which means significantly higher than the carbon pollution from the atmosphere) are the ones from the substrate. Moreover, XRD measurements and electroless tests highlight that the activation annealing partially repair the surface. However, a remaining porosity can be observed on implanted samples (whatever the dopant).

On the one hand, this porosity can lead to a lot of recombinations without any optimal passivation layer. On the other hand, it can be used to improve the adherence of the Nickel layer during the metallization process.

Lastly, AFM measurements seem to show that a short annealing leads to a rougher surface than a long one. This last effect is correlated by the electroless test. We could measure metallization rate between 12% and 30% for activated samples with a

short and long annealings (higher metallization rates were systematically obtained for samples activated with short annealings).

Altogether, the experimental tests indicate that ionic implantation creates a surface with a lot of defects, even after a short annealing at high temperature. These observations correspond to SILVACO simulations on defects close to the surface.

5.5 Conclusion Chapter 5

This chapter presented and analyzed vertical TJ cells' characteristics. We saw that, despite current densities close to the theoretical value, output voltages remain quite low on all the cells. The shape of the curves and the analysis of the fabrication process isolated the metallization and the ionic implantation steps as the most probable sources of defects. From that, three hypotheses were made in order to explain the origin of a low output voltage:

1. a resistive effect (series and/or parallel);
2. an insufficient doping on the TJ;
3. a TJ with a low peak current.

Measurements and analysis of sheet and contact resistances, which compose the major series resistance, showed that it was not a problematic aspect on the cells.

PSpice simulations evaluated the impact of different parallel resistances. We showed that experimental characteristics were closer to a configuration where there is a global parallel resistance on the cell, or simultaneous parallel resistance on all the subcells. Complementary simulations also evaluated what would be the V_{OC} evolution when cascading the subcells without any defects.

In the last section, two approaches were studied to consider defects induced by ionic implantation as possible resistance sources. On the one hand, SILVACO simulations predict the presence of stable clusters around the doped zone. This would impact doping interfaces such as the p/n+ and p+/p ones. The simulations also uncover activation phenomena for Boron and Phosphorus. On the other hand, experimental tests on the surface showed a lot of defects remaining even after a short annealing at high temperature, which correlates the simulations.

At this stage, it seems that the tunnel junction itself is working but resistive effects strongly limit the output voltage. Among the different studies, the hypothesis on a parallel resistance caused by ionic implantation defects around the TJ seems the most probable. Surface defects can be corrected by a passivation layer but defects in depth are more difficult to compensate. Therefore, as the simulations were confirmed by experiments concerning the surface, we can expect that they give also a qualitative aspect of the defects distribution inside the substrate.

References Chapter 5

- [100] L. Bodiou. "Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour nouveaux dispositifs électroluminescents - PDF Free Download". PhD thesis. Université de Caen, Nov. 23, 2007.
- [101] A. Lanterne. "Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium". PhD thesis. Université de Grenoble, 2007.
- [103] C. T. M. Kwok et al. "An improved model for boron diffusion and activation in silicon", *AIChE Journal* (2009). ISSN: 00011541, 15475905.
- [117] W.-p. Wu and J.-j. Jiang. "Effect of plating temperature on electroless amorphous Ni-P film on Si wafers in an alkaline bath solution", *Appl Nanosci* 7.6 (Aug. 2017), pp. 325–333. ISSN: 2190-5509, 2190-5517.
- [118] S. Dhar and S. Chakrabarti. "Electroless nickel plated contacts on porous silicon", *Appl. Phys. Lett.* 68.10 (Mar. 4, 1996), pp. 1392–1393. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [131] M. Basher, M. K. Hossain, and M. Akand. "Effect of surface texturization on minority carrier lifetime and photovoltaic performance of monocrystalline silicon solar cell", *Optik* 176 (Jan. 2019), pp. 93–101. ISSN: 00304026.
- [142] S. Guo et al. "Detailed investigation of TLM contact resistance measurements on crystalline silicon solar cells", *Solar Energy* 151 (July 2017), pp. 163–172. ISSN: 0038092X.
- [143] S. Mahato et al. "High efficiency ITO-free hybrid solar cell using highly conductive PEDOT:PSS with co-solvent and surfactant treatments", *Materials Letters* 186 (Jan. 2017), pp. 165–167. ISSN: 0167577X.
- [144] T. Abbas and L. Slewa. "Transmission line method (TLM) measurement of (metal/ZnS) contact resistance", (2015), p. 11.
- [145] D. Kim et al. "Low-cost Contact formation of High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells by Plating", *The Korean Society for New and Renewable Energy. New & Renewable Energy* 1.1 (Mar. 2005), pp. 37–43.
- [146] A. D. Dhass, E. Natarajan, and L. Ponnusamy. "Influence of shunt resistance on the performance of solar photovoltaic cell", *2012 International Conference on Emerging Trends in Electrical Engineering and Energy Management (ICETEEEM)*. 2012 International Conference on Emerging Trends in Electrical Engineering and Energy Management (ICETEEEM). Chennai, Tamil Nadu, India: IEEE, Dec. 2012, pp. 382–386. ISBN: 978-1-4673-4633-7 978-1-4673-4632-0.

- [147] P. H. Keys. "Phosphorus-defect interactions during thermal annealing of ion implanted Silicon". PhD thesis. University of Florida, 2001.
- [148] L. Robertson and K. Jones. "Silicon: Defect Evolution", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 2001, pp. 8533–8543. ISBN: 978-0-08-043152-9.
- [149] F. Cristiano. *Ion Implantation-Induced extended defects: structural investigations and impact on Ultra-Shallow Junction properties*. HDR. Mar. 2013, p. 128.
- [150] L. Capello. "Structural investigation of silicon after ion-implantation using combined x-ray scattering methods." PhD thesis. Université Claude Bernard Lyon 1, 2005.
- [151] N. Hirayama et al. "Substitutional and interstitial impurity p-type doping of thermoelectric Mg₂Si: a theoretical study", *Science and Technology of Advanced Materials* 19 (NRG3 May 24, 2018), pp. 160–172. ISSN: 1468-6996.
- [152] G. Zhang, F. van Roosmalen, and M. Graef. "The paradigm of "more than Moore"", *2005 6th International Conference on Electronic Packaging Technology*. 2005 6th International Conference on Electronics Packaging Technology. Shenzhen, China: IEEE, 2005, pp. 17–24. ISBN: 978-0-7803-9449-0.
- [153] F. Lanzerath et al. "Boron activation and diffusion in silicon and strained silicon-on-insulator by rapid thermal and flash lamp annealings", *Journal of Applied Physics* 104.4 (Aug. 15, 2008), p. 044908. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [154] D. Codegoni et al. "Molybdenum Contamination in Indium and Boron Implantation Processes", *ECS Transactions*. Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Process Characterization 5 (ALTECH 2007). Vol. 10. Munich, Germany: ECS, 2007, pp. 85–94.
- [155] A. L. Stepanov et al. "Synthesis of porous Silicon by ion implantation", *Reviews on Advanced Materials Science* 40 (2015), pp. 155–164.
- [156] P. Andreazza, X. de Buchere, and R. Erre. "Diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'analyse des transformations structurales de surfaces d'aciers induites par implantation ionique multiple", *Le Journal de Physique IV* 06 (C4 July 1996), pp. C4-399–C4-408. ISSN: 1155-4339.
- [157] R. Zhang et al. "Silicon-on-insulator with hybrid orientations for heterogeneous integration of GaN on Si (100) substrate", *AIP Advances* 8.5 (May 2018), p. 055323. ISSN: 2158-3226.
- [158] D. Courboin, A. Grouillet, and E. Andre. "Surface roughness of ion implanted 100 silicon studied by atomic force microscopy", *Surface Science* 342.1 (Nov. 1995), pp. L1111–L1115. ISSN: 00396028.
- [159] H. Wu et al. "Effect of annealing process on the surface roughness in multiple Al implanted 4H-SiC", *Journal of Semiconductors* 32.7 (July 2011), p. 072002. ISSN: 1674-4926.

Conclusion and Prospectives

A reminder of the objectives

This thesis studies a Silicon cell with vertical tunnel junctions. This cell should address the energetic challenge of connected objects by the harvesting method. A new structure is conceived with an abundant material on Earth and a limited clutter on the chip.

The main advantages of this structure are the tuning output voltage with the number of subcells cascaded. As the tunnel junctions are very thin ($2\ \mu\text{m}$) and absorbers are only $20\ \mu\text{m}$ wide, it is possible to add many subcells in a very narrow space. Moreover, the whole surface is available for the photogeneration as contacts can be taken on the sides of the cell only. Lastly, the fabrication process is optimised so that the n^+ and p^+ doped zones are self aligned during the ionic implantation.

This cell's technology relies mainly on tunnel junctions which separate elementary absorbers. However, fabricating a vertical tunnel junction is a major technological challenge which requires a preparatory work of modelling and simulation prior to the fabrication.

Analytical modelling of the tunnel junction

In chapter 2, the Silicon tunnel junction is modelled with two new analytical models. Indeed, a review of models developed since the 1960s showed that the direct tunneling effect is still not easily described, especially concerning the transition from the tunneling regime to the drift regime.

The first model helps to the understanding of the transition from the tunneling regime to the drift regime by fitting experimental curves. Inspired from Karlovsky model, it takes as input parameters: the doping levels, the temperature and the junction's surface and reproduces experimental curves by adjusting three parameters (among which two scale factors).

The second model is a new tool that can be used to design Silicon tunnel junctions by predicting the peak and valley voltages. Inspired from the first model, it models the drift regime easily. This model takes as input parameters: the doping levels, the temperature as well as the *PVCR* to indicate the performance of the TJ. The precision of the position of the peak and valley voltages is calculated on independant works and was found less than 3%.

Conception and fabrication of the vertical tunnel junction

In chapter 3, we focus on the dimensioning and the fabrication process of the vertical TJ. SILVACO simulations and preliminary experimental tests helped to understand activation phenomena. This chapter highlights in particular the importance of the doping

method by ionic implantation and the activation annealing.

The two parameters of ionic implantation (doses and energies for each implantation) were determined to obtain homogeneous and highly doped profiles. This way, the tunnel junction should expand from the surface to deeper in the substrate. The influences of the atmosphere, the temperature and the duration of the activation annealing were also studied. A short annealing at high temperature under Oxygen seems better to obtain the wanted doping profiles.

Fabrication of solar cells

In chapter 4, the whole fabrication process is detailed. Each step is validated as well as its interactions with other parts of the process. The characteristics of a first sample are analyzed and give promising results for complete cells' performances. This chapter also describes two improvements developed in parallel. Spectral measurements of each of these improvements showed that they were compatible, even complementary, with the working range of the cells.

Performances of the cells and the importance of the parallel resistance

In chapter 5, electrical and optical characteristics of three passivated cells are analyzed. Despite current densities close to theoretical values, the cells performances are strongly affected by low output voltages. Among the hypotheses made to explain this low voltage, the one about resistive effects seems to be the most probable.

PSpice simulations showed the strong impact of a global parallel resistance on all the cells. To understand its origin, SILVACO simulations focused on the activation mechanism and the formation of defects after the ionic implantation and the activation annealing. From these simulations, it seems that the quantity of defects remaining after annealing is high enough to explain a parallel resistance in the doped zone.

To confirm these simulation results, several experimental tests were run to check the presence of defects. These tests, run on the samples surface, seem to confirm what was found in the simulations. Even after an activation annealing, crystalline defects could be observed. The first conclusion drawn after the tests is that a global parallel resistance would be located in depth in the substrate under the recrystallized zone.

It is to be noted that ionic implantations were first performed at CIME with positive results and then at the LAAS after the beam implanter broke down. In the second implanter, it was more difficult to control the alignment of the sample with the beam (the sample holder was not adapted).

Prospectives

Two main perspectives can be followed: an improving approach and an innovative approach.

On the vertical TJ structure, complementary analysis (TEM, AFM, SIMS) could show the side distribution of the doping profiles. These cross sections would also help to understand how the defects migrate between the two types of dopants and during the activation process with different concentrations. They would also validate the SILVACO simulations on the distribution of defects.

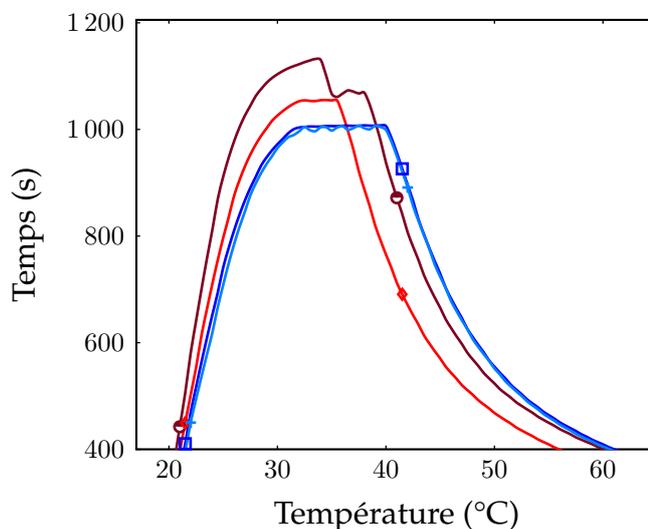
In the fabrication process, it would be interesting to add a Silica layer under the implantation mask. It would allow to keep the mask during the activation annealing and reduce the number of PECVD depositions. Also, we could use the first alignments steps for the last mask (contact opening). Indeed, the metallization step is a critical step which requires a very precise alignment on the doping profiles under the contacts. Another step of activation annealing could be added between the Phosphorus and Boron implantations to repair the damages caused by the first implantations.

During the characterisation, two elements can be improved: adjust the solar simulator light to characterize the cells at different intensities and use SEM images to adjust the doping profiles and control the positions of the different junctions.

The second approach is to study an alternative structure. It would consist of a vertical TJ cells but with metallized tunnel zones (therefore short circuited). We would have a cell with absorbers connected with metallized diodes. This structure would not need a high precision on the position of the tunnel junction and use the advantages of the fabrication process. However, it would be very sensitive to the quality of the metallization and requires wider doped and metallized zones (about 10 μm), which increases the electrical shadowing.

Annexe A: Calibration du four RTA

Afin de calibrer notre recette de RTA, deux sets d'échantillons ont été testés avec plusieurs conditions de recuit. Tout d'abord, il a fallu optimiser le programme de consigne du four afin d'avoir une montée en température rapide et reproductible. Après plusieurs essais, le programme optimal utilise une rampe de 15 s avec une puissance manuelle de 65%. La figure ci-dessous (Fig. 32) montre deux essais à vide sur le même programme non reproductibles (courbes marron et rouge). La courbe de l'essai 0 présente un overshoot par rapport à la consigne de 1050 °C et le temps de stabilisation est plus long que le plateau de recuit. A cette échelle de temps de recuit, le temps de stabilisation de température ne doit pas dépasser 1s sous peine d'influencer la qualité du profil de dopage. Avec le programme optimisé, on constate que pour le programme à 1050 °C (courbe rouge), le plateau de 5 s est stabilisé et que pour les deux programmes à 1000 °C (courbes bleu foncé et bleu clair), les deux rampes de températures sont confondues, qu'il n'y a pas de dépassement de consigne et que la température est stable pendant le recuit de 10 s.



—●— Test à vide 0: 1050 °C [18s 70%] —◆— Test à vide 1:1050 °C [15s 65%]
—■— Test à vide 5:1000 °C [15s 65%] —▲— Recuit d'activation: 1000 °C 10s [15s 65%].

Fig. 32: Comparaison de cycles de recuit non reproductibles (rouge et marron) et reproductibles (noir et bleu). Les valeurs entre crochets correspondent aux paramètres de contrôle du four.

Une fois que l'on obtient des cycles reproductibles au niveau de la consigne du four, on peut étudier les effets du recuit sur le profil de dopage obtenu. En effet, trois paramètres importants seront à déterminer:

- **La température maximale:** celle-ci détermine le nombre de dopants activés ainsi que leur vitesse de diffusion.

- **Le temps de plateau:** dès que la température est stabilisée, la durée du plateau influence le nombre de dopants activés et leur profil de diffusion dans le Silicium.
- **Le gaz:** trois principaux gaz peuvent être utilisés lors d'un recuit (Oxygène, azote, Argon). Chacun a un effet différent sur l'état de surface de l'échantillon et sur le comportement des dopants. Les recuits d'activation se font sous atmosphère neutre pour éviter l'oxydation de la surface.

Pour réaliser des jonctions il faut donc contrôler 2 paramètres d'implantation (les énergies et les doses), 2 paramètres de recuit (température et durée) et s'assurer du contrôle de la géométrie de la jonction et de sa localisation via un masque d'implantation.

Annexe B: Les outils technologiques utilisés

B.1: La lithographie laser

Principalement utilisée pour du prototypage et de la fabrication de masque pour photolithographie, la lithographie laser permet une grande variété de motifs et est compatible avec de nombreuses résines. Le principe de cette technique (Fig. 33) repose sur l'écriture d'un masque numérique par un faisceau laser directement sur la résine. La plate-forme, qui maintient le wafer, se déplace suivant les axes X et Y pour suivre le motif entré dans le software. En fonction de la taille des motifs et de la résine utilisée, on peut modifier la largeur du faisceau et sa puissance. La résine est ensuite développée et recuite pour les étapes suivantes. Dans notre cas, on utilise la résine AZ5214 étalée à $1.3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'équipement de lithographie laser employé est un modèle μPG d'Heidelberg avec une tête d'écriture de 4 mm et un faisceau laser.

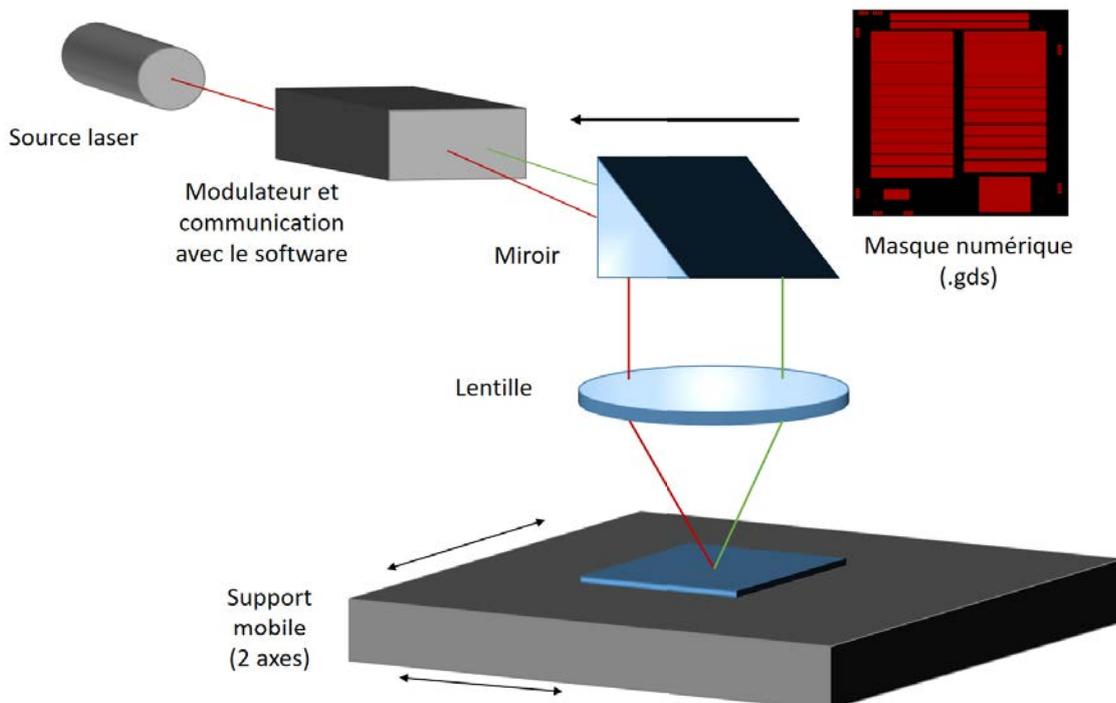


Fig. 33: Vue schématique du procédé de lithographie laser.

B.2: La gravure sèche ou RIE

Quand on parle de gravure sèche, il existe en fait plusieurs procédés suivant le type d'espèces qui gravent. Dans le cas de la RIE, il s'agit d'une combinaison d'ions et d'atomes neutres chimiquement actifs [160]. Le principe de cette technique repose sur la formation d'un plasma à partir d'un ou plusieurs gaz (selon la matière à graver) dans différentes proportions. Deux types de réactions ont alors lieu: d'une part la gravure physique par abrasion, d'autre part la gravure chimique par désorption. Par défaut, les deux phénomènes ont lieu simultanément et c'est en modifiant la composition du plasma ainsi que la pression dans la chambre que l'on va favoriser plutôt l'un ou l'autre. La gravure physique donne des flancs plus verticaux mais plus rugueux tandis que la gravure chimique va donner des flancs plus inclinés mais moins rugueux.

Sur l'équipement utilisé dans cette thèse (Nextral 510), on peut également suivre, par interférométrie laser, la profondeur de matière gravée. Pour cela, on prévoit une zone assez large dans laquelle on positionne un laser de longueur d'onde de 300 nm. Les mesures étant calibrées pour chaque matériau, on sait que chaque période d'oscillation correspond à 100 nm de matière gravée. On peut ainsi graver des tranchées de profondeur contrôlée. Les dimensions des motifs sont ensuite vérifiées au profilomètre après les gravures ainsi qu'au microscope optique.

Le suivi interférométrique a cependant ses limites lorsque certaines couches sont trop

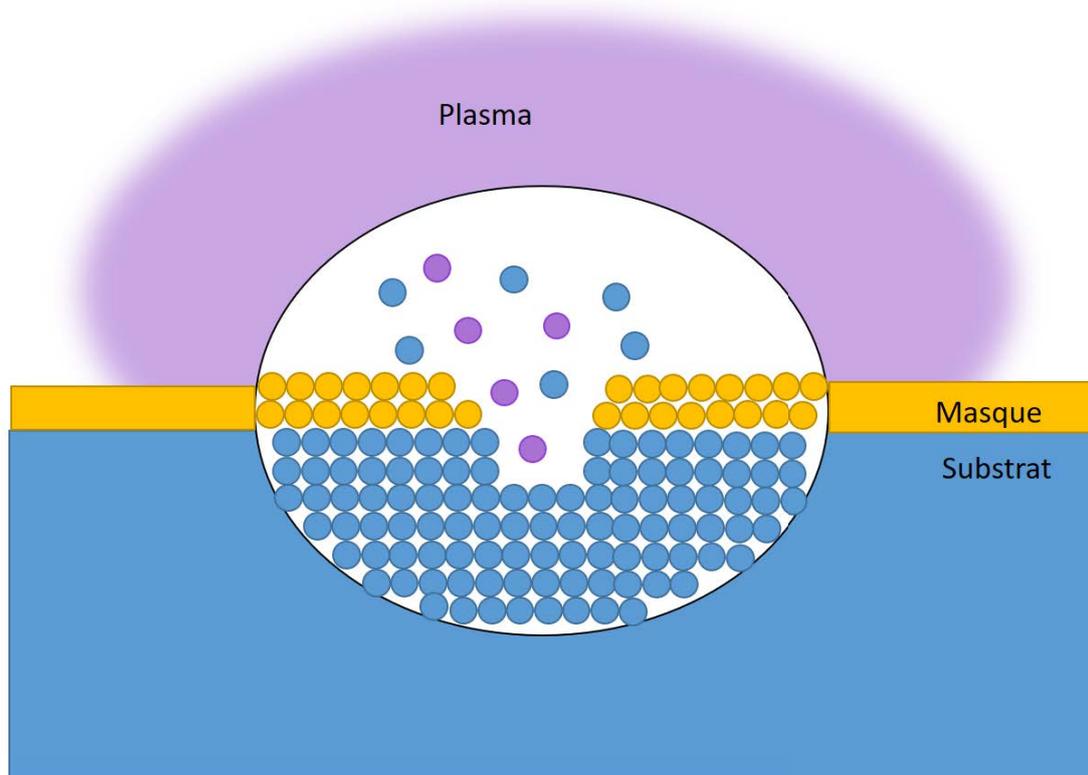


Fig. 34: Vue schématique du phénomène d'abrasion durant une gravure RIE.

finies pour créer des interférences. En complément, on compare les profondeurs gravées pour différentes durées d'exposition au plasma et on en déduit la cinétique de gravure pour chaque matériau. La figure Fig. 35 montre la cinétique de gravure du Silicium

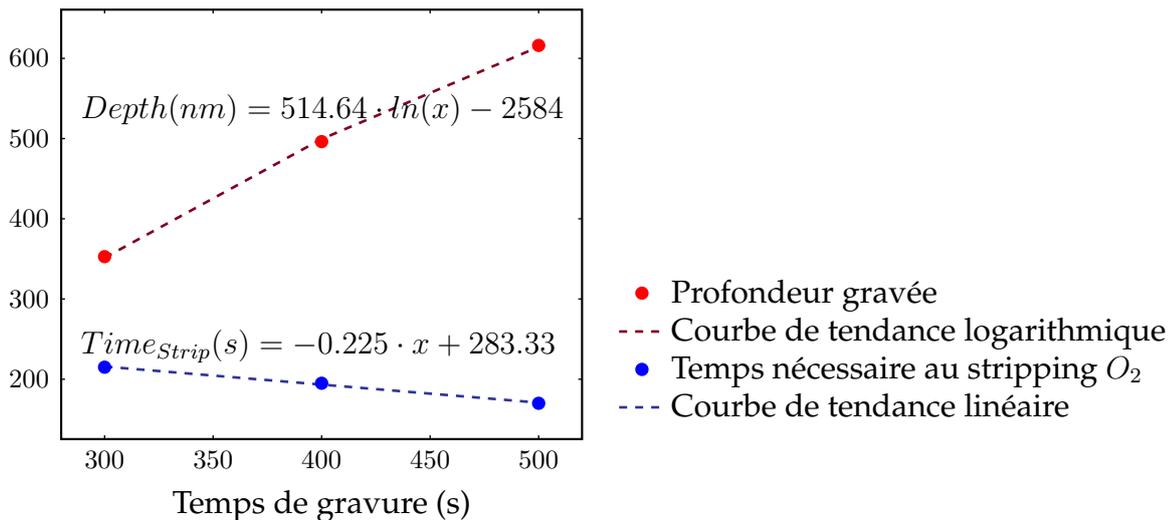


Fig. 35: Evolution de la largeur de la zone tunnel après gravure RIE en fonction de la puissance de faisceau utilisée lors de la lithographie.

(courbes rouges). Ces données sont très importantes, notamment pour le choix du masque de gravure. En effet, surtout lorsque l'on grave des profondeurs importantes (ici de l'ordre du μm), il est nécessaire de connaître la sélectivité du masque par rapport au substrat. Sous la forme d'un rapport, ce paramètre indique quelle épaisseur de masque se grave pendant la gravure de x unités du substrat. Plus des matériaux seront proches chimiquement, plus la sélectivité sera faible. Dans notre cas, on utilise un masque de silice (SiO_2) pour la gravure du nitrure de silicium (SiN) ainsi que du silicium (Si). La sélectivité du SiN étant plus faible que celle du SiO_2 par rapport au Si , il ne serait pas suffisant pour graver le Si .

Enfin, les étapes de gravure nécessaires ne sont pas uniquement celles des couches à graver. En effet, on commence en général par un plasma d'oxygène afin de finir d'ouvrir la résine (en particulier dans le cas de motifs très petits) et on termine par un autre plasma d'oxygène afin de retirer le reste de résine (stripping O_2). Le temps nécessaire au stripping O_2 donne une indication sur la consommation de la résine restante et donc sur sa sélectivité lors des différents plasmas utilisés. Sur la Fig. 35, on a représenté le temps nécessaire au stripping O_2 en fonction de la durée du plasma de gravure du Si . On observe ainsi une tendance linéaire qui montre que la résine se consomme pendant la gravure du Si . On peut ainsi en déduire la sélectivité de la résine par rapport au Si et ajuster son épaisseur au besoin.

B.3: La pulvérisation cathodique

Plusieurs techniques de dépôts se regroupent sous le terme de Dépôt en Phase Vapeur (PVD), en particulier l'évaporation et la pulvérisation cathodique. Utilisé pour déposer de fines couches et des revêtements, le PVD se caractérise par la transition d'un matériau de phase condensée en phase vapeur sous forme de nanoparticules puis à nouveau en phase condensée sur la surface déposée sous l'effet de la chaleur en atmosphère inerte. Le mot "pulvérisation" décrit le procédé de formation des nanoparticules par bombardement d'une cible solide par des ions très énergétiques (Fig. 36). Les particules ainsi

formées restent en suspension jusqu'à rencontrer une surface solide sur laquelle elles se condensent à nouveau. Pour générer les ions énergétiques, on applique un champ électrique important entre deux électrodes dans un gaz à faible pression, ce qui crée un plasma [161]. Plus la durée du dépôt augmente, plus le dépôt est épais. Un recuit sous atmosphère neutre est ensuite nécessaire pour consolider le dépôt et améliorer son adhérence sur le substrat.

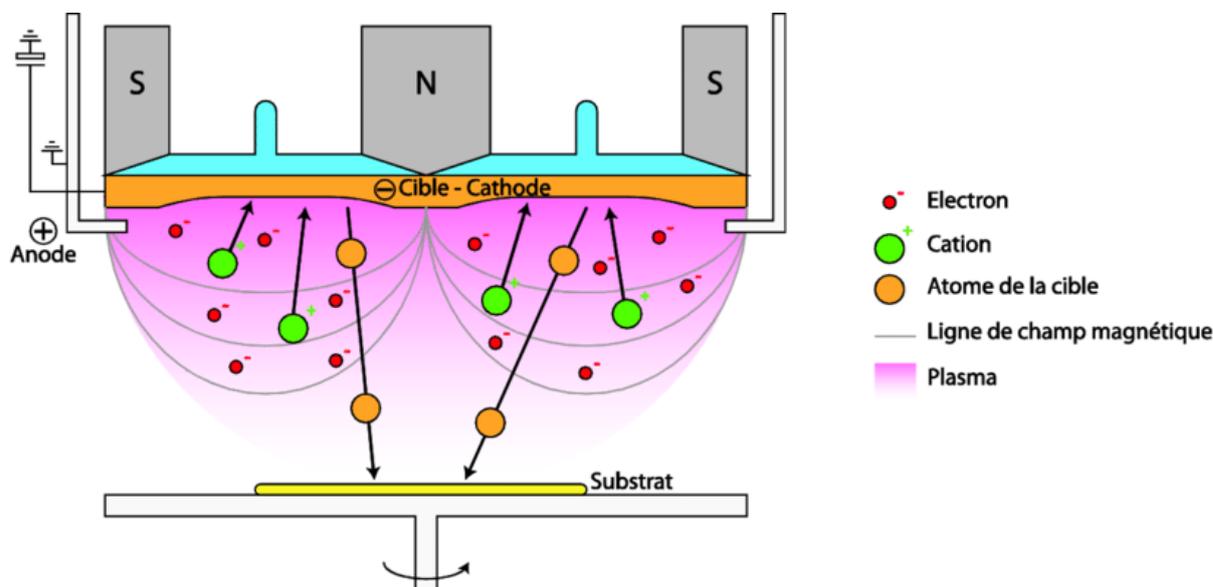
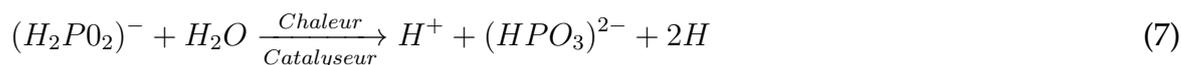


Fig. 36: Vue schématique du procédé de pulvérisation cathodique. [162]

B.4: La méthode Electroless

Comme son nom l'indique, la méthode electroless est un procédé de métallisation sans électrode. La surface à métalliser est plongée dans un bain chimique contenant des ions métalliques et des agents réducteurs. Lorsque la solution est à la bonne température (95 °C), les ions métalliques sont réduits sur la surface conductrice qui se recouvre d'une couche de métal. Dans notre cas, il s'agit d'ions Nickel et de Sodium hypophosphite comme agent réducteur. On parle alors de solution Ni-P. D'autres complexes sont ajoutés pour contrôler le pH ou prévenir l'oxydation des ions Nickel en solution. Les températures d'utilisation et vitesses de dépôts dépendent de la concentration en hypophosphate. Le dépôt de Nickel par electroless se réalise à la suite des étapes chimiques décrites ci-dessous [163].

L'hypophosphite est oxydée en orthophosphate en présence de catalyseur et de chaleur:



Les ions Nickel sont ensuite réduits par l'hydrogène adsorbé:



Une partie de l'hydrogène est consommé en réduisant l'hypophosphite en eau, acide et Phosphore:



Enfin, l'hypophosphite est à nouveau oxydé en orthophosphate, relâchant du dihydrogène:



Tant qu'il reste des ions Nickel, le cycle peut recommencer, déposant ainsi du métal couche par couche.

Annexe C: Résultats primaires de la solution alternative

CellT3	V_{OC} (mV)			J_{SC} (mA cm ⁻²)			dP (μW cm ⁻²)		
	15u	40u	65u	15u	40u	65u	15u	40u	65u
d									
1	69.2			20.4			1411		
3		139.0			15.6	7.3		2162	
5	146.0	166.0	162.0	16.5	13.3	11.3	2407	2207	1829
10	161.0	11.1		11.6	1.1		1871	13	

Tab. 9: Caractéristiques de la solution alternative.

List of Figures

Context and State of the art	12
1.1 Evolution of the number of connected objects [1]	13
1.2 Schematic view of a WSN structure for a medical application [18].	16
1.3 Comparison of different harvestong technologies and performances [20].	17
1.4 Chart of the best solar cells performances [57, 58].	23
1.5 Irradiance spectrum of a LED light and absorption spectrum of a Si NC cell [66]. .	24
1.6 Schematic view of Greenfield cells.	25
1.7 Schematic view on a vertical tunnel junctions cell with all optimisation options. .	26
Tunneling effect modelling	33
2.1 Schematic representation of different types of tunneling effect. Example with a tunnel oxide junction. [76]	34
2.2 Schematic representation of the evolution of the tunnel junction under direct bias.	36
2.3 Calculation of TC for tunneling regime (blue) and drift regime (red). Both curves are normalized separatly.	38
2.4 TC calculation for holes and electrons.	39
2.5 Comparison of direct tunneling models under direct bias. S shape can be obtained with a linear scale.	44
2.6 Simulation of model I.	45
2.7 Influence of the parameter θ on the shape of the drift regime curve.	48
2.8 Modelisation of the limits of model I.	48
2.9 Impact of the temperature on the tunnel junction model.	49
2.10 Representation of V_x on a model $I(V)$ curve.	51
2.11 Empirical relation between $PVCR$ and $V_x - V_V$	52
2.12 Examples of model II application.	55
Conception and tunnel junction fabrication	58
3.1 Schematic view of a doping profile on a vertical tunnel junction.	58
3.2 Schematic view of an ion beam implanter (CIME Grenoble INP)	60
3.3 Schematic view of the mean free path.	61
3.4 Photography of the implanter at LAAS in Toulouse.	62
3.5 Simulated structure with SILVACO.	64
3.6 Comparison of simulated and measured dopings.	65
3.7 Comparison of implantation masks.	66
3.8 Comparison of implantation profiles with SILVACO.	67
3.9 Example of a RTA cycle.	69
3.10 Simulations of doping profiles.	70

3.11	Doping profiles cutlines.	71
3.12	Net doping along cutlines.	72
3.13	Net doping on two cutlines.	74
3.14	Simulations of compensation profiles.	76
3.15	Study of the tail.	77
3.16	Influence of the annealing gas.	79
3.17	Comparison of n+ doping profiles under different annealing atmospheres.	80
3.18	Effect of the superimposed implantations on (a) Phosphorus and (b) Boron.	83
3.19	Tunnel junction doping profile.	84
3.20	Experimental lateral doping profile.	86

Fabrication of vertical tunnel junction solar cells in series 90

4.1	Schematic view of a vertical TJ cell with 4 subcells.	91
4.2	Absorption spectrum of the Silicon layer.	92
4.3	Evolution of the tunnel zone width after RIE etching in function of the laser beam power.	94
4.4	Alignment pattern on lithography mask.	95
4.5	SEM cross section of a tunnel zone trench.	96
4.6	Electroless deposition.	98
4.7	Selectivity of the electroless deposition.	99
4.8	Detail of the fabrication process of a vertical tunnel junction cell.	104
4.9	J(V) characteristics of a cell with a 5 μm absorber.	108
4.10	Schematic I(V) curve.	109
4.11	EQE of a cell from SOIT2.	110
4.12	Matlab simulations for the optimisation of the thickness of the ARC layer.	112
4.13	Reflectivity the two ARC layers.	112
4.14	Efficiency in function of SRV.	113
4.15	Principle scheme of the nanoimprint process.	114
4.16	Schematic view of interferential lithography.	115
4.17	SEM pictures of texturation pattern.	117
4.18	Evolution of the FF with the TMAH etching time.	118
4.19	Schematic view of the TMAH etching process.	118
4.20	Reflectivity measurements of texturations for different polarisations.	119
4.21	Comparison of the exposition power on texturation patterns.	120
4.22	Comparison of the absorption range of the cells and the reflectivity range of the improvements on the surface.	121

Analysis of TJ solar cells in series 125

5.1	Evolution of the V_{OC} with the number of TJs for CellT3.	127
5.2	Spectral measurements of three cells comprised of 10 μm spaced TJ and the SOIT2 test cell as a reference.	129
5.3	Study on the impact of the SRV on the absorber width.	130
5.4	Measurement principle of TLM [143].	132
5.5	TLM sample mask.	133
5.6	Comparison of contact resistances.	134
5.7	Shape of the I(V) curves for 4 samples.	135
5.8	Schematic view of the hypothesis on the structure's defects.	136
5.9	Illustration of hypothesis 4.	137

5.10	Circuits simulated with PSpice.	138
5.11	Influence de $R_{//}$ sur la courbe I(V) d'une cellule.	140
5.12	Influence of a single subcell's $R_{//}$ on a cell I(V) curve.	140
5.13	Influence of $R_{//G}$ on a cell I(V) curve.	141
5.14	Influence of local and global parallel resistances on the cell's output voltage.	142
5.15	Influence of $R_{//t}$ on a cell I(V) curve.	142
5.16	Evolution of the V_{OC} with (a) the number of TJs and (b) the global parallel resistance.	143
5.17	Simulations of doping profiles.	146
5.18	Interstitial defects simulations.	148
5.19	Interstitial defects simulations for separated implantations.	148
5.20	Vacancy simulations.	149
5.21	Vacancy simulation on separated implantation.	150
5.22	Separated simulations for Boron and Phosphorus doping profiles.	151
5.23	Dislocation loop simulations.	151
5.24	Interstitial cluster simulations.	152
5.25	Simulations of interstitial clusters with separate implantations.	153
5.26	Simulations of dislocation loops on separate implantations.	153
5.27	SRIM simulation.	156
5.28	XRD spectra for (a) Si and (b) SOI samples.	157
5.29	SEM view of metallized samples.	160
5.30	Comparison of the mean roughness for 3 implanted surfaces.	162
5.31	Comparison of the surface state of 3 implanted samples.	163

Annexes 169

32	Comparaison des cycles de recuit.	170
33	Vue schématique du procédé de lithographie laser.	172
34	Vue schématique du phénomène d'abrasion durant une gravure RIE.	173
35	Evolution de la largeur de la zone tunnel après gravure RIE en fonction de la puissance de faisceau utilisée lors de la lithographie.	174
36	Vue schématique du procédé de pulvérisation cathodique. [162]	175

List of Tables

1.1	Comparison of différent rechargeable battery technologies.	20
1.2	Comparison of different rechargeable battery technologies based on their charge performance [42].	21
2.1	Default parameters.	44
3.1	Doses and implantation energies used in simulations and experimental works.	68
4.1	Comparison of fabrication steps of 4 vertical TJ solar cells.	106
4.2	Characteristics measured and calculated for the 2 TJ cell SOIT2.	108
5.1	Comparison of the performances of 3 vertical TJ solar cells samples.	126
5.2	Extraction of sheet and contact resistances on TLM.	134

5.3	Table of variables used in the PSpice simulations.	139
5.4	Classification of simulated defects with SILVACO.	146
5.5	Characteristics of samples measured with XRD.	157
5.6	Peaks FWHM from XRD measurements for all the samples.	158
5.7	Porosity measurements with electroless.	159
5.8	Phosphorus ionic implantation doses and energies for AFM roughness measurements.	161
9	Caractéristiques de la solution alternative.	177

Références

- [1] T. Coëffé. *Chiffres Internet - 2018*. BDM. Aug. 29, 2018. (Visited on 07/03/2019).
- [2] S. R. Departement. *IoT: number of connected devices worldwide 2012-2025*. Statista. Nov. 27, 2016. (Visited on 07/03/2019).
- [3] I. E. Agency. "More Data, Less Energy : Making Network Standby More Efficient in Billions of Connected Devices", *International Energy Agency* (2014), p. 175.
- [4] A. Perrault. *Objets connectés : économiser de l'énergie... ou en gaspiller ? Les Smartgrids*. Aug. 15, 2018. (Visited on 07/23/2019).
- [5] *IBM Research Alliance Builds New Transistor for 5nm Tech*. June 5, 2017. (Visited on 07/23/2019).
- [6] G. P. Perrucci, F. H. P. Fitzek, and J. Widmer. "Survey on Energy Consumption Entities on the Smartphone Platform", *2011 IEEE 73rd Vehicular Technology Conference (VTC Spring)*. 2011 IEEE Vehicular Technology Conference (VTC 2011-Spring). Budapest, Hungary: IEEE, May 2011, pp. 1–6. ISBN: 978-1-4244-8332-7.
- [7] P. M. Gadonneix and World Energy Council. *Assessment of energy policy and practices*. OCLC: 754708979. London, UK: World Energy Council, 2008. ISBN: 978-0-946121-32-8.
- [8] REN21. *Global Status Report renewables 2019*. GSR2019. 2019.
- [9] T. Tsoutsos, N. Frantzeskaki, and V. Gekas. "Environmental impacts from the solar energy technologies", *Energy Policy* 33.3 (Feb. 2005), pp. 289–296. ISSN: 03014215.
- [10] *Eco2mix Données Régionales*. RTE France. Library Catalog: www.rte-france.com. Sept. 22, 2014. (Visited on 04/02/2020).
- [11] *L'Écosse toujours au top des énergies renouvelables*. Slate.fr. June 12, 2019. (Visited on 08/22/2019).
- [12] V. R. Challa et al. "A vibration energy harvesting device with bidirectional resonance frequency tunability", *Smart Mater. Struct.* 17.1 (Feb. 1, 2008), p. 015035. ISSN: 0964-1726, 1361-665X.
- [13] A. Raj and D. Steingart. "Review—Power Sources for the Internet of Things", *J. Electrochem. Soc.* 165.8 (Jan. 1, 2018), B3130–B3136. ISSN: 0013-4651, 1945-7111.
- [14] M. Danesh and J. R. Long. "An Autonomous Wireless Sensor Node Incorporating a Solar Cell Antenna for Energy Harvesting", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 59.12 (Dec. 2011), pp. 3546–3555. ISSN: 0018-9480.
- [15] M. Raza et al. "A Critical Analysis of Research Potential, Challenges, and Future Directives in Industrial Wireless Sensor Networks", *IEEE Communications Surveys & Tutorials* 20.1 (2018), pp. 39–95. ISSN: 1553-877X.
- [16] D. Pech et al. "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon", *Nature Nanotech* 5.9 (Sept. 2010), pp. 651–654. ISSN: 1748-3387, 1748-3395.
- [17] M. Zennaro and A. Bagula. "Communications Options for Wireless Sensor Networks", (2017), p. 41.

- [18] C. Lethien, J. Le Bideau, and T. Brousse. "Challenges and prospects of 3D micro-supercapacitors for powering the internet of things", *Energy Environ. Sci.* 12.1 (2019), pp. 96–115. ISSN: 1754-5692, 1754-5706.
- [19] P. Film. *Solar Powering Your IoT Devices*. May 18, 2018. (Visited on 07/09/2019).
- [20] A. Harb. "Energy harvesting: State-of-the-art", *Renewable Energy* 36.10 (Oct. 2011), pp. 2641–2654. ISSN: 09601481.
- [21] C. Saha et al. "Electromagnetic generator for harvesting energy from human motion", *Sensors and Actuators A: Physical* 147.1 (Sept. 2008), pp. 248–253. ISSN: 09244247.
- [22] I. Sari, T. Balkan, and H. Külah. "An Electromagnetic Micro Power Generator for Low-Frequency Environmental Vibrations Based on the Frequency Upconversion Technique", *J. Microelectromech. Syst.* 19.1 (Feb. 2010), pp. 14–27. ISSN: 1057-7157, 1941-0158.
- [23] N. Stephen. "On energy harvesting from ambient vibration", *Journal of Sound and Vibration* 293.1 (May 2006), pp. 409–425. ISSN: 0022460X.
- [24] T. Starner. "Human-powered wearable computing", *IBM Systems Journal* 35.3 (1996), pp. 618–629. ISSN: 0018-8670.
- [25] S. Lu et al. "The enhanced performance of piezoelectric nanogenerator via suppressing screening effect with Au particles/ZnO nanoarrays Schottky junction", *Nano Res.* 9.2 (Feb. 2016), pp. 372–379. ISSN: 1998-0124, 1998-0000.
- [26] F. G. Brundu et al. "IoT Software Infrastructure for Energy Management and Simulation in Smart Cities", *IEEE Trans. Ind. Inf.* 13.2 (Apr. 2017), pp. 832–840. ISSN: 1551-3203, 1941-0050.
- [27] R. Moalla et al. "Huge gain in pyroelectric energy conversion through epitaxy for integrated self-powered nanodevices", *Nano Energy* 41 (Nov. 2017), pp. 43–48. ISSN: 22112855.
- [28] J. Lee et al. "A miniaturized high-voltage solar cell array as an electrostatic MEMS power supply", *Journal of Microelectromechanical Systems* 4.3 (Sept. 1995), pp. 102–108. ISSN: 10577157.
- [29] D. Li and P. H. Chou. "Maximizing efficiency of solar-powered systems by load matching", *Proceedings of the 2004 international symposium on Low power electronics and design - ISLPED '04. the 2004 international symposium*. Newport Beach, California, USA: ACM Press, 2004, p. 162. ISBN: 978-1-58113-929-7.
- [30] R. Pell. *Solar cell eliminates battery in IoT multi-sensor*. eeNews Power. Apr. 11, 2019. (Visited on 07/09/2019).
- [31] O. Amiot. *The Future of IoT in Solar Energy: How Innovative Technology is Expanding the Solar Sector*. (Visited on 07/09/2019).
- [32] R. Bogue. "Solar-powered sensors: a review of products and applications", *Sensor Review* 32.2 (Mar. 23, 2012), pp. 95–100. ISSN: 0260-2288.
- [33] M. Fisac, F. X. Villasevil, and A. M. López. "High-efficiency photovoltaic technology including thermoelectric generation", *Journal of Power Sources* 252 (Apr. 2014), pp. 264–269. ISSN: 03787753.
- [34] J. Schubert et al. "High-Voltage GaAs Photovoltaic Laser Power Converters", *IEEE Transactions on Electron Devices* 56.2 (Feb. 2009), pp. 170–175. ISSN: 0018-9383.
- [35] W. Saeed et al. "RF Energy Harvesting for Ubiquitous, Zero Power Wireless Sensors", *International Journal of Antennas and Propagation* 2018 (2018), pp. 1–16. ISSN: 1687-5869, 1687-5877.
- [36] H. Jabbar, Y. Song, and T. Jeong. "RF energy harvesting system and circuits for charging of mobile devices", *IEEE Trans. Consumer Electron.* 56.1 (Feb. 2010), pp. 247–253. ISSN: 0098-3063.

- [37] V. R. Challa, M. G. Prasad, and F. T. Fisher. "A coupled piezoelectric–electromagnetic energy harvesting technique for achieving increased power output through damping matching", *Smart Mater. Struct.* 18.9 (Sept. 1, 2009), p. 095029. ISSN: 0964-1726, 1361-665X.
- [38] D. Linden. *Handbook of batteries*. In collab. with Internet Archive. New York : McGraw-Hill, 2002. 1498 pp.
- [39] *Réglementation • Enix Power Solutions*. Enix Power Solutions. Library Catalog: www.enix-power-solutions.fr. (Visited on 04/16/2020).
- [40] T. Company. *Wayback Machine*. June 4, 2013. (Visited on 04/16/2020).
- [41] *Zinc-Air Hybrid Buses Get Closer to Market*. Green Car Congress. (Visited on 04/16/2020).
- [42] N. Kularatna. "Rechargeable batteries and their management", *IEEE Instrum. Meas. Mag.* 14.2 (Apr. 2011), pp. 20–33. ISSN: 1094-6969.
- [43] ChibiM. *Eneloop rechargeable batteries. Tests and more in 2020*. <https://eneloop101.com/>. Library Catalog: eneloop101.com. (Visited on 04/16/2020).
- [44] D. Aurbach et al. "A short review on the comparison between Li battery systems and rechargeable magnesium battery technology", *Journal of Power Sources* 97-98 (July 2001), pp. 28–32. ISSN: 03787753.
- [45] *NiMH battery technology, how to charge Nickel Metal Hydride Batteries tutorial for design engineers, as well as NiMH chargers*. (Visited on 04/16/2020).
- [46] J. M. bibinitperiod K. J. Kwon. *Samsung is recalling the Galaxy Note 7 worldwide over battery problem*. CNNMoney. Library Catalog: money.cnn.com. Sept. 2, 2016. (Visited on 04/16/2020).
- [47] *Lithium-ion Batteries Outlook to 2029, 4th Edition*. Roskill. Apr. 30, 2020. (Visited on 04/17/2020).
- [48] M. Conner. *EDN - Lithium-ion capacitor combines more than 100,000 charge cycles, low self-discharge rate*. EDN. Library Catalog: www.edn.com Section: Product. July 31, 2008. (Visited on 04/15/2020).
- [49] Y. Maletín et al. "Supercapacitors: Old problems and new trends", *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*. Ed. by I. V. Barsukov et al. Vol. 229. Series Title: NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2006, pp. 51–62. ISBN: 978-1-4020-4810-4.
- [50] W. Li et al. "Comparison of supercapacitor and lithium-ion capacitor technologies for power electronics applications", 5th IET International Conference on Power Electronics, Machines and Drives (PEMD 2010). Brighton, UK: Institution of Engineering and Technology, 2010, pp. 241–241. ISBN: 978-1-84919-231-6.
- [51] A. Chu. "Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles I. Initial characterization", *Journal of Power Sources* 112.1 (Oct. 24, 2002), pp. 236–246. ISSN: 03787753.
- [52] H. Dura et al. "Cost analysis of supercapacitor cell production", *2013 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP)*. 2013 International Conference on Clean Electrical Power (ICCEP). Alghero, Italy: IEEE, June 2013, pp. 516–523. ISBN: 978-1-4673-4430-2 978-1-4673-4429-6.
- [53] X. Yue et al. "Estimation of the dynamic leakage current of a supercapacitor in energy harvesting powered autonomous wireless sensor nodes", *2017 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*. 2017 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC). Broadbeach, QLD: IEEE, Oct. 2017, pp. 278–281. ISBN: 978-1-5386-1019-0.

- [54] X. Yue et al. "Development of an Indoor Photovoltaic Energy Harvesting Module for Autonomous Sensors in Building Air Quality Applications", *IEEE Internet Things J.* 4.6 (Dec. 2017), pp. 2092–2103. ISSN: 2327-4662.
- [55] M. Habibzadeh et al. "Hybrid Solar-Wind Energy Harvesting for Embedded Applications: Supercapacitor-Based System Architectures and Design Tradeoffs", *IEEE Circuits Syst. Mag.* 17.4 (2017), pp. 29–63. ISSN: 1531-636X.
- [56] K. Patel. *Solar Panels Cost*. SolarEnergyForUs. Feb. 21, 2020. (Visited on 09/28/2020).
- [57] NREL. *Best Research-Cell Efficiency Chart Photovoltaic Research NREL*. (Visited on 07/05/2019).
- [58] M. A. Green et al. "Solar cell efficiency tables (version 54)", *Prog Photovolt Res Appl* 27.7 (July 2019), pp. 565–575. ISSN: 10627995.
- [59] A. A. Yaroshevsky. "Abundances of chemical elements in the Earth's crust", *Geochem. Int.* 44.1 (Jan. 2006), pp. 48–55. ISSN: 0016-7029, 1556-1968.
- [60] M. Fathi et al. "Cost-effective photovoltaics with silicon material", *Physics Procedia* 2.3 (Nov. 2009), pp. 751–757. ISSN: 18753892.
- [61] J. P. Joly. *Solaire photovoltaïque : les technologies et leurs trajectoires*. Encyclopédie de l'énergie. Mar. 1, 2019. (Visited on 07/09/2019).
- [62] F. Ise. *Photovoltaics Report*. Sept. 16, 2020, p. 50.
- [63] M. Kasemann et al. "Photovoltaic energy harvesting for smart sensor systems", SPIE Microtechnologies. Ed. by U. Schmid, J. L. Sánchez de Rojas Aldavero, and M. Leester-Schaedel. Grenoble, France, May 17, 2013, 87631T.
- [64] S. Ögüt, J. R. Chelikowsky, and S. G. Louie. "Quantum Confinement and Optical Gaps in Si Nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.* 79.9 (Sept. 1, 1997), pp. 1770–1773. ISSN: 0031-9007, 1079-7114.
- [65] Y. Ding et al. "Optical, electrical, and photovoltaic properties of silicon nanoparticles with different crystallinities", *Appl. Phys. Lett.* 107.23 (Dec. 7, 2015), p. 233108. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [66] M. Otsuka et al. "Silicon nanocrystal hybrid photovoltaic devices for indoor light energy harvesting", *RSC Advances* 10.21 (2020), pp. 12611–12618. ISSN: 2046-2069.
- [67] P. Jenkins et al. "Silicon Solar Arrays for Laser Power Transfer Applications", 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC). Waikoloa Village, HI: IEEE, June 2018, pp. 3352–3356. ISBN: 978-1-5386-8529-7.
- [68] Y. Liu et al. "Integrating a Silicon Solar Cell with a Triboelectric Nanogenerator *via* a Mutual Electrode for Harvesting Energy from Sunlight and Raindrops", *ACS Nano* 12.3 (Mar. 27, 2018), pp. 2893–2899. ISSN: 1936-0851, 1936-086X.
- [69] J. Ohsawa et al. "A GaAs Micro Solar Cell with Output Voltage over 20 V", *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (Part 1, No. 12A Dec. 15, 1999), pp. 6947–6951. ISSN: 0021-4922, 1347-4065.
- [70] A. Gover and P. Stella. "Vertical multijunction solar-cell one-dimensional analysis", *IEEE Transactions on Electron Devices* 21.6 (June 1974), pp. 351–356. ISSN: 0018-9383.
- [71] R. J. Soukup. "High-voltage vertical multijunction solar cell", *Journal of Applied Physics* 47.2 (Feb. 1976), pp. 555–559. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [72] S. W. Bedell et al. "(54) Type IV Semiconductor based high voltage laterally stacked multijunction photovoltaic cell". Pat. 2018.

- [73] B. T. Matthias and R. M. Bozorth. “Ferromagnetism of a Zirconium-Zinc Compound”, *Physical Review* 109.2 (Jan. 15, 1958), pp. 604–605. ISSN: 0031-899X.
- [74] S. Gong, Z. H. Zhu, and Z. Li. “Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19.7 (2017), pp. 5113–5120. ISSN: 1463-9076, 1463-9084.
- [75] S. K. Khanna and J. Lambe. “Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy”, *Science* 220.4604 (June 24, 1983), pp. 1345–1351. ISSN: 0036-8075, 1095-9203.
- [76] A. Gehring. *Dissertation Andreas Gehring*. 2003. (Visited on 10/23/2017).
- [77] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum Mechanics, 2 Volume Set*. Wiley, 1992. ISBN: 978-0-471-56952-7.
- [78] Y. Liu et al. “Modeling Multijunction Solar Cells by Nonlocal Tunneling and Subcell Analysis”, *IEEE Journal of Photovoltaics* 8.5 (Sept. 2018), pp. 1363–1369. ISSN: 2156-3381, 2156-3403.
- [79] M. Hermle et al. “Numerical simulation of tunnel diodes for multi-junction solar cells”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16.5 (Aug. 2008), pp. 409–418. ISSN: 10627995, 1099159X.
- [80] G. A. M. Hurkx, D. B. M. Klaassen, and M. P. G. Knuvers. “A new recombination model for device simulation including tunneling”, *IEEE Transactions on electron devices* 39.2 (1992), pp. 331–338.
- [81] D. B. M. Klaassen. *Simulation of semiconductor devices and processes*. W. Fichtner, D. Aemmer. Vol. 4. Physical Modelling for Bipolar Device Simulation. Zurich (Switzerland): Hartung-Gorre, Sept. 12, 1991.
- [82] E. O. Kane. “Theory of Tunneling”, *Journal of Applied Physics* 32.1 (Jan. 1961), pp. 83–91. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [83] R. Tsu and L. Esaki. “Tunneling in a finite superlattice”, *Applied Physics Letters* 22.11 (June 1973), pp. 562–564. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [84] R. Tsu and L. Esaki. “Nonlinear Optical Response of Conduction Electrons in a Superlattice”, *Applied Physics Letters* 19.7 (Oct. 1971), pp. 246–248. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [85] Keldysh. “Behaviour of non-metallic crystals in strong electric fields”, *Soviet Physics JETP* 6.4 (Apr. 1958).
- [86] E. O. Kane. “Zener tunneling in semiconductors”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 12.2 (1960), pp. 181–188.
- [87] J. Karlovsky. “Simple Method for Calculating the Tunneling Current of an Esaki Diode”, *Physical review* 127.2 (1962).
- [88] C. Duke. *Tunneling in Solids*. Academic Press. Vol. 167. supplement 10. New York: Solid State Physics, 1969. 356 pp.
- [89] R. Couderc, M. Amara, and M. Lemiti. “Reassessment of the intrinsic carrier density temperature dependence in crystalline silicon”, *Journal of Applied Physics* 115.9 (2014), p. 093705.
- [90] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007. 815 pp. ISBN: 978-0-471-14323-9.
- [91] A. Schenk. “Finite-temperature full random-phase approximation model of band gap narrowing for silicon device simulation”, *Journal of Applied Physics* 84.7 (Oct. 1998), pp. 3684–3695. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.

- [92] N. Moulin et al. "Tunnel junction I(V) characteristics: Review and a new model for p-n homojunctions", *Journal of Applied Physics* 126.3 (July 21, 2019), p. 033105. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [93] A. G. Chynoweth, W. L. Feldmann, and R. A. Logan. "Excess tunnel current in silicon Esaki junctions", *Physical Review* 121.3 (1961), p. 684.
- [94] T. A. Demassa and D. Knott. "The prediction of tunnel diode voltage-current characteristics", *Solid State Electronics* (1969).
- [95] D. K. Roy. "On the prediction of tunnel diode I-V characteristics", *Solid-State Electronics* 14.6 (1971), pp. 520–523.
- [96] Y. Yan and A. C. Seabaugh. "Silicon-based tunnel diode technology". PhD thesis. Notre Dame, Indiana, 2008.
- [97] Jinli Wang et al. "Silicon tunnel diodes formed by proximity rapid thermal diffusion", *IEEE Electron Device Lett.* 24.2 (Feb. 2003), pp. 93–95. ISSN: 0741-3106, 1558-0563.
- [98] A. Fave et al. "Fabrication of Si tunnel diodes for c-Si based tandem solar cells using proximity rapid thermal diffusion", *Energy Procedia* 124 (Sept. 2017), pp. 577–583. ISSN: 18766102.
- [99] H. Schmid et al. "Silicon Nanowire Esaki Diodes", *Nano Letters* 12.2 (Feb. 8, 2012), pp. 699–703. ISSN: 1530-6984, 1530-6992.
- [100] L. Bodiou. "Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour nouveaux dispositifs électroluminescents - PDF Free Download". PhD thesis. Université de Caen, Nov. 23, 2007.
- [101] A. Lanterne. "Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium". PhD thesis. Université de Grenoble, 2007.
- [102] M. H. Juang and H. C. Cheng. "Activation mechanism of implanted boron in a Si substrate", *Journal of Applied Physics* 72.11 (Dec. 1992), pp. 5190–5194. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [103] C. T. M. Kwok et al. "An improved model for boron diffusion and activation in silicon", *AIChe Journal* (2009). ISSN: 00011541, 15475905.
- [104] K. Ukawa et al. "Activation of Silicon Implanted with Phosphorus and Boron Atoms by Infrared Semiconductor Laser Rapid Annealing", *Japanese Journal of Applied Physics* 49.7 (July 20, 2010), p. 076503. ISSN: 0021-4922, 1347-4065.
- [105] T. L. Alford et al. "Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing", *Journal of Applied Physics* 106.11 (Dec. 2009), p. 114902. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [106] A. Fiory et al. "Rapid thermal activation and diffusion of boron and phosphorus implants", *9th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors* (2001), pp. 227–231.
- [107] L. Nanu and A. G. R. Evans. "Phosphorus diffusion in silicon during rapid thermal annealing", *Semiconductor Science and Technology* 4.9 (Sept. 1, 1989), pp. 711–714. ISSN: 0268-1242, 1361-6641.
- [108] J. Narayan and O. W. Holland. "Rapid thermal annealing of ion-implanted semiconductors", *Journal of Applied Physics* 56.10 (Nov. 15, 1984), pp. 2913–2921. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [109] G. S. Oehrlein, S. A. Cohen, and T. O. Sedgwick. "Diffusion of phosphorus during rapid thermal annealing of ion-implanted silicon", *Applied Physics Letters* 45.4 (Aug. 15, 1984), pp. 417–419. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.

- [110] N. Gay et al. "Effects of annealing in oxygen and nitrogen atmosphere on F.Z. silicon wafers", *Materials Science and Engineering: B* 36.1 (Jan. 1996), pp. 125–128. ISSN: 09215107.
- [111] G. Masetti, S. Solmi, and G. Soncini. "On phosphorus diffusion in silicon under oxidizing atmospheres", *Solid-State Electronics* 16.12 (Dec. 1973), pp. 1419–1421. ISSN: 00381101.
- [112] S. Eränen. "Silicon Dioxides", *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. Elsevier, 2010, pp. 137–148. ISBN: 978-0-8155-1594-4.
- [113] A. S. Grove, O. Leistiko, and C. T. Sah. "Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon", *Journal of Applied Physics* 35.9 (Sept. 1964), pp. 2695–2701. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [114] C. P. Ho. "Thermal Oxidation of Heavily Phosphorus-Doped Silicon", *J. Electrochem. Soc.* 125.4 (1978), p. 665. ISSN: 00134651.
- [115] *Solar Energy*. Technological University Delft.
- [116] H. Iwasa, M. Yokozawa, and I. Teramoto. "Electroless Nickel Plating on Silicon", *J. Electrochem. Soc.* 115.5 (1968), p. 485. ISSN: 00134651.
- [117] W.-p. Wu and J.-j. Jiang. "Effect of plating temperature on electroless amorphous Ni–P film on Si wafers in an alkaline bath solution", *Appl Nanosci* 7.6 (Aug. 2017), pp. 325–333. ISSN: 2190-5509, 2190-5517.
- [118] S. Dhar and S. Chakrabarti. "Electroless nickel plated contacts on porous silicon", *Appl. Phys. Lett.* 68.10 (Mar. 4, 1996), pp. 1392–1393. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [119] S. Furukawa and M. Mehregany. "Electroless plating of nickel on silicon for fabrication of high-aspect-ratio microstructures", *Sensors and Actuators A: Physical* 56.3 (Sept. 1996), pp. 261–266. ISSN: 09244247.
- [120] C. Peng et al. "Ion implantation of porous silicon", *Appl. Phys. Lett.* 64.10 (Mar. 7, 1994), pp. 1259–1261. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [121] M. V. Sullivan and J. H. Eiger. "Electroless Nickel Plating for Making Ohmic Contacts to Silicon", *Journal of The Electrochemical Society* 104.4 (1957), p. 226. ISSN: 00134651.
- [122] S. Seren. "Nickel plating on p+ silicon : a characterization of contact resistivity and line resistance", *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2012), p. 4.
- [123] C. M. Polley, W. R. Clarke, and M. Y. Simmons. "Comparison of nickel silicide and aluminium ohmic contact metallizations for low-temperature quantum transport measurements", *Nanoscale Res Lett* 6.1 (Oct. 3, 2011), p. 538. ISSN: 1931-7573.
- [124] J. Lindroos et al. "Nickel: A very fast diffuser in silicon", *Journal of Applied Physics* 113.20 (May 28, 2013), p. 204906. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [125] S. Tanaka, T. Ikari, and H. Kitagawa. "Diffusion and Electrical Properties of Nickel in Silicon", *DDF* 183-185 (Aug. 2000), pp. 171–180. ISSN: 1662-9507.
- [126] *What is the PV Fill Factor?* Seaward. (Visited on 08/28/2020).
- [127] D. Blanc-Pelissier and N. Schneider. "ALD pour les cellules photovoltaïques", *Les Techniques de l'Ingenieur*. Principes et applications de la technique ALD (Atomic Layer Deposition) (2016). Publisher: Editions T.I.
- [128] P. Kowalczewski et al. "Light trapping and electrical transport in thin-film solar cells with randomly rough textures", *Journal of Applied Physics* 115.19 (May 21, 2014), p. 194504. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [129] F. Mandorlo. *De la photonique au photovoltaïque à base de Silicium "augmenté"*. Mémoire d'HDR. Lyon, Nov. 2019.

- [130] P. Papet et al. "Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90.15 (Sept. 2006), pp. 2319–2328. ISSN: 09270248.
- [131] M. Basher, M. K. Hossain, and M. Akand. "Effect of surface texturization on minority carrier lifetime and photovoltaic performance of monocrystalline silicon solar cell", *Optik* 176 (Jan. 2019), pp. 93–101. ISSN: 00304026.
- [132] C. Zechner et al. "Systematic study towards high efficiency multicrystalline silicon solar cells with mechanical surface texturization", *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*. Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997. Anaheim, CA, USA: IEEE, 1997, pp. 243–246. ISBN: 978-0-7803-3767-1.
- [133] M. Abdullah et al. "Research and development efforts on texturization to reduce the optical losses at front surface of silicon solar cell", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (Dec. 2016), pp. 380–398. ISSN: 13640321.
- [134] C. Trompoukis et al. "Passivation of photonic nanostructures for crystalline silicon solar cells: Passivation of photonic nanostructures", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 23.6 (June 2015), pp. 734–742. ISSN: 10627995.
- [135] F. Berry. "Nanostructuration et cristaux photoniques à base de pérovskites hybrides pour applications photovoltaïques". PhD thesis. Lyon: Ecole Centrale de Lyon, Oct. 2020.
- [136] J. Liu et al. "Formation of 300 nm period pore arrays by laser interference lithography and electrochemical etching", *Appl. Phys. Lett.* 106.5 (Feb. 2, 2015), p. 053107. ISSN: 0003-6951, 1077-3118.
- [137] A. J. Wolf et al. "Origination of nano- and microstructures on large areas by interference lithography", *Microelectronic Engineering* 98 (Oct. 2012), pp. 293–296. ISSN: 01679317.
- [138] I. Byun and J. Kim. "Cost-effective laser interference lithography using a 405 nm AlInGaN semiconductor laser", *J. Micromech. Microeng.* 20.5 (May 1, 2010), p. 055024. ISSN: 0960-1317, 1361-6439.
- [139] A. Merlos et al. "TMAH/IPA anisotropic etching characteristics", *Sensors and Actuators A: Physical* 37-38 (June 1993), pp. 737–743. ISSN: 09244247.
- [140] M. Acero et al. "Electrochemical etch-stop characteristics of TMAH:IPA solutions", *Sensors and Actuators A: Physical* 46.1 (Jan. 1995), pp. 22–26. ISSN: 09244247.
- [141] S. N. Yusoh and K. A. Yaacob. "Effect of tetramethylammonium hydroxide/isopropyl alcohol wet etching on geometry and surface roughness of silicon nanowires fabricated by AFM lithography", *Beilstein J Nanotechnol* 7 (Oct. 17, 2016), pp. 1461–1470. ISSN: 2190-4286.
- [142] S. Guo et al. "Detailed investigation of TLM contact resistance measurements on crystalline silicon solar cells", *Solar Energy* 151 (July 2017), pp. 163–172. ISSN: 0038092X.
- [143] S. Mahato et al. "High efficiency ITO-free hybrid solar cell using highly conductive PEDOT:PSS with co-solvent and surfactant treatments", *Materials Letters* 186 (Jan. 2017), pp. 165–167. ISSN: 0167577X.
- [144] T. Abbas and L. Slewa. "Transmission line method (TLM) measurement of (metal/ZnS) contact resistance", (2015), p. 11.
- [145] D. Kim et al. "Low-cost Contact formation of High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells by Plating", *The Korean Society for New and Renewable Energy*. New & Renewable Energy 1.1 (Mar. 2005), pp. 37–43.

- [146] A. D. Dhass, E. Natarajan, and L. Ponnusamy. "Influence of shunt resistance on the performance of solar photovoltaic cell", *2012 International Conference on Emerging Trends in Electrical Engineering and Energy Management (ICETEEEM)*. 2012 International Conference on Emerging Trends in Electrical Engineering and Energy Management (ICETEEEM). Chennai, Tamil Nadu, India: IEEE, Dec. 2012, pp. 382–386. ISBN: 978-1-4673-4633-7 978-1-4673-4632-0.
- [147] P. H. Keys. "Phosphorus-defect interactions during thermal annealing of ion implanted Silicon". PhD thesis. University of Florida, 2001.
- [148] L. Robertson and K. Jones. "Silicon: Defect Evolution", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 2001, pp. 8533–8543. ISBN: 978-0-08-043152-9.
- [149] F. Cristiano. *Ion Implantation-Induced extended defects: structural investigations and impact on Ultra-Shallow Junction properties*. HDR. Mar. 2013, p. 128.
- [150] L. Capello. "Structural investigation of silicon after ion-implantation using combined x-ray scattering methods." PhD thesis. Université Claude Bernard Lyon 1, 2005.
- [151] N. Hirayama et al. "Substitutional and interstitial impurity p-type doping of thermoelectric Mg₂Si: a theoretical study", *Science and Technology of Advanced Materials* 19 (NRG3 May 24, 2018), pp. 160–172. ISSN: 1468-6996.
- [152] G. Zhang, F. van Roosmalen, and M. Graef. "The paradigm of "more than Moore"", *2005 6th International Conference on Electronic Packaging Technology*. 2005 6th International Conference on Electronics Packaging Technology. Shenzhen, China: IEEE, 2005, pp. 17–24. ISBN: 978-0-7803-9449-0.
- [153] F. Lanzerath et al. "Boron activation and diffusion in silicon and strained silicon-on-insulator by rapid thermal and flash lamp annealings", *Journal of Applied Physics* 104.4 (Aug. 15, 2008), p. 044908. ISSN: 0021-8979, 1089-7550.
- [154] D. Codegoni et al. "Molybdenum Contamination in Indium and Boron Implantation Processes", *ECS Transactions*. Analytical Techniques for Semiconductor Materials and Process Characterization 5 (ALTECH 2007). Vol. 10. Munich, Germany: ECS, 2007, pp. 85–94.
- [155] A. L. Stepanov et al. "Synthesis of porous Silicon by ion implantation", *Reviews on Advanced Materials Science* 40 (2015), pp. 155–164.
- [156] P. Andreazza, X. de Buchere, and R. Erre. "Diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'analyse des transformations structurales de surfaces d'aciers induites par implantation ionique multiple", *Le Journal de Physique IV* 06 (C4 July 1996), pp. C4-399–C4-408. ISSN: 1155-4339.
- [157] R. Zhang et al. "Silicon-on-insulator with hybrid orientations for heterogeneous integration of GaN on Si (100) substrate", *AIP Advances* 8.5 (May 2018), p. 055323. ISSN: 2158-3226.
- [158] D. Courboin, A. Grouillet, and E. Andre. "Surface roughness of ion implanted 100 silicon studied by atomic force microscopy", *Surface Science* 342.1 (Nov. 1995), pp. L1111–L1115. ISSN: 00396028.
- [159] H. Wu et al. "Effect of annealing process on the surface roughness in multiple Al implanted 4H-SiC", *Journal of Semiconductors* 32.7 (July 2011), p. 072002. ISSN: 1674-4926.
- [160] J. Frenshley and U. R. Robbins. "Reactive Ion Etching Tool and Wafer Etching", (2003), p. 9.
- [161] A. V. Rane et al. "Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites", *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. Elsevier, 2018, pp. 121–139. ISBN: 978-0-08-101975-7.
- [162] G. Schelcher. "Le transfert de films : vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes". PhD thesis. Université Paris Sud, Oct. 23, 2012.

- [163] Z. Ahmad. "COATINGS", *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier, 2006, pp. 382–437. ISBN: 978-0-7506-5924-6.

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

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON 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.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION 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	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ 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 Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES 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. Hamamache KHEDDOUCI Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE 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	ScSo* 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



FOLIO ADMINISTRATIF

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

NOM : **MOULIN**

DATE de SOUTENANCE : **07/01/2021**

Prénoms : **Nelly, Anna**

TITRE : **Cellules solaires à haute tension de fonctionnement à base de Silicium ultramince nanostructuré**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI002

Ecole doctorale : ED EEA

Spécialité : Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

RESUME :

Les technologies actuelles sont marquées par une augmentation exponentielle du nombre d'objets connectés. Ceux-ci sont intégrés dans tous les domaines et s'accompagnent d'un enjeu de taille : leur approvisionnement en énergie. Dans cette thèse, on propose une nouvelle architecture de cellule solaire en Silicium pouvant s'intégrer facilement dans le design d'un objet connecté. Cette cellule est constituée de plusieurs sous-cellules mises en série par des jonctions tunnels verticales. La jonction tunnel a été étudiée analytiquement par le développement de deux nouveaux modèles sur sa caractéristique I(V). Par la suite, un procédé de fabrication a été mis en place pour la réalisation de jonctions tunnels verticales auto-alignées. Un premier démonstrateur de cellule solaire a été réalisé et a produit 200 mV de tension de sortie pour une cellule de 18 μm de large. L'effet de cascade de sous-cellules a également pu être montré sur des cellules contenant jusqu'à 10 jonctions tunnels. Par ailleurs, des options d'améliorations ont été proposées ainsi que des études sur la diminution de sources de résistances dans la cellule.

Cette thèse étudie les phénomènes physiques interagissant dans une cellule à jonctions tunnels verticales de manière analytique, par simulation optique, physique et électrique ainsi que de manière expérimentale.

MOTS-CLÉS : cellule solaire, jonction tunnel, Silicium, objet connecté, IoT

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

Directeur de thèse: Mustapha LEMITI

Président de jury : Yves JOURLIN

Composition du jury :

Mme DUCROQUET, Frédérique
M. NTSOENZOK, Esidor
M. JOURLIN, Yves
Mme LANterne, Adeline
M. LEMITI, Mustapha
M. MANDORLO, Fabien
M. AMARA, Mohamed

Chargée de Recherches (HDR)
Professeur des Universités
Professeur des Universités
Docteur
Professeur des Universités
Chargé de Recherches (HDR)
Chargé de Recherches (HDR)

Rapporteure
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

