



HAL
open science

Optimisation du transport électronique dans le silicium cristallin (c-Si) en présence de nanostructures

Aurélien Raddenzati

► **To cite this version:**

Aurélien Raddenzati. Optimisation du transport électronique dans le silicium cristallin (c-Si) en présence de nanostructures. Optique / photonique. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2017. Français. NNT : 2017MULH9393 . tel-04316350

HAL Id: tel-04316350

<https://theses.hal.science/tel-04316350v1>

Submitted on 30 Nov 2023

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.

ÉCOLE DOCTORALE**Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur – ED 269 –****[Laboratoire Modélisation, Intelligence, Processus et Systèmes (MIPS)]****THÈSE**

présentée par :

Aurélien RADDENZATI

date de soutenance : 10 juillet 2017

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Haute-Alsace**

Discipline / Spécialité : Electronique, Optronique et Systèmes

**Optimisation du transport électronique
dans le silicium cristallin (c-Si) en présence
de nanostructures.**Contribution à la mise au point de méthode de contrôle de qualité adaptée
à la production pré-industrielle et industrielle**THÈSE** dirigée par :

[M. HAEBERLÉ Olivier]

[M. MEYRUEIS Patrick]

Professeur, Université de Haute-Alsace

Professeur Émérite, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

[M. FLORY François]

[M. RINNERT Hervé]

Professeur Émérite, Universités d'Aix-Marseille

Professeur, Université de Lorraine

AUTRES MEMBRES DU JURY :

[M. ALAYLI Yasser]

[M. KUZNICKI Zbigniew]

Professeur, Université Versailles Saint Quentin

Professeur honoraire, Université de Strasbourg

À ma famille et mes amis

Remerciements

Cette section est dédiée à tous ceux qui m'ont aidé et guidé à concrétiser ces travaux de thèses. Je m'excuse par avance si j'oublie des personnes.

Tout d'abord, je voudrais remercier le Pr. Kuznicki, professeur honoraire de l'Université de Strasbourg pour m'avoir confié ce sujet de thèse sur lequel j'ai pu travailler et m'encadrer durant ces années de doctorat. Je le remercie de m'avoir fait partager ses concepts innovants dans un domaine de recherche très actif et motivant.

Ensuite, je souhaite exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Pr. Haerberlé, professeur à l'Université de Haute-Alsace, et de m'avoir accueilli dans son laboratoire MIPS afin que je puisse mener mes recherches. Je remercie également mon co-directeur de thèse, Pr. Meyrueis, professeur émérite à l'Université de Strasbourg, de m'avoir beaucoup conseillé et encouragé tout au long de ses travaux.

Je remercie mon jury de soutenance d'avoir évalué mes travaux et de m'avoir permis de débattre autour des résultats présents dans ce manuscrit. Je remercie ainsi le Pr. Flory de l'Université de Aix-Marseille, le Pr. Rinnert de l'Université de Lorraine ainsi que le président du jury, le Pr. Alayli, professeur de l'Université de Versailles.

Je tiens également à remercier le personnel d'Airbus Defence and Space des Muraux, notamment Dr. Carrière, Dr. Oudea et M. Spreng de m'avoir accueilli dans leur entreprise et d'avoir contribué à l'avancement du projet autour duquel cette thèse est attachée. Avec leur apport financier, ces travaux ont pu être développés dans de bonnes conditions.

Puis, je souhaite remercier les différentes personnes avec lesquelles j'ai collaboré pour réaliser ces travaux. Tout d'abord, je remercie le personnel du LAAS de Toulouse de m'avoir laissé assister à l'élaboration en salle blanche des prototype des cellules solaires que notre équipe a designer. De plus, leur expertise dans ce domaine m'a grandement aidé à interpréter certains résultats de fabrication que nous avons obtenus. Merci à M. Rousset et Aliko avec qui j'ai eu le plus d'échanges mêlant à la fois sérieux et bonne humeur.

Ensuite, je tiens à saluer le sérieux et le professionnalisme des membres de l'Institut Jean Lamour de Nancy pour les expériences de photoluminescence qui a été le cœur et la valeur ajoutée de ces travaux de thèse. Je remercie Pr. Rinnert et Dr. Stoffel d'avoir mis à notre disposition leur équipement et de m'avoir grandement aidé dans l'interprétation des résultats de mesure.

Un grand merci à tous mes anciens collègues de la Société Volumion avec laquelle j'ai partagé de longues discussions ainsi que de bons moments lors de ce projet. Je salue ainsi Mustapha Remouche, Marek Basta et tout particulièrement Mikaël Hosatte qui m'a accompagné tout au long de cette aventure.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et mes amis qui m'ont soutenu et aidé au quotidien pendant ces années.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Le Soleil comme source d'énergie	2
1.1.1	Les centrales solaires thermodynamiques et thermiques	3
1.1.2	Présentation des cellules solaires photovoltaïques (PV)	3
1.2	Le projet Giant Photoconversion	6
1.3	Objectifs et plan de la thèse	7
1.4	Références	8
2	Principe d'une cellule photovoltaïque	10
2.1	Le spectre solaire	11
2.2	Le silicium comme semiconducteur	13
2.2.1	L'élément silicium	13
2.2.2	Le cristal de silicium	14
2.2.3	Concentrations de porteurs dans un semiconducteur	18
2.3	Fonctionnement d'une cellule solaire classique	22
2.3.1	La jonction PN à l'équilibre thermodynamique	22
2.3.2	La génération des porteurs dans un semiconducteur	25
2.3.3	Les différents types de recombinaison dans un semiconducteur hors équilibre	26
2.4	Approximation par le modèle à deux diodes	29
2.5	Cellules solaires de différentes générations	31
2.5.1	Limite thermodynamique d'une cellule solaire	31
2.5.2	Les cellules tandems	33
2.5.3	Cellules à bande intermédiaire	33
2.5.4	Cellules à porteurs chauds	34
2.5.5	Cellules à Multiplication d'excitons (MEG)	36
2.5.6	D'autres axes de recherches d'amélioration du rendement	37
2.6	Conclusion	37
2.7	Références	40
3	Cellules photovoltaïques à multiplication	44
3.1	Introduction aux cellules PV à multiplication étudiées type MIND	45
3.1.1	Représentation schématique des cellules étudiées	45
3.1.2	Profil de dopage des cellules type MIND de première génération	46
3.2	Propriétés d'un semiconducteur à fort dopage de phosphore	48
3.2.1	Transition de Mott	48
3.2.2	Taux de ionisation du phosphore dans le Si surdopé	50
3.2.3	Mobilité des porteurs dans un semiconducteur surdopé	51
3.3	Les défauts intrinsèques dans le Si	52
3.3.1	Les lacunes simples	52

3.3.2	Les bilacunes	54
3.3.3	Agrégats de lacunes : le cas des hexavacances	57
3.4	L'interface amorphe-cristalline	57
3.4.1	Le silicium amorphe	57
3.4.2	Diagramme énergétique de l'interface a-Si / c-Si	59
3.4.3	Segton et segmatter	60
3.5	La multiplication des électrons dans les cellules type MIND	61
3.5.1	Description de l'effet Auger inverse	61
3.5.2	Mécanismes d'extraction et de recombinaison des électrons secondaires	62
3.5.3	Ordre de multiplication	65
3.5.4	Rendement d'une cellule à multiplication	65
3.6	Conclusion	67
3.7	Références	67
4	Expérimentations sur les prototypes de cellule type MIND première génération	72
4.1	Élimination de la couche d'oxyde natif sur une moitié d'échantillon	73
4.1.1	Protocole opératoire	73
4.1.2	Mise en évidence de la géométrie de la cellule	77
4.2	Comparaison des résistances et capacités internes entre des cellules gravées et non gravées	80
4.2.1	Diagramme de Bode	80
4.2.2	Diagramme de Nyquist	84
4.3	Mesure optoélectronique et comparaison entre des cellules gravées et non gravées	87
4.3.1	Mesures de l'intensité de sortie en fonction de la puissance optique	87
4.3.2	Mesures de l'IQE et l'EQE avec un monochromateur	89
4.3.3	Résumé des conclusions des expériences	93
4.3.4	Interprétations sur le comportement de l'émetteur supérieur	94
4.4	Conclusion	96
4.5	Références	96
5	Simulations pour le design des nouveaux échantillons	99
5.1	Étapes de fabrication des nouveaux échantillons	100
5.2	Nouvelle géométrie des cellules de la deuxième génération de type MIND	101
5.2.1	Choix du substrat	101
5.2.2	Choix du dopage pour la jonction PN	102
5.2.3	Choix du dopage pour la sous-structure	104
5.3	Simulation du réglage de l'implantation ionique	105
5.3.1	Implantation P dans le Si	105
5.3.2	Implantation Si dans le Si	109
5.4	Recuit de la sous-structure	112
5.5	Conclusion	112
5.6	Références	113
6	Fabrication et caractérisation par photoluminescence	115
6.1	Étapes de fabrication	116
6.1.1	Préparation du wafer	116
6.1.2	Implantation	117
6.1.3	Découpe des échantillons	118

6.1.4	Recuits des échantillons	119
6.2	Caractérisations post-fabrication	122
6.2.1	Épaisseur de la couche amorphe par ellipsométrie	122
6.2.2	Photographie TEM	124
6.3	Principe de la photoluminescence	126
6.4	Expériences de photoluminescence réalisés sur les échantillons type PVMIND128	
6.4.1	Matériel expérimental	128
6.4.2	Résultats de l'analyse des spectres de photoluminescence pour les échantillons simplement implanté Si	129
6.4.3	Résultats des spectres de photoluminescence pour les échantillons doublement implanté Si et P	136
6.5	Conclusion	138
6.6	Références	139
7	Caractérisations des cellules complètes	142
7.1	Détails de la fabrication de cellules complètes	143
7.1.1	Caractéristiques du wafer	143
7.1.2	Étape 0 : Préparation du wafer	144
7.1.3	Étape 1 : Préparation pour le Back Surface Field (BSF)	145
7.1.4	Étape 2 : Création des motifs d'alignement et définition des puces	147
7.1.5	Étape 3 : Fabrication de la jonction PN	148
7.1.6	Étape 4 : Réalisation du Back Surface Field (BSF)	150
7.1.7	Étape 5 : Réalisation du Front Surface Field (FSF)	151
7.1.8	Étape 6 : Réalisation de la segmatter	152
7.1.9	Étape 7 : Dépôt du contact arrière	154
7.1.10	Étape 8 : Dépôts des contacts face avant	155
7.1.11	Étape 9 : Passivation et Back end	155
7.2	Photoluminescence de la cellule métallisée	156
7.2.1	Protocole expérimental	157
7.2.2	Résultats et interprétations	157
7.3	Mesures d'efficacité	158
7.3.1	Matériel de mesure	158
7.3.2	Mesures EQE	159
7.3.3	Mesures de réflectivité	161
7.3.4	Mesures de l'IQE	162
7.4	Conclusion	162
8	Conclusions et perspectives	164

Table des figures

1.1	Proportion des différentes technologies de panneaux photovoltaïques expédiées entre 2011 et 2014.	4
1.2	Photographie d'un wafer complet des échantillons type MIND première génération [24].	6
2.1	Valeurs de Air Mass (AM) en fonction de la position du soleil par rapport à son zénith.	12
2.2	Normes des différentes irradiances spectrales du Soleil	13
2.3	Schéma des couches électronique dans l'atome de silicium	15
2.4	Les électrons de valence créent des liaisons covalentes qui agencent le cristal de Si	15
2.5	Les atomes de Si dans un cristal parfait s'organisent dans une structure de type blende avec un paramètre de maille « a » de 0,543 nm	16
2.6	Représentation de la première zone de Brillouin du Si avec une mise en évidence des hautes symétries de celles-ci [11].	16
2.7	Tableau des différents "points critiques" dans la première zone de Brillouin	17
2.8	Diagramme de bande du silicium calculé de manière <i>ab initio</i> en utilisant les théorèmes de la DFT en appliquant l'approximation LDA dans le calcul de l'énergie d'échange. [17]	17
2.9	Les trois comportements possibles d'un diagramme de bandes qui permettent de classer les matériaux soit en tant qu'isolant soit en tant que métal ou semiconducteur.	18
2.10	Concentration de porteurs dans un semiconducteur intrinsèque à une température donnée.	19
2.11	Doper un semiconducteur donne des nouveaux états dans la bande interdite pour générer des porteurs excédentaires.	21
2.12	Concentration des porteurs majoritaires et minoritaires dans le cas d'un semiconducteur type N.	22
2.13	Schéma représentant la constitution d'une jonction PN classique	23
2.14	Diagramme de bande le long de la jonction PN.	24
2.15	Variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde incidente en échelle logarithmique [29]	25
2.16	Les différents types de recombinaisons dans un semiconducteur	27
2.17	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque standard	29
2.18	Courbe IV classique d'une cellule photovoltaïque standard	30
2.19	Représentation des limites thermodynamique d'une cellule solaire en fonction de la valeur de la bande interdite du semiconducteur [41]	32
2.20	Objectifs principaux pour l'amélioration du rendement de conversion	32

2.21 Exemple de schéma d'une cellule tandem avec deux matériaux différents. (schéma hors échelle)	33
2.22 Schéma simplifié du diagramme de bande pour une cellule à bandes intermédiaires	34
2.23 Schéma illustrant le design d'une cellule à bande intermédiaire [50]	34
2.24 Schéma énergétique d'une cellule à porteurs chauds.	35
2.25 Schéma présentant le principe de multiplication dans une boîte quantique	36
2.26 Recensement de tous les records en laboratoire de rendements des différentes cellules solaires [42]	39
3.1 Design d'une cellule type MIND	46
3.2 Récapitulatif des paramètres choisis pour la fabrication des échantillons tests type MIND de la première génération	47
3.3 Profil de dopage des anciennes cellules étudiées post-traitement sur un substrat de bore [4].	48
3.4 Évolution de l'énergie de Fermi dans le Si extrinsèque en fonction de la concentration de dopant	49
3.5 Pourcentage d'ionisation du phosphore en fonction de sa concentration dans un cristal de Si	50
3.6 Relation entre la longueur de diffusion des trous dans une zone dopé en atomes de phosphore en fonction de la concentration de ceux ci.	51
3.7 Schéma présentant une maille carrée en 2D dans laquelle on a enlevé un atome créant ainsi une lacune atomique simple.	52
3.8 Illustration du groupe de symétrie C_{2v} avec une molécule d'eau.	53
3.9 Illustration du groupe de symétrie D_{3h} avec une molécule d'éthane.	53
3.10 Schéma représentant les orbitales modifiées lors de la présence d'une bilacune dans une maille de Si.	54
3.11 Niveaux énergétiques des bilacunes en fonction de leurs états de charge . .	56
3.12 Tableau récapitulatif des différentes distance entre les atomes sujets à l'effet Jahn-Teller d'une bilacune dans le cas d'une maille de Si cristallin [46] . . .	57
3.13 Exemple de distribution radiale dans le a-Si.	58
3.14 Structure de bande du a-Si	58
3.15 Schéma interface a-Si / c-Si	59
3.16 Structure de bande de la jonction a-Si / c-Si	60
3.17 Contrainte mécanique à l'interface	61
3.18 Etapes successives pour la multiplication d'électron en utilisant l'effet Auger inverse	62
3.19 Illustration du mécanisme d'extraction et de recharge des électrons secondaires dans une cellules type MIND.	63
3.20 Champ électrique d'une jonction c-a-c :Si	64
3.21 Nombre d'électrons secondaires en fonction de l'énergie du photon incident.	66
3.22 Tableau récapitulatif des différents rendements théoriques	67
4.1 Image par MEB (Microscopie Électronique à Balayage) présentant la structure voulue pour une étude entre sur cellule MIND : une partie de la cellule sera passivée et l'autre partie sera gravée avec du Si mettant à nu l'émetteur	73
4.2 photographie du graveur AVIZA TECHNOLOGY OMEGA201 [2]	74
4.3 Principe de fonctionnement d'une gravure RIE par couplage inductif [2] . .	75
4.4 Étapes successives lors de la gravure par RIE	76
4.5 Photographie d'une cellule décapée sur un seul côté nommée N7-7G.	77

4.6	Photographie par microscopie électronique d'un échantillon de la première génération des cellules type MIND [6]	78
4.7	Autre photographie par microscopie électronique à balayage d'une cellule type MIND de la première génération. [8]	79
4.8	Mesure par AFM de la surface d'une cellule gravée par RIE (à droite) et sa comparaison avec une cellule passivée (à gauche) [8]	79
4.9	Schéma du montage électrique utilisé lors de la mesure de l'impédance spectroscopique d'un échantillon.	81
4.10	Diagramme de Bode en amplitude de la cellule passivée en fonction de la fréquence.	83
4.11	Diagramme de phase de la cellule passivée en fonction de la fréquence.	83
4.12	Diagramme de Bode en amplitude de la cellule gravée en fonction de la fréquence.	84
4.13	Diagramme de phase de la cellule gravée en fonction de la fréquence.	84
4.14	Représentation de Nyquist des deux échantillons gravé et non gravé.	86
4.15	Photographie du montage utilisé pour les mesures d'EQE et d'IQE au laboratoire des systèmes photoniques.	87
4.16	Courant de court-circuit en fonction de l'intensité lumineuse incidente pour la partie de la cellule passivée.	88
4.17	Courant de court-circuit en fonction de l'intensité lumineuse incidente pour la partie de la cellule gravée.	88
4.18	Montage dédié à la mesure de l'IQE d'une cellule solaire	90
4.19	Comparaison de l'efficacité quantique externe entre les parties gravées et non gravées	90
4.20	Photographie de la sphère intégratrice du PVE300 Bentham de l'Université de Wrocław, Pologne	91
4.21	Comparaison de la mesure de réflectivité entre une cellule à surface gravée et non gravée [8]	92
4.22	Mesure de l'efficacité quantique interne en fonction de la longueur d'onde pour la cellule double face N7-7.	93
4.23	Différence d'efficacité quantique interne en fonction de la longueur d'onde pour la cellule double face N7-7.	93
4.24	Simulation du coefficient des porteurs libres en fonction de la longueur d'onde et la concentration des excitons libres selon les équations d'Isenberg.	95
5.1	Schéma représentant les diverses étapes successives d'un cycle complet d'une fabrication d'un panneau solaire en silicium [1]. En rouge, les parties spécifiques aux cellules MIND	100
5.2	Paramètres des wafers choisis pour la fabrication des nouveaux échantillons	102
5.3	Simulation du diagramme de bande de la jonction PN à 1 μm	103
5.4	Concentration des porteurs dans les premiers nanomètres de la cellule solaire.	104
5.5	Simulation de l'énergie interne de la jonction PN pour une cellule type MIND de deuxième génération.	104
5.6	Tableau résumant les différentes dispersions des atomes implantés en fonction de l'énergie d'implantation	106
5.7	Comparaison de la répartition des ions phosphore à travers 5 nm de SiO ₂ à différentes énergies.	107
5.8	Trajectoire des ions phosphore à l'intérieur du cristal.	107

5.9	Simulation de la répartition des atomes de phosphore dans le cristal de Si pour une implantation de 5 keV	108
5.10	Répartition des atomes de phosphore dans le cristal de Si par une simulation SRIM de 500 000 ions avec comme énergie d'implantation : 55 keV . . .	109
5.11	Dose nécessaire pour amorphiser une structure pour différents ions implantés [15]	110
5.12	Simulation de la répartition des lacunes pour un bombardement de Si dans le Si pour diverses énergies d'implantation	110
5.13	Simulation de la répartition des lacunes pour une énergie d'implantation de 130 keV	111
5.14	Tableau récapitulatif des doses et des énergies d'implantation retenues. . .	112
6.1	Étape 1 : wafer type N sans traitement (schéma hors échelle)	116
6.2	Étape 2 : oxydation thermique de 6000 Å de chaque côté du wafer (hors échelle)	117
6.3	Schéma d'un implanteur ionique (hors échelle)	117
6.4	Étape 3 : Implantation de phosphore dans le wafer à une énergie de 107 keV.	118
6.5	Étape 3 bis : Une deuxième implantation de Si a été réalisée sur un wafer pour créer la zone amorphe.	118
6.6	Photographie des échantillons après l'étape découpe	119
6.7	Schéma d'un cycle de recuit du four RTP	120
6.8	Donnée de la réponse dynamique du four RTP adaptée à notre programme de recuit	120
6.9	Capture d'écran du programme utilisé pou 3 cycles de recuit des cellules tests.	121
6.10	Données de la réponse dynamique du four RTP adaptée à notre programme de recuit	122
6.11	Photographie de l'ellipsomètre utilisé au LAAS	123
6.12	Tableau des différentes épaisseurs de la zone amorphe en fonction du recuit pour les cellules simplement implantées	123
6.13	Comparaison entre les épaisseurs de la zone amorphe et cristalline en fonction du temps de recuit à 500°C de l'échantillon N8	124
6.14	Tableau des différentes épaisseurs de la zone amorphe en fonction du recuit pour les cellules doublement implantées	124
6.15	Comparaison des épaisseurs en fonction du temps de recuit à 500° pour le wafer N10.	125
6.16	Photographie TEM d'un échantillon type PV MIND de deuxième génération	125
6.17	Schéma de principe d'une dispositif de mesure par photoluminescence. . .	126
6.18	Diagramme de bande lors d'une excitation par un photon	128
6.19	Schema du montage par photoluminescence	129
6.20	Photographie de l'installation expérimentale pour l'étude de la photoluminescence à basse température	130
6.21	Résultats de la photoluminescence à 8 K sur un échantillon ayant subi une implantation de Si puis un recuit de 3 cycles.	131
6.22	Évolution en fonction de la température de 3 pics significatifs dans le spectre PL de l'échantillon.	132
6.23	Évolution des spectres de photoluminescence en fonction du temps de recuit.	133
6.24	Spectre de l'échantillon avec le bilan thermique maximal. Mesure à 15 K . .	134
6.25	Comparaison des spectres des échantillons doublement implantés	137

6.26	Comparaison des spectres des échantillons doublement et simplement implantés à même température	138
6.27	Photoluminescence à 10 K d'un échantillon en face arrière.	138
7.1	Caractéristiques du wafer utilisé pour la fabrication des cellules complètes .	143
7.2	Schéma illustrant le wafer type P à l'état initial, sans aucune transformation.	143
7.3	Traitement thermique du wafer pour l'oxydation sèche sur 300 nm	144
7.4	Cross section de la cellule oxydée sur 300 nm. La partie grisée est le c-Si, la partie en jaune est la couche d'oxydation thermique sèche	144
7.5	Gravure humide de la couche d'oxyde. Le wafer se compose uniquement de Si cristallin	145
7.6	Traitement thermique du wafer pour l'oxydation humide sur 600 nm	145
7.7	Cross section de la cellule oxydée sur 300 nm. La partie grisée est le c-Si, la partie en jaune est la couche d'oxydation thermique sèche	145
7.8	Cross section de la cellule avec la résine sur la face avant	146
7.9	Cross section de la cellule après bain de HF : retrait de la couche d'oxyde face arrière	146
7.10	Retrait de la résine face avant	146
7.11	Nouvelle oxydation sèche à la surface de l'échantillon	147
7.12	Traitement thermique du wafer pour l'oxydation sèche sur 100 nm	147
7.13	Dépôt de la résine face avant.	148
7.14	Profil du wafer après la photolithographie	148
7.15	Profil du wafer à la fin de l'étape 2.	149
7.16	Traitement thermique du wafer pour l'oxydation sèche sur 100 nm	149
7.17	Profil du wafer après la diffusion du phosphore. Création de la jonction PN.	150
7.18	Traitement thermique du wafer pour l'oxydation sèche sur 5 nm	150
7.19	Jonction PN protégée par une couche d'oxyde de 5 nm.	150
7.20	Réalisation de la BSF sur la face arrière de l'échantillon.	151
7.21	Réalisation du FSF en dessous des doigts métalliques de la cellule.	152
7.22	Traitement thermique du wafer pour l'activation de la sous-structure.	153
7.23	Traitement thermique pour la recristallisation du c-Si après l'implantation de Si	154
7.24	Réalisation du FSF en dessous des doigts métalliques de la cellule.	154
7.25	Dépôts des contacts en Al face arrière.	155
7.26	Dépôt des doigts métallique sur 200 nm	155
7.27	Passivation par LPCVD d'une couche de SiO ₂	156
7.28	Photographie d'une cellule terminée.	156
7.29	Comparaison du spectre en photoluminescence entre la cellule non métallisée et la cellule métallisée	157
7.30	Photographie du QEX10 utilisé pour mesurer les rendement quantiques interne et externe des échantillons de cellules GPC deuxième génération.	159
7.31	Sphère intégratrice intégrée au QEX10 afin de mesurer la reflectivité des échantillons.	160
7.32	Comparaison de l'efficacité quantique externe entre une cellules avec et sans implantation.	160
7.33	Différence enter les réflectivités entre le dispositof complet et une cellule issue du wafer N10..	161
7.34	Comparaison des IQE entre une cellule avec contacts et sans contact métallique.	162

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1 Le Soleil comme source d'énergie	2
1.1.1 Les centrales solaires thermodynamiques et thermiques	3
1.1.2 Présentation des cellules solaires photovoltaïques (PV)	3
1.2 Le projet Giant Photoconversion	6
1.3 Objectifs et plan de la thèse	7
1.4 Références	8

L'énergie est la composante de premier niveau pour tout avancement des technologies humaines : toute transformation d'un état initial à un état final nécessite une forme d'énergie. Depuis toujours, l'Homme a essayé d'utiliser les ressources énergétiques qui se présentaient à lui afin de faciliter des tâches ardues voire impossibles à réaliser avec le corps humain pour lui procurer un certain confort. La consommation mondiale en énergie a connu une augmentation exponentielle à partir de la révolution industrielle du XIX^{ème} siècle [1] notamment à cause des avancées technologiques qui ont été de plus en plus gourmandes en énergie.

L'énergie consommée par l'humanité peut être classifiée en deux catégories. L'énergie dite "primaire", que l'on trouve dans l'environnement. Elle peut être directement exploitée sans nécessiter une chaîne de transformation. Les autres sont qualifiées de secondaires. Pour illustrer cette différence, on peut prendre le cas de l'éolienne. Les forces de pression du vent font tourner les pales de l'éolienne en produisant une énergie mécanique : l'énergie cinétique du vent est répertoriée comme primaire. En revanche, la production en électricité qui en découle grâce à l'aérogénérateur transformant l'énergie mécanique des pales en rotation de l'éolienne puis en courant électrique. Cette technologie est considérée en tant qu'une énergie secondaire car il y a des étapes lors de sa production. Dans le cas des cellules photovoltaïques, l'électricité est produite en exploitant directement l'énergie primaire d'une partie du rayonnement solaire.

Depuis les années 1970, à la suite des deux chocs pétroliers, une inquiétude mondiale a été ressentie sur la possibilité d'un futur épuisement des ressources fossiles. Il s'en est suivi l'émergence ou le renforcement de nombreux thèmes de recherche ayant pour but l'accroissement du rendement de la conversion en énergie exploitable grâce à des nouveaux procédés ou des nouveaux matériaux. Par conséquent, la consommation d'énergie des utilisateurs a un impact moindre sur notre environnement. L'Agence internationale de l'énergie (AIE) est une organisation internationale créée après 1973 qui compile les données statistiques de la production de l'énergie exploitable, son cout de transfert ainsi que de sa consommation par secteur d'activité via un diagramme de Sankey [2]. L'AIE publie également chaque année un rapport [3] sur les différentes perspectives en matière d'énergie pour les différents pays membres, dont la France.

De nombreuses technologies alternatives à l'énergie fossile dans la production d'énergie ont émergé lors de ces dernières décennies mais celle que nous allons considérer dans ce travail, prend sa source à une distance moyenne 149 597 870 700 m [4] ou 1 ua (unité astronomique) de la Terre.

1.1 Le Soleil comme source d'énergie

Le Soleil est une étoile de type naine jaune [5] qui constitue une source considérable d'énergie générée par des réactions de fusions nucléaires transformant dans son noyau, de l'hydrogène en hélium. L'énergie ainsi libérée se propage jusqu'à la Terre sous forme de photons, et a été un facteur déterminant sur la biodiversité présente sur notre planète. Cette énergie est "inépuisable" et peut être convertie en ressources énergétiques exploitables de nombreuses manières et pour diverses fins. Les organismes vivants utilisent le rayonnement solaire pour générer des molécules pour leur survie. Par exemple, l'Homme sécrète de la vitamine D sous l'effet d'une courte exposition de rayons ultraviolets du Soleil, d'où son nom de "vitamine soleil". L'énergie solaire interagit avec la matière,

et grâce aux propriétés de certains matériaux, elle peut être convertie en électricité. Il existe deux types de technologies d'exploitation de l'énergie solaire pour des applications électriques : les dispositifs solaires thermodynamiques et les dispositifs photovoltaïques. Ces deux techniques exploitent de manières différentes l'énergie solaire que reçoivent des photoconvertisseurs réalisés à cet effet.

1.1.1 Les centrales solaires thermodynamiques et thermiques

Les centrales thermodynamiques solaires reposent sur la concentration du flux lumineux du Soleil sur des surfaces cibles grâce à des miroirs afin d'obtenir sur cette cible une augmentation de température [6]. Cet apport de chaleur va être véhiculé par des fluides caloporteurs circulant à travers une série d'échangeurs. Ce fluide est généralement constitué d'un mélange de sels fondus de nitrate de sodium et de nitrate de potassium [7] qui absorbe la chaleur et la transporte jusqu'à un échangeur. Par un jeu de différence de pressions et de températures dans un cycle thermodynamique contrôlé, des forces de poussée vont apparaître et mettre en rotation des turbines reliées à un alternateur. L'électricité produite est ensuite envoyée dans le réseau. Ce genre de centrale nécessite un fort taux d'ensoleillement. Son avantage majeur est que la production en électricité peut continuer encore quelques heures après la coucher du soleil à cause de la grande inertie thermique de ce système.

Des centrales thermodynamiques ont déjà vu le jour dans des endroits propices de la Terre notamment en Espagne. La puissance des installations d'énergie solaire thermique dans l'Union Européenne en 2015 atteint 2311,5 MW [8] et une prédiction de 15 à 30 GW est annoncée pour 2025 selon un rapport d'EDF. [9]

1.1.2 Présentation des cellules solaires photovoltaïques (PV)

Contrairement aux centrales solaires thermodynamiques, les panneaux photovoltaïques (PV) convertissent directement l'énergie lumineuse en courant continu sans passer par des étapes intermédiaires.

L'effet photovoltaïque consiste à convertir un photon du spectre solaire en une paire d'électron trou appelée "porteur libre". Cet effet se produit dans certains matériaux, et notamment ceux qui sont qualifiés de semiconducteurs. Le semiconducteur le plus commun dans la Nature est le silicium. Il est le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène avec 27,8 % [10] de sa masse totale. Cet élément n'est pas uniquement exploité dans le domaine du solaire, mais il est le plus utilisé dans l'industrie de l'électronique. Ceci est notamment dû à son faible coût et aux procédés de fabrication bien maîtrisés et relativement peu polluants depuis les premiers transistors dans les années 1950.

Les premières technologies photovoltaïques exploitables datent de la fin du XIX^{ème} siècle où le premier composant PV a été testé [12] dans le but de convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Il présentait un rendement assez faible : moins de 1%. Ce n'est que dans les années 50 avec le boom du silicium généré par l'électronique que le laboratoire Bell a mis au point la première cellule solaire avec du Si dopé dépassant les 6% de rendement [13]. Depuis, de nombreuses innovations ont permis d'augmenter le rendement de

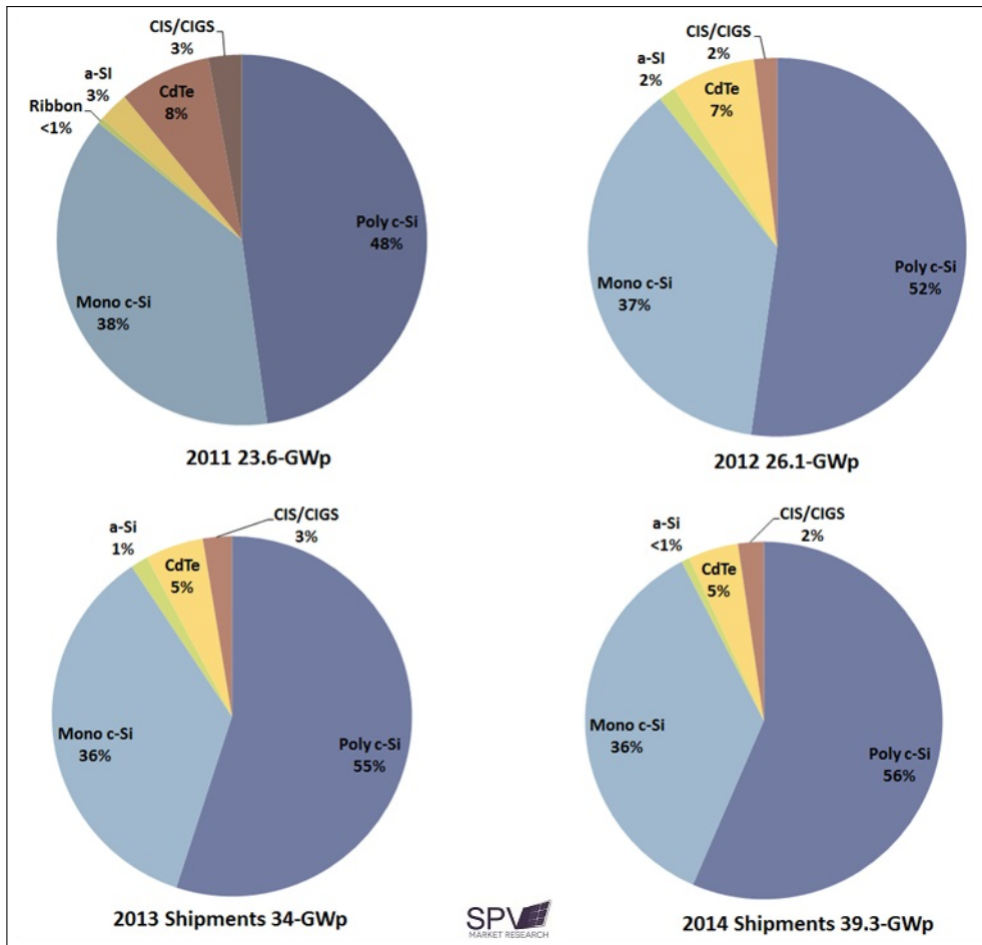


FIGURE 1.1 – Proportion des différentes technologies de panneaux photovoltaïques produites entre 2011 et 2014 [11].

Les panneaux photovoltaïques à base de Si restent majoritaires dans le domaine industriel avec une proportion d'environ de 90 % de part de marché. Ils se divisent en trois catégories : le Si monocristallin, le Si polycristallin et le Si amorphe.

conversion de la lumière en électricité et de réduire le prix de production de ces cellules jusqu'à atteindre un niveau permettant de démocratiser les dispositifs PV dans les années 1970.

De nouveaux axes de recherches ont émergé et plusieurs nouvelles technologies ont tenté de s'imposer sur le marché. Compte tenu de la fabrication bon marché des panneaux solaires en silicium, notamment en Chine, ces technologies restent minoritaires comme le montre le diagramme de la figure 1.1. Les panneaux à base de silicium dominent le marché et la moindre avancée technologique dans l'exploitation photovoltaïque du silicium peut avoir des répercussions mondiales sur l'industrie PV.

Les panneaux solaires PV présentent de nombreux avantages par rapport à d'autres dispositifs en matière de conversions énergétiques dont voici une liste non-exhaustive :

Avantages

- La source d'énergie incidente est inépuisable puisque l'énergie est directement créée et émise par le Soleil.

- Une installation PV est un dispositif « propre » car peu émetteur en CO₂ lors de son fonctionnement comparé à des dispositifs fonctionnant avec des combustibles fossiles tels que le charbon ou le pétrole. Au niveau international, l'impact environnemental d'un produit est soumis aux normes ISO 14040 [14] et ISO 14044 [15] élaborées en 2006.
- Un système PV est totalement silencieux hors, le cas échéant des bruits résiduels des transformateurs. Ceci est à comparer à d'autres technologies produisant de l'énergie exploitable comme les pompes à chaleur qui peuvent avoir un volume sonore variant de 45 Db à 60 Db en moyenne et se doivent d'être bien positionnées dans les quartiers résidentielles pour éviter toute nuisance sonore [16].
- Les panneaux PV demandent peu d'entretien sauf dans des environnements extrêmes comme dans le désert où le sable peut rayer les vitres des panneaux et avec la nécessité d'un nouveau polissage. Des « Robots Laveurs » ou des drones ont été développés afin de nettoyer quotidiennement, la surface des installations photovoltaïques [17].
- Un panneau PV peut être mis en œuvre avec une grande facilité d'installation par rapport à des centrales solaires thermodynamiques, même pour des applications domestiques.
- Dans certains cas, trois ans de fonctionnement sont nécessaires afin que les panneaux photovoltaïques restituent en énergie électrique produite, leur coût en énergie de fabrication. Cette durée dépend du lieu et de la technologie installée. Avec une durée de vie d'environ 20 ans, les panneaux solaires permettent donc de bons bénéfices énergétiques [18].

Inconvénients

- Le rendement de conversion énergétique (c'est à dire le pourcentage d'énergie solaire convertie en énergie électrique) pour une cellule PV reste relativement faible. Les panneaux fabriqués en série atteignent en moyenne un rendement compris entre 15% et 20% avec un rendement record en laboratoire à 24% en 2014 [19] pour des cellules monojonctions.
- Le coût de fabrication des panneaux solaires reste relativement élevé mais celui-ci diminue pour atteindre des prix de plus en plus compétitifs par rapport à d'autres sources d'énergie [20].
- La production d'électricité dépend des conditions d'ensoleillement. Les centrales photovoltaïques privilégient des lieux avec des conditions climatiques optimales et peu fluctuante [21]. En effet, l'énergie électrique générée par les panneaux raccordés sur le réseau varie constamment et cela peut poser des déséquilibres du réseau électrique.
- En utilisation locale (Off-Grid), les panneaux solaires doivent être couplés à des batteries de bonne qualité afin de stocker suffisamment d'énergie électrique pour alimenter le réseau durant les heures de non ensoleillement typiquement pendant la nuit.

- La fabrication de certaines cellules solaires PV peut s'avérer être polluante à cause de l'utilisation de certains matériaux à toxicité élevées comme par exemple le CdTe (Tellure de Cadmium) [22] ce qui n'est pas le cas des cellules silicium.

Pour amoindrir les inconvénients, des solutions sont en cours de développement dans de nombreux laboratoires mondiaux dédiés au photovoltaïque. Nous travaillons sur l'une d'entre elles.

1.2 Le projet Giant Photoconversion

Notre équipe de recherche se consacre à des travaux [23] qui visent à augmenter les rendements de conversion énergétique en intégrant une nanostructuration de silicium dans une cellule solaire classique. Ces nanocouches jouent le rôle de « réservoir » à électrons. Ceux-ci peuvent être extraits grâce au surplus d'énergie que possède les porteurs dits « chauds » et ainsi d'accroître le nombre d'électrons collectés aux électrodes. La partie théorique du principe de multiplication sera développée plus en détails dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Des cellules solaires nommées MIND (Multiple Interface Novel Device) qui utilisent cette technologie, ont déjà été fabriquées comme démonstrateur au début des années 2000 dont la figure 3.1 en est la photographie de l'une d'entre elles. Ces anciennes cellules sont désignées dans la suite de ce manuscrit comme étant « cellule type MIND de première génération ». Elles ont fait l'objet de trois sujets de doctorat [24–26] dont les résultats donnent une meilleure compréhension de leurs comportements optiques et électro-



FIGURE 1.2 – Photographie d'un wafer complet des échantillons type MIND première génération [24].

Un projet a été élaboré pour fabriquer des nouveaux démonstrateurs à haut rendement énergétique autrement appelé GPC (Giant PhotoConversion). Deux PME, Volumion et Segton ainsi que la société Airbus Defence and Space financent la fabrication et la caractérisation de nouveaux wafers sur la base des travaux antérieurs réalisées par notre équipe

[24–26]. Ces nouveaux échantillons sont qualifiés « cellule type MIND de deuxième génération ».

1.3 Objectifs et plan de la thèse

Cette thèse est inscrite dans le projet GPC et concerne principalement la caractérisation d'échantillons GPC par voies optiques et électriques dans le but d'établir une méthode de contrôle qualité pour la fabrication des démonstrateurs de pré-série.

Notre objectif est de déterminer les modifications induites sur une cellule MIND GPC par certaines étapes du processus de fabrication. Cela couvre d'une part, l'architecture cristallographique à l'échelle nanométrique générée par le traitement thermique et l'implantation ionique dans la cellule et d'une autre part, sur ses capacités améliorées à convertir les photons en électrons.

Ce travail se divise en deux parties distinctes.

Première partie :

La première partie de ce manuscrit est consacrée à la présentation des principes physiques qui ont été mis en jeu lors de l'étude des cellules type MIND et des principaux résultats expérimentaux des cellules de « première génération ».

Dans un premier temps, nous allons faire un bref rappel sur la base des technologies photovoltaïques utilisant le silicium comme matériau semiconducteur. Nous présenterons ensuite quelques innovations des dernières générations de cellules PV développées dans des laboratoires mondiaux.

Puis, dans le chapitre suivant, nous considérerons les concepts théoriques qui sont à la base des cellules type MIND. Nous allons expliquer quelles sont les hypothèses qui sont à la base de la multiplication des excitons dans la structure MIND. Nous mettrons l'accent sur les structures cristallographiques originales ainsi que les propriétés de l'interface amorphe / cristalline qui est le sujet de l'étude de cette thèse.

Le 4^{ème} chapitre de ce manuscrit rassemble les résultats des expériences menées sur les échantillons type MIND de première génération. Des modifications de surface ont été réalisées sur ces échantillons afin de comparer les comportements optiques et électroniques de ces cellules en présence d'une couche de passivation. Ces résultats ont été utiles pour l'élaboration des nouveaux démonstrateurs type MIND de la "deuxième génération".

Deuxième partie :

La deuxième partie concerner la conception et la réalisation des nouveaux démonstrateurs de la "deuxième génération".

Dans le chapitre 5, nous allons décrire les simulations qui ont été réalisées d'abord dans le but de définir les différents paramètres d'une cellule photovoltaïque.

Le chapitre suivant est dédié à l'étude de l'influence de l'implantation ionique et du recuit sur la qualité des échantillons MIND. Ce chapitre récapitule les étapes de fabrication qui ont été exécutées afin d'obtenir les cellules tests dédiées pour des campagnes de mesure par photoluminescence à basse température. Les cellules tests permettent de mettre en évidence l'influence de la concentration de phosphore sur les niveaux d'énergie de ce type de composant et la progression du spectre d'émission en fonction du temps de recuit. De plus, l'analyse par photoluminescence à basse température permet également de déterminer les signatures des défauts qui ont été générés par l'étape d'implantation.

Le dernier chapitre rassemble les mesures d'efficacité quantique, de réflectivité et sous soleil artificiel des cellules type MIND de la deuxième génération afin d'en tirer leurs performances. Un parallèle avec les données obtenues par la photoluminescence va permettre d'expliquer les résultats électriques obtenus avec des nouveaux échantillons de la deuxième génération. Enfin, une conclusion et une description rapide des perspectives liées à ce travail complètent ce manuscrit.

1.4 Références

- [1] Jean LUCIANI Bouda ETEMAD. *World Energy Production 1800-1985*. Première édition, 1991.
- [2] <http://www.iea.org/sankey/>.
- [3] IEA. World energy outlook 2015. 10/11/2015.
- [4] L'Observatoire de Paris. Nouvelle définition de l'unité astronomique : 149 597 870 700 mètres exactement. Communiqué de presse, 2012.
- [5] Bernard PIRE. Atmosphère solaire. *Encyclopædia Universalis*. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/atmosphere-solaire/>.
- [6] M. Bohn W. Meinecke. *Solar energy concentrating systems. Applications and technologies*. 1994.
- [7] M. Roche. L'utilisation d'un mélange de sels fondus pour le stockage de chaleur. *Revue Phys. Appl.*, 15 :895–902, 1980.
- [8] EurObserv'ER. Baromètre Solaire Thermique et Solaire Thermodynamique. Mai 2015.
- [9] EDF R & D. Une technologie dévoilée : Le solaire thermodynamique à concentration, Juin 2012.
- [10] David R Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 87th edition edition, 2006-2007. 4-33.
- [11] IDTechEx SPV Market Research report. Photovoltaic manufacturer shipments : Capacity, production, prices and revenues to 2019.
- [12] C. E Fritts. On a new form of selenium photocell. *American Journal of Science*, (26) :465, 1883.

- [13] C.S. Fuller et G. L. Pearson D.M. Chapin. A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.*, 25, 1954.
- [14] Norme ISO 14040. Management environnemental – analyse du cycle de vie – principes et cadre, 2006.
- [15] Norme ISO 14044. Management environnemental – analyse du cycle de vie – exigences et lignes directrices, 2006.
- [16] Serge Bressin. Pompes à chaleur & environnement acoustique. Technical report, Association Française pour les Pompes À Chaleur (AFPAC), Février 2012.
- [17] Batiactu. Drones et robots investissent le monde du solaire drone à capteur infrarouge, 2013.
- [18] Pépin MAGLOIRE TCHOUATE HETEU; Joseph MARTIN. *Revue de l'énergie*, (551) :648–656, 2003.
- [19] K. Bullis. A record-breaking solar cell. MIT Technology Review, 13-06-2014.
- [20] CRE. Coûts et rentabilité des énergies renouvelables en France métropolitaine, Avril 2014.
- [21] N. Martin JM. Ruiz. *Solar Energy Material Solar Cells*. 2001.
- [22] ADEME. Étude du potentiel de recyclage de certains métaux rares, 2e partie. page 87, juillet 2010.
- [23] Z.T Kuznicki. and P. Meyrueis. Patent WO 2010/089624 a1. 2010.
- [24] M. Ley. *Cellule photovoltaïque MIND*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2002.
- [25] M. Basta. *Low energy photovoltaic conversion in MIND structures*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2013.
- [26] M.Hosatte. *Nanostructured silicon-based metamaterial and its process of fabrication for applications in optoelectronics and energy*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2014.

Chapitre 2

Principe d'une cellule photovoltaïque

Sommaire

2.1 Le spectre solaire	11
2.2 Le silicium comme semiconducteur	13
2.2.1 L'élément silicium	13
2.2.2 Le cristal de silicium	14
2.2.3 Concentrations de porteurs dans un semiconducteur	18
2.3 Fonctionnement d'une cellule solaire classique	22
2.3.1 La jonction PN à l'équilibre thermodynamique	22
2.3.2 La génération des porteurs dans un semiconducteur	25
2.3.3 Les différents types de recombinaison dans un semiconducteur hors équilibre	26
2.4 Approximation par le modèle à deux diodes	29
2.5 Cellules solaires de différentes générations	31
2.5.1 Limite thermodynamique d'une cellule solaire	31
2.5.2 Les cellules tandems	33
2.5.3 Cellules à bande intermédiaire	33
2.5.4 Cellules à porteurs chauds	34
2.5.5 Cellules à Multiplication d'excitons (MEG)	36
2.5.6 D'autres axes de recherches d'amélioration du rendement	37
2.6 Conclusion	37
2.7 Références	40

Les cellules solaires sont le résultat de la mise en application de plusieurs disciplines du domaine des Sciences Physiques, les applications ont pour but d'optimiser la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Cela fait appel, dans un premier temps, à des notions d'optique qui visent à étudier et modéliser les lois de la propagation de l'énergie d'un flux lumineux dans un milieu absorbant. Ainsi, il est possible de déterminer la meilleure configuration des différentes parties qui composent une cellule PV afin de permettre à l'énergie lumineuse incidente d'être absorbée puis convertie en courant de manière optimale.

Les technologies de fabrication dans les salles blanches nous permettent de créer des composants qui comportent des structures à l'échelle nanométrique préalablement conçues. Cela ouvre la voie à de nombreuses innovations.

Enfin, une étude en électronique analogique à plus haut niveau d'abstraction donne des informations sur le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque PV en exploitant des modèles connus de composants électriques standards.

Dans ce chapitre, nous allons voir les bases du fonctionnement d'une cellule solaire PV. Ces bases seront utilisées lors de la conception des démonstrateurs et leurs caractérisations.

2.1 Le spectre solaire

Le Soleil émet un flux lumineux qui peut être approximé par les équations basées sur la théorie du corps noir [1]. Cette théorie détermine la luminance énergétique spectrale d'un corps en fonction de la température de l'objet étudié :

$$L(\lambda, T) = \frac{2hc^2\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (2.1)$$

- L : la luminance en $W.m^{-2}.sr^{-1}$
- λ : la longueur d'onde en m .
- T : la température en K.
- h : la constante de Planck en J.s.
- c : la vitesse de la lumière en $m.s^{-1}$.

Le Soleil émet dans toutes les directions de l'espace. L'équation pour connaître l'irradiance $E(\lambda, T)$ que reçoit la Terre, s'écrit donc de la manière suivante [2] :

$$E(\lambda, T) = L(\lambda, T) \cdot \pi \cdot \frac{r_S^2}{r_{SE}^2} \quad (2.2)$$

- r_S est le rayon du Soleil soit 696 342 km [3]
- r_{SE} est la distance entre la Terre et le Soleil de 149 597 870 km [4]

La température à la surface du Soleil est de 5778 °K [5]. Il est alors possible de trouver la puissance spectrale approximée du rayonnement solaire en fonction de la longueur d'onde. Cependant, le rayonnement incident à la surface de la Terre diffère selon l'heure

de la journée et selon le lieu de la mesure à cause d'une composition atmosphérique changeante. Dans le domaine du photovoltaïque, des normes plus précises de la distribution spectrale en puissance ont été instaurées dans le but de normaliser les mesures d'efficacité d'un panneau solaire. De forts changements du spectre sont à noter lorsque le flux lumineux provenant du soleil traverse une quantité plus ou moins importante de notre atmosphère. Celle-ci est déterminée par une grandeur sans unité AM ou Air Mass.

Lorsque la mesure du spectre s'effectue dans l'exosphère, l'Air Mass est égal à 0. Toutes les radiations sont prises en compte et cela exclut toute absorption due aux molécules que composent les couches atmosphériques.

La figure 2.1 est un schéma résumant les valeurs des Air Mass les plus communes.

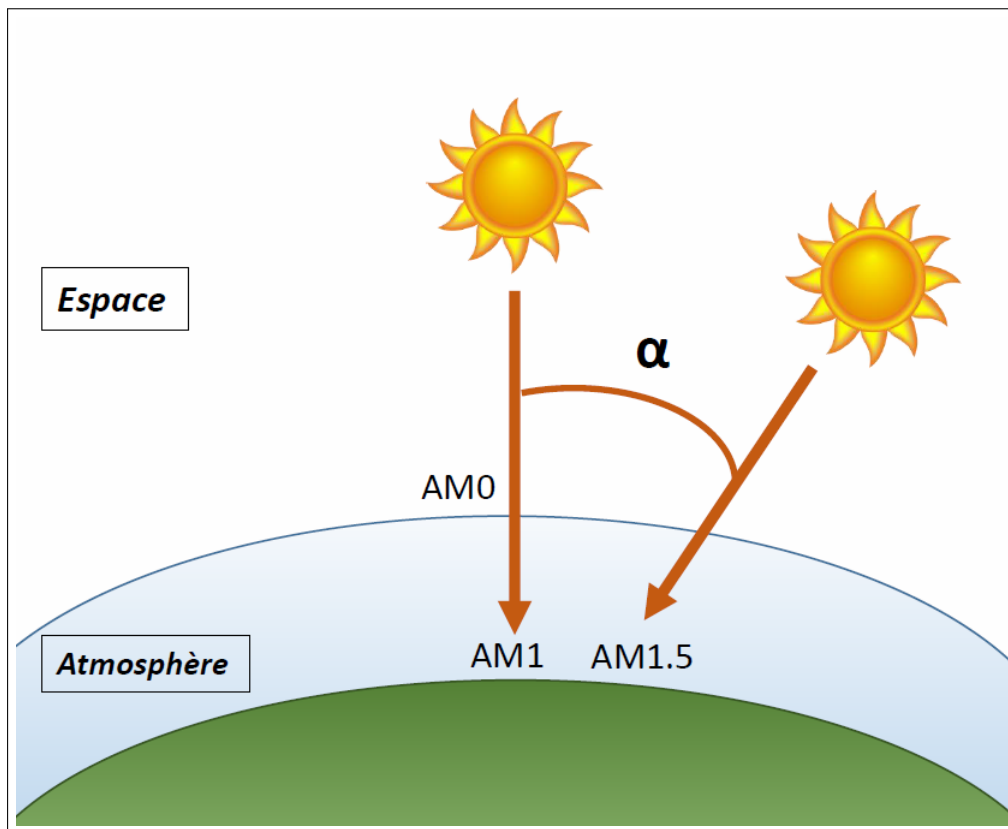


FIGURE 2.1 – Valeurs de Air Mass (AM) en fonction de l'angle α entre la position du soleil à son zénith et sa position à l'instant t.

Ce schéma illustre les 3 valeurs de l'AM qui sont utilisées dans les standards de mesure. L'AM 0 est le spectre obtenu en dehors de l'atmosphère. La valeur AM 1,0 est le spectre solaire au niveau du sol lorsque le soleil est à son zénith. Enfin, l'AM 1,5 est le spectre obtenu au niveau du sol lorsque la position du soleil de $48,2^\circ$ par rapport à son zénith

Le spectre obtenu quand le soleil atteint son zénith a été défini à 1. Dans les autres cas, il suffit de considérer l'angle α entre la position du soleil à l'instant t par rapport à son zénith. De plus, la Terre n'étant pas une surface plane, il faut également intégrer sa courbure afin d'obtenir une approximation plus précise de cette valeur et peut être calculée grâce à l'équation suivante [6] :

$$AM = \frac{1}{\cos(\alpha) + 0.50572 \cdot (96,07995 - \alpha)^{1,6364}} \quad (2.3)$$

L'American Society for Testing and Material (ASTM) a développé et défini deux distributions spectrales standards de l'irradiance du Soleil. Les deux spectres sont appelés « spectre de l'irradiance normale standard directe » noté « D » et spectre global noté « G ». Le premier est la mesure brute du spectre solaire ayant traversé l'atmosphère et le second prend en compte les effets de diffusion comme l'albédo. La surface réceptrice de ces deux normes se trouve sur un pan incliné de 37° par rapport à l'équateur et ont choisi une AM de 1,5 soit une position du soleil de $48,2^\circ$ par rapport à son zénith. Les données des deux spectres sont réunies dans le document ASTM G-173-03 [7]. Ces courbes sont tracées sur la figure 2.2 en incluant l'approximation du corps noir donnée par l'équation de Planck (2.1), la mesure du spectre solaire en exosphère AM0, la mesure directe « D » et enfin la mesure globale « G ».

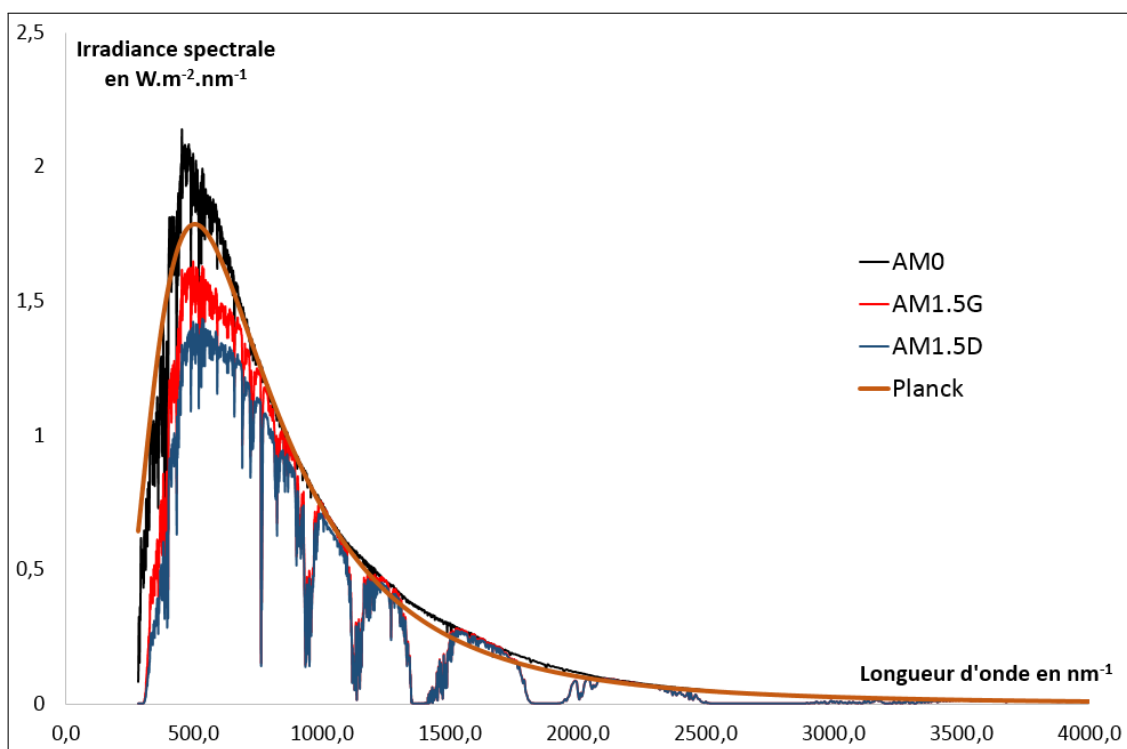


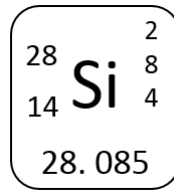
FIGURE 2.2 – Normes des différentes irradiances spectrales du Soleil

Ces notions d'Air Mass sont importantes notamment lors des mesures des performances des photoconvertisseurs sous soleil artificiel.

2.2 Le silicium comme semiconducteur

2.2.1 L'élément silicium

Le silicium est un matériau dit semiconducteur c'est à dire qu'il présente les caractéristiques d'un isolant à basse température. La conductivité augmente au fur et à mesure que la température s'élève. Selon la classification périodique des éléments élaborée par Mendeleiev, le silicium se trouve dans la colonne IV de la ligne 3 : Plusieurs données importantes sont présentes dans ce tableau et donnent de précieuses informations sur l'élément Si :



- $Z = 14 \rightarrow$ numéro atomique qui indique le nombre d'électrons et de protons de cet élément.
- $A = 28 \rightarrow$ composition du noyau. Celui ci est composé de 28 nucléons soit 14 protons et 14 neutrons.
- 28,085 u \rightarrow sa masse atomique en unité de masse atomique [8].
- 2, 8, 4 \rightarrow le nombre d'électrons dans les différentes couches atomiques en fonction de leur nombre quantique principal n .

Les électrons se répartissent dans les différentes couches électroniques selon la règle de Klechkowski. Cette méthode empirique décrit l'ordre dans lequel les électrons s'ordonnent dans les sous-couches d'un atome. La règle est la suivante : « Les sous-couches sont remplies de sorte que $n + l$ soit croissant. Lorsque le résultat de la somme est identique, la sous-couche ayant le plus petit n est remplie en premier. »

« n » est le nombre quantique principal et « l », le nombre quantique secondaire. Le nombre quantique secondaire l varie de 0 à $n-1$ correspondant à la géométrie des orbitales atomiques. Ils sont désignés par les lettres « s », « p », « d » et « f ». Ainsi, la configuration électronique du silicium se décompose de la manière suivante :



De plus, les électrons étant des fermions, le principe d'exclusion de Pauli s'applique : un électron ne peut pas se trouver dans le même état quantique au même endroit. La figure 2.3 schématise la répartition des électrons autour d'un noyau de Si.

Les trois premières couches se composent d'électrons dit de cœur. Ces électrons sont fortement liés au noyau et ils demandent beaucoup d'énergie pour être arrachés. Les électrons des couches 3s et 3p sont nommés électrons de valence. Ceux-ci vont former les liaisons covalentes qui vont relier les atomes de silicium entre eux pour constituer un cristal.

Les liaisons covalentes doivent satisfaire la règle de l'octet : les atomes tendent à se combiner de manière à avoir 8 électrons dans leur couche de valence. Cette règle est applicable aux éléments du groupe principal dont le Si fait parti. Ceci a comme conséquence que le Si possède 4 liaisons covalentes autour du noyau et forme ainsi un cristal « covalent ». D'autres types de cristaux existent mais leur cohésion ne fait pas appel aux mêmes forces d'attraction : les cristaux métalliques ou les cristaux ioniques.

2.2.2 Le cristal de silicium

Le Si cristallise dans une structure type blende ou diamant qui dérive du réseau de Bravais cubique face centrée (cfc). La différence avec celui-ci est qu'il s'agit de deux ré-

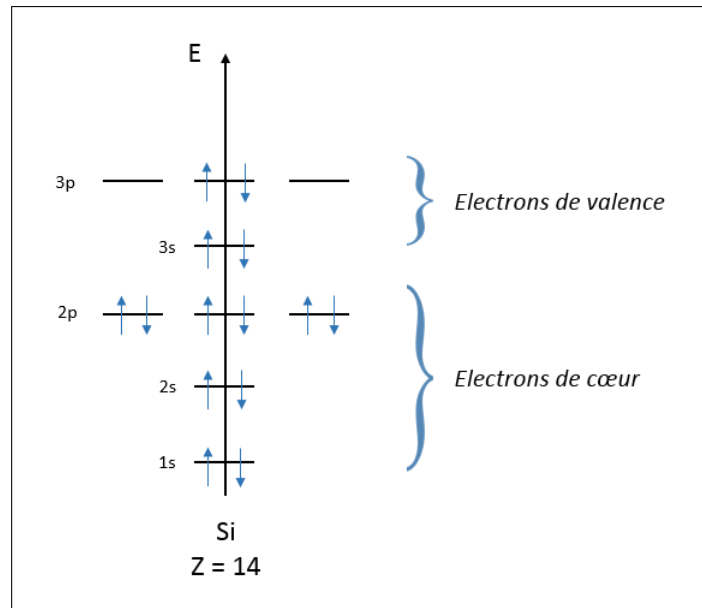


FIGURE 2.3 – Schéma des couches électronique dans l'atome de silicium

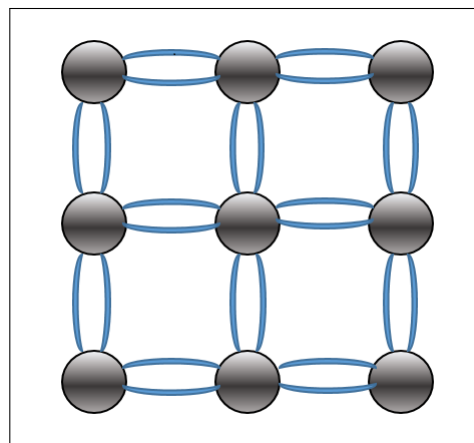


FIGURE 2.4 – Les électrons de valence créent des liaisons covalentes qui agencent le cristal de Si

seaux cfc translétés du vecteur $[1/4a \ 1/4a \ 1/4a]$ l'un par rapport à l'autre avec « a » la longueur de l'arête du réseau de Bravais. Pour le silicium, ce paramètre de maille « a » est de 0,543 nm [9] . Cette structure possède 8 atomes par maille avec une distance interatomique de 2,34 Å[10].

Connaissant les paramètres ci dessus et le réseau de Bravais du cristal, la base du réseau direct que l'on peut nommer $(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3)$ a une correspondance dans l'espace réciproque en appliquant le produit mixte vérifiant la condition d'orthogonalité :

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^* = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & si \ i \neq j \\ 1 & si \ i = j \end{cases} \quad (2.5)$$

Les vecteurs du réseau réciproque se calculent via les formules suivantes dans l'espace vectoriel \mathbb{R}^3 :

$$\vec{k}_1^* = \frac{1}{V} \vec{k}_2 \wedge \vec{k}_3 \quad (2.6)$$

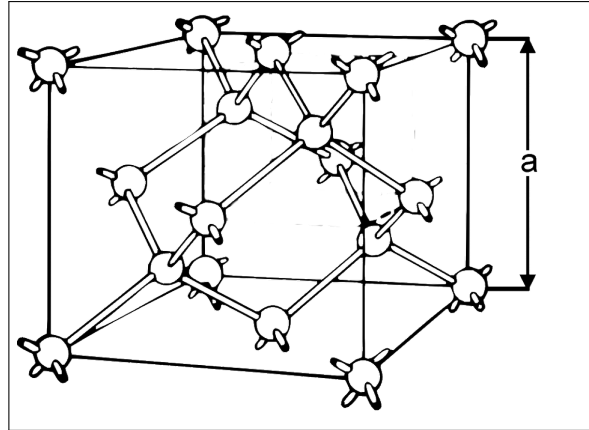


FIGURE 2.5 – Les atomes de Si dans un cristal parfait s’organisent dans une structure de type blende avec un paramètre de maille « a » de 0,543 nm

$$\vec{k}_2^* = \frac{1}{V} \vec{k}_3 \wedge \vec{k}_1 \quad (2.7)$$

$$\vec{k}_3^* = \frac{1}{V} \vec{k}_1 \wedge \vec{k}_2 \quad (2.8)$$

avec V le volume de la maille. Dans cet espace, les coordonnées sont notées $\vec{K} = K_1 \cdot \vec{k}_1^* + K_2 \cdot \vec{k}_2^* + K_3 \cdot \vec{k}_3^*$.

Le réseau direct étant périodique, le réseau réciproque l’est également et on peut déterminer la première zone de Brillouin qui correspond à la maille primitive c’est à dire le plus petit volume du réseau où sont contenues toutes les informations. Elle se détermine par la méthode de Weigner-Seitz.

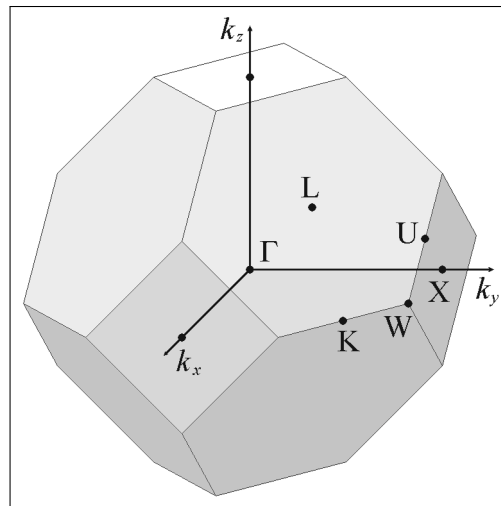


FIGURE 2.6 – Représentation de la première zone de Brillouin du Si avec une mise en évidence des hautes symétries de celles-ci [11].

La figure 2.6 représente la constitution de la première zone de Brillouin du cristal de Si avec plusieurs directions caractéristiques appelées *points critiques* [11][12].

Les électrons présents dans le cristal sont soumis à un potentiel périodique et leur fonction d’onde vérifie le théorème de Bloch [13] [14] :

$$|\Psi\rangle_{k,n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{k,n}(\vec{r}) \quad (2.9)$$

nom	description	coordonnées
Γ	centre de la Zone de Brillouin	(0, 0, 0)
X	centre de la face carrée	(0, 1/2, 1/2)
L	centre de la face hexagonale	(1/2, 1/2, 1/2)
U	milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée	(1/4, 5/8, 5/8)
K	milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales	(3/8, 3/4, 3/8)
W	sommet	(1/4, 3/4, 1/2)

FIGURE 2.7 – Tableau des différents "points critiques" dans la première zone de Brillouin

- $u_{k,n}(\vec{r})$ une fonction ayant la même périodicité que le réseau cristallin.
- Le vecteur d'onde k désigne le pseudo-moment cinétique de l'électron.
- n le numéro de la bande dans laquelle se trouve l'électron.

Dans l'approximation de Bloch, l'équation de Schrödinger appliquée aux électrons soumis à un champ périodique moyen s'écrit [15] :

$$H\psi = \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi \quad (2.10)$$

Comme le cristal de silicium est périodique, l'espace des \vec{k} se restreint dans la première zone de Brillouin et la résolution de cette équation donne la relation de dispersion $E = f(k)$ ce qui amène au diagramme de bandes. Il est commun de tracer ce diagramme en fonction des directions de l'espace réciproque listées dans le tableau ci dessus. Il existe plusieurs méthodes numériques pour résoudre cette équation et nous pouvons citer comme exemple [16] la « Linear Combinaison of Atomic Orbital » (LCAO), le pseudopotentiel, la methode k.p., etc .

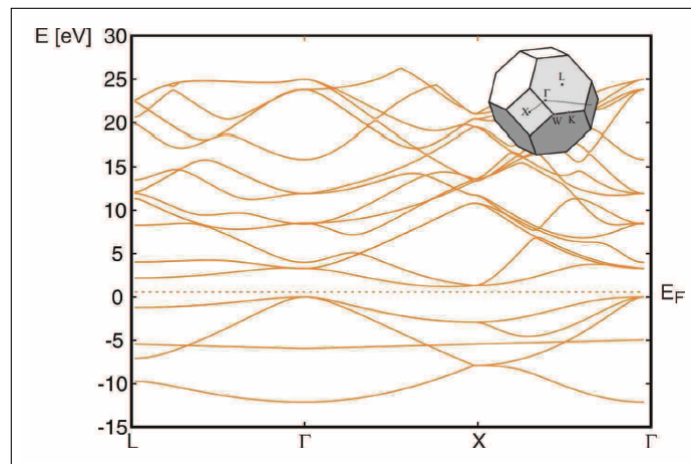


FIGURE 2.8 – Diagramme de bande du silicium calculé de manière *ab initio* en utilisant les théorèmes de la DFT en appliquant l'approximation LDA dans le calcul de l'énergie d'échange. [17]

Ce diagramme permet de classer les matériaux en différentes catégories en fonction des différentes bandes d'énergie. La figure 2.9 représente les trois cas possibles. Si les bandes se recouvrent, le matériau est un métal. Si l'énergie de la bande interdite est élevée, typiquement de l'ordre de 5 eV à 10 eV [18], alors le solide sera considéré comme un isolant.

Enfin, dans le cas intermédiaire, le matériau est qualifié de semiconducteur. C'est le cas du cristal de silicium qui possède une bande interdite notée E_G de 1.17 eV au zéro absolu [19]. De part et d'autre de cette bande interdite, on définit les bandes de valence (BV) et de conduction respectivement par E_V et E_C .

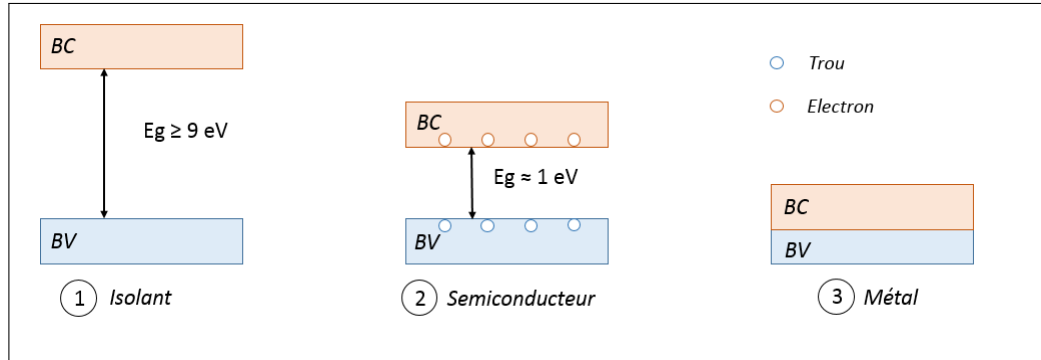


FIGURE 2.9 – Les trois comportements possible d'un diagramme de bande permet de classer les matériaux soit en tant qu'isolant, métal ou semiconducteur.

1. Un isolant a une bande interdite E_g supérieure à 9 eV et ne possède aucun électron dans sa bande de conduction (BC) même à température ambiante.
2. Pour un semiconducteur, E_g vaut environ 1 eV. La bande de conduction est vide au zéro absolu. A température ambiante, elle présente quelques électrons mobiles. Un semiconducteur a donc une conductivité non nulle pour $T > 0 \text{ K}$.
3. Pour un métal, les bandes de conduction et de valence (BV) fusionnent. Les électrons sont empilés dans les états disponibles dans la BV et peuvent également se déplacer librement dans la BC.

2.2.3 Concentrations de porteurs dans un semiconducteur

La bande interdite du silicium correspond à l'énergie minimum d'un photon incident pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Si le photon est d'énergie trop faible alors le matériau est transparent. Une fois que l'électron se trouve dans la bande de conduction, celui ci est mobile mais laisse derrière lui un « trou » chargé positivement dans la bande de valence. Ces deux entités sont appelées « porteurs libres » et un mouvement de ces charges donne naissance à un courant.

Le diagramme de bande nous renseigne sur les états électroniques qui sont permis dans le matériau. On nomme densité d'états, le nombre d'états quantiques disponibles par unité de volume en m^3 mais pour des raisons pratiques, l'unité de volume sera exprimée en cm^3 . Dans le cas du silicium, la densité d'état électronique dans les bandes de valence E_V et de conduction E_C a une énergie E donnée, suivent la loi suivante :

$$N_C(E) = \frac{2}{h^3 \sqrt{\pi}} \cdot (2\pi m_e)^{\frac{3}{2}} \cdot (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

$$N_V(E) = \frac{2}{h^3 \sqrt{\pi}} \cdot (2\pi m_h)^{\frac{3}{2}} \cdot (E_V - E)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

m_e et m_h sont les masses effectives d'un électron ou d'un trou. L'occupation des états quantiques par un électron en fonction de l'énergie est donnée par la loi de probabilité

de Fermi-Dirac [20] :

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.13)$$

E_F est le niveau de Fermi. A $T = 0$ K, $F(E) = 1$ pour $E < E_F$ et $F(E) = 0$ pour $E > E_F$, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'électron présent dans la bande de conduction au zéro absolu. Le semiconducteur est qualifié d'isolant à cette température.

Cas du semiconducteur intrinsèque

Au zéro absolu, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est nul mais à température ambiante, l'énergie thermique est suffisante pour générer des paires électron-trou dans le matériau.

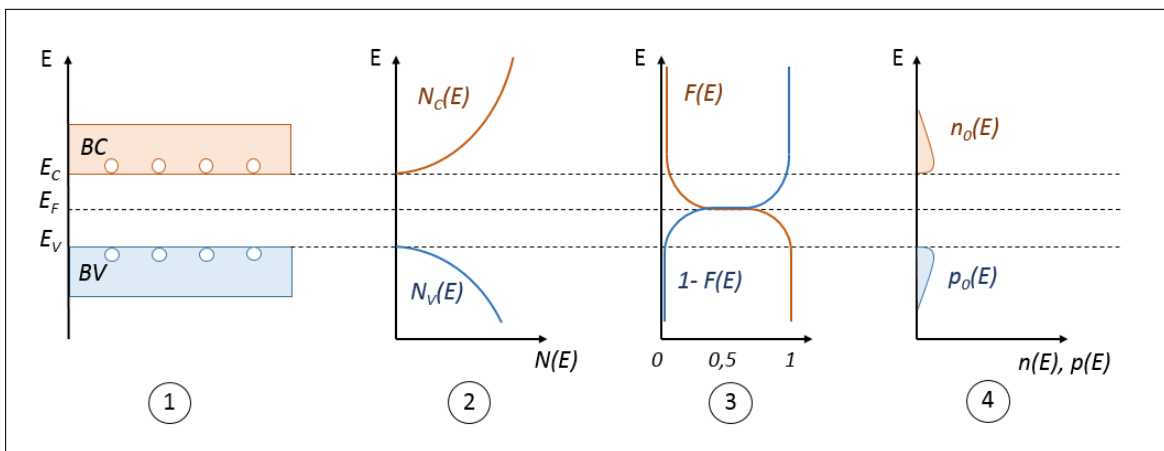


FIGURE 2.10 – Concentration de porteurs dans un semiconducteur intrinsèque à une température donnée.

1. Bande de valence (BV) en bleu se caractérise par la présence de trous ou défauts d'électrons. La bande de conduction (BC) est la bande où les électrons sont délocalisés et se propagent dans la structure.
2. Densité d'état dans les bandes de conduction N_C et de valence N_V en fonction de l'énergie (voir équation 2.11 et 2.12).
3. Tracé de la statistique de Fermi Dirac qui est comprise entre 0 et 1.
4. L'aire des deux zones correspondent respectivement à la concentration des porteurs intrinsèques n_0 et p_0 à l'équilibre thermodynamique.

Pour trouver la concentration d'électron n_0 et de trou p_0 dans le semiconducteur lorsque $T > 0$, il faut additionner tous les états électroniques disponibles dans la bande de conduction pondérés par la loi de probabilité de Fermi-Dirac. Les courbes de la figure 2.10 donnent le raisonnement pour trouver les concentrations des porteurs libres. La courbe 2.10-b est la courbe des densités d'état de la bande de valence et de conduction des équations (2.11) et (2.12). L'intégrale du produit des deux fonctions se résume sous la forme de ces équations :

$$n_0 = \int_{BC} N_C(E)F(E) dE \quad (2.14)$$

$$p_0 = \int_{BV} N_V(E)F(E) dE \quad (2.15)$$

Dans le cas où le semiconducteur est intrinsèque c'est à dire que le matériau est dépourvu de défaut, la distribution de Fermi-Dirac est approximée par la distribution de Boltzmann :

$$F(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

Ainsi, en utilisant l'équation (2.16), on en déduit les valeurs des concentrations de porteurs libres dans le semiconducteur :

$$n_0 = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_{Fi}}{k_B T}\right) \quad (2.17)$$

$$p_0 = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_{Fi} - E_V}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

- E_{Fi} est l'énergie de Fermi d'un semiconducteur intrinsèque
- N_C est la densité d'états équivalente de la bande de conduction et qui est égale à $2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour le silicium. [21]
- N_V est la densité d'états équivalente de la bande de valence, égale à $1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. [21]

A l'équilibre thermodynamique, les concentrations des porteurs n_0 et p_0 sont identiques. On pose n_i , la concentration intrinsèque des porteurs (figure 2.10-d) :

$$n_i = n_0 = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_{Fi}}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

$$= p_0 = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_{Fi} - E_V}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

Ces égalité vérifient la loi d'action de masse :

$$n_i^2 = n_0 \cdot p_0 \quad (2.21)$$

Enfin, la dernière valeur à déterminer est l'énergie de Fermi intrinsèque qui s'exprime en fonction de N_C et N_V en utilisant les expressions de n_0 ou p_0

$$E_{Fi} = \frac{E_C + E_V}{2} - \frac{k_B T}{2} \cdot \ln\left(\frac{N_C}{N_V}\right) \approx \frac{E_G}{2} \quad (2.22)$$

Pour $T = 300 \text{ K}$, la concentration de porteurs intrinsèques dans le silicium équivaut à $n_i = 9,696 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ [22]. Cette valeur a été confirmée expérimentalement par *Sproul et al.* [23]

Cas du semiconducteur extrinsèque

Pour casser l'équilibre entre le nombre de trous et d'électrons, des atomes jouant le rôle de dopants sont introduits dans le silicium. Ceux-ci vont soit donner un électron à la bande de conduction appelés « dopant donneur » ou à l'inverse, capter un électron afin de générer une lacune, appelés « dopant accepteur ». Dans l'industrie du silicium, le donneur le plus employé est le phosphore (P) et pour l'accepteur, le bore (B). Le semiconducteur est alors qualifié d' « extrinsèque ».

Soit N_D et N_A , la concentration de dopants donneur (D) ou accepteur (A) introduit dans le composant et E_D et E_A leur énergie respective dans le diagramme de bande comme dans la figure 2.11. Exemples [24]

- Pour le phosphore, $E_D = 0,0455$ meV [25] en dessous de la bande de conduction.
- Pour le bore, $E_A = 0,04625$ meV [26] au dessus de la bande de valence.

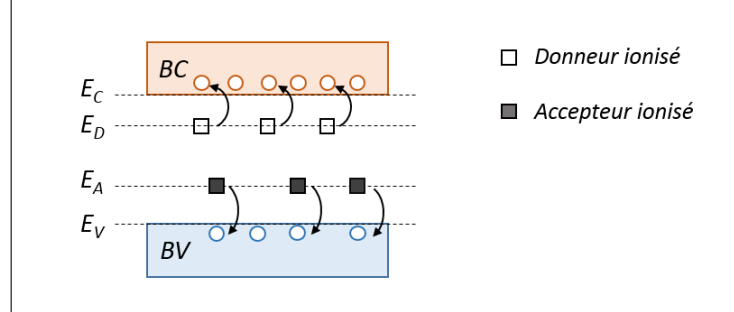


FIGURE 2.11 – Doper un semiconducteur donne des nouveaux états dans la bande interdite pour générer des porteurs excédentaires.

Les porteurs doivent être activés. La concentration des dopants ionisés évolue selon une distribution de Fermi-Dirac en fonction de la température selon l'équation suivante :

$$N_D^+ = \frac{N_A}{1 + \exp\left(\frac{(E_F - E_D)}{k_B T}\right)} \quad (2.23)$$

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + \exp\left(\frac{(E_A - E_F)}{k_B T}\right)} \quad (2.24)$$

Dans le cas où le semiconducteur n'est pas surdopé, la concentration des dopants ionisés est approximativement égale à la concentration de dopants introduits dans le matériau. La loi d'action de masse de l'équation (2.21) est toujours vérifiée et il est possible de déterminer la concentration des porteurs majoritaires et minoritaires dans une zone dopée P ou N :

$$\text{type-n} \quad \begin{cases} n_0 \approx N_D^+ \approx N_D & (\text{porteurs majoritaires}) \\ p_0 \approx \frac{n_i^2}{N_D} & (\text{porteurs minoritaires}) \end{cases} \quad (2.25)$$

$$\text{type-p} \quad \begin{cases} p_0 \approx N_A^- \approx N_A & (\text{porteurs majoritaires}) \\ n_0 \approx \frac{n_i^2}{N_A} & (\text{porteurs minoritaires}) \end{cases} \quad (2.26)$$

Soit ρ , la charge volumique du système. Pour le cas d'un semiconducteur extrinsèque, la charge volumique correspond au produit de la concentration des charges par la charge unitaire « q ».

$$\rho(x) = q(p(x) - n(x) - N_A^- + N_D^+) \quad (2.27)$$

Un semiconducteur extrinsèque est homogène et électriquement neutre donc la concentration de charges positives et négatives se compensent.

$$\rho(x) = 0 \Leftrightarrow p(x) + N_D^+ = n(x) + N_A^- \quad (2.28)$$

Le niveau de Fermi d'un semiconducteur extrinsèque type-n s'obtient en résolvant :

$$E_{Fn} = E_C + k_B T \cdot \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (2.29)$$

Dans le cas d'un semiconducteur dopé « p », le niveau de Fermi s'écrit :

$$E_{Fp} = E_V - k_B T \cdot \ln\left(\frac{N_A}{N_V}\right) \quad (2.30)$$

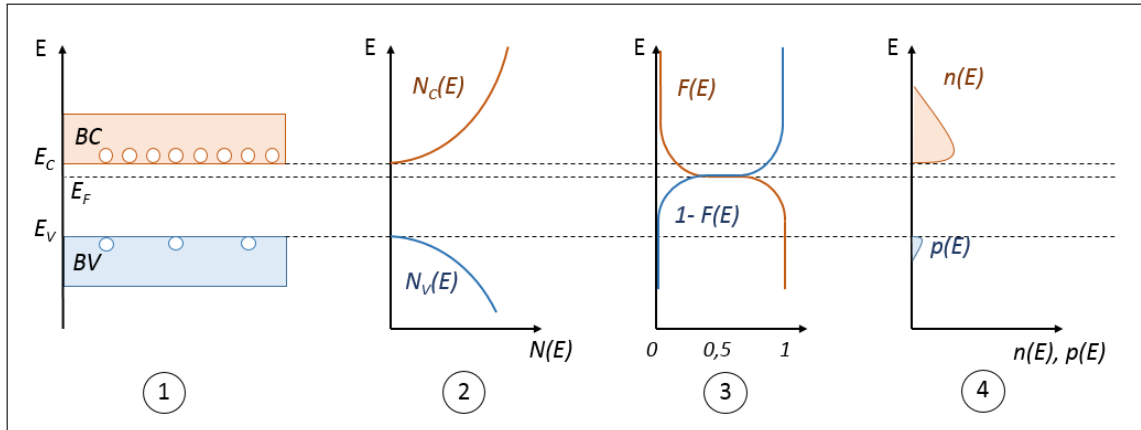


FIGURE 2.12 – Concentration de porteurs dans un semiconducteur intrinsèque à une température donnée.

1. La bande de valence (BV) en bleu se caractérise par la présence de trous ou "défaut d'électron". La bande de conduction (BC) est la bande où les électrons sont délocalisés et se propagent dans la structure.
2. La densité d'état dans les bandes de conduction N_C et de valence N_V en fonction de l'énergie (voir equation 2.11 et 2.12).
3. Tracé de la statistique de Fermi Dirac qui est comprise entre 0 et 1 avec l'énergie de Fermi E_F décalée par rapport au centre de la bande interdite. Cette nouvelle valeur de l'énergie de Fermi est dépendante du dopage.
4. Les aires des deux zones correspondent respectivement à la concentration des porteurs intrinsèques n_0 et p_0 à l'équilibre thermodynamique.

Si N_D augmente, l'énergie de Fermi se rapproche de la bande de conduction. Si la concentration de dopants devient trop importante, le semiconducteur sera surdopé et les équations citées ci-dessus sortent du domaine de validité. L'approximation de Boltzmann est remplacée par la distribution de Fermi-Dirac.

Un semiconducteur extrinsèque avec un seul type de dopant se comporte comme une résistance. Pour créer une cellule photovoltaïque, il faut au moins deux dopants de type N ou P pour générer une jonction PN.

2.3 Fonctionnement d'une cellule solaire classique

2.3.1 La jonction PN à l'équilibre thermodynamique

Une jonction PN constitue la jointure d'une zone où le semiconducteur est dopée « p » avec une autre zone dopée « n ». Cette jonction a pour but de générer un champ électrique interne dans la structure et ainsi polariser le composant électronique. Cette juxtaposition provoque l'apparition d'un champ électrique interne à l'intersection des deux zones dopées « p » et « n » qui prennent alors le nom de « base » et « d'émetteur » respectivement.

L'exemple le plus simple est le cas de la jonction "abrupte" : la concentration N_A de dopants de la base P et celle de l'émetteur N sont alternées. En pratique, ce type de jonction est réalisable mais nécessite une croissance par épitaxie très couteuse. La concentration des dopants décline selon un gradient plus ou moins grand selon la méthode d'insertion des atomes dans le semiconducteur (implantation ou diffusion). Les techniques de fabrication seront expliquées dans le chapitre dédié à ce sujet.

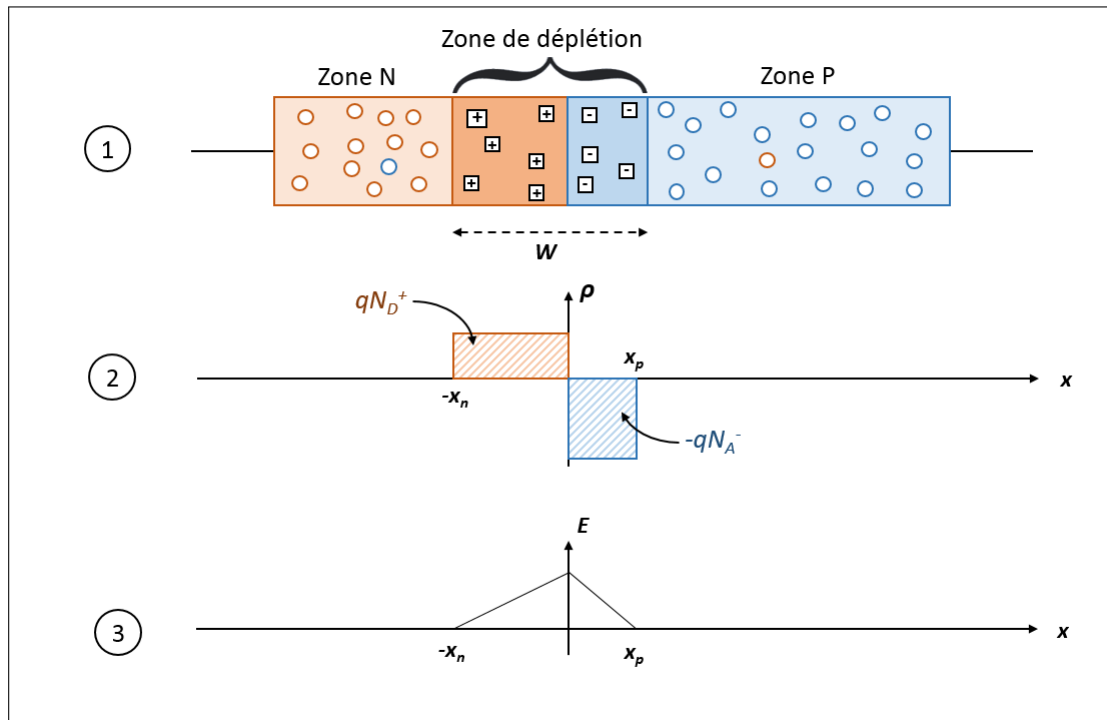


FIGURE 2.13 – Schéma représentant la construction d'une jonction PN classique.

1. Schéma présentant les porteurs majoritaires et minoritaires dans chaque zone de la jonction PN. Le code couleur choisi est l'orange pour les électrons et le bleu pour les trous. Au milieu de la jonction se trouve la zone de déplétions qui se compose des dopants ionisés. La longueur W est la longueur de cette zone transitoire du composant.
2. Courbe présentant la densité électronique de chaque région de la zone de déplétion. x_n est l'abscisse limite côté N et x_p pour le côté P.
3. Valeur du champ électrique interne induit par la zone de déplétion en fonction de la profondeur.

La figure 2.13-(1) schématise une jonction PN abrupte. Lors de la formation de la jonction, les charges supplémentaires vont diffuser et se recombiner à l'intersection de la jonction : les atomes de bore (zone P) vont capter un électron et se charger négativement et inversement, les atomes de phosphore de la zone N vont relâcher un électron et se polariser positivement. La différence de potentiel entre ces deux zones est de largeur W comprise entre les abscisses x_n et x_p sur le schéma. Cette zone est appelée « zone de déplétion » ou « zone de charge d'espace » (ZCE). Un champ électrique interne V_{int} est ainsi généré et confine les porteurs de part et d'autre de la jonction.

Une cellule solaire est électriquement neutre à l'équilibre thermodynamique. Pour que l'équilibre des charges soit conservé alors la relation suivante doit être vérifiée avec L , l'épaisseur du composant :

$$\int_L \rho(x) dx = 0 \quad (2.31)$$

Les zones « P » et « N » sont électriquement neutres comme l'indique l'équation 2.28. La densité de charge située en dehors de la zone de déplétion est nulle. Entre les abscisses x_p et x_n , les charges libérées par les dopants se sont toutes recombinaées :

$$n(x) = p(x) = 0 \quad \text{pour } -x_p < x < x_n \quad (2.32)$$

Ainsi, l'équation de la densité de charge pour le composant se résume de la manière suivante (figure 2.13-(2)) :

$$\begin{cases} \rho = 0 & x < x_p \text{ ou } x > x_n \\ \rho = qN_D^+ & x_p < x < 0 \\ \rho = qN_A^- & 0 < x < x_n \end{cases} \quad (2.33)$$

En appliquant la relation de Maxwell Gauss à ce système à une dimension , on obtient (figure 2.13-(3)) [27] :

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_{Si}} \quad (2.34)$$

avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et ϵ_{Si} la permittivité relative du silicium qui équivaut à 11,9. Enfin, le potentiel est la dérivée du champ électrique (figure 2.13-d) :

$$E(x) = -q \frac{dV}{dx} \quad (2.35)$$

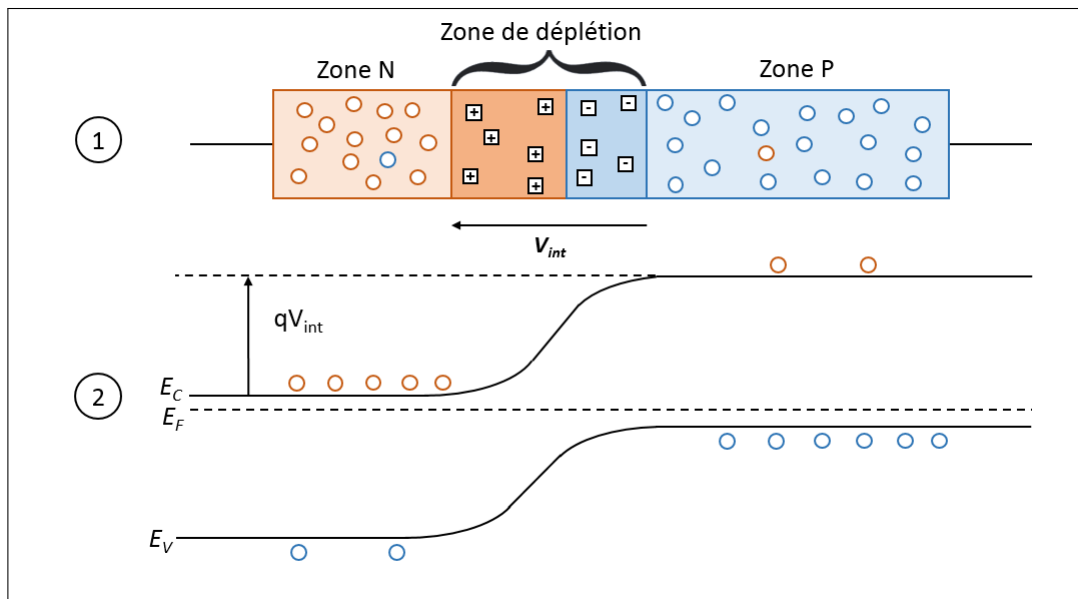


FIGURE 2.14 – Diagramme de bande le long de la jonction PN.

1. Schéma des différentes zones de la jonction PN.

2. Diagramme de bande associé à ce profil de dopage. V_{int} est le potentiel maximal induit par la différence de potentiel entre les deux zones de la diode.

Grâce à l'équation précédente, nous sommes donc en mesure de tracer le diagramme de bande d'une jonction PN. On pose $W = x_p + x_n$. Cette largeur de la zone de déplétion se calcule de la manière suivante :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 \epsilon_{Si}}{q} \cdot \left(\frac{1}{N_D} + \frac{1}{N_A} \right) \cdot V_{int}} \quad (2.36)$$

avec V_{int} le potentiel maximal qui est induit par la jonction. Cette démonstration montre que le diagramme de bande de la figure 2.14 n'est fixé que par deux paramètres : les

concentrations des dopants P et N. Le choix de ces concentrations est donc primordial dans l'élaboration d'une cellule photovoltaïque car ce sont elles qui vont fixer les autres valeurs induites.

2.3.2 La génération des porteurs dans un semiconducteur

Les porteurs excédentaires sont générés par excitation lumineuse dans le cas d'une cellule photovoltaïque. Le taux de génération appelé G est dépendant du coefficient d'absorption α du semiconducteur. Ce coefficient varie en fonction de la longueur d'onde [28]. La figure 2.15 est un tracé de la variation du coefficient d'absorption du Si en fonction de la longueur d'onde. α devient négligeable lorsque l'énergie du photon incident est inférieur à celle de la bande interdite.

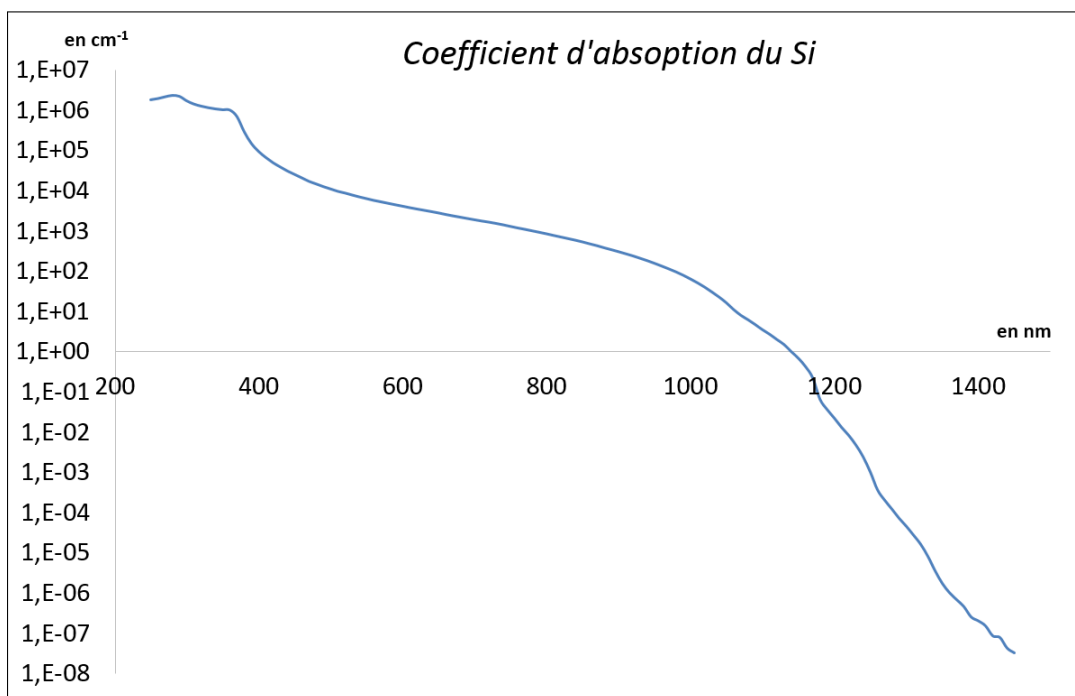


FIGURE 2.15 – Variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde incidente en échelle logarithmique [29]

Le taux de génération G peut se calculer de la manière suivante [30] :

$$G = \alpha_{Si} \cdot \Phi_{photons} \cdot \exp(-\alpha x) \quad (2.37)$$

avec $\Phi_{photons}$ le flux de photons incidents en $photons \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$ et x la profondeur. L'équation 2.37 se complexifie dans le cas réel puisque d'autres effets sont à prendre en compte. Ils seront développés dans le chapitre 3 lors de la présentation de la mesure par ellipsométrie des cellules étudiées.

La génération de porteurs dans la diode va donc donner des courants électriques classées en deux catégories.

Courant de diffusion :

Dans une diode, il y a une asymétrie de la concentration des porteurs libres de part et d'autre de la jonction PN. En effet, dans la partie dopée N, il y a plus d'électrons que dans

la partie P. Cette configuration est instable thermodynamiquement car un système tend à homogénéiser les concentrations des espèces chimiques. Cela donne lieu à un mouvement électronique allant dans le sens d'une haute concentration vers les faibles concentrations. Ce phénomène est modélisé selon la loi de diffusion de Fick [31].

$$J_{n,diff} = -qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.38)$$

$$J_{p,diff} = qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.39)$$

- J_n et J_p : les courants de diffusions des électrons et des trous respectivement.
- D_n et D_p : les coefficients de diffusions des électrons et des trous en $cm^2.s^{-1}$ respectivement.
- n et p : les concentrations des électrons et des trous respectivement.

Courant de dérive :

Le courant de dérive provient du passage d'un électron de la zone P où il est minoritaire à la zone N. L'électron est dit collecté. En effet, le champ électrique interne de la jonction PN favorise ce sens du mouvement des porteurs. Un électron proche de la jonction va être entraîné par le champ électrique interne induit par la zone de charge d'espace et va rejoindre la partie N de la diode. Ce courant se calcule de la manière suivante :

$$J_{n,conv} = -qn\mu_n E(x) \quad (2.40)$$

$$J_{p,conv} = qp\mu_p E(x) \quad (2.41)$$

A l'équilibre thermodynamique, la somme de tous ces courants est nulle pour préserver la neutralité du composant électronique.

$$J_{tot} = J_{p,conv} + J_{n,conv} + J_{n,diff} + J_{p,diff} = 0 \quad (2.42)$$

Lorsque la cellule solaire est hors équilibre, le courant de sortie peut être approximé par le modèle à deux diodes.

2.3.3 Les différents types de recombinaison dans un semiconducteur hors équilibre

Une jonction PN est dite polarisée lorsqu'un champ électrique externe est appliqué aux bornes du dipôle. Selon la valeur de ce champ électrique, les porteurs libres se comportent différemment et les paramètres de la jonction PN définis précédemment varient.

Les porteurs étant libres, ils peuvent se déplacer dans n'importe quelle direction à l'intérieur du composant. Lorsque ceux ci passent d'une zone à une autre, cela génère un courant. Il existe deux types de courants qui sont en compétition l'un par rapport à l'autre : le courant de diffusion et le courant de dérive.

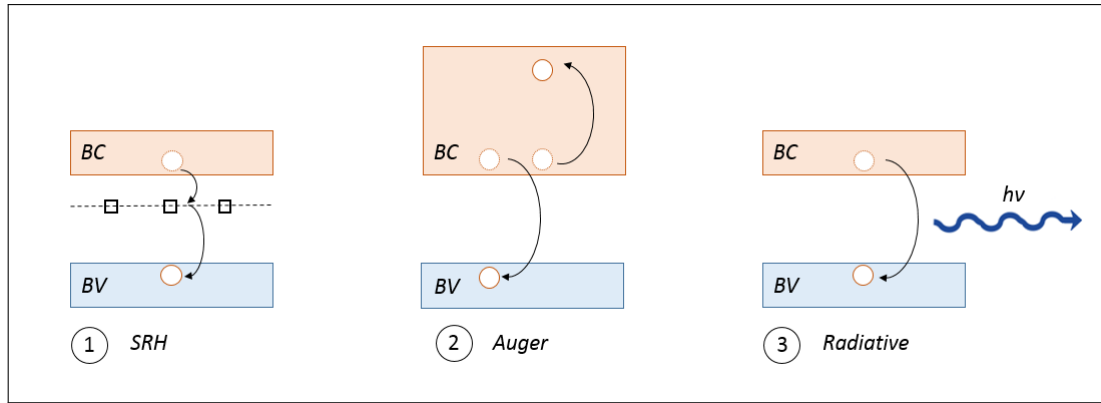


FIGURE 2.16 – Les différents types de recombinaisons dans un semiconducteur

Lorsque le semiconducteur est soumis à un flux de photons incidents, l'équilibre thermodynamique est rompu et il passe dans un statut "hors équilibre". La variation de la concentration des porteurs libres se définit donc par la formule :

$$\frac{dn}{dt} = G - U \quad (2.43)$$

G est le taux de génération et R, le taux de recombinaison en $cm^{-3}.s^{-1}$.

Supposons une cellule hors équilibre à l'état initial, c'est à dire que le composant est excité par un flux lumineux avec un taux de génération G, lorsqu'on stoppe brutalement l'exposition de ce flux, l'excès de porteurs générés noté ici $\delta n_{excès}$ va diminuer jusqu'à atteindre de nouveau l'équilibre thermodynamique. Le temps de latence entre ces deux situations va déterminer le temps de vie des porteurs en excès qui peut être défini de la manière suivante :

$$\tau = \frac{\Delta n_{excès}}{U} \quad (2.44)$$

Cette valeur τ est la durée de vie moyenne des porteurs et elle est dépendante de la concentration de dopants à l'équilibre ainsi que du taux de recombinaison. Dans le cas idéal où le semiconducteur est parfait, cette valeur de durée de vie est de l'ordre de quelques microsecondes.

Nous pouvons déterminer avec cette valeur, la longueur du parcours moyen d'un porteur avant que celui-ci soit recombiné avec la formule suivante :

$$L = \sqrt{D_{n/p} \times \tau} \quad (2.45)$$

$D_{n/p}$ est le coefficient de diffusion des électrons et des trous. Cette valeur varie beaucoup en fonction de la qualité du substrat.

La « qualité » du cristal est donc limitée par les centres de recombinaison qui sont présents dans le cristal de Si. Il existe plusieurs types de recombinaisons qui réduisent le rendement d'une cellule solaire. La figure 2.16 schématise les différentes recombinaisons principales qui peuvent se produire dans un semiconducteur.

1. Les centres de recombinaison Shockley Read et Hall (SRH)

Les défauts présents dans le Si créent des états dans la bande interdite du semiconducteur jouant le rôle de piège à porteur. Cette recombinaison s'effectue en deux temps. Les porteurs libres sont tout d'abord captés par le piège puis retombent dans la bande de valence. Ils perdent leur énergie sous forme de phonons.

Soit $\tau_{SRH,n/p}$, la durée de vie des porteurs subissant ce type de recombinaison. Celle-ci peut être modélisée de la manière suivante :

$$\tau_{SRH,n/p} = \frac{1}{v_{th,n/p} \cdot \sigma_{n/p} \cdot N_t} \quad (2.46)$$

$v_{th,n/p}$ est la célérité thermique des porteurs n ou p qui est de l'ordre de $2.7 \times 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$ [32]. Les paramètres $\sigma_{n/p}$ correspondent à la section transversale liée à la mesure et enfin N_t est la concentration de défauts SRH dans le cristal à une énergie E_t .

Soit n_1 et p_1 , la densité de porteurs présents dans les défauts SRH :

$$n_1 = N_C \cdot \exp\left\{\frac{E_t - E_C}{k_B \cdot T}\right\} \quad \text{et} \quad p_1 = N_V \cdot \exp\left\{\frac{E_V - E_t}{k_B \cdot T}\right\} \quad (2.47)$$

Le taux de recombinaison SRH peut être déduit sous la forme suivante :

$$U_{SRH} = \frac{n \cdot p - n_i^2}{\tau_{SRH,n} \cdot (n + n_1) + \tau_{SRH,p} \cdot (p + p_1)} \quad (2.48)$$

2. Les centres de recombinaison Auger

La recombinaison Auger est le transfert de l'énergie de recombinaison d'un électron A vers un autre électron B situé dans la bande de conduction. Ce type de recombinaison dépend de la concentration de porteurs libres dans la bande de conduction : plus elle est importante, plus ce type de recombinaison sera grand :

$$U_{Aug} = (n \cdot p - n_i^2) \cdot (C_n \cdot n + C_p \cdot p) \quad (2.49)$$

avec $C_n = 2.8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ et $C_p = 0.99 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [32]. D'autres valeurs de coefficients peuvent être données [33–36].

3. La recombinaison radiative

Dans un semiconducteur à gap direct, la recombinaison radiative est dominante. L'électron se recombine directement de la bande de valence à la bande de conduction libérant un photon de même énergie que la bande interdite. Dans un semiconducteur à bande indirecte, ce type de recombinaison est très peu fréquent à température ambiante.

$$U_{Rad} = A \cdot (n \cdot p - n_i^2) \quad (2.50)$$

avec A, un coefficient de valeur $A = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [37] pour le Si.

Le taux total de recombinaison est donc la somme des trois taux précédents soit :

$$U = U_{SRH} + U_{Aug} + U_{Rad} \quad (2.51)$$

En combinant les équations 2.44 et 2.51, nous pouvons alors en déduire le temps de vie des porteurs excédentaires dans le composant. Plus ce temps est faible, plus le taux de recombinaison est importante. Dans une diode classique, ce phénomène est nuisible et réduit le rendement des cellules photovoltaïques PV.

De plus, un autre type de recombinaison est présent : celui des recombinaison de surface. En effet, une surface dégradée génère également des pièges à électrons qui diminuent encore la collecte des porteurs. Une attention particulière à la qualité de la surface doit être prise en compte lors de la fabrication des cellules PV.

2.4 Approximation par le modèle à deux diodes

Une cellule solaire est un composant électrique qui convertit un photon incident en charge mobile. Elle peut être approximée par un circuit équivalent en utilisant des modèles connus d'électronique analogique. La figure 2.17 résume les différentes approximations établies pour prédire le comportement d'une cellule photovoltaïque dans un circuit externe.

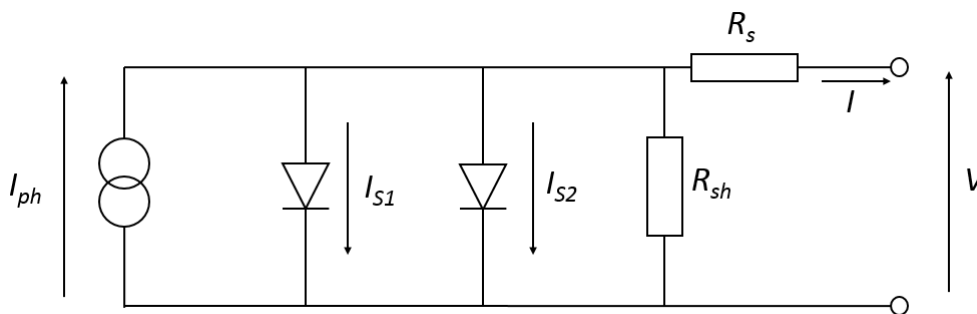


FIGURE 2.17 – Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque standard

Une cellule photovoltaïque est donc la composition d'un générateur de courant parfait, d'une résistance parallèle et de deux diodes en parallèle et enfin d'une résistance en série. La caractéristique $I(V)$ peut donc être approximée sous la forme suivante :

$$I(V) = I_{ph} - I_{S1} \cdot \left(\exp\left(\frac{e \cdot V}{n \cdot k_B T}\right) - 1 \right) - I_{S2} \cdot \left(\exp\left(\frac{e \cdot V}{n \cdot k_B T}\right) - 1 \right) - \frac{V + I R_s}{R_{sh}} \quad (2.52)$$

- I_S est le courant de saturation
- I_{ph} est le courant induit par l'illumination de la cellule. Dans le cas d'une diode idéale, $I_{ph} = I_{CC}$.
- e est la charge d'un électron.
- k_B et T sont respectivement la constante de Boltzmann et la température du système
- n est le facteur d'idéalité.

Une cellule PV délivre un courant, il est plus commun de la représenter en convention générateur. Plusieurs zones de la courbe représentée sur la figure 2.18 sont identifiables.

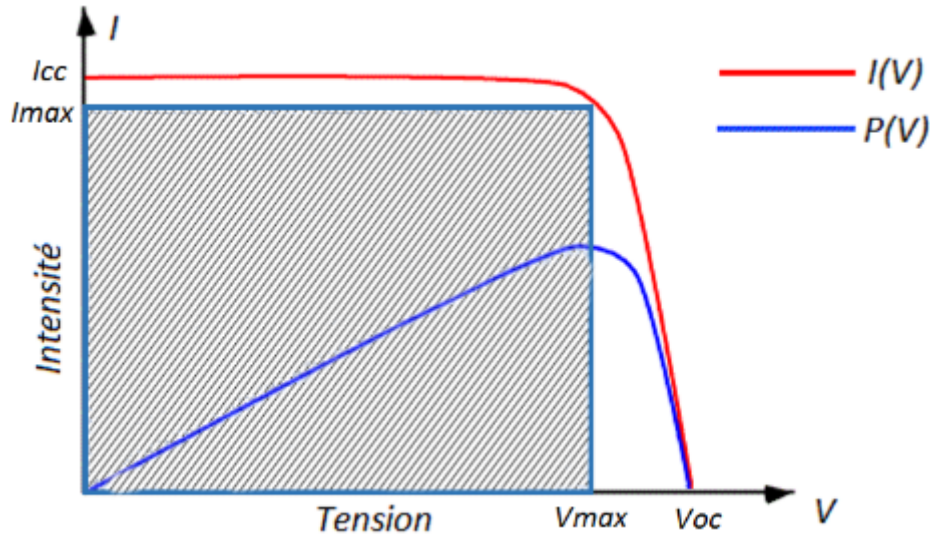


FIGURE 2.18 – Courbe IV classique d'une cellule photovoltaïque standard

- I_{CC} est le courant de court circuit. La cellule se comporte comme un générateur parfait. La pente $\frac{dV}{dI}$ correspond à la résistance shunt R_{sh} du composant.
- V_{CO} correspond à la tension à circuit ouvert. La pente $\frac{dV}{dI}$ correspond à la résistance série R_s du circuit équivalent.
- Au point P_{max} , la cellule solaire est au maximum de ses capacités. Lors de la conception d'un circuit électrique utilisant un cellule solaire comme générateur, ce point de fonctionnement est nécessaire pour que ce composant délivre une puissance maximale $P_{max} = V_{max} \times I_{max}$.

Grâce à l'équation (2.52), nous pouvons en déduire la tension du circuit ouvert V_{OC} en posant $I(V_{OC}) = 0$. Ce qui donne l'expression suivante :

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \cdot \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (2.53)$$

Le facteur d'idéalité FF est un paramètre qui détermine la tendance. Il est défini de cette manière :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{CC} \cdot V_{OC}} \quad (2.54)$$

Le facteur de forme dans le cas idéal ne peut pas être déterminé de manière analytique. Cependant, il peut être approximé par cette expression [38, 39] :

$$FF \approx \frac{V_{OC} - \ln(V_{OC} + 0,72)}{V_{OC} + 1} \quad (2.55)$$

Le paramètre le plus significatif d'une cellule photovoltaïque est son rendement énergétique η . Grâce aux valeurs de I_{max} et de V_{max} et en connaissant la puissance du flux lumineux incident à l'échantillon, le rendement énergétique se trouve en calculant le rapport :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{flux}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{CC} \cdot FF}{P_{flux}} \quad (2.56)$$

Lors d'une mesure sous soleil artificiel, les paramètres cités dans cette section nous renseignent sur les capacités électroniques de la cellule solaire.

2.5 Cellules solaires de différentes générations

2.5.1 Limite thermodynamique d'une cellule solaire

Nous avons vu comment fonctionne une cellule photovoltaïque d'un point de vue structure, diagramme énergétique et de génération de porteurs libres ainsi que les phénomènes de recombinaison qui peuvent se produire, bridant ainsi le rendement maximal du convertisseur. De plus, ce rendement maximal dépend fortement du matériau utilisé. Pour une cellule solaire monojonction standard, une limite thermodynamique empêche une cellule solaire d'atteindre 100 % d'efficacité. Elle est inhérente au matériau utilisé dans la conception de la cellule solaire. Considérons T_S , la température du soleil à sa surface et T_{cell} la température ambiante de la cellule photovoltaïque. Alors, il est possible de calculer le rendement de Carnot [40] :

$$\eta = 1 - \frac{T_{cell}}{T_S} \quad (2.57)$$

avec $T_S = 5700$ K pour la température à la surface du Soleil et $T_{cell} = 300$ K pour la température ambiante. Ainsi, une telle cellule solaire aurait un rendement maximal de 95 %.

Cependant, ce modèle a été amélioré dans les années 1960 par Schokley et Queisser [41] en intégrant dans le calcul du rendement maximal les hypothèses suivantes :

- Les photons incidents d'énergie inférieure à la bande interdite ne sont pas absorbés.
- Les photons absorbés, donc d'énergie supérieure ou égal à E_G , génèrent des paires électron/trou qui, après thermalisation possèdent une énergie égale à celle de la bande interdite.
- La mobilité des porteurs est considérée comme infinie.

Ainsi, nous voyons que dans les hypothèse de Schokley-Queisser, le rendement maximal est principalement limité par la valeur de la bande interdite, propriété intrinsèque du matériau utilisé. La figure 2.19 représente le rendement maximal que l'on peu obtenir en fonction de la bande interdite d'un semiconducteur. Pour le cas d'une cellule solaire monojonction en Si, le rendement maximal théorique selon les hypothèses de Schokley-Queisser est de 44 % [38]

Il y a donc deux objectifs majeurs à atteindre afin d'augmenter de manière drastique le rendement d'un convertisseur solaire en prenant en compte :

- La transparence d'un semiconducteur à certaines longueurs d'onde inférieures à la bande interdite est une perte d'énergie conséquente du spectre total incident du flux solaire.
- La perte par thermalisation des porteurs chauds lorsqu'un photon d'énergie supérieure à celle de la bande interdite est absorbée. En effet, le porteur créé lors de l'absorption du photon est d'énergie équivalente et se relaxe jusqu'à trouver un niveau d'énergie stable : celui de la bande interdite. L'énergie excédentaire est transférée au réseau cristallin sous forme de phonons.

La partie grisée de la figure 2.20 représente la partie du spectre solaire qui est transformée en porteurs libres par une cellule en Si classique.

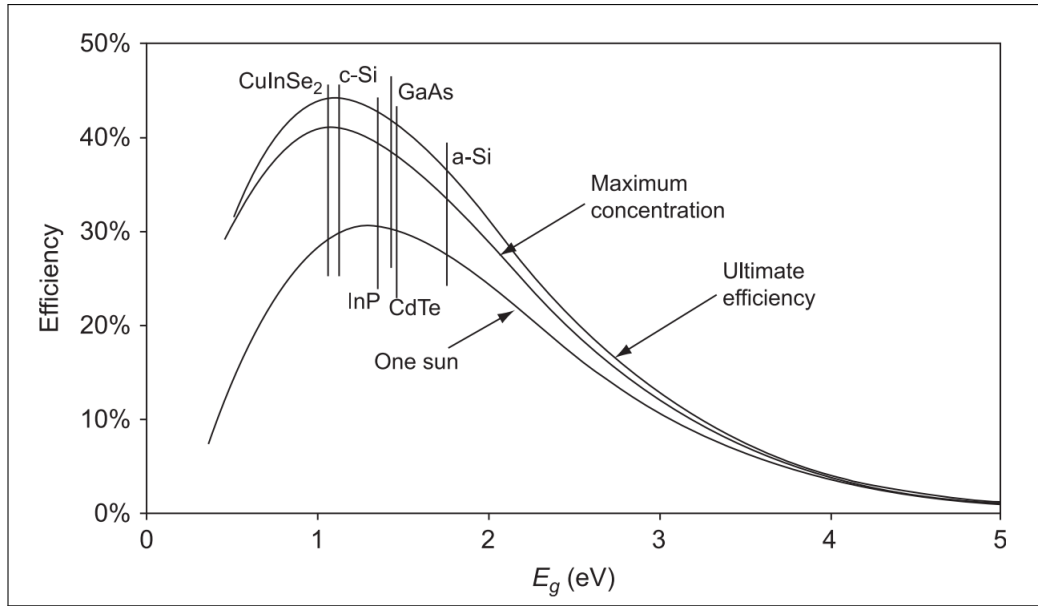


FIGURE 2.19 – Représentation des limites thermodynamique d'une cellule solaire en fonction de la valeur de la bande interdite du semiconducteur [41]

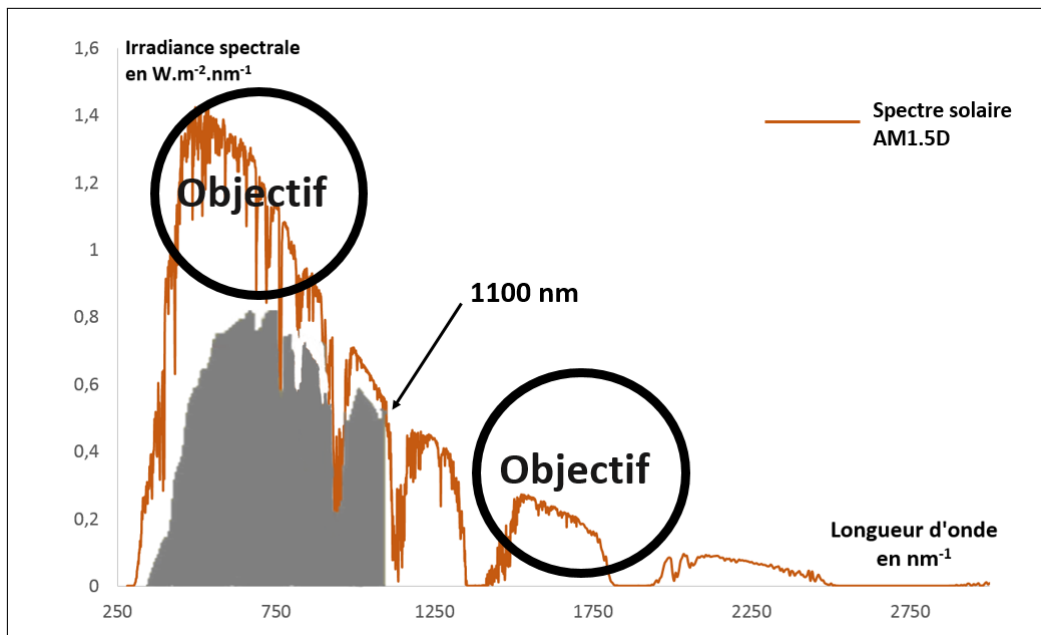


FIGURE 2.20 – Objectifs principaux pour l'amélioration du rendement de conversion
 Capturer les photons infrarouges qui sont transparents dans les cellules solaires en Si à cause de la bande interdite.
 Capturer les photons de plus hautes énergies qui thermalisent et se transforment en chaleur.

Plusieurs générations de cellules solaires se sont succédées. Aujourd'hui, les cellules de 3^{ème} génération sont en cours d'élaboration dans divers laboratoires dans le monde dans le but d'améliorer le rendement de conversion tout en restant économiquement compétitives. Le NREL [42] recense chaque mois les rendements records en laboratoire de toutes les cellules photovoltaïques de 1975 à nos jours (voir figure 2.26). Nous allons maintenant décrire, de manière non exhaustive, quelques principes des cellules de 3^{ème} génération .

2.5.2 Les cellules tandems

Une cellule tandem est une cellule photovoltaïque ayant une superposition de couches composées de différents semiconducteurs. Elles font parties de cellules à hétérojonction [43, 44]. L'avantage principal d'une telle technique est que ces cellules possèdent différentes bandes interdites et balayent ainsi une plus grande gamme de longueur d'onde du spectre solaire accessible à la photoconversion.

Le semiconducteur avec la bande interdite la plus grande est placé dans la partie supérieure de la cellule tandem ce qui permet une première absorption des photons à grande énergie. Ces électrons/trous sont collectés par la première jonction PN. Une jonction tunnel est ajoutée en dessous du premier conducteur pour favoriser le passage des porteurs libres générés dans la partie supérieure de la cellule. Ensuite, dans la partie plus basse de la structure, un autre matériau semiconducteur, avec une plus petite bande interdite, absorbe les longueurs d'onde plus faibles. La deuxième jonction PN collecte les nouveaux porteurs ainsi créés. La figure 2.21 schématise un exemple de cellules tandem avec deux semiconducteurs différents.

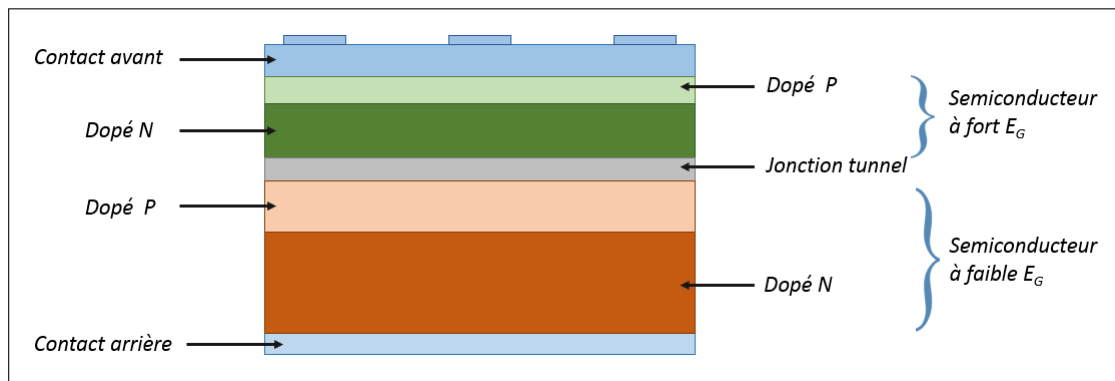


FIGURE 2.21 – Exemple de schéma d'une cellule tandem avec deux matériaux différents. (schéma hors échelle)

Ces cellules donnent des résultats records dans les laboratoires avec un rendement maximal obtenu de 44 % en 2016 [45] par le laboratoire Fraunhofer ISE et la société Soitec. Ce record a été obtenu sous concentrateurs optiques en dépassant la puissance d'un soleil en flux incident. Une étude théorique [38] montre qu'une superposition infinie de couche de semiconducteur permettrait d'atteindre un rendement maximal de 68,2 % voire 86,8 % sous concentrateur optique parfait.

La superposition des différents semiconducteurs se fabrique par MBE (Molecular Beam Epitaxy) [38]. De nombreuses étapes de fabrication sont nécessaires à la conception de ce type de cellule solaire et cela influence le prix et la robustesse de ces cellules PV.

2.5.3 Cellules à bande intermédiaire

Les cellules PV à bandes intermédiaires (IBSC) sont proposées afin d'augmenter le rendement pour un cellule monojonction donc avec un seul semiconducteur comme matériau [46]. Différentes approches ont été tentées dans le but de réaliser ce type de cellules 3^{ème} génération : des nanostructurations [47], des alliages de semiconducteurs avec l'effet de croisement évité (« anticrossing») des bandes [48] ou un semiconducteur possédant

des impuretés « profondes » dans la bande interdite [49].

Le principe d'une cellule à bande intermédiaire est d'intégrer de nouveaux niveaux énergétiques à l'intérieur de la bande interdite. Cette configuration donne ces deux niveaux énergétiques nommés E_L et E_H avec E_H la différence entre la bande de valence et le niveau intermédiaire et E_L entre la bande intermédiaire et la bande de conduction comme l'illustre la figure 2.22

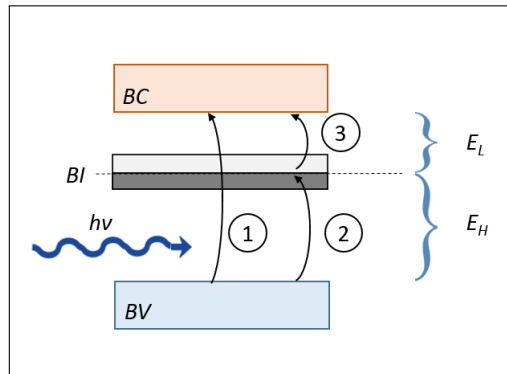


FIGURE 2.22 – Trois niveaux d'énergie sont disponibles avec différents photons d'excitations afin d'augmenter l'absorption du spectre solaire incident

Ce système permet l'absorption de trois photons au lieu d'un seul pour le cas classique. Le photon $h\nu$ 1 correspond au passage de la bande de valence à la bande de conduction. Ce photon est le plus énergétique. Les deux autres photons 2 et 3 mis en jeu sont les photons dont les énergies correspondent à E_H et E_L . Ainsi, des photons, qui normalement ne sont pas absorbés, participent à la conversion énergétique.

La conception d'un tel composant [50] se distingue par l'insertion dans la cellule d'un matériau à bande intermédiaire encadré par un zone P et une zone N. (voir figure 2.23).

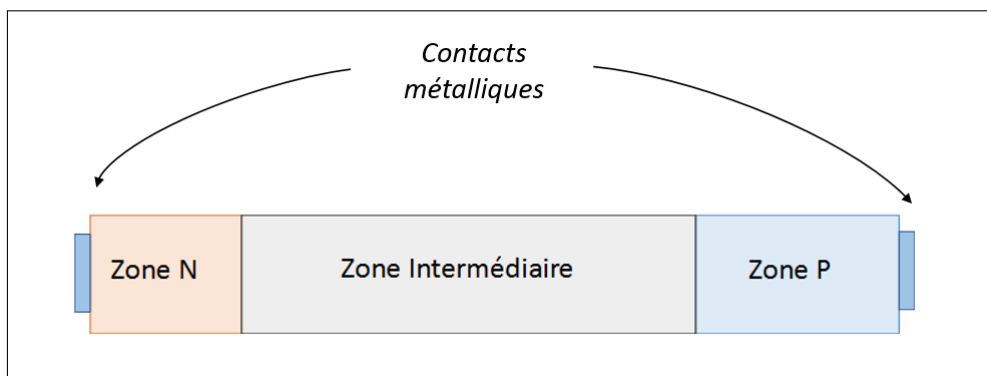


FIGURE 2.23 – Schéma illustrant le design d'une cellule à bande intermédiaire [50]

2.5.4 Cellules à porteurs chauds

Les cellules à porteurs chauds ou « hot carrier solar cells » utilisent les photons plus énergétiques du spectre solaire : c'est à dire les photons proches du bleu et de l'UV. Comme nous l'avons énoncé, les porteurs générés par des photons ayant une énergie plus grande

que la bande interdite thermalisent ou transfèrent leur surplus d'énergie au réseau sous forme de phonons. Les porteurs sont alors qualifiés de « chauds ».

Il est possible de collecter ces porteurs directement sans que ceux-ci puissent thermaliser [51]. Cependant, le temps de relaxation des porteurs chauds est de l'ordre de quelques picosecondes [52]. Les porteurs chauds doivent être collectés rapidement afin de transférer leur surplus d'énergie au système externe plutôt qu'au réseau cristallin. Le schéma 2.24 résume le principe de ces cellules 3^{ème} génération.

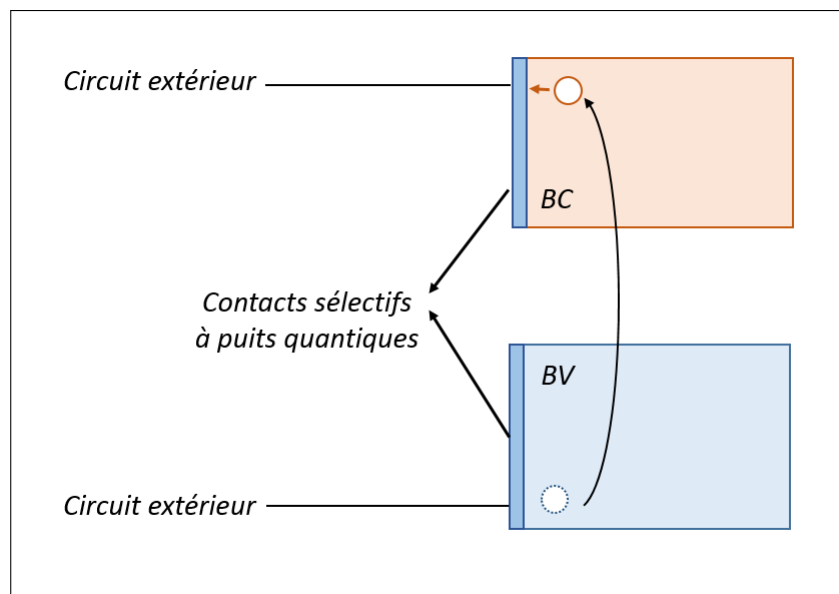


FIGURE 2.24 – Schéma énergétique d'une cellule à porteurs chauds.

Le photon incident a une énergie suffisante pour générer un exciton chaud. Des connecteurs spécifiques captent cet électron chaud afin de l'extraire dans le circuit externe.

Les cellules à porteurs chauds utilisent leur différence de température avec le système pour véhiculer l'énergie excédentaire. Du fait de la haute conductivité thermique de la plupart des semiconducteurs, il est difficile d'isoler ces porteurs afin qu'ils ne thermalisent pas. Il y a deux moyens pour réaliser cet objectif.

Le premier est d'utiliser des connecteurs métalliques spéciaux qui permettent de filtrer et extraire les porteurs chauds du reste [53, 54]. Les puits quantiques peuvent réaliser le filtrage [51].

Le deuxième moyen est de bloquer les phonons. Comme pour la densité d'états électroniques, les phonons ont également une distribution en densité selon leur énergie [55]. En façonnant la fonction de densité des phonons, il est possible de surcharger les phonons du réseau afin de bloquer les porteurs chauds dans leurs états excités.

Neanmoins, il n'y a pas encore d'expérience qui ont validé l'efficacité de ces cellules solaires.

2.5.5 Cellules à Multiplication d'excitons (MEG)

Les cellules solaires à multiplication sont des cellules possédant des structures permettant la génération d'au moins deux porteurs par photon absorbé.

La structuration à l'échelle nanométrique ouvre de nouvelles perspectives dans la conception de cellule solaire. En effet, à ces dimensions, des effets relatifs à la mécanique quantique commencent à apparaître.

L'approximation des niveaux d'énergie effectuée dans ce chapitre n'est plus valable. Lorsque les structures de l'ordre d'une maille sont confinées on parle alors de points / puits quantiques (quantum dots / wells). Ces puits quantiques discrétisent les niveaux énergétiques du système (voir figure 2.25).

La multiplication des excitons s'effectue par effet Auger inverse. C'est à dire que l'excédent d'énergie d'un électron chaud est transféré à un électron de la bande de valence. Ce nouvel électron photogénéré peut alors être collecté afin de multiplier le courant de sortie. L'effet Auger inverse est représenté sur la figure 2.25.

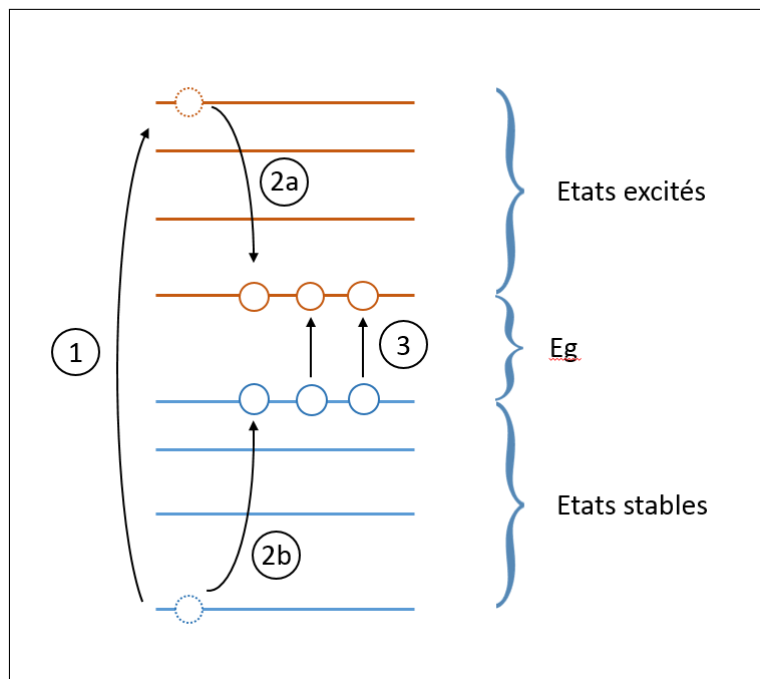


FIGURE 2.25 – Principe de multiplication dans une boîte quantique :

1. Génération d'une paire électron-trou « chauds ».
- 2a 2b, Transfert du surplus d'énergie à un électron situé dans un état fondamental.
3. Si l'énergie du photon incident le permet, d'autres électrons peuvent être arrachés.

Dans un premier temps, une paire électron trou est excitée par un photon d'une énergie suffisante. L'énergie cinétique de l'électron chaud est transférée à un électron lié du réseau afin de le passer dans un niveau excité. Si l'énergie du photon incident et par conséquent, l'énergie de l'électron chaud est suffisante, il est possible de générer une multitude de porteurs autant que l'énergie en surplus le permet.

Cette multiplication a déjà été observée dans des nanocristaux de Si colloïdaux [56] et étudiée pour des cristaux de PbS et PbSe colloïdaux [57]. Cette visualisation a été effec-

tuée par spectroscopie ultra rapide transverse d'absorption (ultrafast transient absorption spectroscopy).

Les cellules MIND qui nous concernent sont basées également sur la multiplication. Nous verrons donc l'effet Auger inverse plus en détail dans le prochain chapitre.

2.5.6 D'autres axes de recherches d'amélioration du rendement

La recherche dans les cellules PV est active et se divise en de nombreuses de thématiques. Nous avons décrit ci-dessus les innovations qui utilisent des principes proches de notre technologie MIND mais d'autres thèmes sont également étudiés. En voici une liste non exhaustive que nous pouvons retrouver sur le diagramme du laboratoire NREL [42].

Les cellules solaires organiques

Les cellules solaires organiques (OPV), comme leur nom l'indique, utilisent des matériaux organiques pour la génération de porteurs par excitation photonique. Les bandes de valence et de conduction sont remplacées par les bandes HOMO (BV) et LUMO (BC). Cependant, leur principe de fonctionnement reste le même. Un photon excite un état fondamental du matériaux et génère ainsi un porteur libre qui est collecté et envoyé dans un circuit électronique externe.

Comme pour les cellules inorganiques, un composant organique doit être divisés en deux : une zone P et une zone N. Cette caractéristique dépend du matériau organique utilisé. Nous pouvons citer comme exemple , le 5,10,15,20-Tétraphénylporphyrine qui est de type P ou le 5,10,15,20-Tétra(4-pyridinyl)porphyrine qui est de type N.

En 2016, le record des cellules organiques est de l'ordre de 12 % de rendement [42].

Les cellules pérovskites

Les études sur les cellules pérovskites sont actives depuis ces 10 dernières années. Ces cellules ont des principes qui se basent sur un "mélange" de cellules organiques et inorganiques sur une structure de pérovskites.

La pérovskite désigne à l'origine du CaTiO_3 . Mais les cellules PV à pérovskite se basent sur la structure cristalline de ce minéral mais ne comportent pas forcément les mêmes atomes que la maille de la pérovskite originale. Les cellules PV à pérovskite les plus communes sont à base de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ où X est un halogène. La bande interdite de ces semi-conducteur est de l'ordre de 1,6 eV et peut varier jusqu'à 2,3 eV.

Ces cellules solaires ont fait de grands progrès en matière de rendement ces dernières années jusqu'à atteindre 22,1 % en 2016 en laboratoire [42].

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la base de la physique des semiconducteurs nécessaire à la compréhension du fonctionnement des cellules solaires. Les équations

annotées dans cette partie ont été appliquées dans le cas du design des nouveaux échantillons. Les cellules que nous proposons de fabriquer, s'inscrivent dans la thématique de recherche de plusieurs laboratoires de pointe mondiaux dans le domaine des cellules à haut rendement. En effet, les cellules type MIND possèdent plusieurs caractéristiques permettant de les classer comme étant des cellules à bande intermédiaire qui utilisent la multiplication dans une nanostructure enterrée à quelques nanomètres de la surface. La géométrie, le fonctionnement ainsi que les hypothèses originales fondant la technologie de cellules MIND sont décrits dans le chapitre suivant.

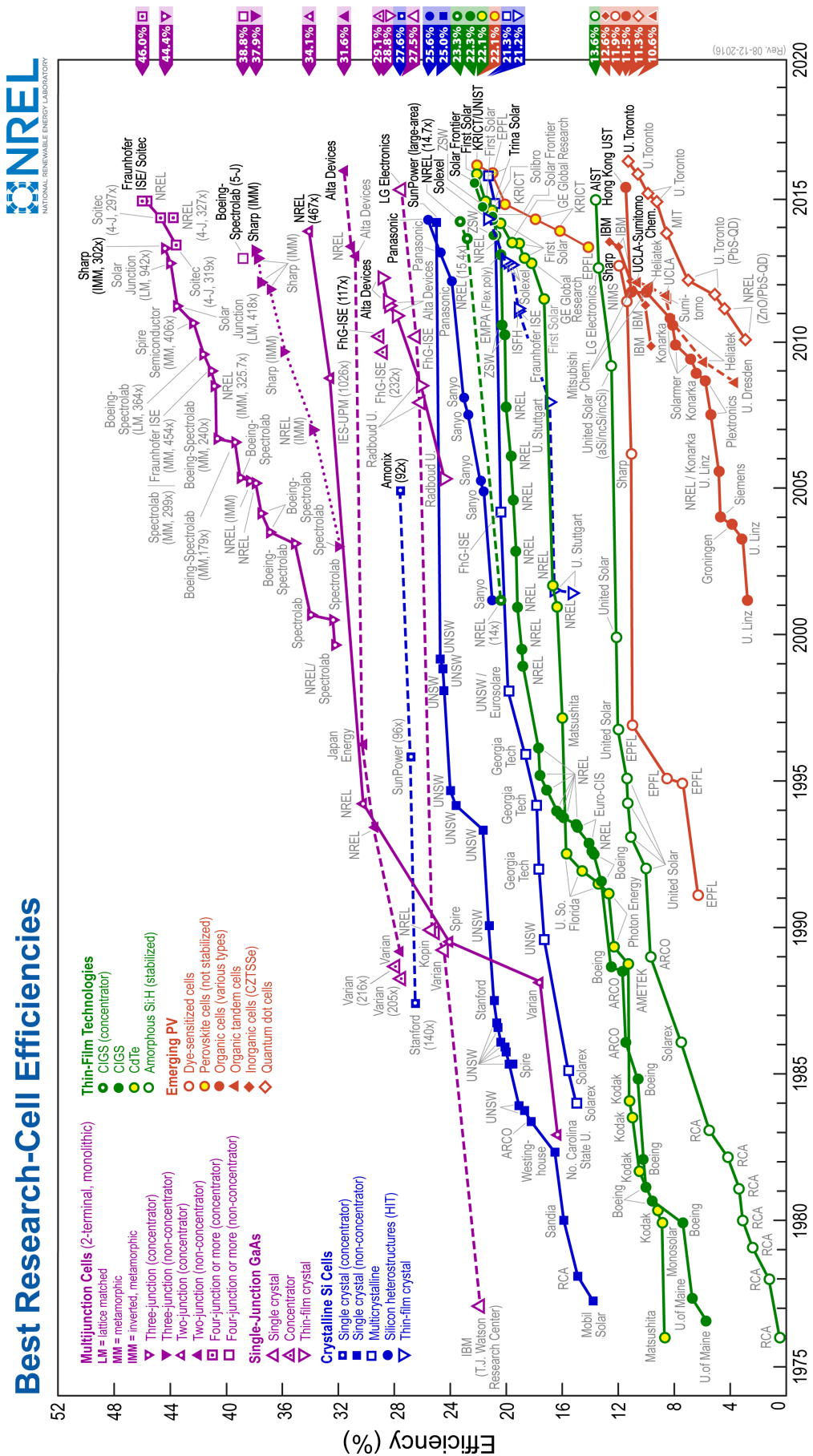


FIGURE 2.26 – Recensement de tous les records en laboratoire de rendements des différentes cellules solaires [42]

2.7 Références

- [1] M. Planck. Distribution of energy in the spectrum. *Annalen der Physik*, 4 :553–563, 1901.
- [2] Volker Quaschnig. *Understanding Renewable Energy Systems*. Deuxième édition, 2016. page 46.
- [3] Rock I. Bush Isabelle F. Scholl Marcelo Emilio, Jeff R. Kuhn. Measuring the solar radius from space during the 2003 and 2006 mercury transits. *Cornell University Library*, 5 Mars 2012.
- [4] L'Observatoire de Paris. Nouvelle définition de l'unité astronomique : 149 597 870 700 mètres exactement. Communiqué de presse, 2012.
- [5] D. R. Williams. "Sun Fact Sheet". NASA Goddard Space Flight Center. Retrieved 12.08.2013.
- [6] F. Kaster and A.T. Young. Revised optical air mass tables and approximation formula. *Applied Optics*, 28 :4735–4738, 1989.
- [7] ASTM G-173-03, Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances : Direct Normal and Hemispherical on 37°Tilted Surface. *Book of Standards*, 14.04, 2012.
- [8] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc, 90ème édition, 2009.
- [9] William C. O'Mara. Handbook of semiconductor silicon technology. pages 349–352, 1990.
- [10] Vladimir L. Indenbom Boris K. Vainshtein, Vladimir M. Fridkin. Modern crystallography 2 : Structure of crystals. page 67, 2000.
- [11] L. Brillouin. *Wave Propagation in Periodic Structures*. Deuxième édition, 1963.
- [12] M. L. Cohen. *Pseudopotential Calculation for II-VI Compounds*. 1967. page 462.
- [13] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. 1964. Cambridge University Press.
- [14] N. D. Mermin N. W. Ashcroft. *Solid State Physics*. 1976. Saunders College Publishing.
- [15] C. Kittel. *Quantum Theory of Solids*. 1963. Wiley.
- [16] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Eighth édition, 1964.
- [17] M. Basta. *Low-energy photovoltaic conversion in MIND structures*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2013. page 27.
- [18] Douglas C. Giancoli. *Physique générale : Ondes, optique et physique moderne*. 2ème édition, 2004. p. 340.
- [19] A. Coche G. Bertolini. *Semiconductor Detectors*. 1968. North Holland Publishing Co.
- [20] J.S. Blackmore. Carrier concentrations and fermi levels in semiconductor. *Electron. Commun.*, 29(131), 1952.

- [21] Simon M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 3rd edition edition, 2009.
- [22] Martin Green. Intrinsic concentration, effective density of states and effective mass of silicon. *Journal of Applied Physics*, 67(6) :2944 – 2954, April 1990.
- [23] Green MA. Sproul AB. Improved value for the silicon intrinsic carrier concentration from 275 to 375 k. *Journal of Applied Physics*, 70 :846–854, 1991.
- [24] A.G. Miles. *Deep Impurities in Semiconductors*. Wiley, New York, 1973.
- [25] R.G. Pires, R.M. Dickstein, S.L. Titcomb, and R.L. Anderson. Carrier freezeout in silicon. *Cryogenics*, 30(12) :1064 – 1068, 1990.
- [26] L. Narici and D. H. Douglass. Ionization energy and mobility measurement in si :b. *Phys. Rev. B*, 34 :1126–1129, Jul 1986.
- [27] James Clerk Maxwell. *Traité d'Électricité et de Magnétisme*.
- [28] Keevers MJ. Green MA. Optical properties of intrinsic silicon at 300 k. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 3, 1995.
- [29] Green MA. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 k including temperature coefficients. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 :1305–1310, 2008.
- [30] Jože Furlan and Slavko Amon. Approximation of the carrier generation rate in illuminated silicon. *Solid-State Electronics*, 28(12) :1241 – 1243, 1985.
- [31] Adolf Fick. Über diffusion. *Annalen der Physik und Chemie*, 94 :59–86, 1855.
- [32] Peter T. Landerg. *Recombination in semiconductors*. University of Cambridge, 1991.
- [33] J. Dziewior and W. Schmid. Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon. *Applied Physics Letters*, 31(5) :346–348, 1977.
- [34] R. A. Sinton and R. M. Swanson. Recombination in highly injected silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 34(6) :1380–1389, Jun 1987.
- [35] S. W. Glunz, D. Biro, S. Rein, and W. Warta. Field-effect passivation of the sio₂si interface. *Journal of Applied Physics*, 86(1) :683–691, 1999.
- [36] Mark J. Kerr and Andres Cuevas. General parameterization of auger recombination in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 91(4) :2473–2480, 2002.
- [37] M.H. Pilkuhn. *Light emitting diodes, Handbook of Semiconductors*. T.S. Moss (Ed.), Vol. 4, North Holland, p. 539.
- [38] Tom Markvart Augustin McEvoy, L. Castaner. *Solar Cells : Materials, Manufacture and Operation*. Academic Press, 2nd edition edition, 2012.
- [39] M.A. Green. *Silicon Solar Cells Advanced Principles and Practice*. University of New South Wales, 1995.
- [40] P.T. Landsberg and V. Badescu. Solar energy conversion : list of efficiencies and some theoretical considerations part ii—results. *Progress in Quantum Electronics*, 22(4) :231 – 255, 1998.

- [41] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :510–519, 1961.
- [42] NREL. Research cell record efficiency chart. 2016.
- [43] Masafumi Yamaguchi. Multi-junction solar cells and novel structures for solar cell applications. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1–2) :84 – 90, 2002.
- [44] J. M. Olson, S. R. Kurtz, A. E. Kibbler, and P. Faine. A 27.3% efficient Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs tandem solar cell. *Applied Physics Letters*, 56(7) :623–625, 1990.
- [45] Wolfgang Guter, Jan Schöne, Simon P. Philipps, Marc Steiner, Gerald Siefer, Alexander Wekkeli, Elke Welser, Eduard Oliva, Andreas W. Bett, and Frank Dimroth. Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight. *Applied Physics Letters*, 94(22) :223504, 2009.
- [46] Antonio Luque and Antonio Martí. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :5014–5017, Jun 1997.
- [47] A. Martí, L. Cuadra, and A. Luque. Quantum dot intermediate band solar cell. In *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000*, pages 940–943, 2000.
- [48] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. Band anticrossing in GaInAs alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1221–1224, Feb 1999.
- [49] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination. *Physica B, Condensed Matter*, 382 :320–327, 2006.
- [50] Elisa Antolín Antonio Luque Inigo Ramiro, Antonio Martí. Review of experimental results related to the operation of intermediate band solar cells. *IEEE Xplore*, 26 Nov. 2014.
- [51] P. Würfel. Solar energy conversion with hot electrons from impact ionisation. *Sol. En. Mater Sol. Cells*, 46 :43–56, 1997.
- [52] M.A. Green. Third generation photovoltaics : solar cells for 2020 and beyond. *Physica E*, 14 :65–70, 2002.
- [53] R. T. Ross and A. J. Nozik. Efficiency of hot-carrier solar energy converters. *Journal of Applied Physics*, 53 :3813–3818, may 1982.
- [54] D. König S. Shrestha T. Walsh G.J. Conibeer, C.-W. Jiang and M.A. Green. Selective energy contacts for hot carrier solar cells. *Thin Solid Films*, 516 :6968–6973, 2008.
- [55] C.B. Honsberg. *17th European Photovoltaics Science and Engineering Conference, Munich, Germany, 2001.*
- [56] Matthew C. Beard, Kelly P. Knutsen, Pingrong Yu, Joseph M. Luther, Qing Song, Wyatt K. Metzger, Randy J. Ellingson, and Arthur J. Nozik. Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals. *Nano Letters*, 7(8) :2506–2512, 2007.

- [57] J. C. Johnson P. Yu O. I. Micic A. J. Nozik A. Shabaev R. J. Ellingson, M. C. Beard and A. L. Efros. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal pbse and pbs quantum dots. *Nano Letters*, 5(5) :865–871, 2005.

Chapitre 3

Cellules photovoltaïques à multiplication

Sommaire

3.1 Introduction aux cellules PV à multiplication étudiées type MIND	45
3.1.1 Représentation schématique des cellules étudiées	45
3.1.2 Profil de dopage des cellules type MIND de première génération . .	46
3.2 Propriétés d'un semiconducteur à fort dopage de phosphore	48
3.2.1 Transition de Mott	48
3.2.2 Taux de ionisation du phosphore dans le Si surdopé	50
3.2.3 Mobilité des porteurs dans un semiconducteur surdopé	51
3.3 Les défauts intrinsèques dans le Si	52
3.3.1 Les lacunes simples	52
3.3.2 Les bilacunes	54
3.3.3 Agrégats de lacunes : le cas des hexavacances	57
3.4 L'interface amorphe-cristalline	57
3.4.1 Le silicium amorphe	57
3.4.2 Diagramme énergétique de l'interface a-Si / c-Si	59
3.4.3 Segton et segmatter	60
3.5 La multiplication des électrons dans les cellules type MIND	61
3.5.1 Description de l'effet Auger inverse	61
3.5.2 Mécanismes d'extraction et de recombinaison des électrons secondaires	62
3.5.3 Ordre de multiplication	65
3.5.4 Rendement d'une cellule à multiplication	65
3.6 Conclusion	67
3.7 Références	67

Ce chapitre est consacré à la description de la technologie que nous avons traitée de cellule photovoltaïque à haut rendement. Nous avons vu précédemment les limites qu'impose le silicium en matière de photoconversion et les techniques pour contourner les problèmes. Les cellules PV type GPC sont basées sur le modèle MIND [1, 2] dont nous allons expliquer le fonctionnement théorique et les hypothèses à la base de la technologie.

Les cellules type MIND font partie de la classe des cellules MEG où des porteurs faiblement liés et stockés dans des nanostructures peuvent être libérés grâce à des électrons chauds produits par des photons de haute énergie. Ainsi, il est possible d'augmenter le courant de sortie et par conséquent, d'accroître le rendement global. Pour piéger ces électrons, une nanostructuration entre une interface silicium amorphisé et du silicium cristallin doit être réalisée [3]. Des défauts de type "bilacunes" ont comme propriété de stocker des électrons dans des gammes énergies situées dans la bande interdite. Nous allons exploiter cette propriété.

3.1 Introduction aux cellules PV à multiplication étudiées type MIND

Nous nous sommes attachés à sur un approfondissement basé sur des études opto-électroniques expérimentales sur d'anciens échantillons que nous allons nommer "de première génération" fabriqués par l'équipe du Professeur Kuznicki [4]. Nous allons, dans un premier temps, décrire leur géométrie ainsi que leur fabrication. Nous présenterons nos résultats des mesures optiques et électroniques des échantillons réalisés dans le chapitre suivant.

3.1.1 Représentation schématique des cellules étudiées

Les cellules type MIND bénéficient d'une géométrie particulière. Il s'agit d'une jonction PN classique en silicium monocristallin de bonne qualité dans laquelle une couche d'épaisseur nanométrique de silicium amorphisé générée par implantation ionique [5] a été enterrée à une centaine de nanomètres en dessous de la surface. Ainsi, les échantillons suivent le schéma de la figure 3.1. Cette figure présente les différentes couches des cellules MIND. Voici une brève description de ces couches en fonction de la profondeur en commençant par la face avant supérieure vers la face arrière du composant :

- les contacts en face avant sont des électrodes en Ag avec des doigts espacés de 5 mm permettant l'extraction des électrons générés par la cellule PV MIND en fonctionnement.
- une couche de passivation en SiO_2 de 80 nm protégeant le silicium de la cellule PV MIND en évitant l'oxydation native.
- une couche de c-Si avec comme propriété d'être surdopée en phosphore, et d'avoir une largeur d'environ 180 nm.
- une couche de Si amorphisé d'une épaisseur de quelques nanomètres (20 nm en moyenne)
- une nouvelle couche de c-Si dopé phosphore mais avec une concentration plus faible que celle de la couche supérieure.

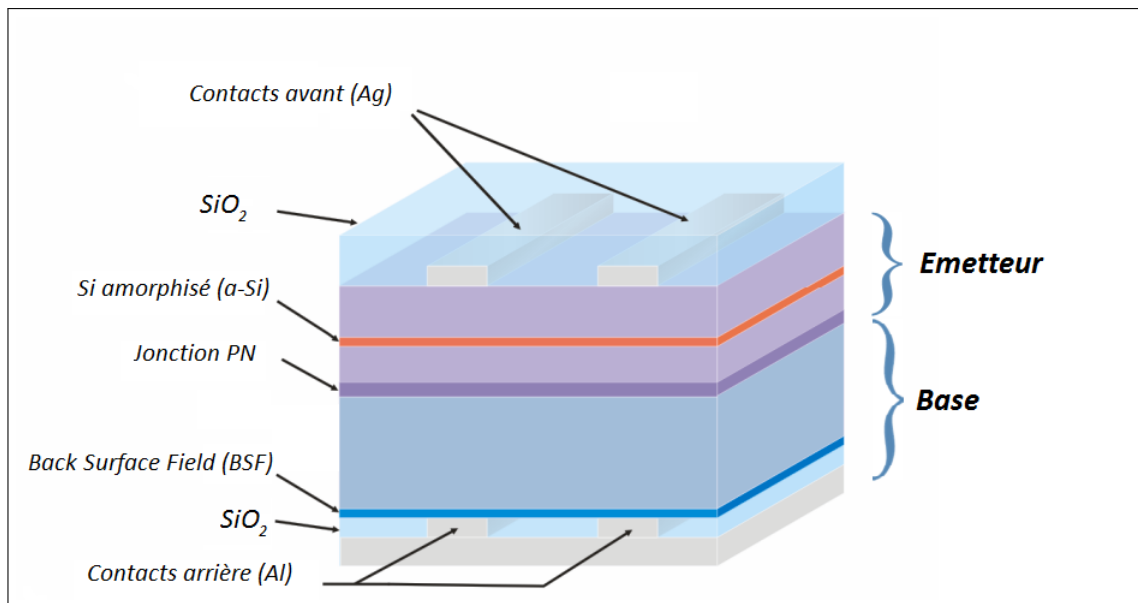


FIGURE 3.1 – Design d'une cellule type MIND

- une jonction PN qui sépare le composant en émetteur et base. Cette jonction se situe à 1 μm en dessous de la surface de passivation
- un cristal de Si dopé au bore avec une concentration de 5×10^{15} atomes par cm^{-3} .
- un BSF (Back Surface Field) ou un surdopage de bore en face arrière dans le but de générer une homojonction p+/p avec un champ électrique associé. Cette couche sert à améliorer la collecte des trous en diminuant les recombinaisons surfaciques. [6].
- une nouvelle passivation de SiO_2 afin de confiner certaines longueurs d'onde pénétrant jusqu'à la face arrière.
- les électrodes arrière en Al pour extraire les trous sous rayonnement.

Les cellules type MIND ont une architecture très proche d'une architecture de cellule PV classique à la différence d'une couche amorphisée de Si, enterrée à 180 nm de profondeur en dessous de la surface de passivation. Les hypothèses et la modélisation concernant la multiplication des électrons dans ce type de structure se situent à l'interface a-Si / c-Si.

3.1.2 Profil de dopage des cellules type MIND de première génération

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le paramètre le plus important est le profil du dopage. Les anciens échantillons ont été fabriqués au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) à Toulouse avec une collaboration de la société Delta-Solar.

Le matériau de base qui sert de substrat à ces cellules solaires est de type P dopé au bore et d'une grande pureté cristalline. En effet, les défauts initiaux lié au substrat doivent être en très faible concentration afin de considérer uniquement les défauts générés par le processus de fabrication liés à nos échantillons. Le wafer substrat provenant de la société TOPSIL possède les caractéristiques suivantes regroupées dans le tableau 3.2 :

Diamètre du wafer	4 pouces
épaisseur	$525 \pm 35 \mu\text{m}$ ou $250 \mu\text{m}$
Orientation cristalline	(100)
type	P
Dopage	Bore
Résistivité	$4.0 - 10.0 \Omega.\text{cm}$
Dopage de la base	$5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
Face avant	Polie
Face arrière	Polie

FIGURE 3.2 – Récapitulatif des paramètres choisis pour la fabrication des échantillons tests type MIND de la première génération

Pour intégrer les dopants dans le substrat, il existe deux techniques : l'implantation ou la diffusion.

L'implantation consiste à bombarder le substrat d'ions afin qu'ils pénètrent à l'intérieur de la structure cristalline ce qui va modifier les propriétés cristallines, chimiques et physiques d'un matériau. La diffusion est la propagation dans le substrat de dopants depuis une "source" placée en surface de l'échantillon par le biais d'un four thermique contrôlé.

Ces deux techniques sont utilisées lors de la fabrication des cellules solaires type MIND et seront présentées par la suite. L'étude de la dégradation structurale après implantation ionique a été le sujet d'une étude plus approfondie par photoluminescence à basse température présentée dans le chapitre 6.

Pour fabriquer les cellules PV de type MIND, les deux techniques ont été utilisées afin de former à la fois la sous-structure enterrée amorphisée / cristalline et la jonction PN afin de créer la base et l'émetteur de la diode. Les mesures SIMS (Spectroscopie de masse à Ionisations Secondaires ou Secondary Ion Mass Spectrometry) ont permis de déterminer le profil post-intégration des dopants comme le montre la figure 3.3.

Ainsi, nous pouvons voir que ces cellules possèdent un très fort dopage en surface. Les propriétés optoélectroniques d'un tel composé diffèrent du cas classique où le semiconducteur est peu dopé.

Cette introduction aux cellules PV de type MIND pourrait se prolonger par l'étude de nombreux cas particuliers dans le domaine des semiconducteurs et nous allons voir dans la suite de ce chapitre les notions qui ont été nécessaires dans la conception et la réalisation des nouveaux prototypes fabriqués pendant nos travaux.

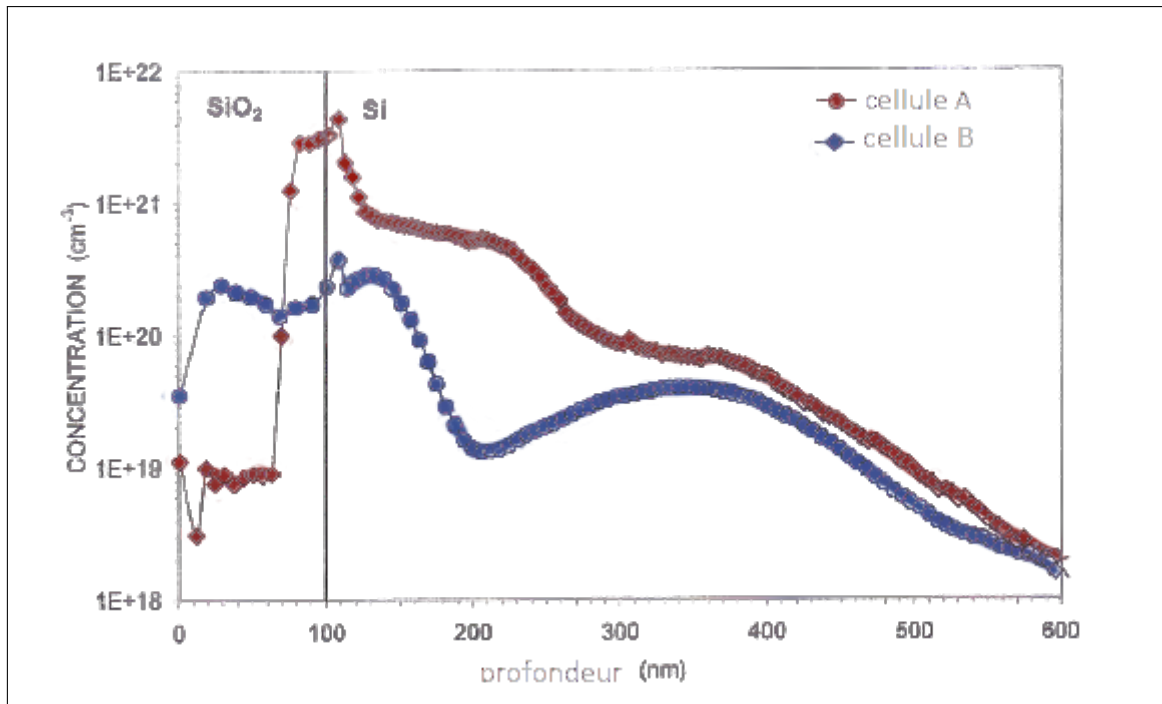


FIGURE 3.3 – Profil de dopage des anciennes cellules étudiées post-traitement sur un substrat de bore [4].

Ces deux cellules ont subi une implantation de phosphore à travers 100 nm de couche de passivation. La concentration de dopants a été mesurée au laboratoire du LAM du centre de recherche public Gabriel Lipmann au Luxembourg.

3.2 Propriétés d'un semiconducteur à fort dopage de phosphore

La figure 3.3 montre que les cellules MIND de première génération comportent un fort dopage de phosphore dans l'émetteur supérieur de la structure. Une prévision des porteurs libres dans cette zone est nécessaire pour déterminer, entre autre, l'absorption des photons incidents à la cellule photovoltaïque. Une étude sur l'ionisation des atomes de phosphore dopants en fonction de leur concentration a été menée afin d'atteindre un niveau optimal pour la fabrication des futurs échantillons.

3.2.1 Transition de Mott

Le phosphore permet d'augmenter la concentration des électrons d'un semiconducteur à l'équilibre. Le Si intrinsèque à température ambiante présente 10^{11} porteurs.cm⁻³. L'ajout d'atome de phosphore dans le cristal de Si va augmenter la concentration de porteurs libres à l'équilibre. Les équations permettant de trouver la concentration des électrons dans le semiconducteur non dégénéré ont été établies dans le chapitre 2 (voir l'équation 2.25 pour le cas d'un semiconducteur dopé N).

Un atome de phosphore va remplacer un atome de silicium de la maille cristalline. La périodicité du cristal est brisée, et de nouveaux niveaux apparaissent localement. Dans le cas du phosphore, le niveau d'énergie de l'orbitale dans son état fondamental est de $E_{P0} = -45,31$ meV [7] en dessous de la bande de conduction. Considérons que ce niveau

d'énergie dans son état fondamental ne dépend que de la concentration d'atomes dans le cristal de Si. En effet, il dépend faiblement de la température [8].

Supposons que les atomes de phosphore ont une distribution spatiale homogène, avec une distance moyenne dépendant uniquement de la concentration implantée dans le cristal de Si. Cette approximation reste assez proche de la réalité [9, 10]. Lorsque $N_D < 1 \times 10^{16}$ atomes.cm⁻³, les atomes de phosphore sont éloignés les uns des autres et n'interagissent pas entre eux [11]. Lors de mesures par spectroscopie infrarouge, la réponse des dopants est bien définie par un pic de largeur 4,97 μeV [12]. Cependant, plus la concentration des atomes de phosphore augmente, plus la distance moyenne entre deux atomes diminue. Si la concentration dépasse $N_D > 1 \times 10^{16}$ atomes.cm⁻³, des interactions liées à la force de Coulomb commencent à apparaître et la bande des dopants s'élargit. Cette situation se produit lorsque la distance moyenne est de l'ordre de deux rayons de Bohr [13].

Si la concentration en atomes de phosphore continue d'augmenter, des agrégats (cluster) de dopants peuvent se former. Ils se regroupent non seulement par paire, mais aussi par groupe de différentes tailles [11, 13–15]. Ce phénomène donne naissance à deux conséquences majeures :

- La bande de dopant va s'élargir. Les dopants interagissent les uns avec les autres par les forces de Coulomb [11].
- La bande n'est plus centrée sur la valeur $E_{P0} = -45,31$ meV mais va se rapprocher de plus en plus de la bande de conduction du Si [14]. Il y a un effet de "bandtailing".

Enfin, lorsque la concentration atteint la valeur limite notée $N_{crit} = 3,91 \times 10^{18}$ atomes par cm⁻³ [16], la bande de dopant fusionne avec la bande de conduction de Si. A l'échelle microscopique, cela signifie que les électrons non ionisés des atomes de phosphore se déplacent de cluster en cluster à l'intérieur de la bande de dopants. Ce phénomène est appelé la transition de Mott ou (Metal-Insulator Transition).

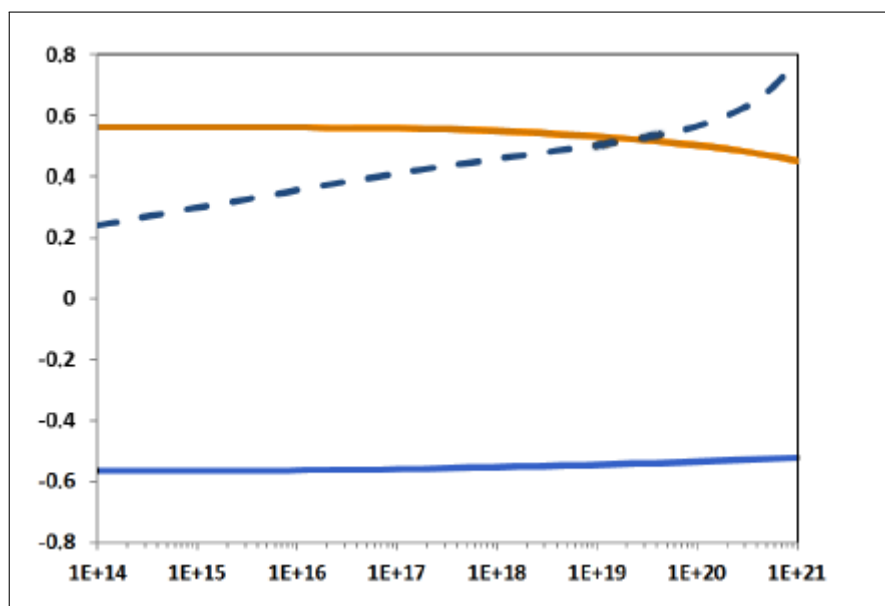


FIGURE 3.4 – Évolution de l'énergie de Fermi dans le Si extrinsèque en fonction de la concentration de dopant

Il est possible de modéliser la densité d'états de la bande de dopants à partir des approximations citées ci-dessus. Elle se base sur les références [17–27]. La figure 3.4 montre l'évolution de l'énergie de Fermi en fonction de la concentration de phosphore dans le silicium. Cette modélisation est calculée grâce à un logiciel en ligne du nom de "PVLighthouse" [28].

3.2.2 Taux de ionisation du phosphore dans le Si surdopé

En s'ionisant, le phosphore donne un électron au réseau ce qui a pour effet l'amélioration de la conductivité du semiconducteur. Lorsque qu'il est à faible concentration, le nombre d'électrons par cm^3 dans le réseau est égal à la concentration N_d d'atomes de phosphore puisque ceux-ci sont tous ionisés. Au-delà de cette limite, les atomes de phosphore ne sont ionisés seulement qu'en partie et la concentration de porteurs partagés dans la bande de conduction n'est plus égale au taux des atomes de phosphores présents dans la structure. On parle alors d'ionisation incomplète des dopants.

En connaissant l'énergie de Fermi, la densité d'états du dopant D_{dop} ainsi que la densité d'états de la bande de conduction notée D_C , il est possible de calculer par récurrence la concentration de dopants ionisés [17] :

$$N_D^+ = \int_{-\text{inf}}^{E_{\text{max}}} [D_{dop}(E) + D_C(E)] \cdot f(E, E_F) dE \quad (3.1)$$

avec $f(E, E_F)$, la distribution de Fermi-Dirac et E_{max} , une valeur d'énergie située au dessus de la bande de conduction. La figure 3.5 représente le taux d'ionisation qui est le ratio de N_D^+/N_D en % ainsi que la concentration d'atomes de phosphore non ionisés dans le cristal en fonction de la concentration de dopants introduits.

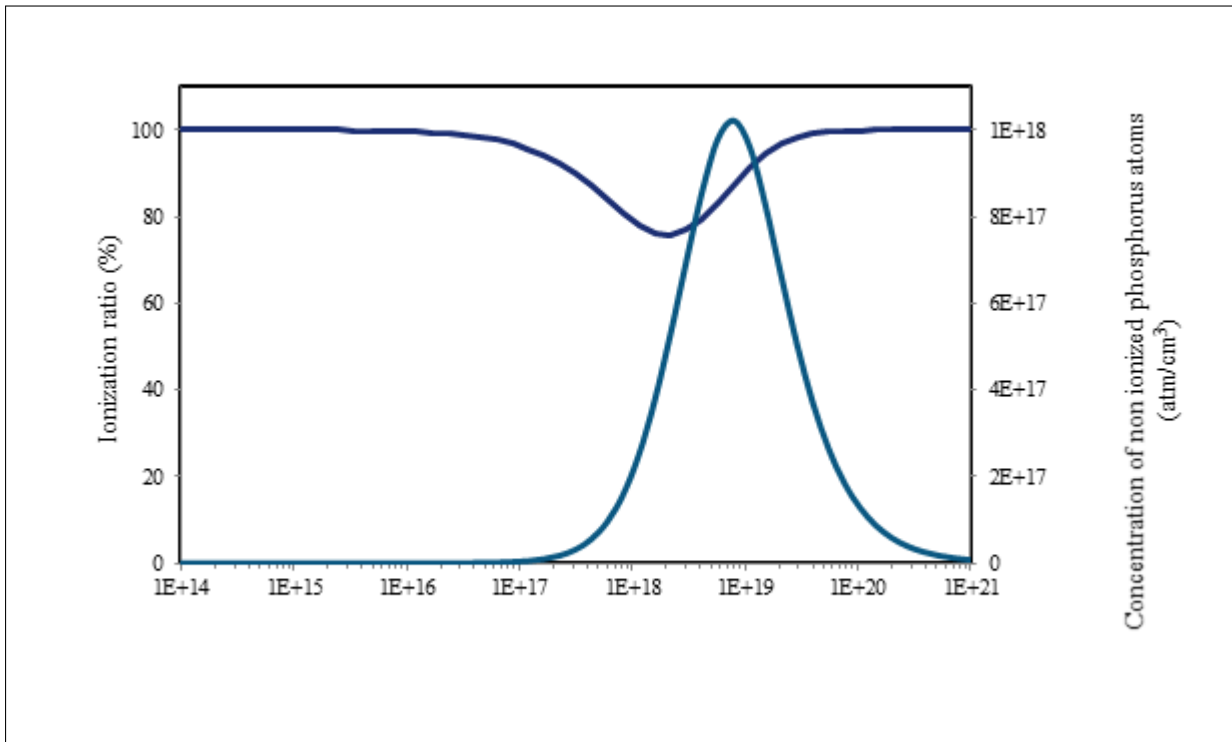


FIGURE 3.5 – Pourcentage d'ionisation du phosphore en fonction de sa concentration dans un cristal de Si

Ce graphique montre que le taux d'ionisation atteint le minimum de 75% à N_{crit} et remonte petit à petit jusqu'à la valeur maximale de 100%. Ceci s'explique par le fait que le surdopage induit une réduction de la bande interdite du Si jusqu'à fusion avec la bande de phosphore situées à 45 meV en dessous de la bande de conduction. La bande de conduction est l'énergie minimum que les électrons doivent posséder afin de les considérer comme délocalisés dans la structure complète du cristal. Donc, dès que la bande de phosphore et la bande de conduction ne font plus qu'une, les électrons du phosphore « se mélangent » avec ceux des électrons provenant de d'autres endroits du réseau. La gaussienne présente sur cette courbe représente la concentration d'atomes de phosphore non ionisés en fonction de la concentration totale. Il y a un maximum à la concentration de 8.10^{18} atomes par cm^3 . De plus, une plage de concentration de dopants est visible pour une structure possédant un nombre abondant d'électrons piégés dans la bande des dopants aux alentours de N_{crit} . Cette propriété a été utilisée lors de l'élaboration de la nouvelle génération de cellule PV de type MIND.

3.2.3 Mobilité des porteurs dans un semiconducteur surdopé

La présence du phosphore réduit la mobilité des porteurs libres dans le cristal. Par exemple, prenons le cas des trous dans un environnement dopé N. Les trous ont une plus grande probabilité de rencontrer un électron en augmentant leur nombre dans la structure. Ainsi, la durée de vie moyenne des trous diminue en fonction de la concentration de dopant présent dans la zone N. Le graphique 3.6 trace l'évolution de la longueur de diffusion des trous dans la zone N en fonction du taux de dopage de phosphore.

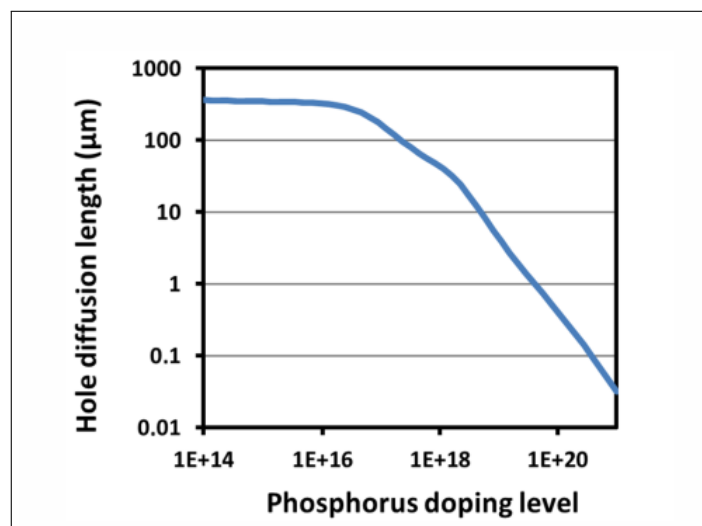


FIGURE 3.6 – Relation entre la longueur de diffusion des trous dans une zone dopée en atomes de phosphore en fonction de la concentration de ceux-ci.

Nous voyons que la longueur de diffusion chute exponentiellement lorsque nous atteignons des concentrations de dopants aux alentours de 1×10^{19} atomes par cm^3 . Les trous ont alors une longueur de diffusion moyenne de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cette contrainte nous force à considérer une jonction PN plus proche de la surface afin que les trous générés dans la partie N soient bien collectés par la jonction et ainsi créer un courant électrique.

3.3 Les défauts intrinsèques dans le Si

Un cristal parfait et sans défaut n'existe pas : il persiste toujours des imperfections dans la périodicité cristalline qui engrangent des sites de recombinaisons des porteurs libres, et ainsi, nuisent au bon fonctionnement du composant électronique à fabriquer. Un des enjeux industriels majeurs est d'éliminer un maximum de ces défauts par des opérations de fabrication. Une multitude de techniques existe pour obtenir un cristal d'une grande pureté et donc éviter de polluer le matériau avec des éléments chimiques externes ou de générer des défauts de structures. Nous voyons que les défauts se distinguent en deux catégories : les défauts d'impuretés et les défauts de structures. Une des étapes de la fabrication des cellules type MIND est l'implantation ionique de Si dans le Si. Ainsi nous allons nous concentrer principalement sur les défauts de structures dans ce chapitre ainsi que sur les impuretés liées aux éléments chimiques présents dans l'environnement de fabrication. Il y a une multitude de défauts qui sont créés lors de l'implantation mais l'étude nous considérons principalement sur les lacunes, bilacunes et clusters de bilacunes. Ces défauts ont des propriétés qui jouent un rôle majeur dans les cellules à multiplication type MIND comme nous allons le voir ultérieurement.

3.3.1 Les lacunes simples

Un défaut de structure est une anomalie dans le cristal de silicium. Une discontinuité dans la périodicité du cristal amène un changement des propriétés optoélectroniques du composant telles qu'une augmentation du taux de recombinaison ou des absorptions dans le domaine de l'infrarouge.

Une lacune est un maille de silicium à laquelle un atome de Si a été enlevée comme représenté sur la figure 3.7.

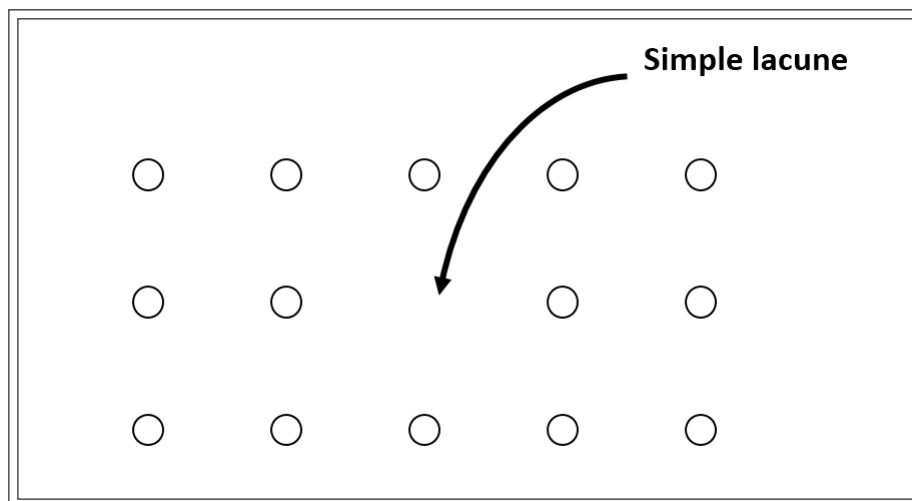


FIGURE 3.7 – Schéma présentant une maille carrée en 2D dans laquelle on a enlevé un atome créant ainsi une lacune atomique simple.

Elle est notée V . Elle a été expérimentalement déterminée par EPR (Electron Paramagnetic Resonance) par les travaux de Watkins [29]. Dans un premier temps, une charge positive et une charge négative ont été détectées par ce moyen de caractérisation [30] ce qui amène à considérer les lacunes comme des entités chargées. Si la lacune est positive, elle

est notée V^+ et dans le cas où elle est chargée négativement, elle est nommée V^- .

Une conséquence directe des lacunes présentes dans un cristal est la modification des groupes ponctuels de symétries. En effet, l'état de charge change la géométrie de la maille si un électron ou un trou est piégé dans la lacune. Par exemple :

- Si la lacune simple se trouve dans l'état V^+ alors la symétrie de groupe est C_{2v} . En symétrie moléculaire, la notation C_n signifie qu'il existe un axe de rotation d'un angle $\frac{2\pi}{n}$. La notation σ_v est une structure possédant un plan de symétrie vertical. Ainsi dans le cas d'une lacune chargée positivement C_{2v} , la géométrie locale d'une telle structure possède un axe de rotation d'angle π avec un plan de symétrie vertical contenant l'axe principal. Pour comparaison, la molécule H_2O se trouve aussi dans le même groupe de symétrie (cf : figure 3.8).

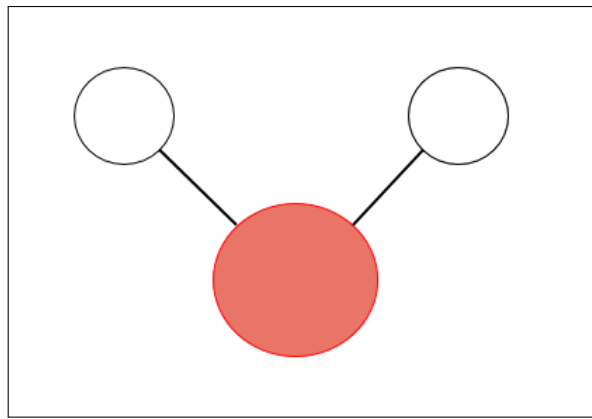


FIGURE 3.8 – Illustration du groupe de symétrie C_{2v} avec une molécule d'eau.

- Si la lacune se trouve dans l'état V^- alors sa symétrie de groupe est D_{3h} . Le groupe D_3 contient une rotation d'ordre 3 plus une rotation d'ordre 2 d'axe perpendiculaire à l'axe de la rotation d'ordre 3. D_{3h} possède en plus une réflexion de plan perpendiculaire à l'axe de rotation d'ordre 3. La molécule d'éthane fait partie de ce groupe de symétrie (cf : figure 3.9).

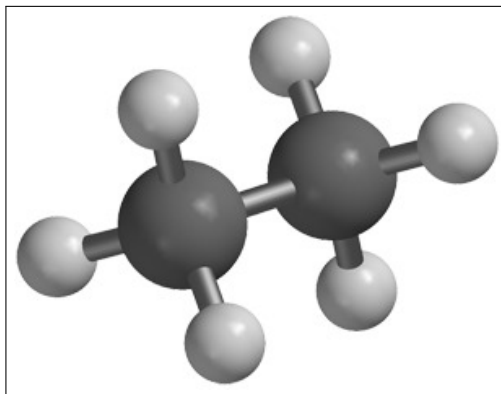


FIGURE 3.9 – Illustration du groupe de symétrie D_{3h} avec une molécule d'éthane.

Cette modification de symétrie liée à l'état de charge des lacunes est appelée l'effet Jahn-Teller. Néanmoins, l'effet Jahn-Teller [31] ne peut pas être détecté par EPR mais il a été mis en évidence par Sprenger *et al*[32, 33] grâce à l'ENDOR (Spectromètre de Double Résonance Electronique et Nucléaire). La réorganisation des atomes dans le cristal change

les orbitales localement et des nouveaux niveaux d'énergie apparaissent.

Dans le cadre d'une fabrication standard de cellules photovoltaïques, les simples lacunes ne sont pas à prendre en considération. En effet, celles-ci ne sont pas stables à des températures de recuits excédents les 750 °C [34].

3.3.2 Les bilacunes

Les bilacunes sont les défauts qui sont les plus importants dans le fonctionnement des cellules type MIND. En effet, elles possèdent des propriétés nécessaires dans le mécanisme de multiplication des porteurs à l'intérieur de cellules. Nous détaillerons le principe de multiplication dans un autre paragraphe.

Géométrie des orbitales d'une bilacune

Nous avons vu que les lacunes simples ne sont pas stable lorsqu'on chauffe l'échantillon. Celles-ci ont tendance à migrer dans le cristal jusqu'à se combiner entre elles pour former des bilacunes [35]. De plus, lorsque le cristal est soumis à une irradiation forte, les bilacunes sont les défauts qui se créent le plus dans la structure [36]. Les bilacunes ont aussi été identifiées pour la première fois pas l'équipe des Prof. Watkins et Corbett [37] ainsi que par Bemski *et al.* [38]. Elles ont été mises en évidence par EPR.

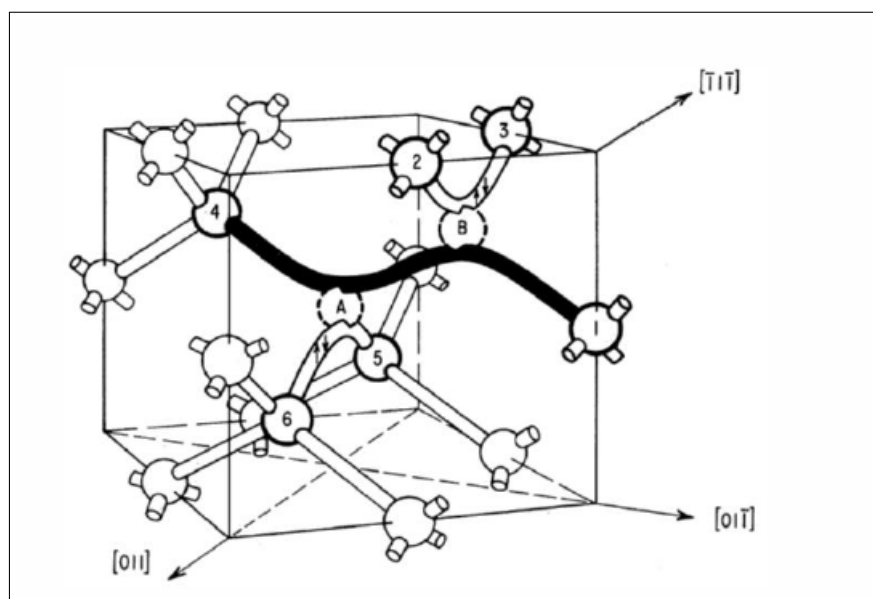


FIGURE 3.10 – Schéma représentant les orbitales modifiées lors de la présence d'une bilacune dans une maille de Si.

Une maille présentant une bilacune se trouve dans une géométrie particulière comme illustrée sur le schéma de la figure 3.10. Sur ce schéma, deux atomes de silicium ont été retirés notés A et B. Les orbitales sp^3 des liaisons covalentes du Si cristallin se réorganisent :

- Une liaison entre l'atome 2 et l'atome 3 apparaît.
- Une liaison entre les atomes 5 et 6 apparaît également.

- Entre les atomes 1 et 4, il y a une forte élongation de cette liaison donnant une orbitale étendue

Comme pour les lacunes simples, les bilacunes peuvent être chargées positivement ou négativement ce qui dépend du nombre d'électrons piégés dans l'orbitale entre les atomes 1 et 4. Lorsqu'il y a un seul électron dans cette orbitale alors la bilacune est chargée positivement V_2^+ . Elle est neutre lorsque qu'une paire d'électron est présent V_2^0 . Pour finir, la bilacune peut accueillir deux électrons excédentaires (donc quatre au total) dans cette orbitale notée V_2^{2-} . Cette dernière configuration à 4 électrons est plus stable que lorsqu'il y a trois électrons dans la bilacune. Cette situation amène au principe du "Negative-U effect" [39].

Les nouvelles orbitales possèdent une signature énergétique qui peut être détectée par diverses méthodes expérimentales comme par exemple la DLTS (Deep-Level Transient Spectroscopy) [40, 41], ENDOR [42], spectroscopie infrarouge [43, 44], etc.

Negative-U effect

La force répulsive entre deux particules de même charge est prédite par la loi de Coulomb. Ainsi lorsqu'un électron est piégé dans un défaut, l'apport en énergie pour qu'un autre électron se retrouve dans le même piège devrait être plus grand. Cependant, ce n'est pas toujours le cas. Anderson a défini la valeur "U" [39] qui est la différence d'énergie entre la force répulsive de Coulomb et la force attractive de deux électrons voulant se combiner par paire et former une liaison. Cette valeur est négative lorsque la force d'attraction des électrons voulant se combiner par paire est plus forte que leur force repulsive liée à leur charge électronique.

Ce phénomène est directement lié à l'effet Jahn-Teller lors du changement du groupe de symétrie via le nombre d'électrons piégés à l'intérieur de celle ci. Ainsi, lorsqu'on étudie la charge de la bilacune en fonction de son énergie, certaines configurations ne sont pas stables. La figure 3.11 trace les domaines de stabilité des différentes charges des bilacunes. Nous remarquons que, dans ce schéma, il n'existe pas de domaine où la bilacune possédant 3 électrons est stable. Cela est une conséquence directe du "negative-U effect". La principale propriété à dégager de ce phénomène est que uniquement quatre des cinq configurations possibles des états de charges sont stables : les bilacunes V_2^+ , V_2^0 , V_2^- et enfin V_2^{2-} . L'autre configuration qualifiée de "métastable" a tendance à se relaxer dans une des formes stables.

En terme de réaction, nous obtenons par exemple, l'équation bilan suivante dans le cas d'une lacune simple :



La configuration dominante du nombre d'électrons piégés dans la bilacune est déterminée par l'énergie de Fermi. En effet, dans le diagramme 3.11, des domaines de changement d'états sont bien définis à des énergies particulières :

$$E(0/+): E_v + 0,25 \text{ eV} \quad (3.3)$$

$$E(-/0): E_c - 0,42 \text{ eV} \quad (3.4)$$

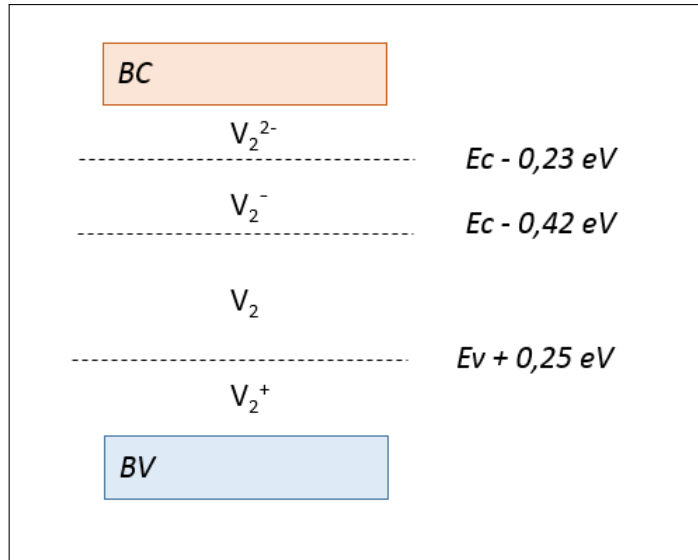


FIGURE 3.11 – Niveaux énergétiques des bilacunes en fonction de leurs états de charge

$$E(- - / -) : E_c - 0.23 \text{ eV} \quad (3.5)$$

Ces valeurs ont été déterminées par DLTS [40]. Nous pouvons alors déduire que lorsque le semiconducteur est dopé phosphore, il y aura une forte concentration de bilacunes possédant une double charge négative piégée et que le reste des configurations ne seront pas stables dans cet environnement. Dans le cas des cellules type MIND, cette propriété est essentielle car les bilacunes feront office de réservoir à électrons faiblement liés. Ce sont ces électrons ainsi concentrés dans une espace restreint à l'interface amorphe / cristallin qui vont pouvoir être libérés par un apport excédentaire d'énergie grâce à des électrons chauds.

Effet Jahn-Teller et distance interatomique dans une maille à bilacune

Comme énoncé dans la section précédente, les bilacunes sont sensibles elles aussi à une relaxation type Jahn-Teller. Dans le cas où la bilacune est doublement chargée, le groupe de symétrie auquel appartient cette configuration est la symétrie D_{3h} (cf : figure 3.9). Dans le schéma de la bilacune 3.10, cette symétrie D_{3h} est caractérisée par les atomes (1,2,3) d'un côté et (4,5,6) de l'autre côté, se groupant comme dans une molécule d'éthane.

Cependant, lorsque la bilacune est simplement chargée négativement, il y a un changement de symétrie et les atomes changent leur géométrie :

$$D_{3h} \rightarrow C_{2v} \quad (3.6)$$

Ce changement de symétrie s'accompagne également d'une distance interatomique différente. Des simulation *ab initio* de l'équipe d'Ogüt *et al.* [45] permettent de déterminer les distances interatomiques entre les différents atomes. Le tableau suivant résume les distances entre les six atomes sujets à l'effet Jahn-Teller.

État de charge	d_{bc}	d_{ab}	α	d_{bv}	d_{av}
(+)	2.98	3.43	51.6	1.97	2.20
(0)	2.85	3.37	50.1	1.92	2.15
(-)	2.76	3.30	49.1	1.89	2.10
(2-)	3.29	3.29	60.0	2.05	2.05

FIGURE 3.12 – Tableau récapitulant les différentes distance entre les atomes sujets à l’effet Jahn-Teller d’une bilacune dans le cas d’une maille de Si cristallin [46]

3.3.3 Agrégats de lacunes : le cas des hexavacances

Les lacunes peuvent se regrouper dans des agrégats beaucoup plus importants que par paire. il existe notamment les trivacances, pentavacances, les hexavacances, etc. Ces dernières ont des propriétés intéressantes. Une étude *ab initio* par Houharine [47] suggère que les complexes V_6 devraient être optiquement actifs. Il a été suggéré que ces hexavacances émettent un pic de photoluminescence à 1,108 eV. Cette hypothèse est basée sur des suppositions liées à des résonances extensives.

Il a été mentionnée également que ces agrégats seraient présents dans des dislocations et donneraient naissance aux pics significatifs de photoluminescence 0,812 eV, 0,875 eV, 0,934 eV, and 1,0 eV. Ces pics sont les signatures des dislocations dans un cristal de Si et sont notées D_1 à D_4 .

3.4 L’interface amorphe-cristalline

Les nanotechnologies offrent de nouvelles perspectives dans le domaine des cellules PV grâce à la possibilité de structuration d’un matériau à l’échelle nanométrique. Lorsque cette structuration est de l’ordre de grandeur de l’atome, de nouveaux phénomènes apparaissent. Cela fait appel à des notions de physique quantique et de nombreuses simulations *ab-initio* ont été effectuées afin de prédire les effets d’une structuration sur ses propriétés optiques et électroniques. Un changement des niveaux énergétiques dans le diagramme de bandes est exploité pour confiner des porteurs ou pour changer le coefficient d’absorption du Si. On parle alors de "bandgap engineering".

3.4.1 Le silicium amorphe

Nous avons vu dans le chapitre 2, le silicium dans son état cristallin. Mais il est possible de générer du courant avec du silicium amorphe. Il est utilisé dans l’industrie du solaire pour fabriquer des panneaux bon marché mais avec un rendement plus faible que des panneaux monocristallin. En effet, le Si amorphe ne possédant pas de structure périodique, les recombinaisons sont beaucoup plus importantes que dans un cristal parfait car les pièges à électrons sont nombreux. L’étude du silicium amorphe diffère du silicium cristallin car vu son aspect non périodique, les hypothèses utilisées pour le calcul de bande ne sont plus valables. La disposition des atomes de Si dans le a-Si est aléatoire et suit une certaine distribution.

Pour connaître une distribution dans le a-Si, une analyse par rayon X est nécessaires afin d’en tirer la distribution radiale entre les différents atomes de Si. La figure 3.13est un

exemple de la répartition de la distance entre chaque atome de Si les uns par rapport aux autres.

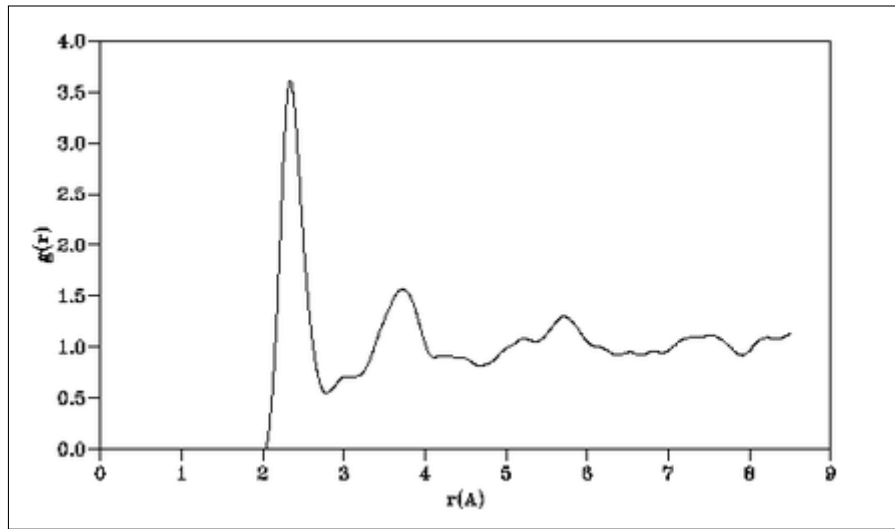


FIGURE 3.13 – Exemple de distribution radiale dans le a-Si.

De plus, les angles des liaisons entre les différents atomes ne sont plus fixes et suivent également une certaine répartition spatiale.

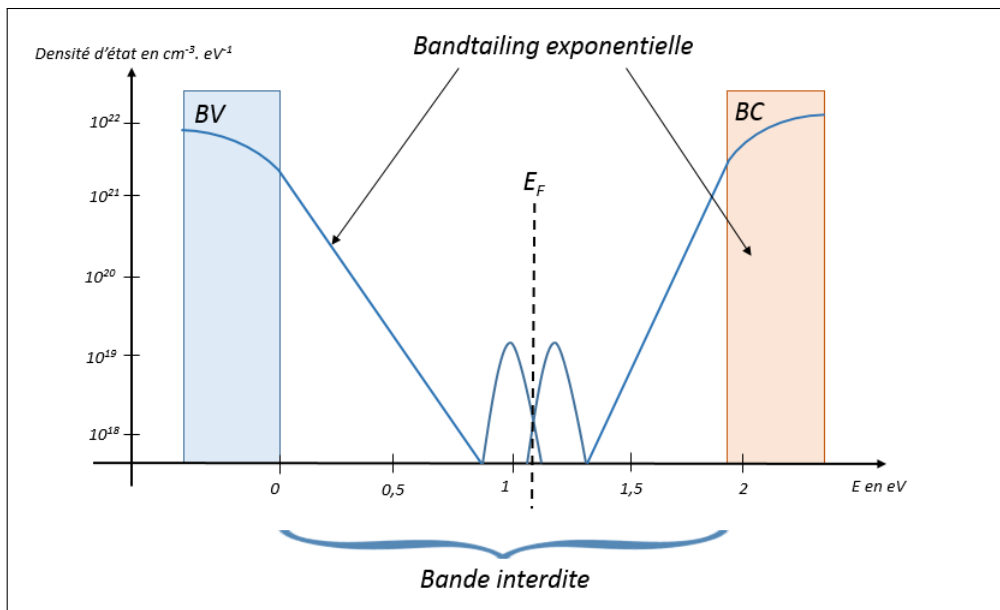


FIGURE 3.14 – Structure de bande du a-Si

La figure 3.14 schématise les différentes énergies présentes dans le a-Si. Nous retrouvons les bandes de conduction et de valence comme dans le cristal parfait mais la bande interdite est généralement plus grande. Elle varie en fonction de la distribution des atomes et également avec son taux d'hydrogénation.

Un des effets de la répartition aléatoire des atomes est l'apparition de nouveaux niveaux dans la bande interdite. Plusieurs cas sont à distinguer. Le premier est le "bandtails". La

densité d'états à des énergies proches de la bande de conduction ou de valence est important et décroît de manière exponentielle ce qui peut être approximé par l'équation de Urbach :

$$\alpha(E) = \alpha_0 \cdot \exp\left(\frac{E - E_C}{E_0}\right) \quad (3.7)$$

avec E_1 2eV, E_0 0.05 et α_0 des constantes déterminées grâce des expériences d'absorbance.

3.4.2 Diagramme énergétique de l'interface a-Si / c-Si

L'émetteur de la cellule type MIND de la première génération est dans ce cas, coupé en deux par une fine couche de silicium amorphisé (voir figure 3.15).

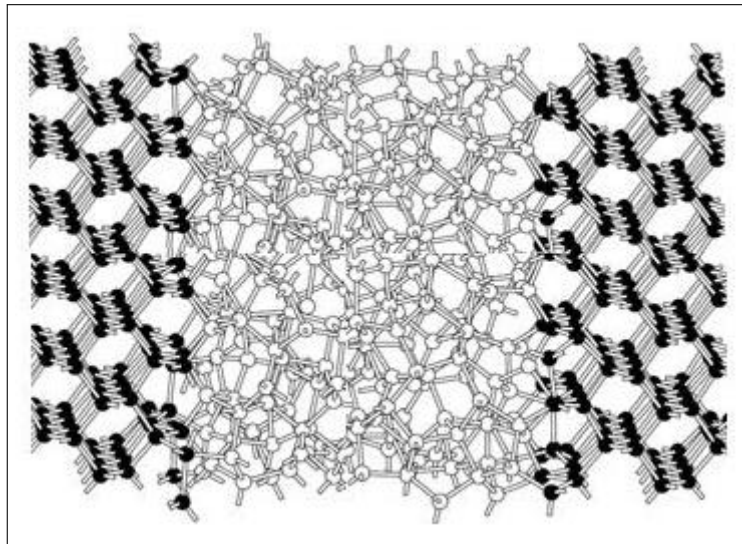


FIGURE 3.15 – Schéma interface a-Si / c-Si

La partie supérieure proche de la surface a été surdopée alors que la partie située entre la jonction PN et le Si amorphe a un profil de dopage se situant dans les approximations standards.

Grâce aux chapitres précédents, nous sommes alors en mesure de construire le diagramme énergétique de l'interface a-Si / c-Si comme le montre le schéma 3.17

Sur cette figure, plusieurs parties sont à distinguer. Dans le domaine 1, correspondant à l'émetteur supérieur, l'énergie de Fermi est proche de la bande de conduction car le semiconducteur dans cette région est fortement dopé. Il en résulte une faible mobilité des trous générés dans cette partie puisque ceux ci ont une longueur de diffusion de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Dans la partie 2, le diagramme de bande du silicium amorphe a été représenté. En effet, nous avons vu que le a-Si possède une plus grande "bande interdite" que le c-Si. La valeur de la bande interdite peut alors être fixée à 1,72 +/- 0,05 eV [48–50]. Cependant, les cellules MIND ne comportent pas d'étape d'hydrogénisation du Si. Compte tenu de l'aspect non

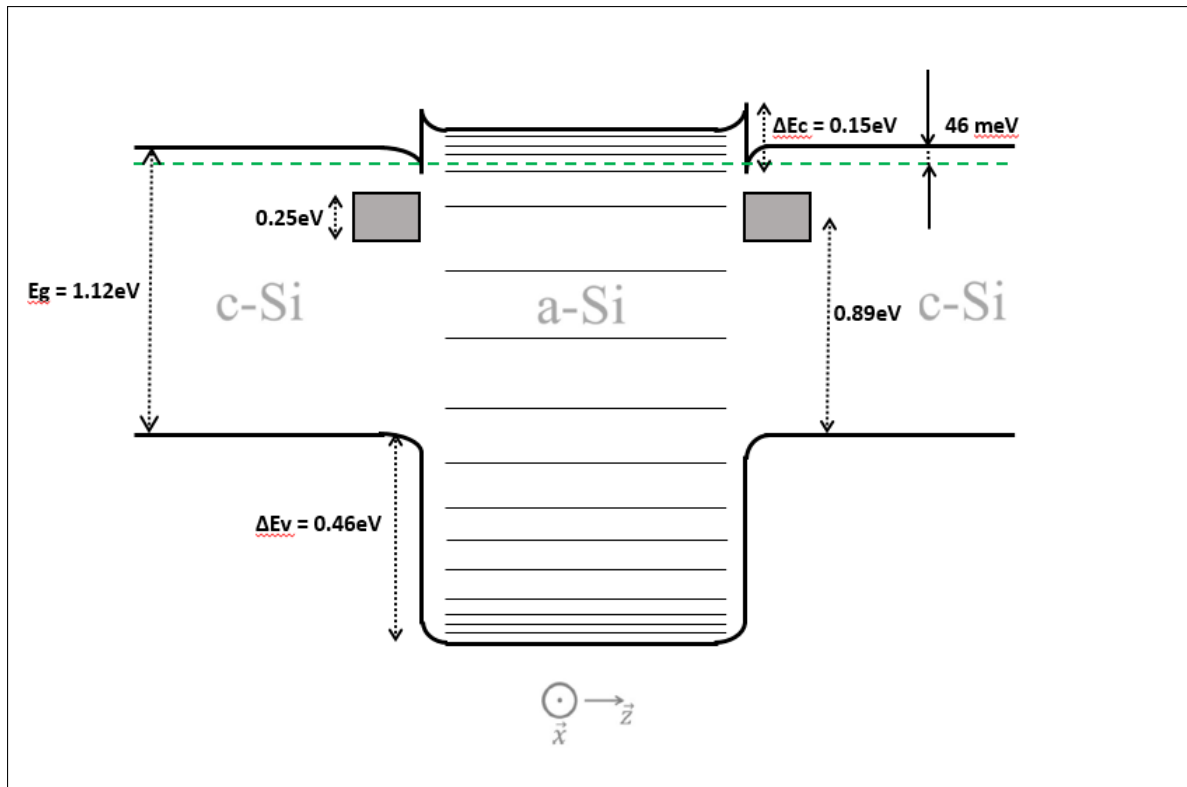


FIGURE 3.16 – Structure de bande de la jonction a-Si / c-Si

périodique de ces structures, des états intermédiaires sont présents dans la bande interdite correspondant aux défauts locaux de ces structures. La densité d'états de ces défauts dans du a-Si parfait est approximée par la loi d'Urbach. Le décalage ΔE_C entre les deux bandes de conduction des deux parties a été mesuré à $0,015 \pm 0,04$ eV par des mesures de conductances par l'équipe du Prf. Kleinder et al. [51, 52]. Nous pouvons alors déduire que $\Delta E_V = 0,46 \pm 0,05$ eV. La barrière de potentiel ΔE_V est importante et les trous générés dans cette région de la cellule peuvent difficilement atteindre la jonction PN. Ainsi, l'émetteur supérieur peut être considéré comme une zone morte électriquement. Dans les cellules type MIND, on parle alors de CCL (Collection Carrier Limit). Cette particularité a été observée grâce à des expériences que nous allons décrire dans le chapitre 4 de ce travail.

Enfin la dernière partie de l'émetteur est appelée émetteur inférieur. Cette région se comporte comme un semiconducteur normal puisqu'elle n'est ni surdopée, ni détruite par l'implantation ionique.

3.4.3 Segton et segmatter

Les segtons (ou Secondary Electron Generation) sont les entités situées à l'interface amorphe/cristalline. Ce sont les endroits où une forte concentration de lacunes s'accumule à l'interface.

Comme nous l'avons vu, les états de charge des lacunes changent la symétrie de la maille de Si et ceci a pour conséquence de privilégier un état parmi un autre à cause du negative-U effect. Ainsi, une grande concentration de bilacune à un même endroit du cristal peut être comparée à un réservoir d'électrons piégés à des énergies proches de la bande de

conduction. Dans le cas des bilacunes, l'énergie de ces électrons piégés se situe à 0,274 eV.

Nous pouvons de plus rajouter qu'une interface entre les deux phases du Si génèrent des contraintes mécaniques sur quelques nanomètres. En effet, une jonction abrupte a/c-Si est impossible et le cristal nécessite quelques nanomètres avant de retrouver un arrangement totalement cristallin

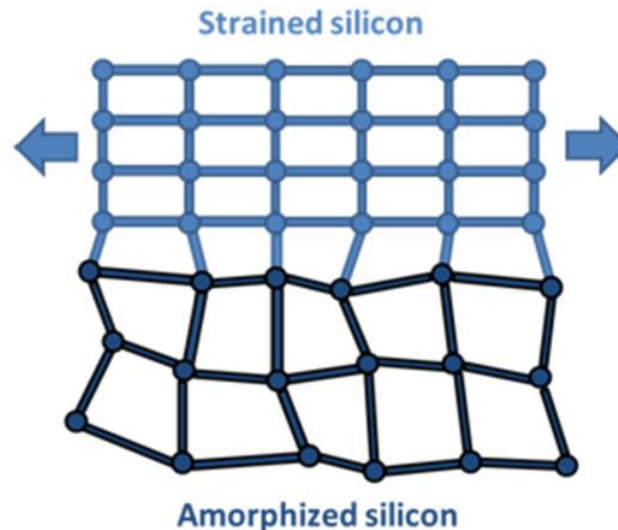


FIGURE 3.17 – Contrainte mécanique à l'interface

La superposition de tous ces critères à la zone d'interface est nommé "segmatter". De ces particularités des cellules type MIND a émergé une possible multiplication des électrons dans cette zone. La section suivante va décrire les mécanismes d'extraction et de recombinaison.

3.5 La multiplication des électrons dans les cellules type MIND

3.5.1 Description de l'effet Auger inverse

L'effet Auger inverse est le principe qui est à l'origine de l'hypothèse de la multiplication des électrons dans les cellules solaires de type MIND étudiées dans ces travaux. Considérons un semiconducteur possédant une bande intermédiaire à l'intérieur de la bande interdite. Cette bande intermédiaire est générée grâce à des défauts présents dans la structure du composant. Elle se comporte comme un réservoir à électron. Si un photon incident d'une énergie équivalente ou supérieure à celle de la bande interdite se fait absorber, il crée une paire électron trou. Si au contraire, l'énergie est inférieure à celle de la bande interdite, le matériau est totalement transparent dans cette gamme de longueur d'onde. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la bande de conduction autorise des états pour des énergies $E > E_G$ dont la densité d'état est approximée par une courbe parabolique. Cela signifie que pour une photon $h\nu > E_G$, celui ci est absorbé et génère un électron chaud. Ces électrons chauds sont instables et thermalisent en donnant leur énergie au réseau cristallin sous forme de chaleur ou phonons.

Dans les cellules solaires classiques, l'énergie thermalisée est non exploitée et par conséquent, perdue. Pour les cellules type MIND, cette énergie excédentaire des électrons chauds va servir à pouvoir extraire des électrons "piégés" dans la bande intermédiaire par effet Auger inverse. La figure 3.18 schématise les différentes étapes de la génération d'électrons secondaires en utilisant l'énergie excédentaire de l'électron chaud.

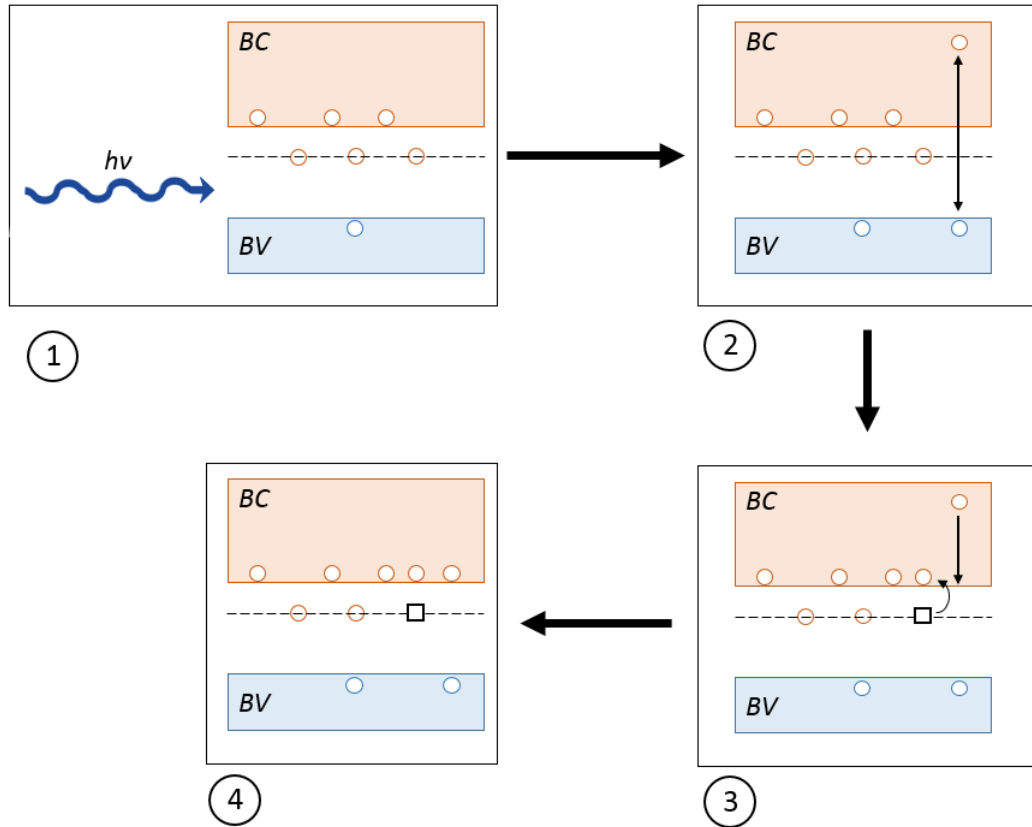


FIGURE 3.18 – Etapes successives pour la multiplication d'électron en utilisant l'effet Auger inverse

Supposons que les défauts à l'origine de la bande intermédiaire sont localisés à une profondeur plus petite ou égale à la longueur de diffusion des électrons chauds de quelques nanomètres. Les électrons chauds entrent en "collision" avec les électrons piégés de la bande intermédiaire c'est à dire qu'ils leur transfèrent une partie de leur énergie cinétique afin de les décrocher de leur état statique. Il passent donc de la bande de défauts à la bande de conduction et vont pouvoir être collectés par la suite par la jonction PN. Ceci est à l'origine de la multiplication des électrons dans ce type de cellule car un photon incident génère au moins deux électrons collectés. L'énergie nécessaire à extraire l'électron de la bande intermédiaire à la bande de conduction est faible. On parle alors de LEEM ou "Low-Energy Electron Multiplication".

3.5.2 Mécanismes d'extraction et de recombinaison des électrons secondaires

Nous avons vu dans les sections précédentes les différentes propriétés que possèdent les cellules PV type MIND en particulier au niveau de la jonction amorphe / cristalline. Des conditions optimales sont à suggérer afin d'essayer d'obtenir le maximum d'élec-

trons secondaires.

Dans un premier temps, le dopage doit être contrôlé. En effet, aux alentours de N_{crit} , le nombre d'atomes de phosphores non ionisés atteint un maximum. C'est à dire que nous avons une concentration maximale d'électrons "piégés" localement à cette concentration. La distribution se fait aléatoirement mais la distance moyenne entre deux atomes de phosphore est suffisamment petite pour que leurs électrons "se partagent entre eux" ou se délocalisent. On parle alors de bande d'impureté. Cette bande est proche de la bande de conduction.

Les segtons ou bilacunes sont plus stables thermodynamiquement quand ils possèdent 4 électrons que lorsqu'ils en possèdent que trois. Ainsi, lorsqu'un électron est arraché par effet Auger inverse par un électron chaud, on suppose que le phénomène de recharge se fait de manière rapide en captant un électron proche. Dans cette région, il y a une forte concentration d'électrons disponibles accélérant ainsi la recombinaison des sites.

Recharge par infrarouge

Les électrons secondaires laissent un trou dans la segmatter qui doit se recharger. En envoyant une énergie infrarouge à la bonne longueur d'onde, les électrons situés dans la bande de valence peuvent passer dans le segton vide. Le deuxième trou serait alors libre de circuler dans le semiconducteur sur une distance égale à sa longueur de diffusion fixée par la concentration de dopants.

Le schéma 3.19 décrit le processus de génération et de collecte des porteurs secondaires.

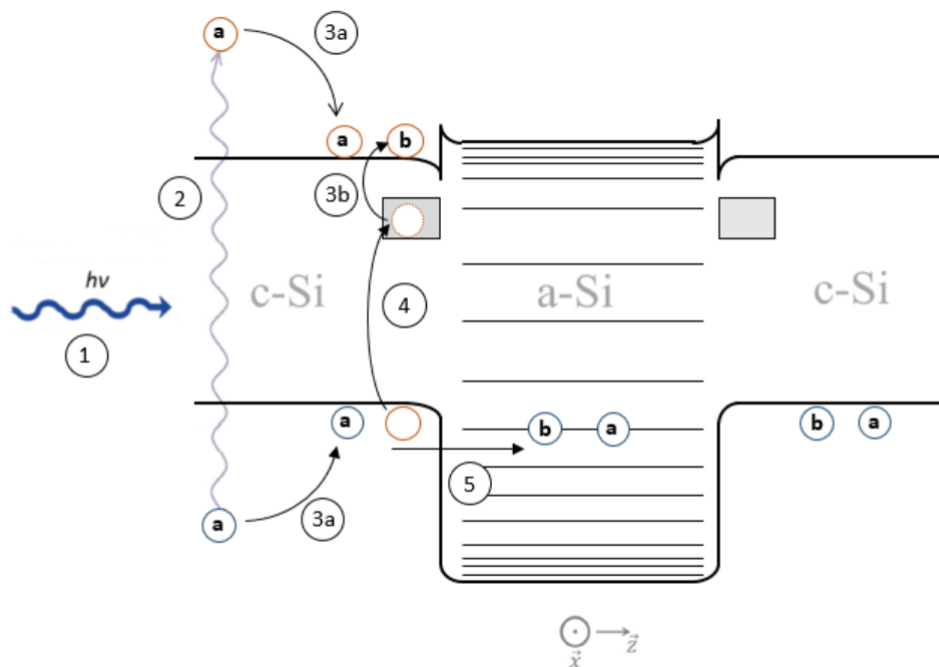


FIGURE 3.19 – Illustration du mécanisme d'extraction et de recharge des électrons secondaires dans une cellule type MIND.

1. Un photon incident d'une énergie plus grande que $E_C + 0,274$ eV (énergie minimale nécessaire dans le cas des cellules solaires type MIND) se propage vers la cellule.

2. L'exciton primaire que nous avons noté "a" est créé par ce photon.

3a. Les excitons chauds primaires se déplacent dans l'émetteur supérieur et à une longueur de diffusion d'une dizaine de nanomètres.

3b. Avant que l'élection primaire "a" se thermalise totalement, il entre en contact avec un site de la segmatter qui possède des électrons excédentaires. Il transfère son énergie cinétique à l'électron "b". Ce nouvel électron se détache et passe dans la bande de conduction. Il devient alors un électron secondaire.

4. Un photon infrarouge va combler le vide de la bilacune et va exciter un électron de la bande de valence dans le défaut. Le deuxième trous secondaire "b" est ainsi créé.

5. Les deux trous dans l'émetteur supérieur vont se propager de niveaux en niveaux dans le silicium amorphe jusqu'à être collectés par la jonction PN. La mobilité des trous dans cette phase est réduite. Un fort taux de recombinaison se présente et de nombreux porteurs sont recombinés.

Plusieurs problèmes et conditions sont à mettre en évidence. Dans un premier temps, l'électron libéré du segton ne doit pas être remplacé par un électron de la bande de conduction. En effet, si cela se produit, le bilan énergétique sera nul. Il faut donc un apport important d'électrons d'une autre source. Pour ce cas précis, nous supposons que le segton se recharge par la bande de phosphore. De plus, l'interface amorphe / cristalline possède un champ électrique interne. Il est commun de décrire cette interface comme une hétérojonction. Les porteurs libres sont soumis à ce champ électrique interne. Marc Ley dans sa thèse avait mis en évidence ce phénomène grâce à des simulations par le programme Simwindows. Il en a déduit le graphique 3.20

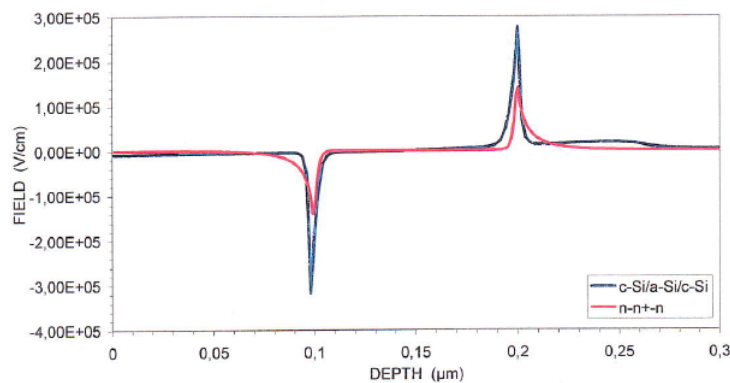


FIGURE 3.20 – Champ électrique d'une jonction c-a-c:Si

De part et d'autre de l'interface, les champs électriques sont de signes contraires. La présence de ce champ facilite la séparation des porteurs générés vers cette interface.

De plus, la longueur de diffusion dans ces gammes de dopage est de l'ordre du micromètre. Il est impératif pour que les porteurs secondaires puissent être collectés que la jonction PN soit de cette ordre de grandeur en distance par rapport à la surface.

Le silicium amorphe a un bon coefficient d'absorption dans l'infrarouge grâce aux nombreux états présents dans la "bande interdite" du silicium amorphe. Ces états sont le résultat des défauts locaux du cristal.

Enfin, la barrière de potentiel importante confine les trous dans la "zone morte" de l'émetteur supérieur. Cette contrainte va être supprimée par le processus de fabrication des nouvelles cellules type MIND deuxième génération.

3.5.3 Ordre de multiplication

Dans le cas des cellules MIND, la valeur minimale de multiplication est 0,274 eV. Mais l'énergie excédentaire de l'électron chaud peut, dans une moindre mesure, partager son surplus d'énergie avec d'autres électrons, générant ainsi des ordre de multiplicité d'électrons secondaires. Soit "n", l'ordre de multiplicité désiré. Alors pour tout $\hbar\omega \geq E_C$ et vérifiant la condition suivante :

$$E_C + n \times 0,274 \text{ eV} < \hbar\omega < E_C + (n + 1) \times 0,274 \text{ eV} \quad (3.8)$$

alors, l'ordre de multiplicité sera égale à "n".

Cependant, la probabilité qu'un électron chaud transfère son énergie à un électron secondaire n'est pas de 1. Soit p, la probabilité qu'un électron secondaire soit généré par une électron primaire, "k", le k^{ième} électron secondaire généré et n, l'ordre de multiplicité total alors nous obtenons l'égalité suivante :

$$n = \sum_{i=1}^k p^i \quad \text{avec } E_C + n \times 0,274 < \hbar\omega < E_C + (n + 1) \times 0,274 \quad (3.9)$$

Ainsi connaissant cette probabilité, nous pouvons alors en déduire par simulation le rendement des cellules à multiplication.

3.5.4 Rendement d'une cellule à multiplication

Nous avons vu dans le chapitre 2, les limites de rendement de conversion selon les hypothèses émises par Shokley et Queisser [53]. La rendement maximal d'une cellule mono-jonction sous illumination AM1,5G du spectre solaire est de 33,15 % selon les équations des Shockley - Queisser. Cela requiert une bande interdite du semiconducteur de valeur de 1,34 eV. Dans le cas du silicium, ce rendement maximal est de 31 % [54]. Cette valeur a été calculée en considérant la perte entropique liée à ce type de système de conversion [55].

Dans le cas où il y a une multiplication de porteur à l'intérieur de la cellule (type MEG), la limite de Schokley - Queisser pour une cellule monojonction est plus grande que ce soit par ionisation par impact en présence de nanocristaux [56] et peut atteindre des rendements de l'ordre de 44,7 % [57–59]. Cependant, cette augmentation de rendement est remise en question par sa mise en pratique. [60, 61].

De plus, des nouvelles technologies à base de concentration optique par diffraction, peuvent augmenter l'énergie du flux incident sur les cellules solaires. Ainsi, il est possible d'exciter le composant avec une énergie d'environ 100 à 200 soleils soit une valeur de $200 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$

Cas des cellules type MIND

Les limites de rendement sont de bons indicateurs pour déterminer si les cellules solaires ont un fort potentiel de rendement ou non. Des simulations ont été effectuées dont les résultats sont énoncés dans la thèse de Marc Ley. Il a fixé la probabilité qu'un électron arrache un électron secondaire à $p=0.8$ et avec un $E_{\delta} = 1,7$.

Soit E_{δ} , l'énergie de l'électron faiblement lié dans la bande interdite. La figure 3.21 représente les différents ordres de multiplications possibles pour une cellule MIND. L'ionisation par impact se caractérise par la multiplication des excitons avec une transition bande de valence / bande de conduction. Les technologies de cellules MEG se reposent sur les résultats des expériences avec les cellules de nanocristaux de Si dans une matrice de SiO_2 . La multiplication basse énergie est le maximum d'électrons par photon avec un E_{δ} de 1,7 pouvant être obtenue sans perte. Néanmoins, la probabilité de collecte des excitons secondaires n'étant pas égale à 1, une limite apparaît lorsque E tend vers $+\infty$.

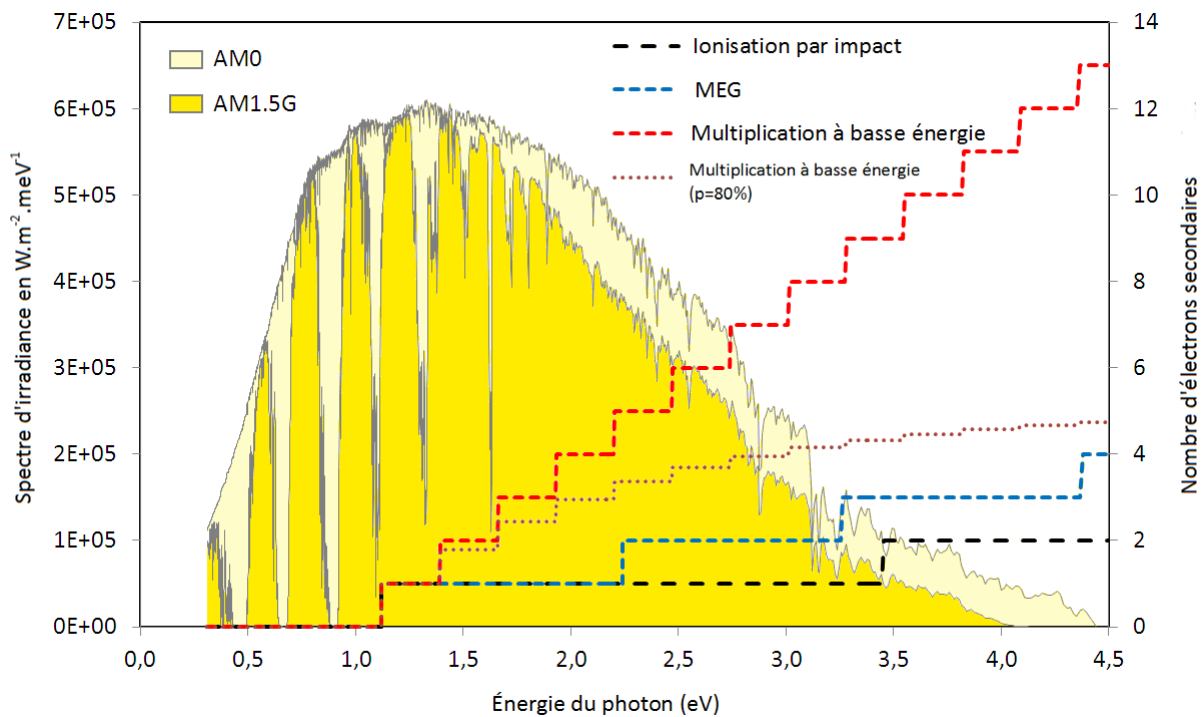


FIGURE 3.21 – Nombre d'électrons secondaires en fonction de l'énergie du photon incident.

Le tableau suivant compare le rendement maximal entre une cellule avec ou sans multiplication d'électrons sous des conditions d'éclairément AM1.5G et/ou sous concentrateur optique.

	Corps Noir à 5762 K		AM.1.5G	
	η (en %)	$E_g[(E_\delta + E_g)/E_g]$	η (en %)	$E_g[(E_\delta + E_g)/E_g]$
Sans x	31.0	1.253	33.7	1.34
Sans x (avec max C)	40.8	1.064		
Avec x (avec m =1)	39.6	1.004	41.9	0.95
Avec x	44.7	0.735	44.4	0.7
Avec x (avec max C)	85.9	0.048		

FIGURE 3.22 – Tableau récapitulatif des différents rendements théoriques

3.6 Conclusion

Ce chapitre décrit la géométrie des cellules type MIND étudiées dans ce travail. Une telle cellule présente une sous-structure de quelques nanomètres enterrée par rapport à la couche de passivation. À l'interface amorphe / cristalline, des contraintes mécaniques entre les mailles de la zone amorphe et la zone cristalline forment une zone de transition entre les deux phases. Cette zone est nommée "segmatter" et les sites de multiplication sont nommés "segton".

La multiplication des excitons est produite à l'interface amorphe / cristalline par des défauts particulier : les bilacunes. Ces bilacunes sont soumises à l'effet Jahn-Teller qui réorganise les distances inter-atomiques des atomes de la maille de Si. L'instabilité de la configuration V_2^- pousse la bilacune à se retrouver dans une configuration stable. La recharge du site de multiplication ou bilacune utilise un photon infrarouge pour combler la lacune électronique.

La concentration en dopants par du phosphore est un paramètre sensible puisqu'elle fixe le nombre d'électrons dans la zone de multiplication. La proportion d'atomes non ionisés est maximale autour de la valeur $N_{crit} = 3,91 \times 10^{18}$ atomes par cm^{-3} . Cet excédent d'électrons sature la zone de l'interface et l'hypothèse de recharge par un photon infrarouge rechargeant le site de multiplication est privilégiée.

Les cellules MEG peuvent générer plus d'un exciton par photons incidents. On parle alors d'ordre de multiplication. Cependant, ces cellules présentent un V_{OC} de l'ordre de 0,3 V ce qui est relativement faible par rapport à des cellules classiques.

Les mesures opto-électroniques des cellules MIND de la première génération vont être présentées dans le chapitre suivant.

3.7 Références

- [1] Z.T. Kuznicki. Methods for producing photovoltaic material and device able to exploit high energy photons. *US Patent*, 1999.
- [2] D. Ballutaud M. Ley, Z.T. Kuznicki. Minority carrier blockade in mind model solar cells. *Materials Science and Engineering B*, Aout 2003.
- [3] P. Meyrueis Z.T. Kuznicki. Improved emitter structure based on silicon components

to be used in a photovoltaic converter and a method for production of the photovoltaic device. *Patent, WO 2012131496 A3*, 2013.

- [4] M. Ley. *Cellule photovoltaïque MIND*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2002.
- [5] Z.T. Kuznicki, J. Thibault, F. Chautain-Mathys, L. Wu, S. Sidibé, S. de Unamuno, J.T. Bonarski, Z. Swiatek, and R. Ciach. Modification of a post-implantation defect activity for photovoltaic conversion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 147(1–4) :136 – 141, 1999.
- [6] Oldwig von Roos. A simple theory of back surface field (bsf) solar cells. *Journal of Applied Physics*, 49(6) :3503–3511, 1978.
- [7] R. L. Aggarwal and A. K. Ramdas. Optical determination of the symmetry of the ground states of group-v donors in silicon. *Phys. Rev.*, 140 :A1246–A1253, Nov 1965.
- [8] Y. P. Varshni and S. M. Khanna. Effect of dielectric screening on the donor binding energy in silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, 43 :9279–9280, Apr 1991.
- [9] A L Éfros. Density of states and interband absorption of light in strongly doped semiconductors. *Soviet Physics Uspekhi*, 16(6) :789, 1974.
- [10] E.O. Kane. Band tails in semiconductors. *Solid-State Electronics*, 28(1–2) :3 – 10, 1985.
- [11] G. A. Thomas, M. Capizzi, F. DeRosa, R. N. Bhatt, and T. M. Rice. Optical study of interacting donors in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 23 :5472–5494, May 1981.
- [12] D. Karaiskaj, J. A. H. Stotz, T. Meyer, M. L. W. Thewalt, and M. Cardona. Impurity absorption spectroscopy in ^{28}Si : The importance of inhomogeneous isotope broadening. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :186402, May 2003.
- [13] D. F. Holcomb and J. J. Rehr. Percolation in heavily doped semiconductors. *Phys. Rev.*, 183 :773–776, Jul 1969.
- [14] R. Riklund and K. A. Chao. Concentration-fluctuation model of a doped semiconductor in the nonmetallic regime : Pseudocluster investigation. *Phys. Rev. B*, 26 :2168–2180, Aug 1982.
- [15] D. New. Donor clusters in silicon. ii. esr simulations. *Phys. Rev. B*, 32 :2419–2423, Aug 1985.
- [16] T. F. Rosenbaum, R. F. Milligan, M. A. Paalanen, G. A. Thomas, R. N. Bhatt, and W. Lin. Metal-insulator transition in a doped semiconductor. *Phys. Rev. B*, 27 :7509–7523, Jun 1983.
- [17] Pietro P. Altermatt, Jürgen O. Schumacher, Andres Cuevas, Mark J. Kerr, Stefan W. Glunz, Richard R. King, Gernot Heiser, and Andreas Schenk. Numerical modeling of highly doped si : P emitters based on fermi-dirac statistics and self-consistent material parameters. *Journal of Applied Physics*, 92(6) :3187–3197, 9 2002.
- [18] P. P. Altermatt, A. Schenk, and G. Heiser. A simulation model for the density of states and for incomplete ionization in crystalline silicon. i. establishing the model in si :p. *Journal of Applied Physics*, 100(11), 2006.

- [19] P. P. Altermatt, A. Schenk, B. Schmithüsen, and G. Heiser. A simulation model for the density of states and for incomplete ionization in crystalline silicon. ii. investigation of si :as and si :b and usage in device simulation. *Journal of Applied Physics*, 100(11), 2006.
- [20] W. Bludau, A. Onton, and W. Heinke. Temperature dependence of the band gap of silicon. *Journal of Applied Physics*, 45(4) :1846–1848, 1974.
- [21] Romain Couderc, Mohamed Amara, and Mustapha Lemiti. Reassessment of the intrinsic carrier density temperature dependence in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 115(9), 2014.
- [22] S. Swirhun J. del Alamo and R. M. Swanson. Simultaneous measurement of hole lifetime, hole mobility and band gap narrowing in heavily doped n-type silicon. In *Proceedings of the 18th IEEE PVSC*, page 290–293, Las Vegas, 1985.
- [23] J. del Alamo, S. Swirhun, and R.M. Swanson. Measuring and modeling minority carrier transport in heavily doped silicon. *Solid-State Electronics*, 28(1–2) :47 – 54, 1985.
- [24] Martin A. Green. Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon. *Journal of Applied Physics*, 67(6) :2944–2954, 1990.
- [25] Roland Pässler. Dispersion-related description of temperature dependencies of band gaps in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 66, Aug 2002.
- [26] K.R. McIntosh and P.P. Altermatt. A freeware 1d emitter model for silicon solar cells. In *Proceedings of the 35th IEEE PVSC*, page 2188–2193, Honolulu, 2010.
- [27] A. Schenk. Finite-temperature full random-phase approximation model of band gap narrowing for silicon device simulation. *Journal of Applied Physics*, 84 :3684–3695, 1998.
- [28] www.pvlighthouse.com.au/.
- [29] G. D. Watkins. An epr study of the lattice vacancy in silicon. *Proceedings of the International Conference on Crystal Lattice Defects*, 18(22-27), 1962.
- [30] G. D. Watkins. Epr studies of the lattice vacancy and low-temperature damage processes in silicon. *Lattice Defects in Semiconductors*, (23) :1–22, 1975. Inst . Phys. Conf Sen.
- [31] Isaac Bersuker. *The Jahn-Teller Effect*. University of Texas, Austin, 2006.
- [32] S. H. Muller M. Sprenger and C. A. J. Ammerlaan. The negatively charged vacancy in silicon : Hyperfine interactions from endor measurement. In *Proceedings of the 12th International Conference on Defects in Semiconductors*, volume 116B.
- [33] M. Sprenger, S. H. Muller, E. G. Sieverts, and C. A. J. Ammerlaan. Vacancy in silicon : Hyperfine interactions from electron-nuclear double resonance measurements. *Phys. Rev. B*, 35 :1566–1581, Feb 1987.
- [34] G. Davies J. Tan P. Coleman, R. Harding and J. Wong-Leung. The formation, migration, agglomeration and annealing of vacancy-type defects in self-implanted si. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 17 :695–700, 2007.

- [35] Lindsey J. Munro and David J. Wales. Defect migration in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*, 59 :3969–3980, Feb 1999.
- [36] Peter Pichler. *Intrinsic Point Defects, Impurities and Their Diffusion in Silicon*.
- [37] G. D. Watkins and J. W. Corbett. Defects in irradiated silicon : Electron paramagnetic resonance of the divacancy. *Phys. Rev.*, 138 :A543–A555, Apr 1965.
- [38] G. Bemski, B. Szymanski, and K. Wright. A new paramagnetic center in electron irradiated silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(1) :1 – 6, 1963.
- [39] P. W. Anderson. Model for the electronic structure of amorphous semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 34 :953–955, Apr 1975.
- [40] A. O. Ewwaraye and Edmund Sun. Electron irradiation induced divacancy in lightly doped silicon. *Journal of Applied Physics*, 47(9) :3776–3780, 1976.
- [41] Bengt G. Svensson and Magnus Willander. Generation of divacancies in silicon irradiated by 2 mev electrons : Depth and dose dependence. *Journal of Applied Physics*, 62(7) :2758–2762, 1987.
- [42] E. G. Sieverts, S. H. Muller, and C. A. J. Ammerlaan. Divacancy in silicon : Hyperfine interactions from electron-nuclear double-resonance measurements. ii. *Phys. Rev. B*, 18 :6834–6848, Dec 1978.
- [43] L. J. Cheng, J. C. Corelli, J. W. Corbett, and G. D. Watkins. 1.8-, 3.3-, and 3.9- μ bands in irradiated silicon : Correlations with the divacancy. *Phys. Rev.*, 152 :761–774, Dec 1966.
- [44] J. H. Svensson, B. G. Svensson, and B. Monemar. Infrared absorption studies of the divacancy in silicon : New properties of the singly negative charge state. *Phys. Rev. B*, 38 :4192–4197, Aug 1988.
- [45] Serdar Ögüt and James R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, 64 :245206, Dec 2001.
- [46] M.Hosatte. *Nanostructured silicon-based metamaterial and its process of fabrication for applications in optoelectronics and energy*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2014.
- [47] A. N. Safonov S. Oberg P. R. Briddon B. Hourahine, R. Jones and S. K. Estreicher. *Phys. Rev. B*, 61 :12594–1 2597, 2000.
- [48] A. Ulyashin O. Milch M. Schmidt W. R. Fahrner et al. A. M. Froitzheim, M. L. D. Scherff. Amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells with intrinsic buffer layer. *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion ,Osaka, Japan, pages 953–955, 11-18 May 2003*.
- [49] Melis Bilgic Aksari and Aynur Eray. Optimization of a-si :h/c-si heterojunction solar cells by numerical simulation. *Energy Procedia*, 10 :101 – 105, 2011. European Materials Research Society ConferenceSymp. Advanced Inorganic Materials and Concepts for Photovoltaics.
- [50] A. Laades R. Stangl C. Schubert H. Angermann et al. M. Schmidt, L. Korte. Physical aspects of a-si :h/c-si hetero-junction solar cellsthin solid films. *Thin Solid Films*, 515 :7475–7498, 2007.

- [51] J. P. Kleider, A. S. Gudovskikh, and P. Roca i Cabarrocas. Determination of the conduction band offset between hydrogenated amorphous silicon and crystalline silicon from surface inversion layer conductance measurements. *Applied Physics Letters*, 92(16) :162101, 2008.
- [52] A. S. Gudovskikh P. Roca i Cabarrocas M. Labrune P.-J. Ribeyron J. P. Kleider, R. Chouffot and R. Brüggemann.
- [53] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :510–519, 1961.
- [54] Sven Rühle. Tabulated values of the shockley–queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 130 :139 – 147, 2016.
- [55] C. H. Henry. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *Journal of Applied Physics*, 51(8) :4494–4500, 1980.
- [56] John A. McGuire, Jin Joo, Jeffrey M. Pietryga, Richard D. Schaller, and Victor I. Klimov.
- [57] Alexis De Vos and Bart Desoete. On the ideal performance of solar cells with larger-than-unity quantum efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 51(3–4) :413 – 424, 1998.
- [58] M. C. Hanna and A. J. Nozik. Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers. *Journal of Applied Physics*, 100(7), 2006.
- [59] H.J. Queisser . R. Brendel, J.H. Werner. Thermodynamic efficiency limits for semiconductor solar cells with carrier multiplication. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 41-42 :419, 1999.
- [60] Fahhad H Alharbi. Carrier multiplication applicability for photovoltaics; a critical analysis. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(12) :125102, 2013.
- [61] M. Tuan Trinh, Arjan J. Houtepen, Juleon M. Schins, Tobias Hanrath, Jorge Piris, Walter Knulst, Albert P. L. M. Goossens, and Laurens D. A. Siebbeles.

Chapitre 4

Expérimentations sur les prototypes de cellule type MIND première génération

Sommaire

4.1 Élimination de la couche d'oxyde natif sur une moitié d'échantillon . . .	73
4.1.1 Protocole opératoire	73
4.1.2 Mise en évidence de la géométrie de la cellule	77
4.2 Comparaison des résistances et capacités internes entre des cellules gravées et non gravées	80
4.2.1 Diagramme de Bode	80
4.2.2 Diagramme de Nyquist	84
4.3 Mesure optoélectronique et comparaison entre des cellules gravées et non gravées	87
4.3.1 Mesures de l'intensité de sortie en fonction de la puissance optique	87
4.3.2 Mesures de l'IQE et l'EQE avec un monochromateur	89
4.3.3 Résumé des conclusions des expériences	93
4.3.4 Interprétations sur le comportement de l'émetteur supérieur	94
4.4 Conclusion	96
4.5 Références	96

Ce chapitre regroupe les différents travaux concernant les anciens échantillons de cellules type MIND ainsi que les simulations pour de futurs prototypes qui ont amené à l'élaboration du cahier des charges.

Dans un premier temps, nous allons résumer les opérations de gravure que nous avons effectuées sur des échantillons de la première génération. Nous avons décapé la couche d'oxyde SiO_2 afin de déterminer les propriétés qui en sont dépendantes.

Ensuite, nous verrons les expériences électriques et la comparaison entre des cellules gravées et des cellules non gravées grâce aux diagrammes de Bode et Nyquist. Enfin, nous analyserons les performances de conversion de photons en électrons par mesures IQE et EQE.

4.1 Élimination de la couche d'oxyde natif sur une moitié d'échantillon

4.1.1 Protocole opératoire

Les anciens échantillons, dont la géométrie a été décrite dans le chapitre précédent, ont subi une modification de surface afin de pouvoir analyser l'influence de la passivation sur ces cellules présentant une nanocouche amorphisée enterrée.

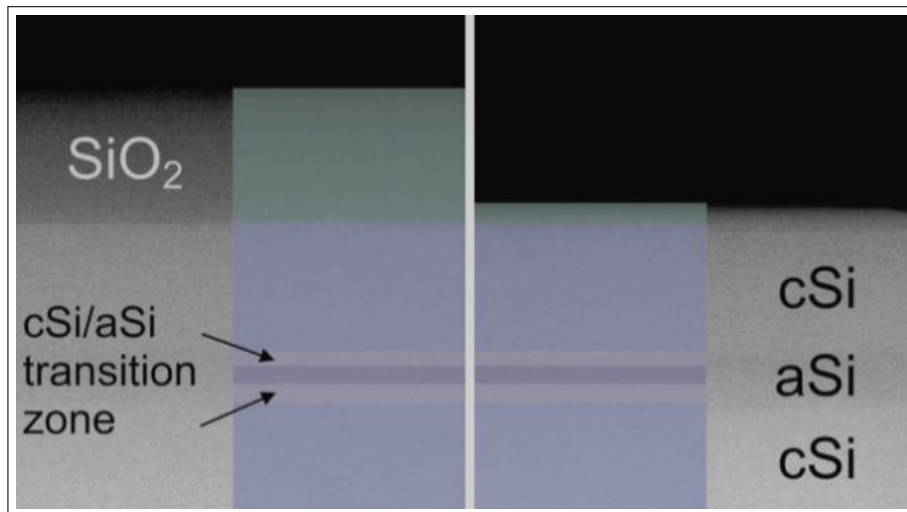


FIGURE 4.1 – Image par MEB (Microscopie Électronique à Balayage) présentant la structure voulue pour une étude entre sur cellule MIND : une partie de la cellule sera passivée et l'autre partie sera gravée avec du Si mettant à nu l'émetteur

Principe de la gravure plasma

Ces anciens échantillons ont été gravés par RIE (Reactive ion Etching) [1] au laboratoire LAAS de Toulouse. La figure 4.2 [2] est une photographie du matériel utilisé.

Caractéristiques principales :

Source RF inductive 600W (13.56MHz)	Gaz : SF_6 , C_4F_8 , O_2 , CHF_3 , Ar , Cl_2
Source RF porte plaque 600W (13.56MHz)	Clampage électrostatique
Température procédé 10 à 20°C	Refroidissement de la plaque par Hélium



FIGURE 4.2 – photographie du graveur AVIZA TECHNOLOGY OMEGA201 [2]

Cette technique de gravure ionique est définie comme étant à la fois de type "physique" et "chimique" :

- Gravure physique : bombardement par un gaz ionisé (plasma) afin de graver la surface de l'échantillon.
- Gravure chimique : la surface de l'échantillon est attaquée par une réaction chimique avec le produit gravant.

Il y a donc deux temps dans une gravure RIE. Dans un premier temps, un plasma est généré qui est bombardé sur la surface de l'échantillon afin d'être absorbé. La deuxième étape est la réaction chimique qui se produit entre le SiO_2 et les ions du réactif gravant (4.3). L'échantillon est placé dans une chambre où le vide a été effectué. Il est maintenu sur un support qui n'est pas sujet à une réaction chimique de la part du plasma ambiant. Le gaz est injecté par un orifice situé au dessus de la chambre à vide. Ce gaz dépend du matériau à graver. Typiquement, dans le cadre d'une gravure de SiO_2 , le gaz utilisé est du tétrafluorure de carbone (CF_4) [3] ou du trifluorométhane (CHF_3) [3]. La chambre à vide est entourée d'une bobine qui génère un champ magnétique. Ceci a pour but de générer et de mettre en mouvement le plasma de la chambre à vide (couplage inductif). Celui ci est contrôlé par un générateur de puissance RF.

La gravure RIE utilise un plasma « froid » c'est-à-dire que l'équilibre thermodynamique du système n'est jamais atteint [4]. En effet, les températures des espèces mises en jeu

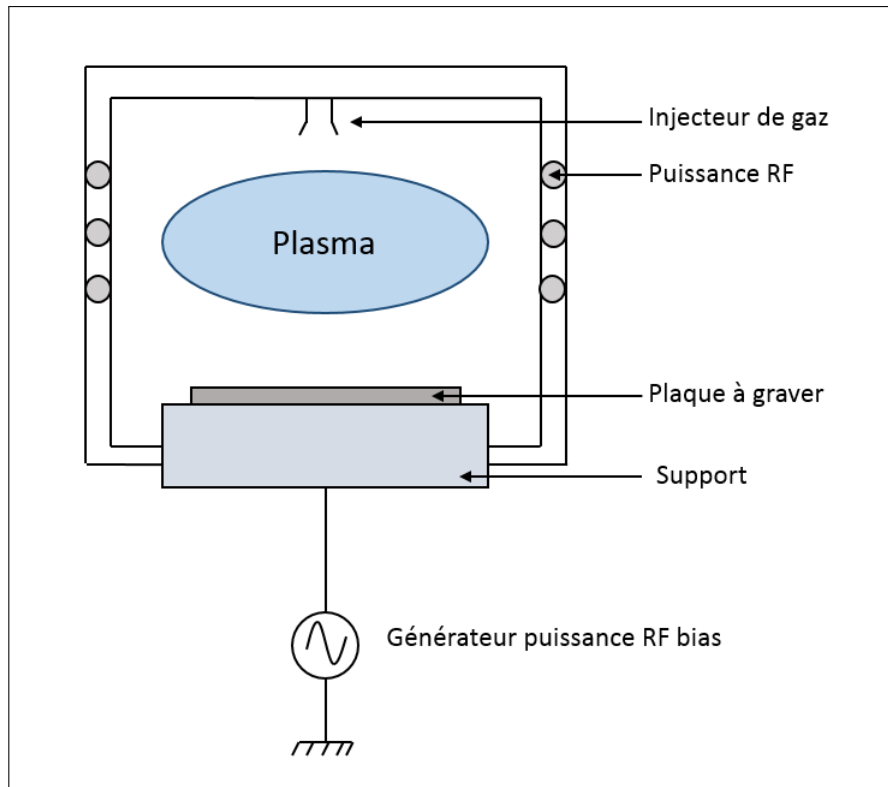


FIGURE 4.3 – Principe de fonctionnement d'une gravure RIE par couplage inductif [2]

(ions, électrons, ...) sont différentes et elles n'atteignent jamais une température d'équilibre. L'énergie est principalement captée par les électrons du système ($T_{\text{électrons}} = 10000\text{K}$) [5]. La température des plasmas "froids" est de l'ordre de la température ambiante, ce qui est indispensable dans le cas des échantillons que nous avons considérés pour éviter la détérioration des sous-structures. Le schéma 4.4 explique le fonctionnement de la réaction qui se produit à la surface de l'échantillon.

Protocole expérimental

Nous avons choisi de réaliser trois séries de gravure sur différentes cellules. Ce choix permet de comparer l'influence du temps de gravure et du gaz utilisé sur la détérioration de la couche de passivation.

1. Premier run

Le premier run a consisté à enlever la couche d'oxyde natif SiO_2 des cellules. Les échantillons ont été placés sur un wafer qui a été introduit dans la chambre de gravure. Les cellules gravées ont été au nombre de 5. Elles avaient subi un ancien traitement par RIE avant cette nouvelle manipulation. Ce traitement consiste à enlever la couche d'oxyde natif sur le Si.

Paramètres de la gravure utilisés :

- Gaz : CF_4 (Tetrafluorure de carbone)
- Temps de gravure : 30 s

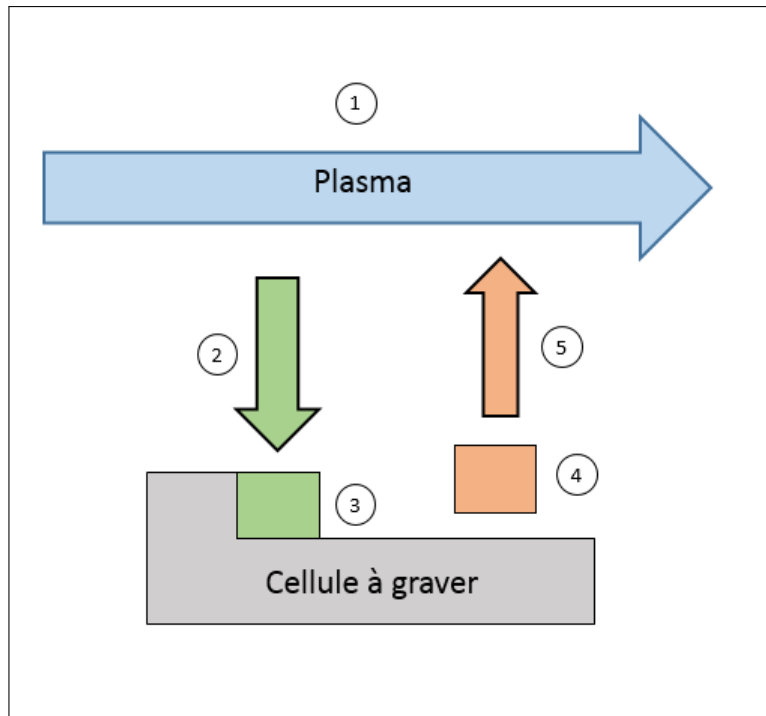


FIGURE 4.4 – Étapes successives lors de la gravure par RIE.

1. La chambre à réaction est remplie avec un plasma à température ambiante.
2. Les réactifs se propagent dans tout l'espace jusqu'à atteindre la surface à graver.
3. Le plasma est absorbé par le substrat puis, la réaction chimique se produit
4. Désorption du produit obtenu.
5. Propagation du produit de la réaction chimique dans la chambre à vide.

Afin d'éviter qu'une nouvelle couche de SiO_2 se forme de nouveau à la surface de l'échantillon. Une feuille de CAPTON a été collée sur la surface du c-Si. De plus, pour retarder l'effet d'une oxydation native et pour faciliter le transport, les échantillons sont placés dans un sachet plastique où le vide a été effectué.

2. Deuxième run

La deuxième série d'échantillons a été gravée seulement d'un seul côté de la cellule pour préserver l'électrode de l'émetteur. Pour protéger la partie où le SiO_2 doit être conservée, nous avons utilisé du CAPTON adhésif que nous avons collé directement sur la surface de l'échantillon. Le gaz utilisé pour cette gravure est du CHF_3 mais pour que la désorption s'effectue de manière optimale, il est nécessaire d'appliquer une puissance RF de 40W.

Paramètres de la gravure utilisés :

- Gaz : CHF_3 (Trifluorométhane) – 40W
- Temps de gravure : 30s

Les échantillons une fois gravés, ont été enveloppés dans un adhésif pour éviter tout contact avec l'air. Ils ont été ensuite placés dans une pochette où le vide a été créé.

3. Troisième run

Ce troisième run a été effectué dans les mêmes conditions que la deuxième mais avec un temps plus long.

Paramètres de la gravure utilisés :

- Gaz : CHF₃ (Trifluorométhane) – 40W

Temps de gravure : 120s

Le temps de gravure a été établi selon la couleur de l'échantillon après traitement. En effet, le silicium mis à nu est de couleur grise contrairement à la couche de passivation de couleur plus bleutée. C'est une technique rapide pour déterminer s'il reste une couche d'oxyde en surface.

La photographie 4.5 correspond à une cellule solaire décapée que d'un seul côté. C'est dans cette configuration que nous avons effectué de nombreuses mesures électro-optiques pour mener l'étude sur la différence de réponses de ces cellules en présence d'une couche de SiO₂.

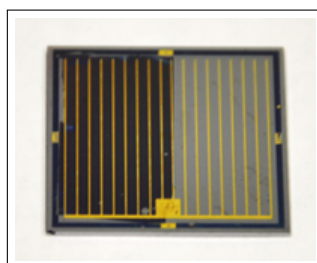


FIGURE 4.5 – Photographie d'une cellule décapée sur un seul côté nommée N7-7G.

4.1.2 Mise en évidence de la géométrie de la cellule

Les opérations décrites dans la section précédente changent la géométrie de la cellule. Plusieurs mesures ont été réalisées pour connaître l'état dans lequel se trouve la cellule PV MIND testée avant et après l'opération de gravure.

HREM

Des photographies de la jonction c-Si / a-Si / c-Si ont été faites par microscopie électronique à haute résolution (HREM). La photographie 4.6 montre clairement la distinction entre les différentes phases de Si enterrées. Les colonnes d'atomes alignées représentent le Si cristallin alors que la partie floue correspond à la phase amorphe de la structure. Cette information est essentielle lorsque que nous interpréterons par la suite les mesures de réflectivité.

Ces mesures ont été destructives. Pour les effectuer, nous avons prélevé un morceau d'un échantillons provenant du wafer présenté par la photographie 4.6.

MEB

D'autres photographies utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été également prises sur ces échantillons. Elles ont pour but de montrer que la sous-structure

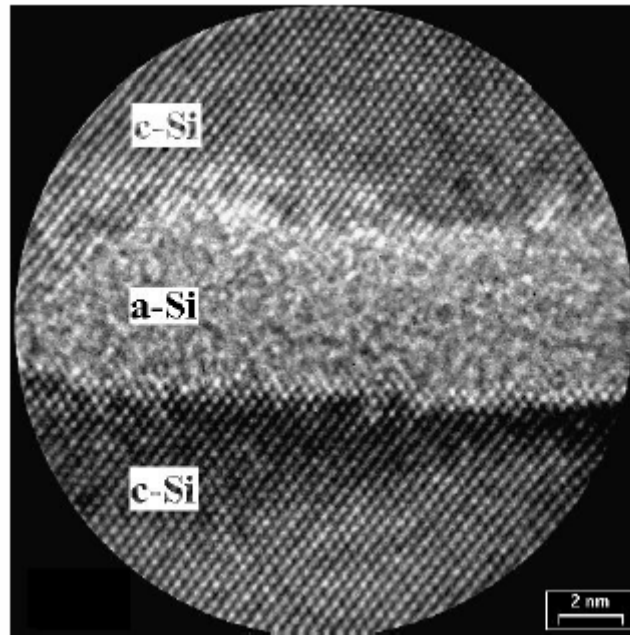


FIGURE 4.6 – Photographie par microscopie électronique d'un échantillon de la première génération des cellules type MIND [6]

enterrée est présente. Ces photographies sont montrées sur la figure 4.7. La photographie (a) est la représentation 3D avec sur l'axe z, l'intensité de l'image 2D correspondant. Les coordonnées x et y correspondent respectivement à l'axe « latéral » et à la profondeur. Le changement brutal dans l'axe des z s'explique par un changement de propriétés physico-chimiques du composant. Nous voyons sur cette photographie que deux changements sont visibles : un premier à la profondeur $y = 300$ nm et un deuxième pour $y = 450$ nm. La bande noire sur les 50 premiers nanomètres est caractéristique de l'air. Les détails de ces mesures peuvent être trouvés dans la référence [7].

Ainsi, il est possible de déterminer de façon satisfaisante la géométrie de l'échantillon passivé sur les premiers nanomètres avec ces mesures. Cette géométrie se résume de la manière suivante :

- Une couche d'air sur les 50 premiers nanomètres (bande noire)
- Une couche de SiO₂ d'une épaisseur de 250 nm
- Une couche de cristallin d'environ 200 nm
- Une couche de silicium amorphisé de 40 nm
- Une phase de silicium cristallin

AFM

Une dernière photographie par AFM (Microscopie à Force Atomique) a été faite pour visualiser la surface de l'échantillon avant et après gravure RIE par CHF₃. Nous pouvons remarquer sur la photographie 4.8 que la surface gravée a bien été dégradée par la gravure par rapport à sa partie passivée.

Le facteur de rugosité a été déterminé pour chaque cellule :

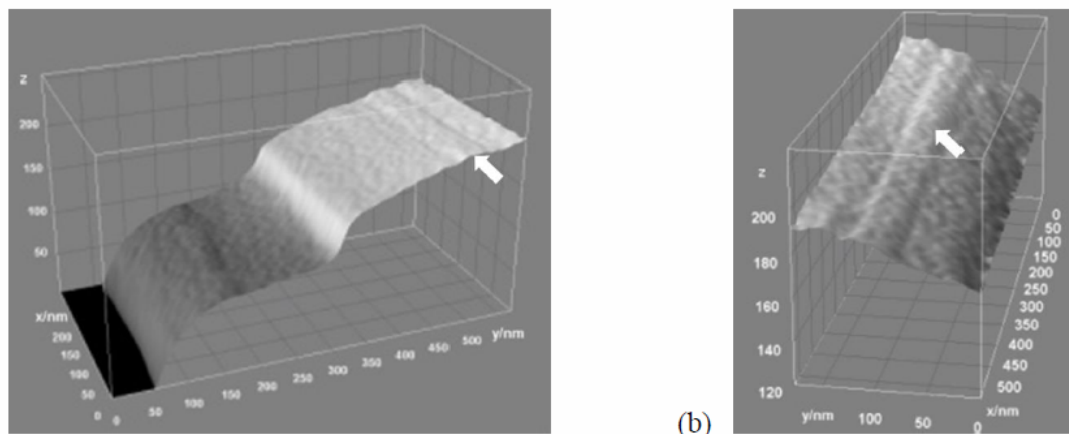


FIGURE 4.7 – Autre photographie par microscopie électronique à balayage d'une cellule type MIND de la première génération. [8].

a. Microscopie électronique à balayage sur les premiers nanomètres de la structure.
b. Zoom sur la partie où la zone amorphe est visible via la flèche blanche de la photographie. Le changement physico-chimique du composant se traduit par une transition rapide dans l'axe z du diagramme en 3D.

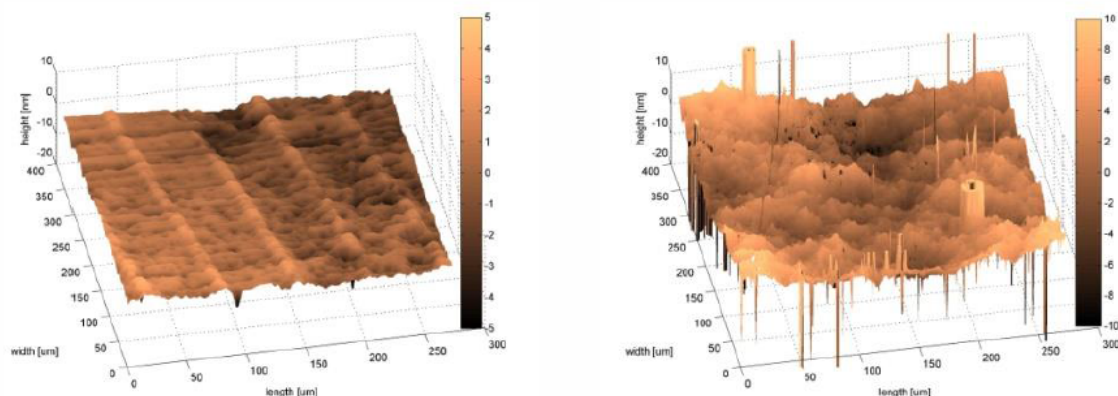


FIGURE 4.8 – Mesure par AFM de la surface d'une cellule gravée par RIE (à droite) et sa comparaison avec une cellule passivée (à gauche) [8]

- $R = 1,05$ nm pour la surface passivée [8]
- $R = 4,24$ nm pour la surface gravée [8]

Dans la suite du chapitre, nous allons considérer sur 3 cellules en particulier. Celles-ci proviennent du même wafer noté N7 présentant la géométrie décrite ci-dessus. Nous allons noter ces trois cellules de la manière suivante :

- N7-2, une cellule avec une couche de SiO_2 complètement gravée par RIE.
- N7-9, une cellule possédant la surface de passivation SiO_2 (non gravée).
- N7-7, une cellule divisée présentant les deux alternatives (gravée et non gravée) à sa surface que nous appellerons "double-face". (voir photo 4.5).

Pour les mesures électriques, l'étude de l'influence de la couche de passivation se fera par les cellules N7-2 et N7-9 alors que pour les mesures d'efficacité quantique, nous choisirons la cellule "double-face"

4.2 Comparaison des résistances et capacités internes entre des cellules gravées et non gravées

Des mesures électriques ont été effectuées avec comme objectif de caractériser les phénomènes de transport à l'intérieur du composant. On peut alors remonter aux paramètres liés au taux de recombinaison et procéder à une étude comparative entre différents échantillons. Deux techniques ont été utilisées pour caractériser les paramètres internes des cellules telles que la résistance et la capacité électrique. Nous avons utilisé pour cela, le diagramme de Bode et le diagramme de Nyquist.

4.2.1 Diagramme de Bode

Le diagramme de Bode est une représentation classique en électronique afin de déterminer la bande passante d'un composant électrique.

Nous supposons que la cellule photovoltaïque peut être approchée par une résistance notée R_{int} en série avec une capacité C_{int} . Ce circuit équivalent réagit comme un filtre passe-bas. C'est à dire qu'en basse fréquence, le signal de sortie n'est pas atténué par rapport au signal d'entrée.

Calcul théorique

Nous considérons le circuit schématisé sur la figure 4.9 pour déterminer les deux paramètres R_{int} et C_{int} de la cellule solaire étudiée :

- Un générateur basse fréquence (GBF) permettant de générer une tension alternative à une pulsation donnée ω avec un offset de valeur U .
- Une résistance R_{ext}
- Un oscilloscope "double canal" qui mesure le potentiel V_A au point A de la cellule ainsi que le potentiel V_B au point B en sortie du GBF.

Le gain en puissance noté G est défini de manière générale de la façon suivante :

$$G = 10 \cdot \log \frac{P_A}{P_B} \quad \text{en dB} \quad (4.1)$$

avec P_A la puissance de sortie et P_B la puissance d'entrée. Nous mesurons grâce au GBF, les potentiels V_A et V_B . La relation qui existe entre la puissance et le potentiel est définie par :

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (4.2)$$

En appliquant cette égalité à notre système, on obtient :

$$G = 10 \cdot \log \left(\frac{V_A^2 / R_A}{V_B^2 / R_B} \right) \quad (4.3)$$

$$= 20 \cdot \log \left(\frac{V_A}{V_B} \right) - 10 \cdot \log \left(\frac{R_B}{R_A} \right) \quad (4.4)$$

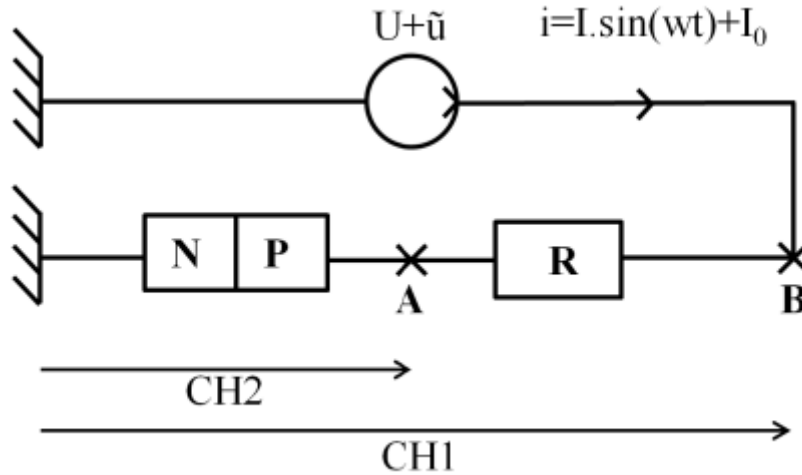


FIGURE 4.9 – Schéma du montage électrique utilisé lors de la mesure de l'impédance spectroscopique d'un échantillon.

Dans notre cas, $R_A = R_{int}$ et $R_B = R_{int} + R_{ext}$.

On définit $X(dB) = 10 \cdot \log\left(\frac{R_B}{R_A}\right)$. Cette valeur représente la valeur du gain lorsque le filtre est en mode "passant" c'est à dire $V_A = V_B$. En appliquant cette égalité à notre système, nous obtenons :

$$|X(dB)| = 10 \cdot \log \frac{R_{ext} + R_{int}}{R_{int}} \quad (4.5)$$

$$\Leftrightarrow \frac{|X(dB)|}{10} = \log\left(\frac{R_{ext} + R_{int}}{R_{int}}\right) \quad (4.6)$$

$$\Leftrightarrow 10^{\frac{|X(dB)|}{10}} - 1 = \frac{R_{ext}}{R_{int}} \quad (4.7)$$

$$\Leftrightarrow R_{int} = \frac{R_{ext}}{10^{\frac{|X(dB)|}{10}} - 1} \quad (4.8)$$

$X(dB)$ est mesurable en prenant la moyenne des mesures de $20 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ lorsque le filtre est passant. On peut ainsi déterminer la valeur de R_{int} en appliquant l'équation (4.8).

Pour évaluer la capacité interne à la cellule, il faut déterminer la fréquence de coupure du filtre passe-bas. En balayant le domaine de fréquence grâce au GBF, le gain G en dB n'est pas constant. On définit la fréquence de coupure f_c , la fréquence à laquelle le gain diminue de 3 dB.

$$G(dB) = 20 \cdot \log(|H(\omega)|) = 20 \log\left(\left|\frac{v_s}{v_e}\right|\right) \quad (4.9)$$

$$= 20 \cdot \log\left(\left|\frac{1}{1 + jRC_{int}\omega}\right|\right) \quad (4.10)$$

$$= -10 \cdot \log(1 + (\omega RC_{int}\omega)^2) \quad (4.11)$$

Si on fixe $G = -3$ dB alors, on peut trouver la fréquence de coupure et la capacité interne du composant :

$$f_C = \frac{1}{2\pi R_{int} \cdot C_{int}} \quad (4.12)$$

$$C_{int} = \frac{1}{2\pi R_{int} \cdot f_C} \quad (4.13)$$

Une autre manière d'évaluer la fréquence de coupure est de caractériser le décalage de phase qui existe entre l'intensité et la tension. R_{ext} est constante alors :

$$i = \frac{V_B - V_A}{R_{ext}} \quad (4.14)$$

Soit $\phi = -\arctan(RC\omega)$, l'argument entre l'intensité et la tension aux bornes de la diode. On mesure Δt , la différence en μs entre les phases de l'intensité et de la tension. Alors, $\phi = 2\pi \cdot \Delta t \cdot 10^{-6} \cdot f$. La fréquence de coupure est déterminée lorsque $\phi = 45^\circ$.

Protocole expérimental et résultats

Le but de cette expérience est de trouver les différences qui existent entre une cellule gravée et non gravée. Ces deux cellules de la première génération type MIND sont issues d'un même wafer. De plus, nous avons fixé, un V_{offset} à 0 V dans les deux cas. Les expériences ont été réalisées dans le noir et à température ambiante.

1. Mesures sur la cellule passivée

La résistance externe choisie pour cette expérience était de $R_{ext} = 1900 \Omega$. Nous avons balayé la fréquence du GBF de 1 à 15000 Hz. Les figures 4.10 et 4.11 sont respectivement le diagramme de Bode en gain et le diagramme de phase en fonction de la fréquence du GBF.

Une simulation du comportement d'un filtre passe-bas de premier ordre a été effectuée et tracée en pointillé sur les deux figures en utilisant les équations standards des filtres, développées dans le début de cette section.

La fréquence de coupure est évaluée à 1700 Hz pour ce système. Ainsi, en appliquant l'équation (4.8), la résistance interne a une valeur de $10k\Omega$ et une capacité interne de 38 nF.

2. Mesures sur la cellule gravée

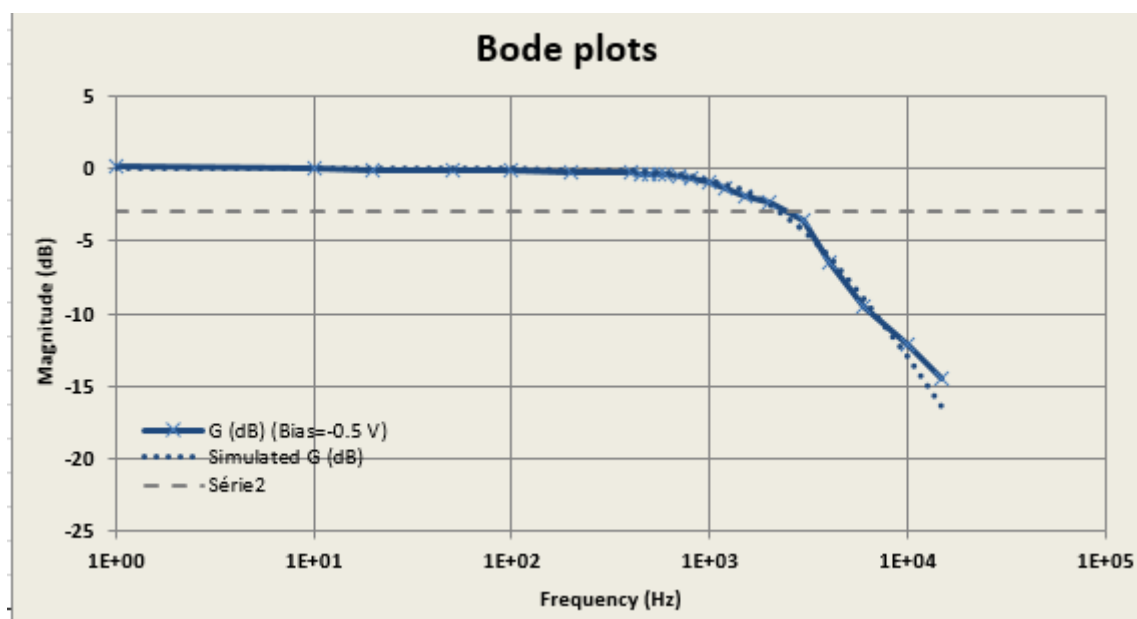


FIGURE 4.10 – Diagramme de Bode en amplitude de la cellule passivée en fonction de la fréquence.

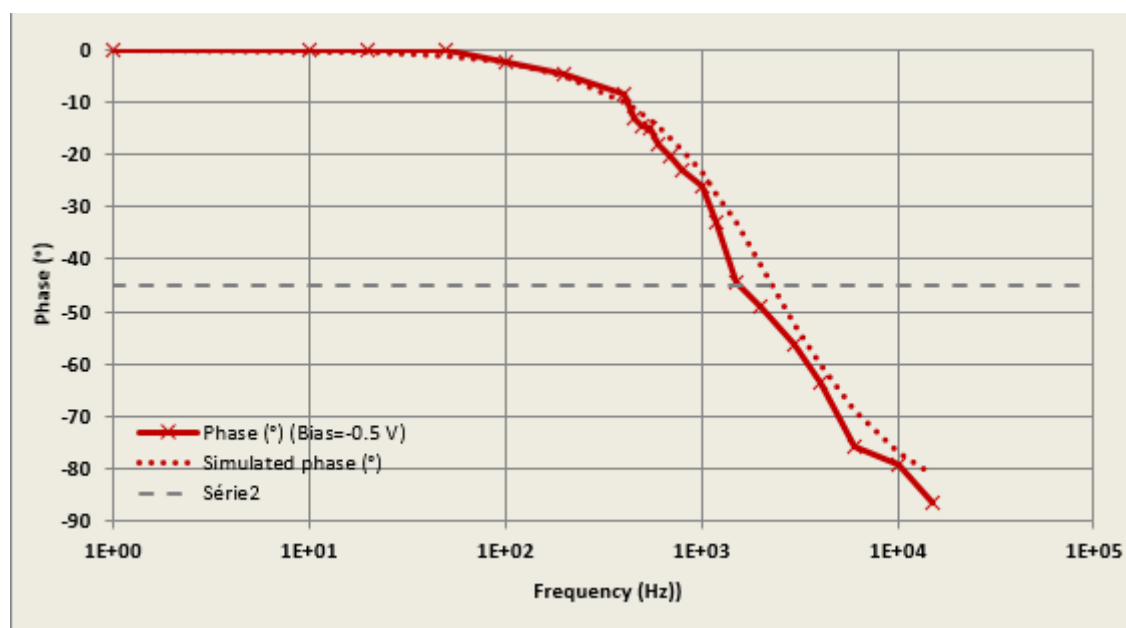


FIGURE 4.11 – Diagramme de phase de la cellule passivée en fonction de la fréquence.

Pour ces mesures, nous avons changé la résistance externe. Nous l'avons fixée à $R_{ext} = 1000 \Omega$. Nous avons balayé la fréquence du GBF de 1 à 10000 Hz. Les figures 4.12 et 4.13 représentent les graphiques que nous avons établis des résultats de ces mesures. Dans le cas d'une cellule MIND gravée, la résistance interne R_{int} équivaut à 1000Ω et sa capacité interne associée est $C_{int} = 0.5 \text{ nF}$.

Discussion

D'après les résultats précédents, il y a un ordre de grandeur de différence entre une cellule gravée et une cellule passivée. Les échantillons MIND de première génération possèdent un surdopage [9] important dans l'émetteur supérieur et ainsi, une concentration de porteurs libres importante. En comparant les valeurs des capacités la concentration de

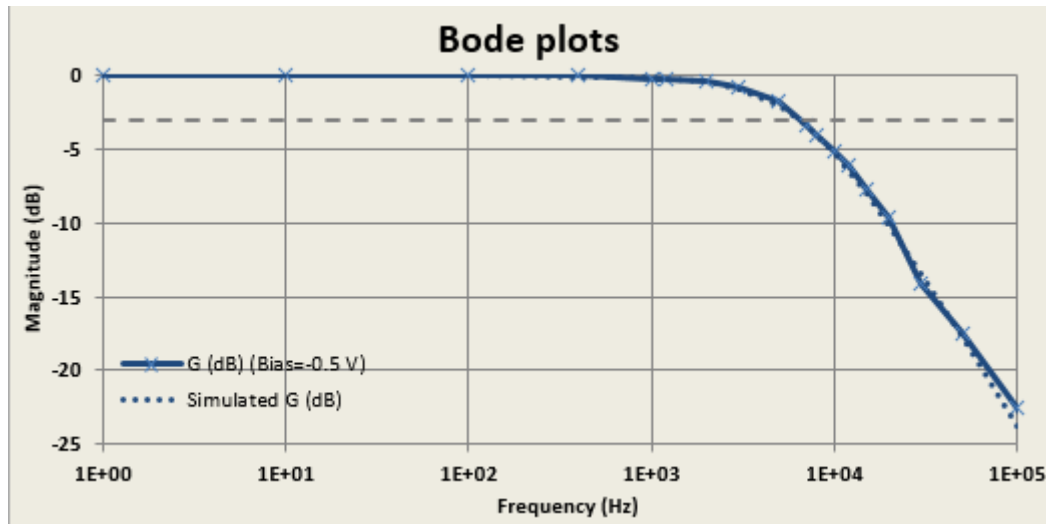


FIGURE 4.12 – Diagramme de Bode en amplitude de la cellule gravée en fonction de la fréquence.

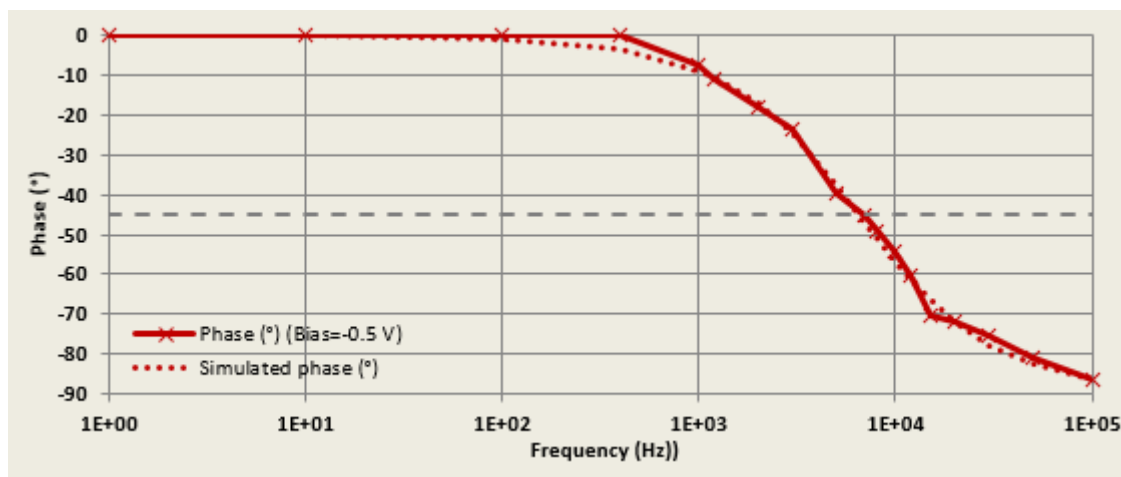


FIGURE 4.13 – Diagramme de phase de la cellule gravée en fonction de la fréquence.

porteurs est plus importante dans le cas où la cellule est passivée.

4.2.2 Diagramme de Nyquist

L'impédance d'un système est définie par la valeur complexe suivante :

$$\underline{Z} = R + j\chi \quad (4.15)$$

L'impédance se représente dans le plan complexe avec comme abscisse la partie réelle R , la résistance en Ω et en ordonnée, la partie complexe appelée réactance χ en Ω également. En faisant varier la pulsation du GBF, on obtient le diagramme de Nyquist. Ce diagramme est utilisé dans le domaine de l'automatisme pour déterminer la stabilité d'un système dans une boucle fermée. Cependant, il est aussi utilisé en électronique afin de déterminer certains paramètres internes d'un système comme par exemple la capacité et la résistance interne d'un composant, ce qui est le cas pour notre expérience. Si la réactance $\chi > 0$, le système est inductif sinon il est résistif.

Calcul théorique

Comme pour le diagramme de Bode, une tension sinusoïdale est appliquée aux bornes de la cellule. Nous mesurons également les mêmes variables qui sont les tensions aux bornes de la cellule V_A ainsi que celle aux bornes du générateur V_B et le décalage de phase Δt . Grâce à ces données, nous sommes capables de déterminer la partie réelle de l'impédance complexe grâce aux formules suivantes :

$$R = R_{ext} \cdot \frac{\frac{V_A}{V_B} - \cos(\phi)}{2 \cdot \cos(\phi) - \frac{V_A}{V_B} - \frac{V_B}{V_A}} \quad (4.16)$$

Le module $|Z|$ s'écrit alors sous la forme :

$$|Z| = R_{ext} \cdot \frac{\frac{V_A}{V_B}}{\sqrt{1 + \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^2 - 2 \cdot \frac{V_A}{V_B} \cdot \cos(\phi)}} \quad (4.17)$$

Enfin, la réactance de l'échantillon se calcule en utilisant la relation qui lie les parties réelles et imaginaires dans l'espace complexe :

$$X = \sqrt{|Z|^2 - R^2} \quad (4.18)$$

Pour évaluer la fréquence de coupure, nous avons utilisé de nouveau la phase ϕ afin de déterminer la capacité interne de l'échantillon en utilisant la formule 4.12.

Protocole expérimental et résultats

Pour les mesures d'impédance spectroscopique, nous avons utilisé un générateur basse fréquence (GBF) ainsi qu'un oscilloscope à « deux canaux ». Nous avons mesuré les tensions V_A et V_B en faisant varier les fréquences de 1 à 1000 Hz pour les deux échantillons. Nous avons fixé la résistance externe à 1900Ω et pris une tension d'offset à 0 V. Ces valeurs sont les mêmes que pour le diagramme de Bode dans le but de comparer les résultats.

Les mesures de Δt ont été déterminées grâce à l'oscilloscope en prenant le temps qui sépare les deux maxima entre V_A et V_B . Cette valeur est nécessaire afin de trouver la fréquence de coupure en utilisant l'argument via la formule 4.12. Les expériences ont été effectuées dans le noir. Cela évite que des porteurs supplémentaires soient générés à cause d'un flux lumineux parasite.

Nous avons représenté les mesures de l'impédance des deux différentes cellules gravée et passivée sur le même graphique 4.14 pour comparer les deux réponses. Nous avons tracé dans le plan complexe, l'évolution de Z en fonction de la fréquence du GBF. Z' est la partie réelle et Z'' , la partie imaginaire.

La courbe rouge du graphique correspond à la cellule qui est toujours passivée et la courbe bleue à celle dont on a retiré la couche de passivation.

Grâce à ces résultats, nous sommes donc en mesure de déterminer la résistance et à la capacité interne au deux cellules en appliquant les formules précédentes :

- Cellule gravée :
 $C_{int} = 420 \text{ pF}$
 $R_{int} = 20 \text{ k}\Omega$

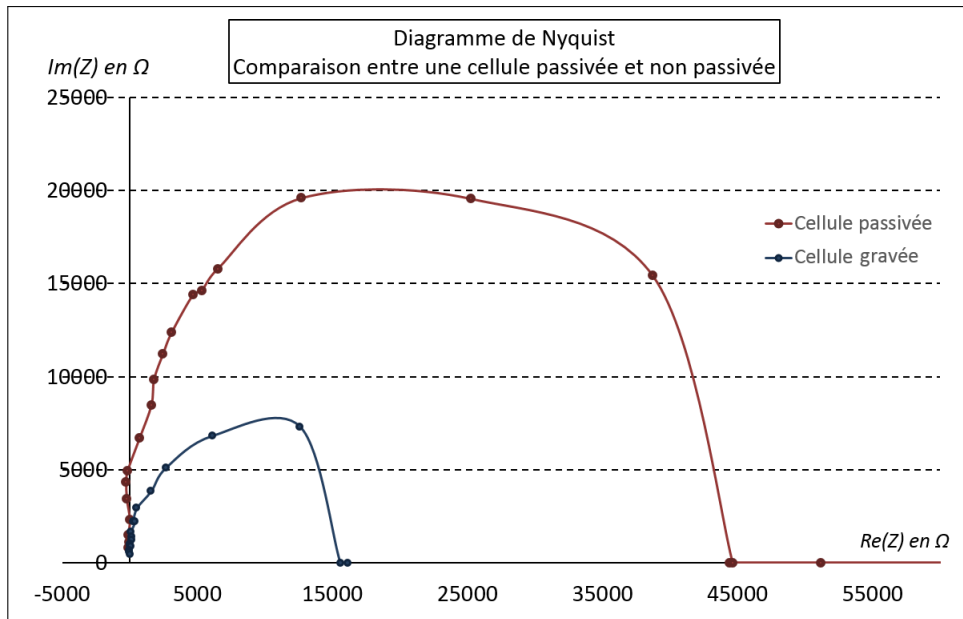


FIGURE 4.14 – Représentation de Nyquist des deux échantillons gravé et non gravé.

- Cellule passivée :
 $C_{int} = 33 \text{ nF}$
 $R_{int} = 45 \text{ k}\Omega$

Interprétations

Nous voyons qu'il y a une différence de résistivité et de capacité lorsque la cellule est passivée ou gravée. Cela nous donne des informations sur le comportement des porteurs libres présents en interne de la cellule.

Dans le cas d'une cellule passivée, la couche de SiO_2 est d'environ de 100 nm d'épaisseur [9, 10]. La capacité interne à celle-ci est plus grande qu'une cellule dont on a enlevé la couche d'oxyde.

La concentration des porteurs libres est plus importante dans le cas des cellules passivées. En effet, la bonne qualité de l'interface SiO_2 / c-Si engendre moins de recombinaisons de surface par rapport à la cellule gravée par RIE [11]. Cette interface entre la passivation et le silicium cristallin est retranscrite sur les photographies AFM de la figure 4.8. De plus, la barrière de potentiel liée à l'interface amorphe / cristalline [12–15] renforce ce principe de confinement de porteurs dans les premières dizaines de nanomètres de la cellule. Ces mesures peuvent être une conséquence directe de la CCL (Collection Carrier Limit) des cellules type MIND [16, 17].

4.3 Mesure optoélectronique et comparaison entre des cellules gravées et non gravées

4.3.1 Mesures de l'intensité de sortie en fonction de la puissance optique

Les premières mesures ont été réalisées dans les locaux du LSP (Laboratoire des Systèmes Photoniques devenu ICube) à Strasbourg. Le montage était composé des éléments suivants :

- Deux lasers monochromatiques continus avec comme longueurs d'onde respectives 632.5 nm (He-Ne) et 532 nm (Nd-YAG doublé). Leurs puissances étaient de l'ordre de la dizaine de mW.
- Un ampèremètre Keithley Instruments serie 2600A contrôlé par un logiciel d'acquisition dédié.
- Un montage optique afin d'obtenir des spots de 1 cm de diamètre.
- Un porte échantillon vertical sur lequel était maintenue la cellule solaire étudiée.



FIGURE 4.15 – Photographie du montage utilisé pour les mesures d'EQE et d'IQE au laboratoire des systèmes photoniques.

Le schéma 4.15 donne une illustration du montage que nous avons utilisé. Le Keithley peut détecter des courants de quelques nA et mesurer des tensions de l'ordre du μV .

Ce dispositif présente des avantages par rapport à la deuxième méthode décrite dans la prochaine section. En effet, le flux lumineux est injecté dans la cellule solaire grâce à un laser et ainsi le contrôle de la puissance d'entrée est plus précis. L'inconvénient est que nous avons à notre disposition, uniquement deux longueurs d'onde pour ces mesures.

Dans un premier temps, nous avons mesuré la réponse de l'intensité en fonction de la puissance du flux incident. La puissance lumineuse a été mesurée grâce à un puissance-mètre Thorlab. Les figures 4.16 et 4.17 tracent les résultats de la dépendance des cellules type MIND de première génération en fonction de la puissance incidente pour une cellule gravée et non gravée. Ces expériences ont été réalisées sur une cellule comportant d'un côté une passivation en SiO_2 et de l'autre, la gravure par RIE (cellule "double-face").

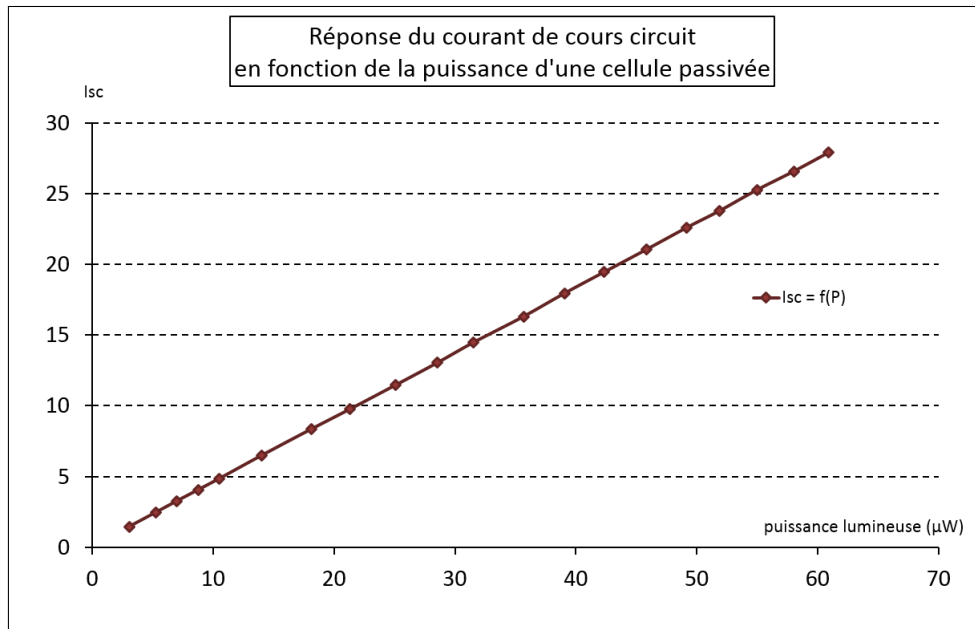


FIGURE 4.16 – Courant de court-circuit en fonction de l'intensité lumineuse incidente pour la partie de la cellule passivée.

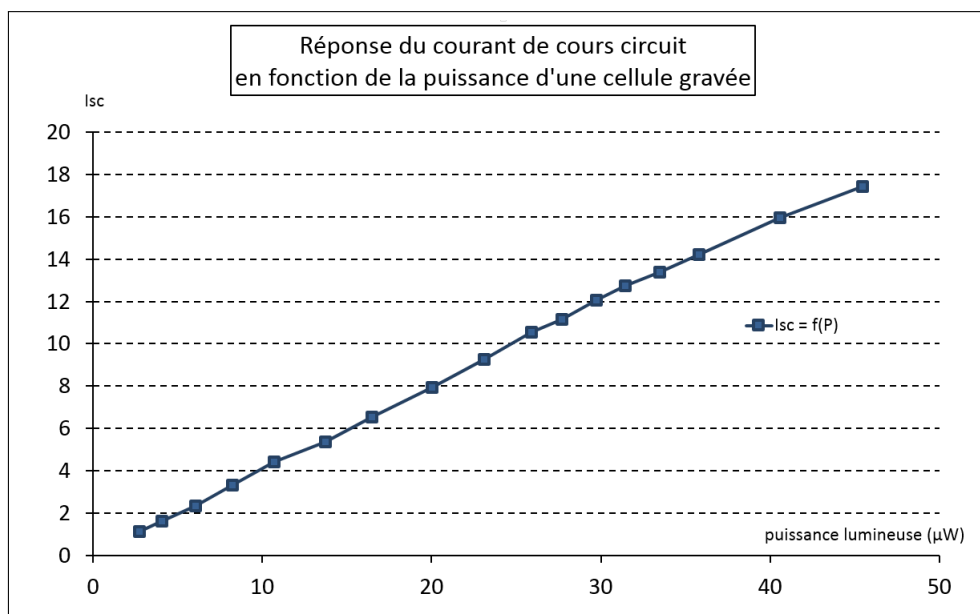


FIGURE 4.17 – Courant de court-circuit en fonction de l'intensité lumineuse incidente pour la partie de la cellule gravée.

Nous voyons que ces expériences mènent à des résultats classiques : la réponse en puissance d'une cellule photovoltaïque est linéaire. Il n'y a pas de modification de cette linéa-

rité lorsque qu'une cellule est passivée ou gravée. Malgré une différence de capacitance interne mesurée dans la section précédente, le fonctionnement de cette cellule reste classique.

4.3.2 Mesures de l'IQE et l'EQE avec un monochromateur

Une deuxième campagne de mesures a été réalisée avec pour but, la mise en évidence de la différence d'efficacité entre une cellule type MIND gravée et une cellule non gravée. Pour ce faire, nous avons déterminé l'efficacité quantique de chaque cellule.

L'efficacité quantique externe est le rapport entre le nombre d'électrons collectés par rapport au nombre de photons incidents :

$$EQE = \frac{nb_{e^- \text{ collectés}}}{nb_{ph \text{ absorbés}}} \quad (4.19)$$

L'efficacité quantique interne notée IQE est le rapport entre le flux de photons incidents absorbés et le nombre de porteurs collectés soit :

$$IQE = \frac{nb_{e^- \text{ collectés}}}{nb_{ph \text{ absorbés}}} = \frac{EQE}{1 - R} \quad (4.20)$$

avec R, la réflectance de la cellule.

Ces deux valeurs sont des mesures standards dans le domaine du photovoltaïque car elles nous montrent directement l'efficacité de la cellule en fonction de la longueur d'onde incidente. Nous avons décidé de monter un protocole expérimental pour mesurer directement la proportion d'électrons générés en fonction d'un flux monochromatique incident.

Protocole expérimental

Ces expériences ont été réalisées au "Wroclaw University of Technology" en Pologne. Nous avons eu accès à leur matériel de mesures d'IQE afin qu'on puisse comparer les différences d'efficacité entre des cellules gravées et non gravées de la première génération. L'appareil utilisé est le PVE300. Il est composé d'une lampe à Xénon, d'un réseau permettant de balayer une plage de longueurs d'onde allant de 300 nm à 1300 nm, d'un modulateur optique pour une détection synchrone, d'un contrôleur de température et enfin, d'un ampèremètre.

Afin d'effectuer une mesure d'EQE et IQE avec cet appareil, il faut le calibrer consciencieusement avec des cellules de référence dont la réponse spectrale est déjà connue. De plus, un traitement de détection synchrone est utilisée afin d'extraire les faibles signaux noyés dans le bruit ambiant. Les photos 4.18 présentent une partie du montage.

La cellule choisie pour ces expériences est une cellule qui dispose des deux différents traitements de surface (voir photographie 4.5).

Résultats et interprétations

Les mesures EQE sur la même cellule sont tracées sur le graphique 4.19.

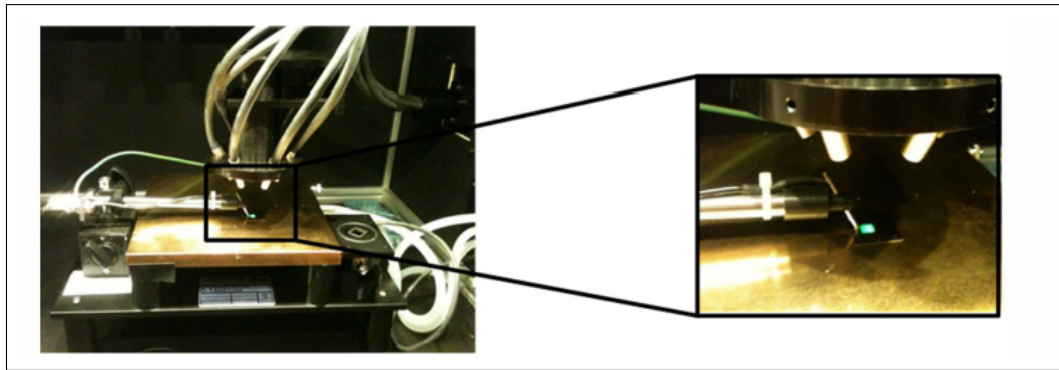


FIGURE 4.18 – Montage dédié à la mesure de l'IQE d'une cellule solaire. La cellule solaire à étudier est placée sur un support métallique conducteur et est maintenue sur le socle grâce à une pompe à vide. Le bras mécanique possède une pointe qui va appuyer le contact face avant. Le spot de mesure est de forme carrée de 1 cm de côté.

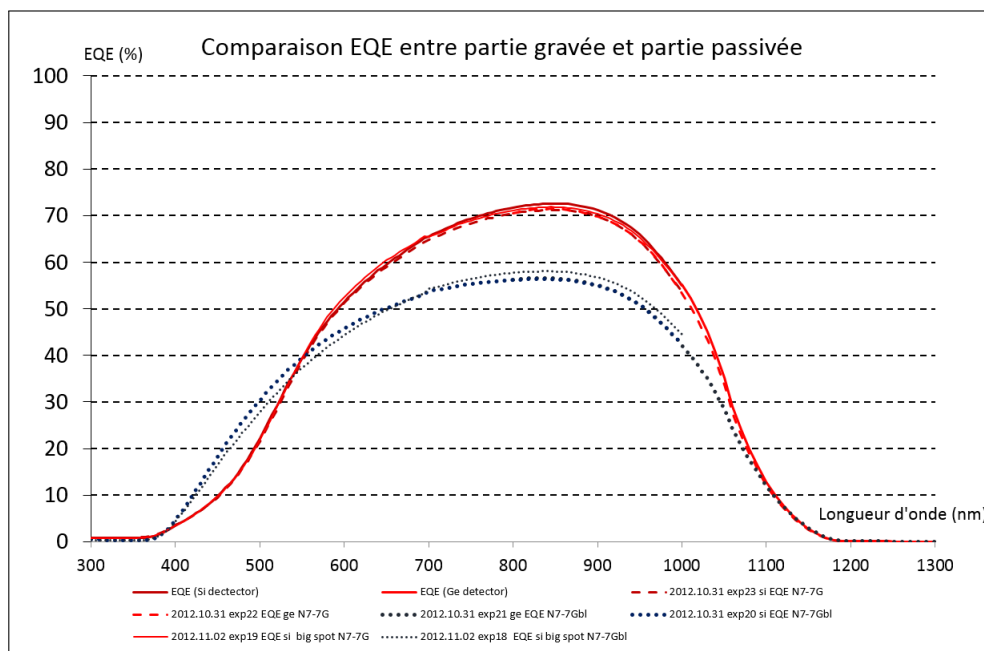


FIGURE 4.19 – Comparaison de l'efficacité quantique externe entre les parties gravées et non gravées

Les mesures comparatives entre les parties gravées et non gravées des EQE sur une même cellule montrent une vraie différence. En effet, nous voyons sur ce graphique que l'efficacité externe est plus faible lorsque la cellule est gravée, comparée à sa partie passivée entre 550 nm et 1200 nm [18]. Mais cette tendance s'inverse pour des longueurs d'onde inférieures à 550 nm.

Une cellule gravée par RIE présente beaucoup de défauts de surface qui sont des sites de recombinaisons disponibles pour les électrons générés par un flux lumineux [8]. La vitesse de recombinaison est plus grande et ainsi, l'efficacité quantique externe diminue. Les résultats de cette cellule sont donc conformes aux attentes pour une cellule classique pour les grandes longueurs d'onde.

Cependant, pour des longueurs d'onde inférieures à 550 nm, cette tendance s'inverse. L'efficacité quantique externe est plus grande pour une cellule gravée que pour une cellule

passivée. De plus, l'équation de la génération des porteurs en fonction de la profondeur de pénétration d'un flux lumineux et de son coefficient d'absorption est :

$$G = \alpha N_0 \exp(-\alpha x) \quad (4.21)$$

avec N_0 le flux de photons à la surface, α le coefficient d'absorption qui dépend de la longueur d'onde et x , la profondeur.

Ainsi, plus l'énergie du photon incident est grande, plus il sera absorbé proche de la surface. Pour des photons dont les longueurs d'onde sont inférieures à 550 nm, une majorité est absorbée à une profondeur correspondante à celle où le matériau est nanostructuré. Cette différence est encore plus marquée sur les mesures IQE.

Protocole expérimental pour la mesure de réflectivité

La mesure de l'efficacité quantique interne d'une cellule solaire nécessite la mesure de la réflectivité de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le PVE300 de l'Université de Wrocław est muni d'une sphère intégratrice qui a pour but de mesurer la fraction de photons qui est réfléchi et diffusé par l'échantillon. La photographie 4.20 illustre le dispositif que nous avons utilisé.

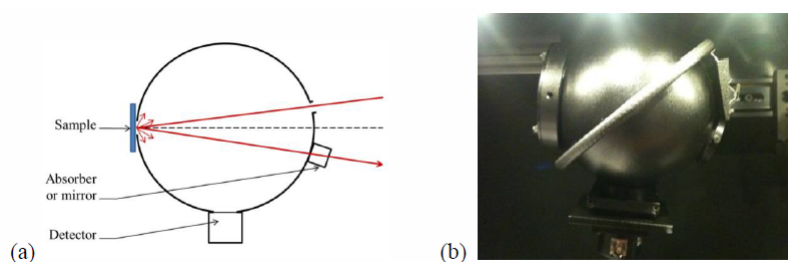


FIGURE 4.20 – Photographie de la sphère intégratrice du PVE300 Bentham de l'Université de Wrocław, Pologne

Une sphère intégratrice est un composant optique à l'intérieur duquel la surface sphérique est recouverte d'un revêtement blanc avec une absorption quasi nulle pour la partie du spectre considérée. L'échantillon est placé sur la face arrière de la sphère. Un rayon incident traverse l'ouverture dédiée avec un angle de $7,5^\circ$ et le détecteur mesure la fraction de lumière diffusée et réfléchi par l'échantillon. Cette donnée va déterminer la réflectivité qui est comprise entre 0 et 1. Le terme $A = 1 - R$ correspond donc à l'absorbance ou le pourcentage de photons qui est absorbé par la cellule solaire. Le monochromateur de l'appareil varie de 300 nm à 1300 nm en longueur d'onde.

En appliquant la formule 4.20, nous avons donc maintenant accès à l'IQE.

Résultats de la mesure de réflectivité

Pour cette expérience, nous allons de nouveau considérer la comparaison entre une cellule gravée et non gravée. Nous avons choisi la cellule N7-7G qui dispose des deux faces fonctionnelles. Le tracé 4.21 est la variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde.

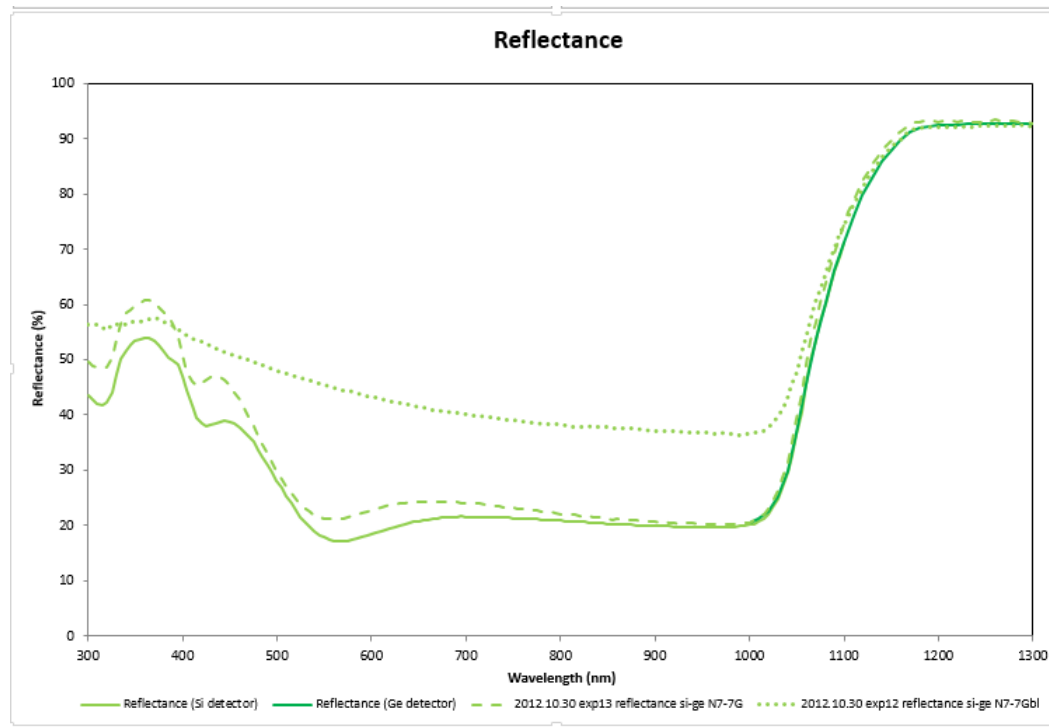


FIGURE 4.21 – Comparaison de la mesure de réflectivité entre une cellule à surface gravée et non gravée [8]

D'après cette figure, il y a une nette différence de réflectivité entre les deux parties de la cellule. La seule différence est la présence de la couche de passivation. Dans le cas où la partie est gravée, la réflectance est plus importante c'est à dire qu'une bonne partie des photons incidents est réfléchi et diffusé.

En appliquant le formule de l'IQE, nous sommes donc en mesure de calculer l'efficacité interne de la cellule N7-7G. Cette valeur est tracée en longueurs d'onde sur le graphique 4.22

Ces mesures confirment celles de l'EQE c'est à dire que l'efficacité quantique est plus importante pour une cellule gravée que pour une cellule passivée pour une large gamme de courtes longueurs d'onde[18]. Cette conclusion est l'inverse des observations des cas classiques où c'est l'inverse se produit. En effet, si on dégrade la surface d'une cellule solaire alors, le rendement quantique est moins bon que pour une surface passivée du fait du nombre plus important de recombinaisons surfaciques. Ces mesures ont été faites sur l'échantillon possédant les deux surfaces ainsi, on peut en déduire que l'effet de la passivation joue un rôle important sur l'efficacité et le transport électronique des porteurs dans les cellules type MIND.

Pour plus de visibilité, nous avons tracé la différence d'IQE entre les cellule gravée et non gravée et qui est représentée sur le graphique 4.23

La différence d'IQE a une forme de gaussienne avec une largeur à mi-hauteur d'environ 160 nm et atteint un maximum de 30 % aux alentours de 500 nm. Cette caractéristique est répétable et est présente dans d'autres échantillons.

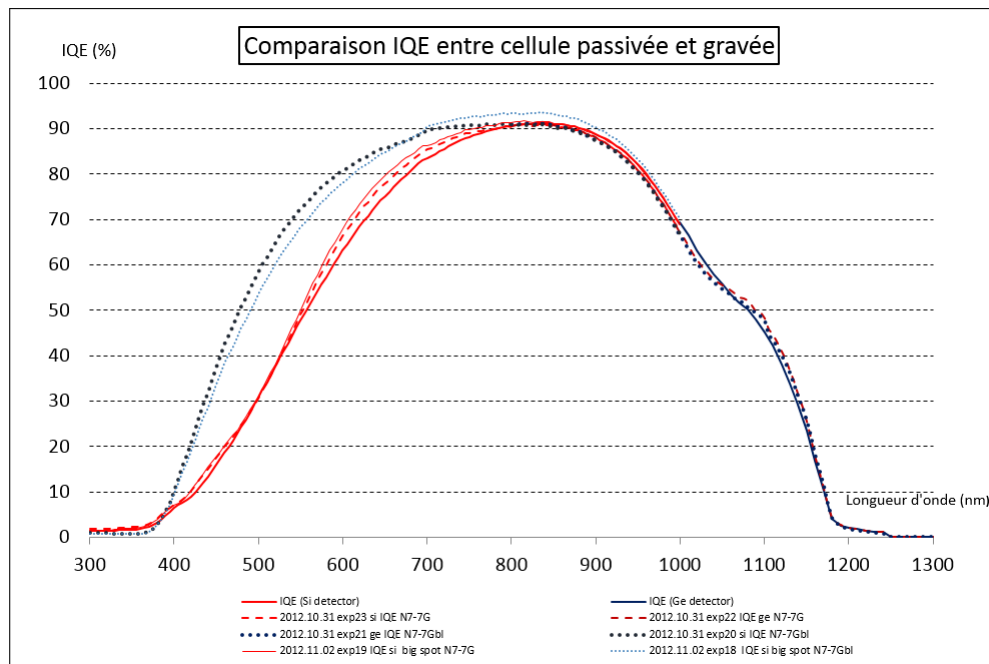


FIGURE 4.22 – Mesure de l'efficacité quantique interne en fonction de la longueur d'onde pour la cellule double face N7-7.

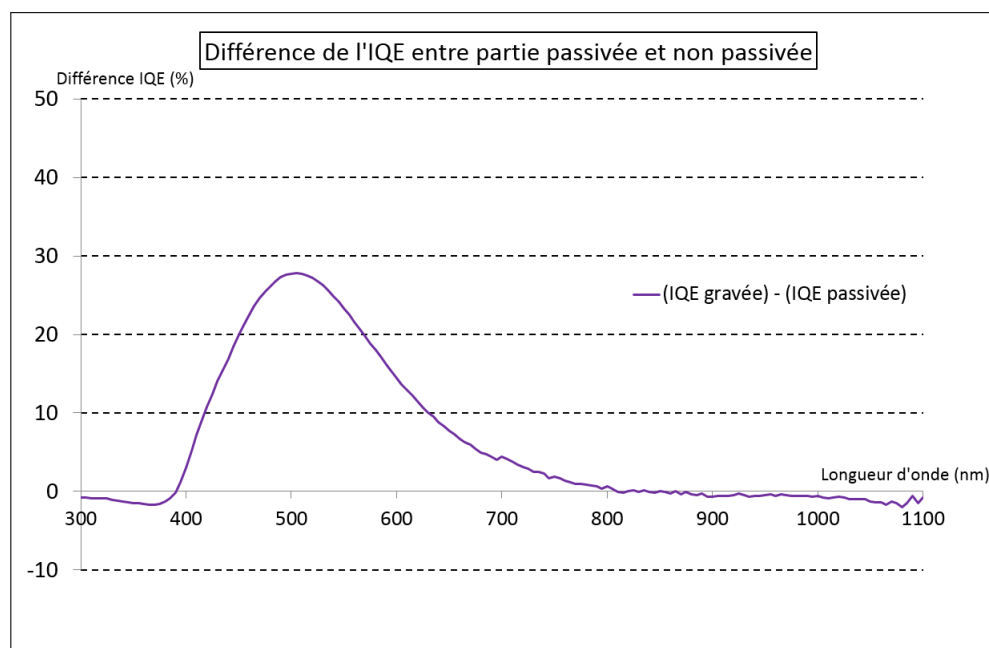


FIGURE 4.23 – Différence d'efficacité quantique interne en fonction de la longueur d'onde pour la cellule double face N7-7.

4.3.3 Résumé des conclusions des expériences

Nous avons vu dans ce chapitre, les différentes mesures opto-électroniques qui ont été réalisées sur les cellule type MIND de première génération et l'influence de la couche de passivation sur le transport électronique à l'intérieur de celles-ci. Voici un résumé des observations :

- Les photographies par HREM et MEB montre que la sous-structure est bien présente dans les échantillons que nous avons étudiés. La différence réside unique-

ment sur la couche de passivation.

- Les mesures AFM montre que la surface a été dégradée de manière significative après la gravure RIE.
- Les diagrammes de Bode et Nyquist montrent qu'il y a une plus forte capacitance dans les cellules passivées que dans les cellules gravées. Comme seule la couche de passivation diffère entre les différents échantillons, nous pouvons alors conclure qu'il y a une plus forte accumulation de charges dans l'émetteur supérieur dans le cas d'une cellule passivée. Les porteurs sont alors plus confinés dans les 150 premiers nanomètres.
- La comparaison des efficacités quantiques internes et externes montre une nette différence entre les deux situations. Les cellules gravées possèdent un meilleur rendement quantique que les cellules passivées. Cette observation est l'inverse du cas classique où les cellules photovoltaïques perdent de leur efficacité lorsqu'elles sont gravées.

Ces observations amènent plusieurs interprétations possible du fonctionnement des cellules type MIND notamment sur l'influence de la qualité de passivation sur ce type de cellule.

4.3.4 Interprétations sur le comportement de l'émetteur supérieur

Étant donné que les cellules solaires ont les mêmes paramètres en dessous de la couche amorphe, on peut supposer que les effets que nous avons observés se situent dans l'émetteur supérieur de la cellule, soit sur les 150 premiers nanomètres. Les cellules passivées ont une plus grande capacitance. Nous pouvons en déduire que les porteurs de charge ont une plus grande concentration dans ce secteur [17].

L'absorption des porteurs libres dépend de cette concentration de porteur. Les équations de Isenberg et de Warta [19] ainsi que les expériences de Jellison *et al.*[20], montrent qu'à partir d'une concentration suffisante de porteurs libres, celle-ci modifie le coefficient d'absorption du semiconducteur extrinsèque. Selon la modélisation de Isenberg, le coefficient d'absorption des porteurs libres est sigmoïdal en fonction de $\log(N)$. Une simulation en 3D (figure 4.24) du coefficient d'absorption α_{FCA} a été effectuée avec comme variables, la longueur d'onde et la concentration des porteurs libres. Cette courbe montre que l'augmentation du coefficient est importante et non négligeable à des concentrations de porteurs libres de l'ordre de $1 \times 10^{20} \text{.cm}^{-3}$ dans le domaine de l'infrarouge. La partie proche UV demeure inchangée.

Les équations de Isenberg fonctionnent uniquement lorsque les porteurs libres sont présents par dopage et non pour des porteurs générés par photoexcitation [21]. L'augmentation du coefficient d'absorption des porteurs α_{FCA} , dans le cas des porteurs créés par dopage, peut être expliquée par l'interaction porteur / réseau qui influence la mobilité des porteurs [19, 22]. Ainsi l'augmentation du coefficient d'absorption des porteurs libres sur la courbe d'Isenberg à partir de $1 \times 10^{15} \text{.cm}^{-3}$ dans le domaine de l'infrarouge serait liée au dopage et non à la photo-génération. En revanche, une interaction porteurs / porteurs est bien présente à une concentration de porteurs avoisinant les $2 \times 10^{17} \text{.cm}^{-3}$ modifiant la mobilité de ceux-ci [22–25].

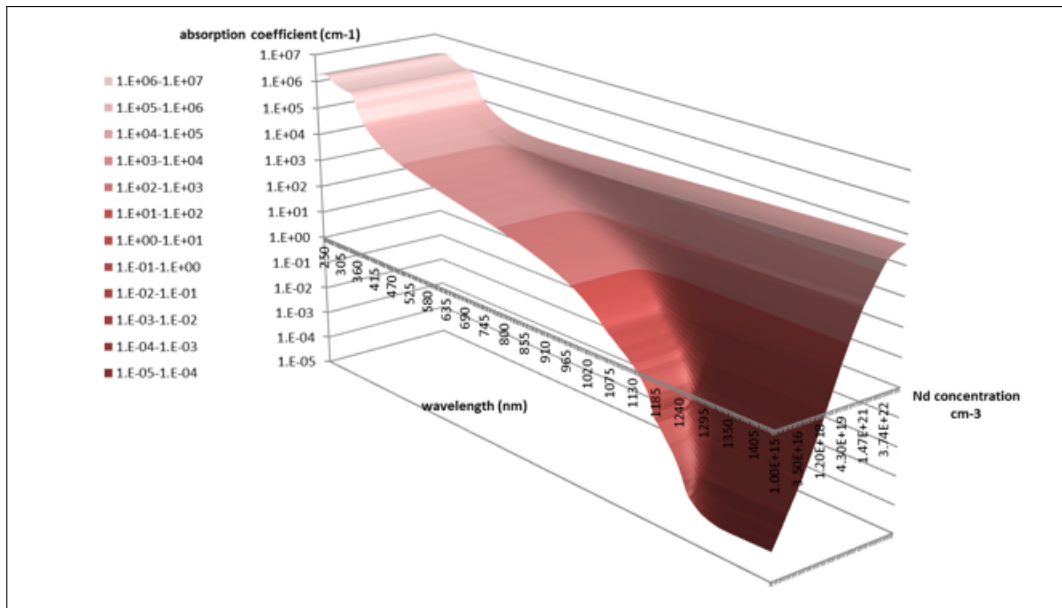


FIGURE 4.24 – Simulation du coefficient des porteurs libres en fonction de la longueur d’onde et la concentration des excitons libres selon les équations d’Isenberg.

Les cellules type MIND de la première génération ont une concentration en phosphore de l’ordre de 10^{20} et selon l’approximation de Altermatt [26], tous les électrons supplémentaires des atomes de phosphore sont partagés du fait de la faible distance qui les sépare les uns des autres. Nous avons donc une concentration de porteurs importante dans la zone proche de la passivation. Ces porteurs libres provenant des atomes de phosphore vont influencer l’absorption dans le domaine de l’IR [19]. Dans le cas des cellules passivées et non passivées, ce paramètre ne varie pas. La différence d’IQE et d’EQE provient donc des porteurs libres photogénérés et non des porteurs excédentaires du phosphore.

Nous venons de supposer qu’il y a un confinement des porteurs beaucoup plus important dans l’émetteur supérieur de la cellule dans le cas d’une cellule passivée et une plus grande absorption. L’interface SiO_2 / Si a été créée par oxydation thermique, celle-ci possède une bonne qualité de passivation et le taux de recombinaisons à la surface est plus faible [27]. Cependant, les photons supplémentaires absorbés ne sont pas collectés. En effet, la comparaison IQE et EQE entre les deux cas de figures présente une différence d’efficacité de 30 %.

L’hypothèse que nous pouvons formuler est que l’interface c-Si / a-Si bloque le surplus d’électrons excédentaires. L’émetteur supérieur est "mort" [28], c’est à dire que peu de porteurs traversent la zone amorphe. L’émetteur étant la zone N du composant, les porteurs qui sont collectés sont les trous. Or, plus la concentration des électrons est importantes, plus la durée de vie des trous baisse. De plus, l’interface gravée possède plus de sites de recombinaisons. Ceci est visible sur les photographie AFM. Cette contrainte réduit la génération des porteurs excédentaires du flux de photons incidents.

Nous sommes alors en mesure de pouvoir émettre deux hypothèses sur le comportement de l’émetteur supérieur et de la baisse en efficacité dans les longueurs d’onde inférieures à 600 nm.

- Les électrons photogénérés dans le cas passivé sont beaucoup plus importants. Cela

est dû à la bonne passivation des composants. Les électrons, plus nombreux, réduisent la durée de vie et la longueur de diffusion des trous. Dans le cas gravé, le taux de génération des porteurs est réduit notamment à cause d'un plus grand taux de recombinaison de surface et les trous générés dans l'émetteur à une plus grande longueur de diffusion. Ceux-ci peuvent être collectés plus facilement.

- Une hypothèse de multiplication des électrons peut être avancée. Si on considère que la population des électrons est plus grande dans le cas de la zone passivée, ceux-ci proviendraient des sites de multiplication à l'interface amorphe / cristalline. Le nuage électronique créé par le confinement est important et les interactions électrons - électrons prédominent cette partie de la structure et augmentent l'absorption dans les longueurs d'onde inférieures à 600 nm.

4.4 Conclusion

Les expériences menées sur les échantillons de l'ancienne génération ont permis de déterminer les problèmes qui se présentent à l'intérieur de ces cellules. Ainsi, nous avons désigné les futurs prototypes en prenant en compte des conclusions que les expériences ont données :

- Réaliser une interface c-Si / a-Si discontinue afin d'augmenter la collecte des trous dans l'émetteur. En effet, l'interface c-Si / a-Si possédant une différence de potentiel suffisante, réduit la collecte des trous par la jonction PN.
- Doper l'émetteur à des concentrations qui avoisinent les $5 \cdot 10^{18}$ afin d'éviter les recombinaisons des trous.

Dans la suite de ce travail, nous allons principalement considérer le dopage de l'émetteur supérieur et analyser l'influence de ce paramètre sur la qualité de ce type de cellules photovoltaïques. Le prochain chapitre inclut la présentation des simulations qui ont permis la fabrication des futurs échantillons.

4.5 Références

- [1] C.D.W. Wilkinson and M. Rhaman. *Dry etching and sputtering*. Department of Electronics and Electrical Engineering and Department of Physics and Astronomy, University of Glasgow, 2003.
- [2] <https://www.laas.fr/>.
- [3] S. Wolf et R.N. Tauber. *Silicon Processing for the VLSI Era : Volume 1 - Process Technology*. 1986.
- [4] John Frensley. *Reactive Ion Etching Tool and Wafer Etching*. 2003.
- [5] B. Held. *Physique des plasmas froids*. 1994.
- [6] M.Hosatte. *Nanostructured silicon-based metamaterial and its process of fabrication for applications in optoelectronics and energy*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2014.

- [7] M. Godlewski M. Basta, B.S Witkowski and Z.T. Kuznicki. Nanolayers of a pv metamaterial buried within a single crystal si : Sem and reflectivity observations. *Proceedings of SPIE*, 8065, 2011.
- [8] M.Basta. *Low energy photovoltaic conversion in MIND structures*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2013.
- [9] Z.T Kuznicki. and P. Meyrueis. Patent WO 2010/089624 a1. 2010.
- [10] M. Ley. *Cellule photovoltaïque MIND*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2002.
- [11] Z.T. Kuznicki, J. Thibault, F. Chautain-Mathys, L. Wu, S. Sidibé, S. de Unamuno, J.T. Bonarski, Z. Swiatek, and R. Ciach. Modification of a post-implantation defect activity for photovoltaic conversion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 147(1–4) :136 – 141, 1999.
- [12] S. M. Sidibé. *Cellules solaires multi-interface : contribution de l'amélioration du rendement de conversion dans le silicium monocristallin*. PhD thesis, Université Louis Pasteur, 1997.
- [13] A. Laades R. Stangl C. Schubert H. Angermann E. Conrad M. Schmidt, L. Korte and K.V. Maydell. Physical aspects of a-si :h/c-si hetero-junction solar cells. *Thin Solid Films*, 515 :7475–7480, 2007.
- [14] A. S. Gudovskikh J. P. Kleider and P. Roca i Cabarrocas. Determination of the conduction band offset between hydrogenated amorphous silicon and crystalline silicon from surface inversion layer conductance measurements. *Applied Physics Letters*, 92, 2008.
- [15] A. S. Gudovskikh P. Roca i Cabarrocas M. Labrune P.-J. Ribeyron J. P. Kleider, R. Chouffot and R. Brüggemann. Electronic and structural properties of the amorphous/crystalline silicon interface. *Thin Solid Films*, 517 :6386–6391, 2009.
- [16] Z.T. Kuznicki. Lh inteface improvement for ultra-high-fficiency si solar cells. *J. Appl. Phys.*, 74(1–4) :2058–2063, 1993.
- [17] M. Hosatte P. Meyrueis A. Raddenzati, Z.T. Kuznicki. Nonlinear external quantum efficiency of a multilayer si device under n-ir excitation. *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris*, 2013.
- [18] Z.T. Kuznick M. Hosatte, M. Basta. Increase of internal quantum efficiency due to carrier multiplication in silicon solar cells. *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris*, 2013.
- [19] Joerg Isenberg and Wilhelm Warta. Free carrier absorption in heavily doped silicon layers. *Applied Physics Letters*, 84(13) :2265–2267, 2004.
- [20] G. E. Jellison Jr. and F. A. Modine. Optical absorption of silicon between 1.6 and 4.7 ev at elevated temperatures. *Applied Physics Letters*, 41(2) :180–182, 1982.
- [21] Jet Meitzner, Frederick G. Moore, Brock M. Tillotson, Stephen D. Kevan, and Geraldine L. Richmond. Time-resolved measurement of free carrier absorption, diffusivity, and internal quantum efficiency in silicon. *Applied Physics Letters*, 103(9) :092101, 2013.

- [22] V. Grivitskas, M. Willander, and J. Vaitkus. The role of intercarrier scattering in excited silicon. *Solid-State Electronics*, 27(6) :565 – 572, 1984.
- [23] V Grivickas, A . Galeckas, V Bikbajevs, J Linnros, and J.A Tellefsen. Spatially and time-resolved infrared absorption for optical and electrical characterization of indirect band gap semiconductors. *Thin Solid Films*, 364(1-2) :181 – 185, 2000.
- [24] Jan Linnros. Carrier lifetime measurements using free carrier absorption transients. i. principle and injection dependence. *Journal of Applied Physics*, 84(1) :275–283, 1998.
- [25] Bo E. Sernelius. Optical free-carrier absorption of an electron-hole plasma in silicon. *Phys. Rev. B*, 39 :10825–10830, May 1989.
- [26] Pietro P. Altermatt, Jürgen O. Schumacher, Andres Cuevas, Mark J. Kerr, Stefan W. Glunz, Richard R. King, Gernot Heiser, and Andreas Schenk. Numerical modeling of highly doped si : P emitters based on fermi-dirac statistics and self-consistent material parameters. *Journal of Applied Physics*, 92(6) :3187–3197, 9 2002.
- [27] K. A. Reinhardt and W. Kern. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. 2008.
- [28] Z. T. Kuznicki. Enhanced absorption and quantum efficiency in locally modified single-crystal si. *Applied Physics Letters*, 81(25) :4853–4855, 2002.

Chapitre 5

Simulations pour le design des nouveaux échantillons

Sommaire

5.1 Étapes de fabrication des nouveaux échantillons	100
5.2 Nouvelle géométrie des cellules de la deuxième génération de type MIND	101
5.2.1 Choix du substrat	101
5.2.2 Choix du dopage pour la jonction PN	102
5.2.3 Choix du dopage pour la sous-structure	104
5.3 Simulation du réglage de l'implantation ionique	105
5.3.1 Implantation P dans le Si	105
5.3.2 Implantation Si dans le Si	109
5.4 Recuit de la sous-structure	112
5.5 Conclusion	112
5.6 Références	113

Nous avons vu dans le chapitre précédent, les expérimentations effectuées sur les cellules type PV MIND de première génération. Ces travaux nous ont permis de déterminer diverses caractéristiques internes à ces cellules et de mettre en évidence certains problèmes dans le transport électronique. Nous avons eu la possibilité de fabriquer de nouveaux échantillons de dernière génération de type MIND et ce chapitre traite des différentes simulations effectuées afin d'optimiser au mieux le design des échantillons fabriqués.

5.1 Étapes de fabrication des nouveaux échantillons

Cette section va résumer les différentes étapes qui vont être menées lors de la fabrication des nouveaux échantillons PV MIND.

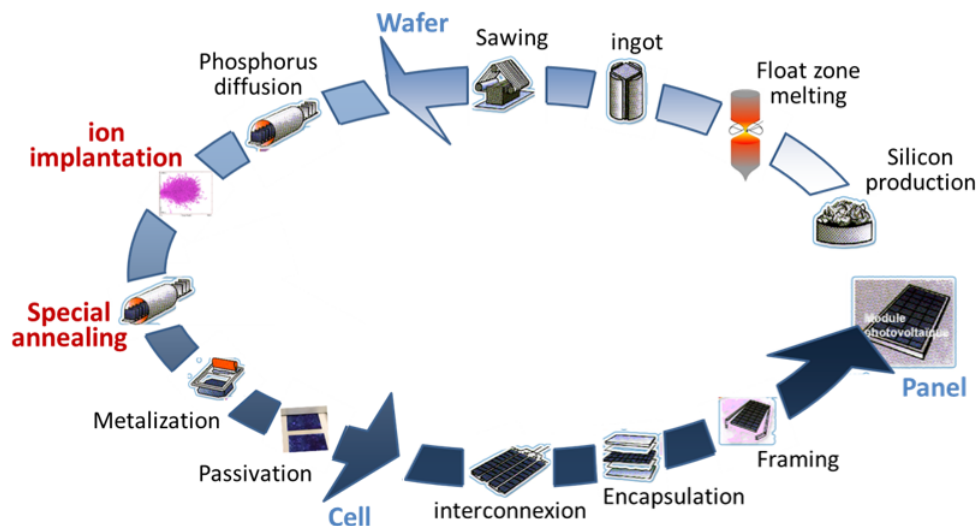


FIGURE 5.1 – Schéma représentant les diverses étapes successives d'un cycle complet d'une fabrication d'un panneau solaire en silicium [1]. En rouge, les parties spécifiques aux cellules MIND

Le diagramme 5.1 représente les différentes étapes successives "standards" pour fabriquer un panneau solaire PV depuis le stade du silicium à l'état brut. Il y a trois parties distinctes dans cette suite d'étapes de fabrication : le stade de la purification du Si (fabrication de wafer), la fabrication des cellules et pour finir, leur intégration dans un panneau solaire complet. Dans le cadre du projet nous concernant, nous nous sommes seulement focalisés sur la deuxième partie en partant du stade wafer pour arriver au stade de cellule complète métallisée [2].

La différence de fabrication entre les cellules photovoltaïques standards et les cellules PV type MIND est constituée par l'ajout de deux étapes intermédiaires qui sont l'implantation ionique et un recuit thermique contrôlé. Le reste des étapes reste inchangé :

- Intégration du dopant phosphore dans le wafer dans le but de créer la jonction PN qui sépare le composant en deux zones : l'émetteur et la base.
- Implantation d'ions dans l'émetteur pour amorphiser les premières dizaines de nanomètres du composant. Cette opération sert également à "désorganiser" le cristal pour obtenir les défauts utiles à la multiplication des porteurs.

- Un recuit thermique qui permet la recristallisation de l'échantillon. Cette étape va réduire la zone endommagée volontairement et concentrer les défauts voulus à l'interface amorphe/ cristalline [2].
- La métallisation va générer les contacts électriques sur la cellule photovoltaïque. Les métaux choisis sont différents pour la face avant et la face arrière. En effet, selon le dopant et sa concentration, un métal sera plus ou moins efficace. Cela est dû à l'apparition d'un potentiel à l'interface métal / semiconducteur (barrière de Schottky). Dans notre cas, nous avons opté pour des contacts en Al en face arrière et en face avant, une superposition de Ti / Pt / Au.
- Une couche de passivation en SiO₂ d'une centaine de nanomètres pour éviter l'oxydation des échantillons. Cette couche sera non-texturée dans un premier temps.

5.2 Nouvelle géométrie des cellules de la deuxième génération de type MIND

Afin de pouvoir simuler les paramètres essentiels à la fabrication, il a été nécessaire de décider quelle sera la géométrie optimale à obtenir pour ces nouveaux prototypes. Pour ce faire, nous avons utilisé les principes théoriques développés dans les chapitre 2 et 3.

5.2.1 Choix du substrat

La première chose à définir est le choix des wafers en silicium. Pour réduire au maximum les défauts initiaux, nous avons décidé d'utiliser des wafers type FZ (Float Zone) de diamètre 6 pouces. Leur fabrication purifiée consiste à faire fondre le solide à purifier dans une zone précise puis à déplacer cette zone liquide d'un bout à l'autre du lingot [3]. En effet, les impuretés ont une solubilité différente entre la phase liquide et la phase solide. Celles-ci vont être déplacées à l'extrémité du lingot. Grâce à cette différence de solubilité entre les différentes phases, le solide recristallisé aura une concentration de défauts différente par rapport à son état initial. Ainsi, en faisant plusieurs allers-retours, il est possible d'obtenir des lingots de Si d'une très grande pureté [4].

Cette technique donne des wafers de Si d'excellente qualité avec moins de défauts que la méthode CZ [5]. Ils possèdent une concentration en oxygène et en carbone moindre. Par conséquent, pour les nouveaux échantillons PV type MIND, il a été décidé d'utiliser ce type de procédé de production de wafer.

Ensuite, un autre paramètre indispensable à déterminer est le profil de dopage. Nous avons commandé deux types de wafer : un lot dopé bore (type P) et un lot dopé en phosphore (type N). Pour comparer avec les anciens échantillons, les nouvelles plaquettes de Si vont être dopées en bore avec un profil constant de 5×10^{15} atomes.cm⁻³ sur une épaisseur de 625 μm. Pour terminer, l'orientation cristalline du substrat est (100). Pour les cas des types N, la concentration en phosphore s'élève à 1×10^{16} atomes.cm⁻³. Ces derniers vont être utilisés par la suite pour la campagne de mesures par photoluminescence à basse température (voir chapitre 6).

Le tableau 5.2 résume les paramètres du substrat utilisé.

Type	P	N
Diamètre du wafer	6 pouces	6 pouces
épaisseur	625 μm	625 μm
Orientation cristalline	(100)	(100)
Dopage	Bore	Phosphore
Résistivité	1 $\Omega\cdot\text{cm}$	0.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ (à voir)
Dopage de la base	$5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$	$1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
Face avant	Polie	Polie
Face arrière	Polie	Non Polie

FIGURE 5.2 – Paramètres des wafers choisis pour la fabrication des nouveaux échantillons

5.2.2 Choix du dopage pour la jonction PN

Le dopage de la jonction en phosphore sur les premières centaines de nanomètres va déterminer la jonction PN et la collecte des porteurs générés par le flux incident. Nous avons vu dans le chapitre 2 que le profil de dopage va fixer les autres paramètres dépendants de celui-ci.

Pour les cellules de la deuxième génération nous avons choisi un profil de dopage de $1 \times 10^{18} \text{atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$ à la surface du démonstrateur. Cette valeur est en dessous du seuil de dopage critique [6]. Nous avons donc, dans ces conditions, un semiconducteur non dégénéré. Ceci a pour but de contrôler le profil de dopage avec précision dans les premiers nanomètres, là où se trouve la sous-structure.

Ensuite, le deuxième paramètre à fixer est la profondeur de la jonction PN. La condition nécessaire au bon fonctionnement d'une cellule type MIND est la suivante : la sous-structure doit se trouver dans l'émetteur. Ainsi, pour avoir une plus grande marge de manœuvre, il a été choisi de fixer la jonction PN à 1 μm de la surface de l'échantillon.

Cependant, le profil de dopage n'est pas uniforme. En effet, nous avons la possibilité de générer cette jonction PN de deux manières : soit par diffusion ou soit par implantation. Dans les deux cas, cela nécessite un recuit ultérieur qui décroît la concentration des dopants en fonction de la profondeur [7]. En effet, la mobilité des atomes de phosphore suit la loi de Fick. La propagation des éléments dépend de plusieurs paramètres : du type d'impureté que nous avons intégré à la structure (dans notre cas, le phosphore), de leur mobilité et enfin du temps de recuit. La concentration suit une loi exponentielle.

Nous avons utilisé le logiciel PC1D [8–10] dans le but de trouver les paramètres correspondant à ce profil de dopage avec les données initiales citées ci-dessous :

- Surface de l'échantillon : 4cm^{-2}
- Épaisseur de l'échantillon : 5 μm
- Constante diélectrique : 11,9
- Concentration de porteurs intrinsèques à 300 K : $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$
- Dopage en bore du bulk : $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
- Concentration de phosphore à $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ à 1 μm .

Les simulations donnent les résultats présentés sur la figure 5.3.

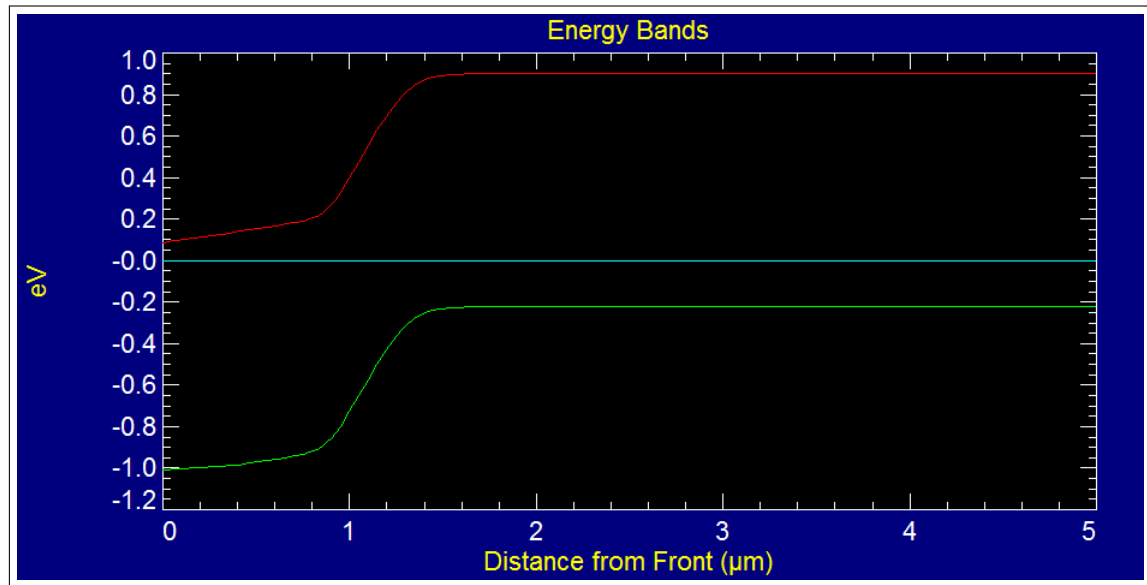


FIGURE 5.3 – Simulation du diagramme de bande de la jonction PN à 1 μm .

Cette figure 5.3 nous donne des indications sur la jonction PN notamment l'épaisseur de la zone de déplétion. Dans notre cas, celle-ci est de l'ordre de 400 nm située à une profondeur de 800 nm environ. La profondeur de la jonction PN est conforme aux contraintes que nous impose la géométrie du composant. La sous-structure est enterrée entre 100 et 200 nm de profondeur par rapport à la surface. La jonction PN étant plus en profondeur, la zone N de la diode contient les modifications structurelles voulues. De plus, la zone N étant plus dopée que la zone P, la durée de vie des porteurs minoritaires est réduite. Ainsi, une jonction proche de la surface est essentielle à la collecte des trous photogénérés dans l'émetteur.

Une donnée intéressante de ce graphique est la position de l'énergie de Fermi. Cette énergie est située à la valeur 0 eV sur la figure 5.3. Dans les premiers nanomètres de la surface, la différence entre l'énergie de Fermi et la bande de conduction à l'équilibre est d'environ 0,1 eV. Cette différence monte jusqu'à 0,2 eV dans la région proche de la zone de déplétion. Ces deux valeurs sont inférieures à l'énergie des bilacunes de 0,274 eV. Cette particularité d'avoir l'énergie de Fermi d'une valeur supérieure à la bande de bilacunes se caractérise par un état des bilacunes doublement chargées V_2^{2-} . À l'équilibre thermodynamique, les bilacunes ou les sites de multiplication seront toujours en surplus d'électrons.

Nous pouvons alors déterminer les autres paramètres selon la profondeur. Les graphiques suivants nous donnent les valeurs du champ électrique interne (5.5) ainsi que la concentration des porteurs majoritaires à l'intérieur de la structure (5.4).

La durée de vie des porteurs pour ce type de dopage est la suivante :

- $L_e = 1,02 \times 10^4 \mu m$ et $L_h = 6,21 \times 10^3 \mu m$ pour les longueurs de diffusion des porteurs dans la base bore. L'épaisseur du wafer est de 675 μm . Les porteurs générés dans la base du composant pourront être collectés.

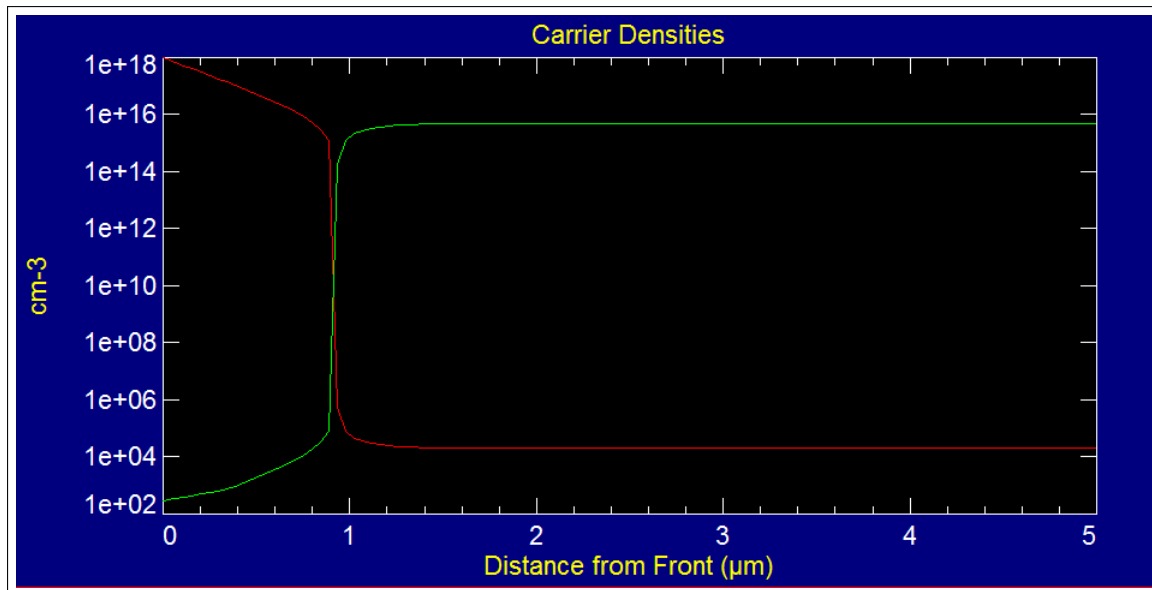


FIGURE 5.4 – Concentration des porteurs dans les premiers nanomètres de la cellule solaire. La zone N est caractérisée par une majorité d'électrons visualisés par la courbe rouge du graphique. Ceux-ci atteignent une concentration de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La zone P possède une majorité de trous tracés en vert sur le graphique. La base possède une concentration en trous de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

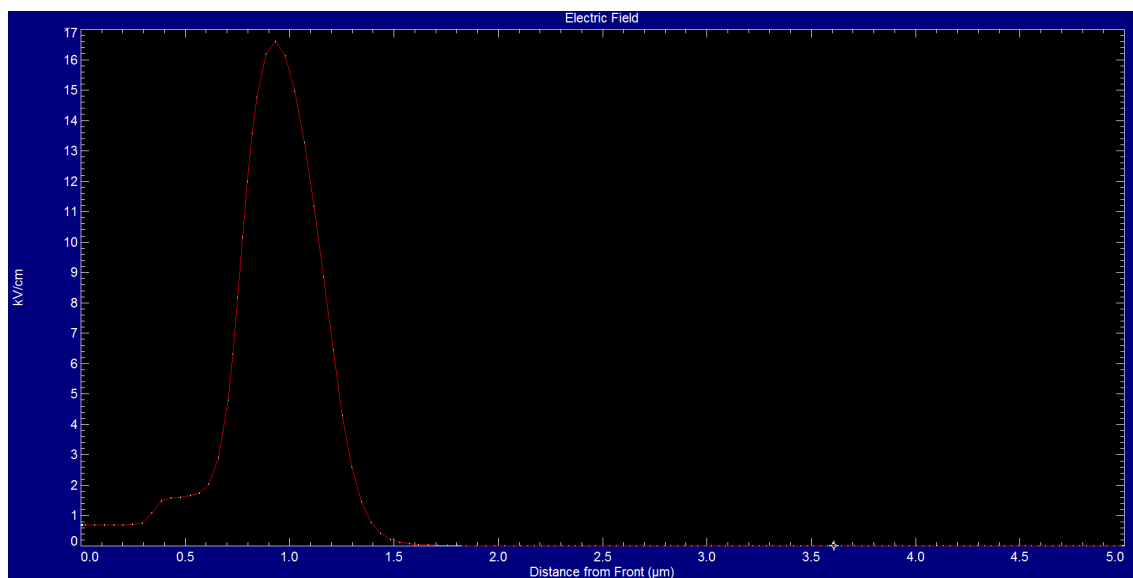


FIGURE 5.5 – Simulation de l'énergie interne de la jonction PN pour une cellule type MIND de deuxième génération.

- $L_e = 4,50 \times 10^2 \mu m$ et $L_h = 3,67 \times 10^2 \mu m$ pour les longueurs de diffusion des porteurs dans l'émetteur dopé phosphore. La jonction PN a été définie à $1 \mu m$, les porteurs pourront alors être collectés.

5.2.3 Choix du dopage pour la sous-structure

Le dopage à proximité de la sous-structure doit être contrôlé de manière précise car cela va directement jouer sur la concentration des électrons piégés dans les bilacunes [11] (segtons). Nous avons vu dans le chapitre 3, que selon la théorie d'Altermatt [6], la

concentration de dopants phosphore change leur taux d'ionisation. En effet, en dessous du seuil N_{crit} , tous les atomes de phosphore sont ionisés. Ce n'est plus le cas lorsque la concentration en atomes de phosphore dépasse cette limite. Le taux de ionisation a été tracé dans le chapitre 3 et sur la figure 3.5.

Diverses valeurs de dopages ont été proposées afin de pouvoir optimiser le rendement de multiplication mais dans le cas de ce travail, les cellules qui ont été testées possèdent un pic de dopage de 5×10^{18} atomes.cm⁻³. Ce choix est arbitraire mais c'est celui qui tend vers de la limite d'Altermatt.

Avec la valeur du dopage fixée à la sous-structure, nous sommes alors en mesure de simuler l'implantation ionique nécessaire en terme d'énergie et de dose.

5.3 Simulation du réglage de l'implantation ionique

Nous avons vu dans le chapitre 3, que la sous-structure est créée par amorphisation [2]. Un bombardement suffisant d'ions permet de casser la périodicité de la structure cristalline du Si [12–14]. Dans notre cas, nous avons procédé à deux implantations différentes : un bombardement Si dans le Si pour ne pas rajouter des défauts extrinsèques, et un bombardement P dans le Si dans le but de surdoper uniquement une petite section de Si de quelques nanomètres.

La zone amorphe se crée grâce à l'énergie qu'apporte les ions bombardés dans le cristal [15]. Les ions de Si ou de P sont propulsés à l'intérieur de la structure suivant une énergie et une dose définies au préalable. Ainsi, grâce à des masques, il est possible de contrôler le flux ionique et les ions traversent la cellule dans des zones précises.

5.3.1 Implantation P dans le Si

Le LAAS possède un implantateur avec des énergies d'implantation variant de 10 keV à 200 keV. Cette énergie détermine la profondeur à laquelle les ions phosphores vont être injectés dans la cellule. Cette distribution restera gaussienne avec un pic de concentration maximum. Ce pic sera enterré à une profondeur déterminée.

Le tableau ci-dessous présente différentes énergies d'implantation de phosphore. Ce tableau donne le rayon de projection, la dispersion longitudinale et la dispersion latérale en fonction de l'énergie. Les simulations ont été effectuées grâce au logiciel SRIM [16–20].

Plus l'énergie est grande, plus l'écart-type de la distribution longitudinale augmente. Or nous voulons obtenir dans le cas des nouveaux échantillons PV type MIND, un pic de concentration maximum à la fois proche de la surface et possédant une jonction abrupte. Une simulation SRIM a été réalisée pour visualiser le profil du dopage lors d'une implantation à 20 keV avec un angle de 7°.

Une première série de simulations a été effectuée sur SRIM afin d'identifier l'évolution de la forme de la répartition des ions phosphore à l'intérieur de la structure en fonction de l'énergie d'implantation. Nous avons simulé la propagation des ions à travers 5 nm de SiO₂ avec un nombre d'événements fixé à 500 000 ions. Nous avons tracé les différentes densités des ions phosphores en fonction de l'énergie sur le graphique 5.7. Les distances

Ion Energy	Rayon de projection	Dispersion longitudinale	Dispersion latérale
10,00 keV	169 A	83 A	60 A
15,00 keV	235 A	110 A	80 A
20,00 keV	300 A	136 A	98 A
25,00 keV	364 A	161 A	116 A
30,00 keV	429 A	185 A	133 A
35,00 keV	494 A	209 A	150 A
40,00 keV	559 A	232 A	166 A
45,00 keV	624 A	255 A	182 A
50,00 keV	690 A	277 A	198 A
60,00 keV	822 A	320 A	230 A
70,00 keV	954 A	361 A	261 A
80,00 keV	1084 A	399 A	292 A
90,00 keV	1213 A	435 A	322 A
100,00 keV	1342 A	470 A	351 A
110,00 keV	1470 A	503 A	380 A
120,00 keV	1597 A	536 A	408 A
130,00 keV	1725 A	567 A	435 A
140,00 keV	1852 A	597 A	462 A
150,00 keV	1979 A	626 A	489 A
160,00 keV	2106 A	654 A	515 A
170,00 keV	2232 A	682 A	540 A
180,00 keV	2359 A	709 A	565 A
200,00 keV	2612 A	761 A	615 A

FIGURE 5.6 – Tableau résumant les différentes dispersions des atomes implantés en fonction de l'énergie d'implantation

que nous avons fixées sont les suivantes : 75 nm, 100 nm, 125 nm, 175 nm et 250 nm.

Nous pouvons voir sur ce graphique 5.7 que les gaussiennes obtenues diffèrent en fonction des énergies utilisées. En effet, l'augmentation de l'énergie d'implantation étale la distribution des dopants dans la structure, c'est à dire que l'écart type de la gaussienne augmente en fonction de l'énergie. Cela a pour conséquence que l'augmentation de l'énergie agit sur une profondeur beaucoup plus importante.

Le logiciel SRIM permet également de tracer la propagation de chaque ion implanté dans la structure pour en déterminer la statistique. L'implantation se déroule en un point de la surface et la figure 5.8 montre la trajectoire de chaque ion à travers la cristal de Si.

Les ions qui traversent le cristal subissent des chocs contre les atomes présents ce qui a pour effet de modifier la trajectoire de ceux ci. D'où l'aspect fractal de la figure 5.8. Cela montre que la trajectoire des ions n'est pas rectiligne et qu'une diffusion axiale se produit lors de la propagation dans le cristal.

L'énergie des collisions des ions implantés est transférée au cristal ce qui va créer des défauts de structure. Si la dose est assez importante, la forme cristalline du silicium disparaît pour donner la forme amorphisée du silicium.

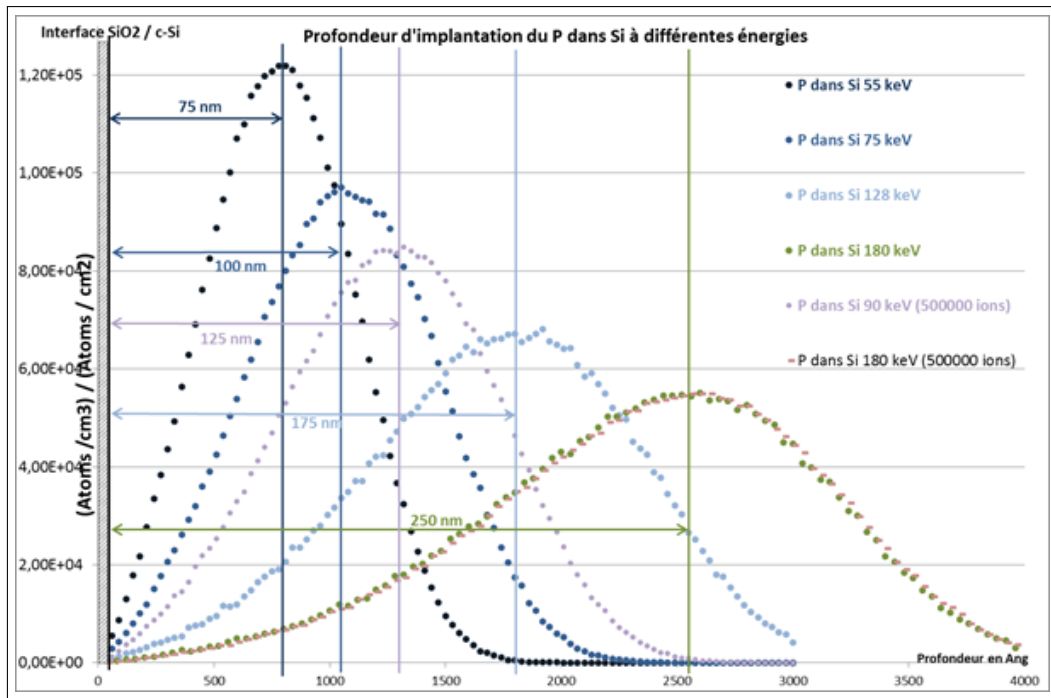


FIGURE 5.7 – Comparaison de la répartition des ions phosphore à travers 5 nm de SiO₂ à différentes énergies.

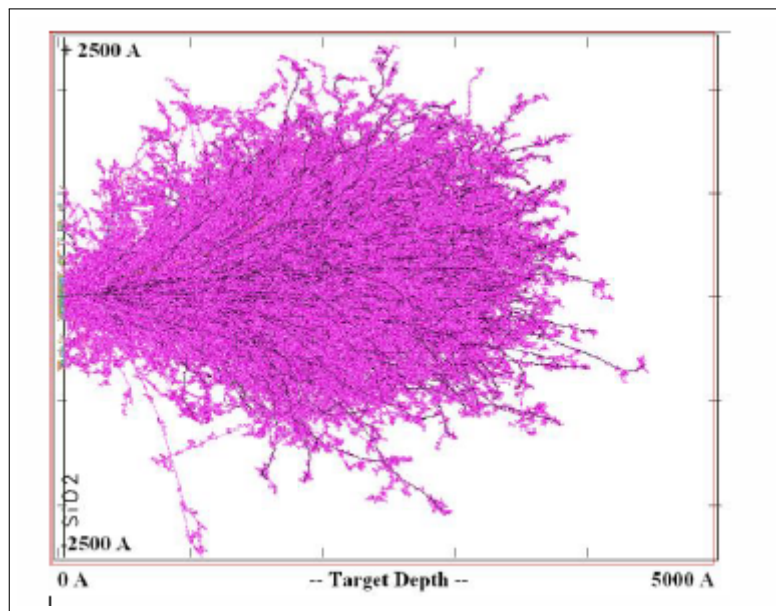


FIGURE 5.8 – Trajectoire des ions phosphore à l'intérieur du cristal.

Détermination des paramètres d'implantation pour le profil du dopage de la jonction PN

La première étape qui nécessite une implantation dans le processus de fabrication des cellules type MIND est la génération de la jonction PN. En effet, il a été décidé pour des raisons pratiques qu'une implantation d'ions phosphore suivi d'un recuit seraient utilisés. Dans ce cas précis, l'énergie d'implantation est très faible afin de concentrer les ions phosphore sur les premiers nanomètres en dessous de la surface. La valeur retenue est de 5 keV. Nous pouvons alors en déduire la profondeur du pic maximal des dopants qui vont

être intégrés à la sous-structure c'est à dire environ 8 nm. Les résultats de simulation par le logiciel SRIM sont tracés sur la figure 5.9.

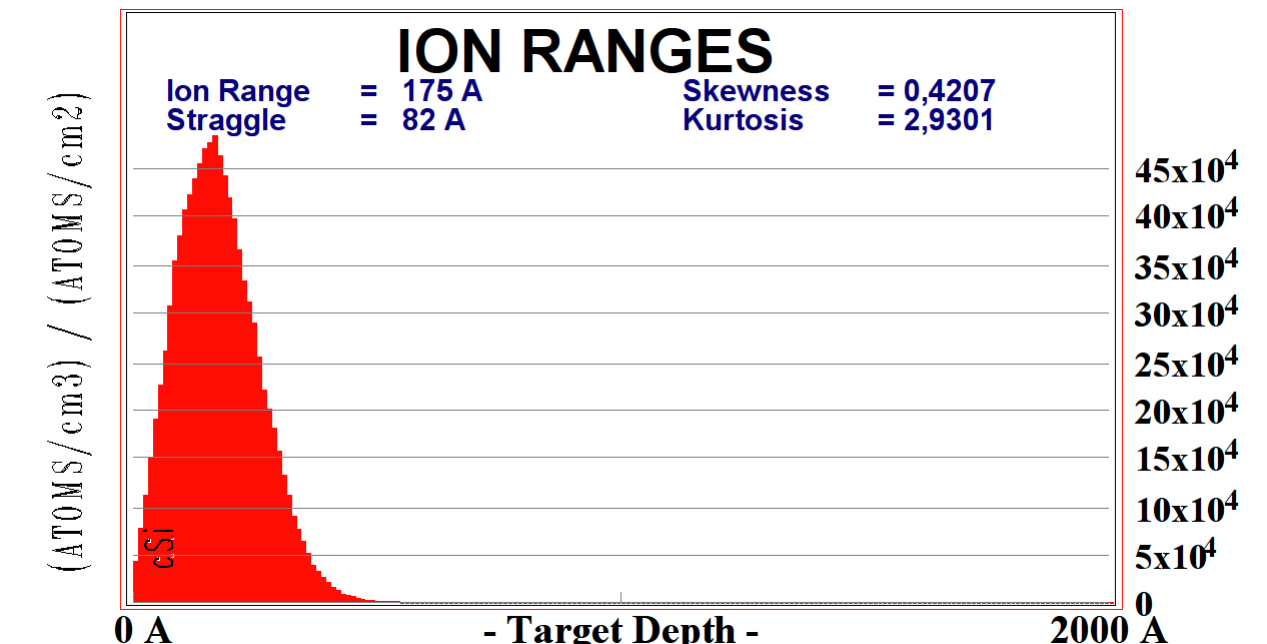


FIGURE 5.9 – Simulation de la répartition des atomes de phosphore dans le cristal de Si pour une implantation de 5 keV

Nous remarquons que les atomes de phosphores implantés sont très proches de la surface. L'avantage de cette technique par rapport à une diffusion classique est le contrôle de l'intégration des ions dans le cristal.

L'unité de l'ordonnée de cette courbe statistique que nous avons notée D est en atomes.cm^{-3} / atomes.cm^{-2} . Nous pouvons alors déterminer la dose à choisir afin de correspondre aux attentes du dopage fixé grâce à la formule suivante :

$$\text{Dose (en atomes par cm}^{-2}\text{)} = \frac{C_{\text{voulue}}(\text{en atome.cm}^{-3})}{\text{Distribution}} \quad (5.1)$$

Nous pouvons ainsi déterminer la dose des ions à implanter : 2×10^{13} atomes. cm^{-2} .

Détermination des paramètres d'implantation au niveau de la sous-structure

Le logiciel SRIM a de nouveau été utilisé pour trouver la dose et l'énergie nécessaire pour l'implantation du phosphore au niveau de la sous-structure. Nous rappelons que le pic de dopants est fixé à 5×10^{18} atomes. cm^{-3} pour une profondeur à 140 nm (voir figure 5.10).

La valeur de l'énergie d'implantation qui donne une profondeur de 140 nm est 107 keV. Ainsi, nous avons réalisé la simulation Monte-Carlo avec un nombre de 500 000 ions pour que les valeurs statistiques convergent. Nous avons déterminé que la dose à utiliser pour cette implantation est de $3,4 \times 10^{14}$ atomes. cm^{-2} .

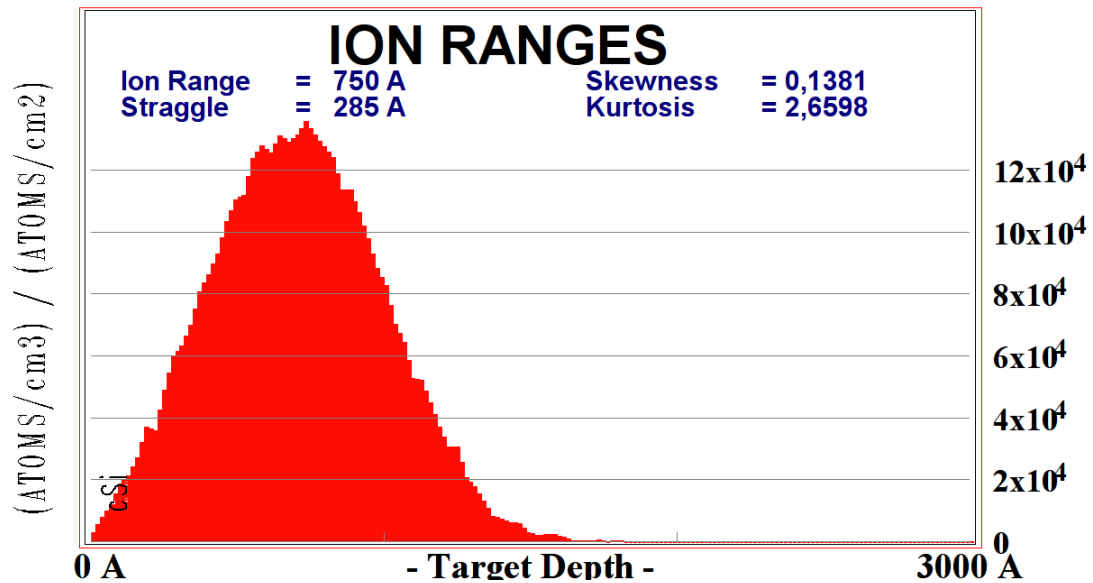


FIGURE 5.10 – Répartition des atomes de phosphore dans le cristal de Si par une simulation SRIM de 500 000 ions avec comme énergie d’implantation : 55 keV

5.3.2 Implantation Si dans le Si

L’implantation du Si dans le Si est une étape nécessaire dans la fabrication de la seg-matter. En effet, la géométrie des cellules type MIND contient une zone amorphisée, celle ci est créée grâce à une implantation supplémentaire de Si [2].

L’utilisation du Si dans le cas de l’implantation n’ajoute pas de défauts chimiques contrairement à l’implantation du phosphore, c’est à dire que les défauts qui vont être générés avec cette implantation seront uniquement liés à la position des atomes de Si dans la structure.

Nous avons vu qu’il existe des collisions des ions de phosphore avec des atomes de la maille cristalline de Si. Il y a donc transfert de l’énergie des ions implantés au cristal. Cela donne des déplacements des atomes dans la structure du cristal et transforme petit à petit le cristal en zone amorphe. Le paramètre principal qui détermine l’amorphisation du Si est la dose d’implantation. En effet, plus la dose est importante (ou plus le nombre d’atomes à planter est important), plus les atomes du c-Si changent de position afin de former une structure non périodique. La distribution de la distance inter-atomique devient donc aléatoire jusqu’à former une zone amorphisée.

La figure 5.11 est montrée le taux d’amorphisation de la structure en fonction de la dose pour une énergie d’implantation du Si dans le Si ainsi que la valeur critique nécessaire à l’amorphisation lors d’une implantation de P dans le c-Si [15]. Ainsi, lors des deux implantations à température ambiante, les doses de phosphore implanté de 2×10^{13} atomes. cm^{-2} et 3.4×10^{14} atomes. cm^{-2} sont plus faibles que la valeur critique permettant l’amorphisation. Pour avoir la couche amorphisée enterrée, une implantation Si dans le Si est donc nécessaire.

La distribution des défauts par l’implantation de Si dans le Si diffère de celle de la distribution des ions phosphores dans la structure [21, 22]. Nous avons, dans un premier temps, simulé plusieurs cas de figures correspondant au graphique 5.12, c’est à dire que nous

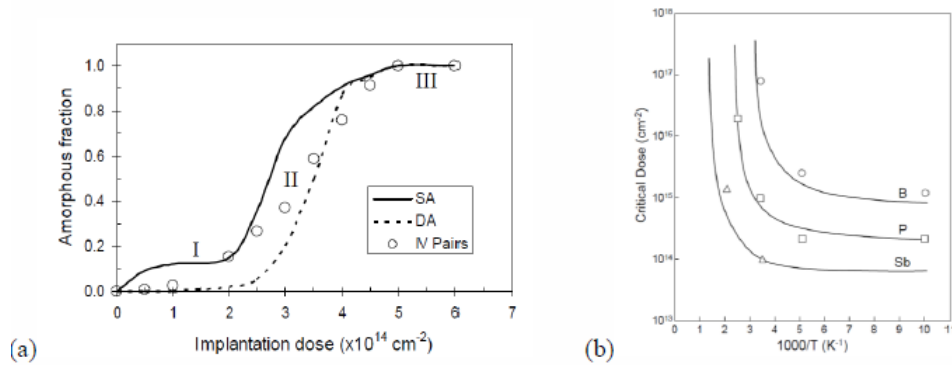


FIGURE 5.11 – Dose nécessaire pour amorphiser une structure pour différents ions implantés [15]

avons dressé les abaques correspondants aux profondeurs suivantes : 75 nm, 100 nm, 125 nm, 175 nm et 200 nm. Les distributions des défauts en fonction des énergies d'implantation sont tracées sur la figure 5.12.

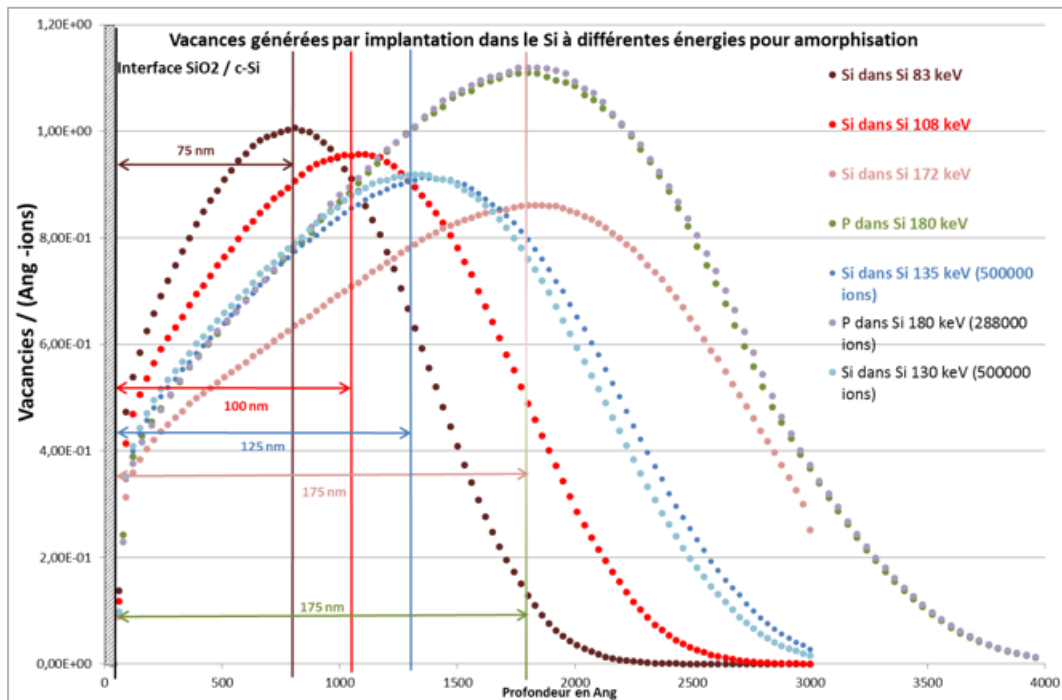


FIGURE 5.12 – Simulation de la répartition des lacunes pour un bombardement de Si dans le Si pour diverses énergies d'implantation

Nous remarquons sur le graphique 5.12 est que l'énergie d'implantation des maxima des défauts à une profondeur donnée diffère des maxima du phosphore. Ainsi, dans le cas où la sous-structure est à environ 130 nm, une nouvelle énergie d'implantation du Si dans le c-Si doit être établie.

Dans le cas des cellules PV type MIND nouvelle génération, l'énergie a été fixée à 130 keV. Ainsi, nous aurons une zone amorphe située à environ 120 nm en dessous de la surface avec une tolérance lié à l'homogénéité de l'implanteur (voir figure 5.13).

La dose qui a été retenue pour une amorphisation totale de la sous-structure a été établie

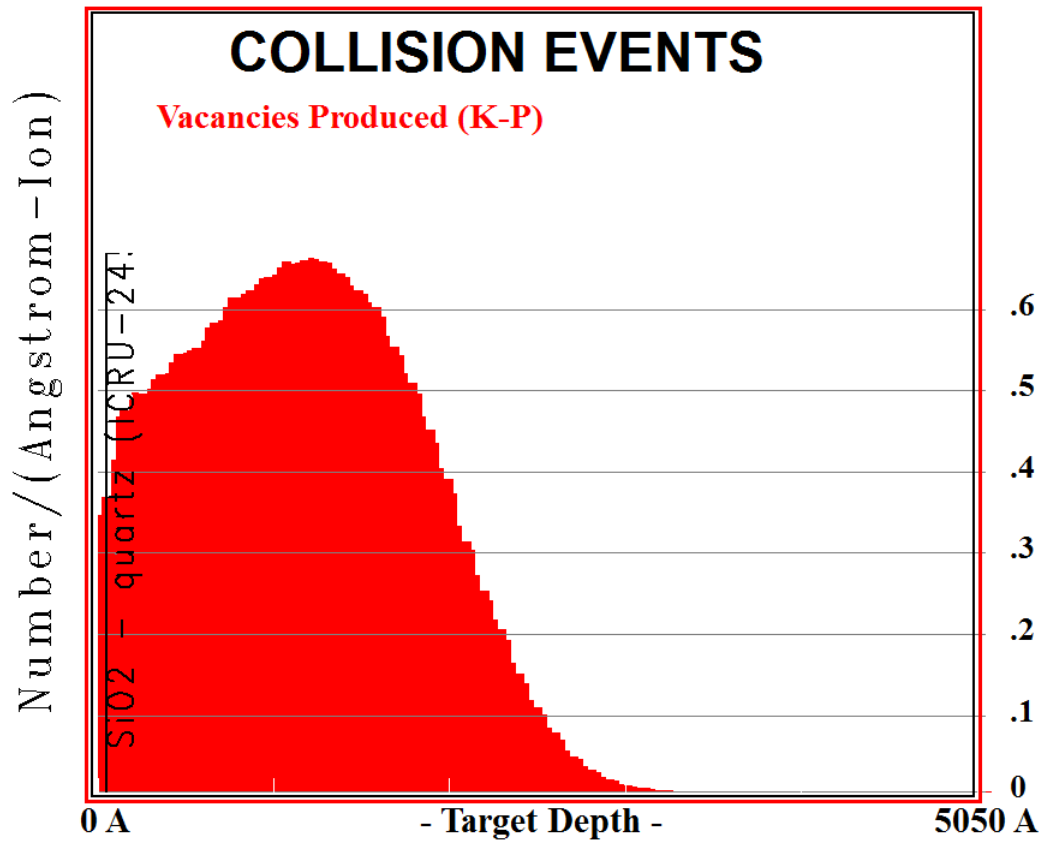


FIGURE 5.13 – Simulation de la répartition des lacunes pour une énergie d’implantation de 130 keV

à 1.1×10^{15} atomes. cm^{-2} . Selon la figure 5.11, nous sommes au dessus de la valeur critique. L’échantillon devrait être amorphisé totalement avant le recuit.

5.4 Recuit de la sous-structure

La deuxième étape qui est ajoutée à un processus de fabrication classique est le recuit de l'échantillon. En effet, une fois que les cellules ont été bombardées, un traitement thermique est nécessaire pour deux raisons. La première est l'activation des dopants et des défauts. Un apport d'énergie réorganise les atomes du cristal afin qu'ils puissent bénéficier des modifications qu'on lui a apporté. Le deuxième action d'un recuit est la réduction de la zone amorphe afin qu'elle soit la plus fine possible. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la zone amorphe génère une barrière pour les trous photogénérés. Plus la zone amorphe est petite, plus la collecte des trous sera conséquente. De plus, l'activité de multiplication se situe (selon les hypothèses retenues) à l'interface c-Si / a-Si.

La température et le temps de recuit sont les deux paramètres qu'il faut ajuster afin d'obtenir un optimum. Les cellules type MIND de la première génération ont été recuites à 500 ° C. Nous allons pour les expériences futures, garder cette valeur afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux entre eux. Les temps de recuit vont être différents. Les cellules de la première génération avaient une énergie d'implantation et une dose plus importante que celles qui ont été retenues pour les nouveaux démonstrateurs. Nous allons réaliser une série d'échantillons avec des temps de recuit différents afin de déterminer la vitesse avec laquelle la zone amorphe s'ordonne de manière cristalline.

Le contrôle du recuit s'effectue par ellipsométrie. Cette méthode est non destructive et opère avec des résolutions sur l'épaisseur de la couche amorphe étant d'une dizaine de nanomètres près.

5.5 Conclusion

Ce chapitre résume les principales simulations qui nous ont permis de définir les paramètres de fabrication de la deuxième génération de cellules PV type MIND. Le but étant de contrôler la qualité de la structure après les traitements ioniques et thermiques constituant les étapes supplémentaires lors de la réalisation des composants. Les deux principales valeurs qui ont été simulées sont celles en rapport avec l'implantation. Grâce au logiciel SRIM, nous avons pu définir pour chaque implantation, son énergie optimale et la dose adéquate pour à la fois, doper localement le dispositif et amorphiser la sous-structure. Ces paramètres sont résumés dans le tableau 5.14.

Nom de l'échantillon	Implantation P		Implantation Si	
	Énergie	Dose	Énergie	Dose
Wafer N1	107 keV	3.4e14 at.cm ⁻²	x	x
Wafer N2	107 keV	3.4e14 at.cm ⁻²	130 keV	11e14 at.cm ⁻²

FIGURE 5.14 – Tableau récapitulatif des doses et des énergies d'implantation retenues.

Dans le prochain chapitre, nous allons aborder la fabrication des dispositifs tests qui ont été utilisés pour la campagne de mesure de qualité par photoluminescence à basse température. Cette approche nous donne également des indications sur les modifications structurelles que les étapes supplémentaires induisent.

5.6 Références

- [1] M.Hosatte. *Nanostructured silicon-based metamaterial and its process of fabrication for applications in optoelectronics and energy*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2014.
- [2] Z.T Kuznicki. and P. Meyrueis. Unité de plate-forme de conversion multiplicatrice de tout le spectre solaire pour permettre une conversion optimale de la lumière en électricité. 2015. WO 2015033227 A4.
- [3] L. Hoddeson M. Riordan. *Crystal Fire : the birth of the information age*. Blackstone, 1997.
- [4] D.J. Han, G. Batignani, A.Del Guerra, G.-F. Dalla Betta, M. Boscardin, L. Bosisio, M. Giorgi, and F. Forti. High-gain bipolar detector on float-zone silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 512(3) :572 – 577, 2003.
- [5] Florent Tanay, Sébastien Dubois, Nicolas Enjalbert, Jordi Veirman, and Isabelle Périchaud. Boron-oxygen defect activation kinetics along the height of cz ingots—correlation with the compositional properties. *Energy Procedia*, 38 :618 – 625, 2013.
- [6] Pietro P. Altermatt, Jürgen O. Schumacher, Andres Cuevas, Mark J. Kerr, Stefan W. Glunz, Richard R. King, Gernot Heiser, and Andreas Schenk. Numerical modeling of highly doped si : P emitters based on fermi-dirac statistics and self-consistent material parameters. *Journal of Applied Physics*, 92(6) :3187–3197, 9 2002.
- [7] L. W. Turner. *Electronics Engineer's Reference Book*. The Butterworth Group, 2013.
- [8] D. A. Clugston P. A. Basore. From analysis to design. *5th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Washington.
- [9] D. A. Clugston P. A. Basore. 32-bit solar cell modelling on personal computers. *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Anaheim.
- [10] P.A. ; Thorson G.M. Rover, D.T. ; Basore. Solar cell modelling on personal computers.
- [11] G. D. Watkins. Epr studies of the lattice vacancy and low-temperature damage processes in silicon. *Lattice Defects in Semiconductors*, (23) :1–22, 1975. Inst . Phys. Conf Sen.
- [12] S. J. Pennycook O. W. Holland and G. L. Albert. Epr studies of the lattice vacancy and low-temperature damage processes in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, (55) :2503, 1989.
- [13] R. Menzel, K. Gärtner, W. Wesch, and H. Hobert. Damage production in semiconductor materials by a focused ga+ ion beam. *Journal of Applied Physics*, 88(10) :5658–5661, 2000.
- [14] Lourdes Pelaz, Luis A. Marqués, and Juan Barbolla. Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon. *Journal of Applied Physics*, 96(11) :5947–5976, 2004.

- [15] T. Motooka. The role of defects during amorphization and crystallization processes in ion implanted si. *Materials Science and Engineering*, page 42–49, 1998.
- [16] J. P. Biersack and L. G. Haggmark. A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instr. Meth*, page 174 :257, 1980.
- [17] J. P. Biersack J. F. Ziegler and U. Littmark. The stopping and range of ions in matter. *Pergamon*. New York.
- [18] M. T. Robinson and Ian M. Torrens. Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary-collision approximation. *Phys. Rev. B*, 9(12) :5008, 1974.
- [19] R. Smith. *Atomic and ion collisions in solids and at surfaces : theory, simulation and applications*. Cambridge University Press, UK, 1997.
- [20] Mark T. Robinson and O. S. Oen. The channeling of energetic atoms in crystal lattices. *Applied Physics Letters*, 2(2) :30–32, 1963.
- [21] R. S. Averback and T. Diaz de la Rubia. Displacement damage in irradiated metals and semiconductors. *Solid State Physics*, 51 :281–402, 1998.
- [22] K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia, and J. Tarus. Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals. *Phys. Rev. B*, 57 :7556–7570, Apr 1998.

Chapitre 6

Fabrication et caractérisation par photoluminescence

Sommaire

6.1 Étapes de fabrication	116
6.1.1 Préparation du wafer	116
6.1.2 Implantation	117
6.1.3 Découpe des échantillons	118
6.1.4 Recuits des échantillons	119
6.2 Caractérisations post-fabrication	122
6.2.1 Épaisseur de la couche amorphe par ellipsométrie	122
6.2.2 Photographie TEM	124
6.3 Principe de la photoluminescence	126
6.4 Expériences de photoluminescence réalisés sur les échantillons type PV MIND	128
6.4.1 Matériel expérimental	128
6.4.2 Résultats de l'analyse des spectres de photoluminescence pour les échantillons simplement implanté Si	129
6.4.3 Résultats des spectres de photoluminescence pour les échantillons doublement implanté Si et P	136
6.5 Conclusion	138
6.6 Références	139

6.1 Étapes de fabrication

Les structures des composants électroniques deviennent de plus en plus petites et nécessitent d'être fabriqués avec une précision se situant à l'échelle nanométrique. Cette précision demande un contrôle de l'environnement dans lequel les échantillons sont fabriqués. Cela a abouti à la construction de salles blanches. Les laboratoires de fabrication de composants sont classés en fonction de leur niveau de propreté via la norme ISO 14644-1 [1] :

Taille	Concentration maximale en particules par m^{-3}					
	$\geq 0.1 \mu m$	$\geq 0.2 \mu m$	$\geq 0.3 \mu m$	$\geq 0.5 \mu m$	$\geq 1.0 \mu m$	$\geq 5.0 \mu m$
Classe ISO 1	10	2				
Classe ISO 2	100	24	10	4		
Classe ISO 3	1 000	237	102	35	8	
Classe ISO 4	10 000	2 370	1 020	352	83	
Classe ISO 5	100 000	23 700	10 200	3 520	832	29
Classe ISO 6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
Classe ISO 7				352 000	83 200	2 930
Classe ISO 8				3 520 000	832 000	29 300
Classe ISO 9				35 200 000	8 320 000	293 000

Les nouveaux échantillons ont été réalisés dans la salle blanche du LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) à Toulouse [2]. Ce laboratoire fait parti du réseau Rénatech qui regroupe plusieurs infrastructures permettant la réalisation de projets de recherche dans le domaine des nanotechnologies, de l'optoélectronique ou des micro et nanosystèmes. Le LAAS possède une salle de $1500 m^3$ séparée en deux zones : une classée 100 pour les étapes de photolithographie et une classée 10 000 pour les autres opérations. La fabrication des prototypes a été assurée par l'équipe TEAM (Techniques et Équipement Appliqué à la Microélectronique).

6.1.1 Préparation du wafer

Les wafers utilisés sont des type N dopés au phosphore avec une résistivité de $0.5 \Omega.cm$ soit une concentration de 10^{16} atomes. cm^{-3} . Les plaquettes *Float-Zone* garantissent une grande pureté du silicium cristallin [3]. Celles-ci ont une épaisseur de $675 \mu m$ et 6 pouces de diamètre.



FIGURE 6.1 – Étape 1 : wafer type N sans traitement (schéma hors échelle)

Cependant, pour s'assurer que le cristal de Si sur lequel on va réaliser les échantillons soit d'une bonne qualité cristalline avec le moins de défauts possible, il est préférable de graver une fine couche de part et d'autre du wafer afin d'enlever les éventuels défauts qui peuvent être localisés autour de la surface. Pour se faire, une oxydation thermique sèche du Si de 6000 \AA a été réalisée au préalable dans un four dédié.

Avant les étapes d'implantation, il est nécessaire d'enlever la couche sacrificielle de SiO_2 grâce à une gravure par voie humide. Les wafers sont plongés dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) concentré à 10 % pendant quelques minutes [4].

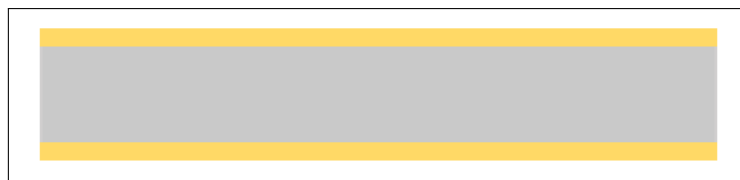
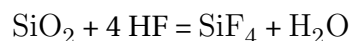


FIGURE 6.2 – Étape 2 : oxydation thermique de 6000 Å de chaque côté du wafer (hors échelle)



La surface du Si étant hydrophobe, non soluble dans l'eau, il est facile de contrôler l'état de la gravure : si le mélange n'adhère plus au wafer, le Si est mis à nu.

6.1.2 Implantation

Les échantillons sont ensuite bombardés par des jets d'ions via l'implanteur ionique du LAAS, l'IMC 200 [5]. Un implanteur est composé de plusieurs ensembles permettant la création de la source d'ions à bombarder puis une accélération pour emmagasiner l'énergie cinétique nécessaire à la pénétration dans le wafer et enfin un balayage contrôlé pour assurer l'uniformité des ions déposés [6].

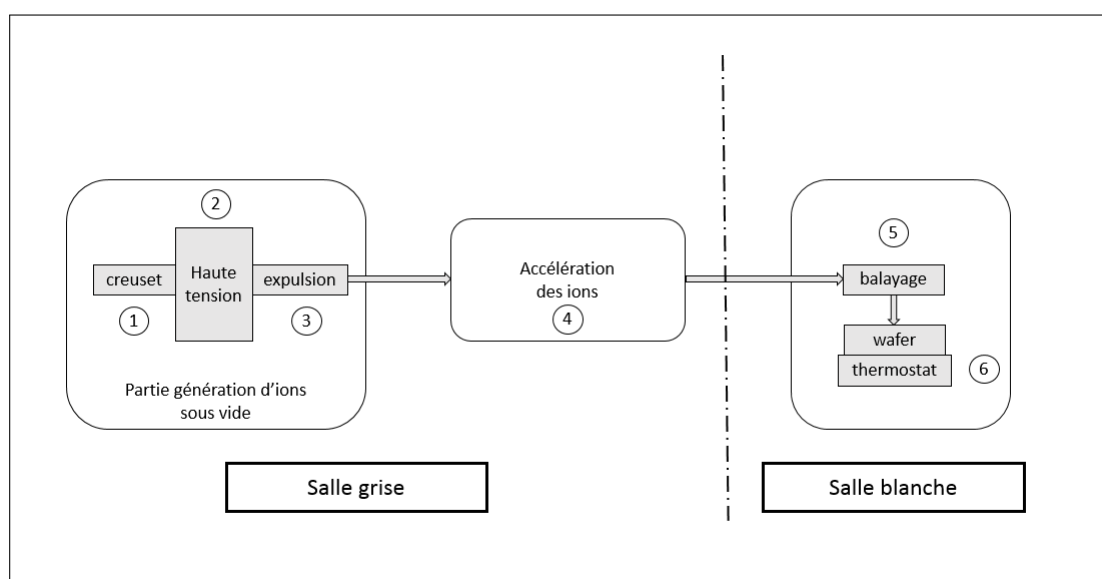


FIGURE 6.3 – Schéma d'un implanteur ionique (hors échelle)

Le schéma 6.3 représente les diverses étapes nécessaires à l'implantation d'ion dans un wafer.

1. L'espèce chimique à planter est placée dans un creuset dédié et adapté à l'état dans lequel se trouve l'espèce en question avec une concentration supérieure à la dose désirée. Chaque ion possède son propre creuset pour éviter toute contamination lors de l'implantation.
2. Pour réaliser le plasma, une tension de quelques dizaines de kV est appliquée au creuset afin de ioniser l'espèce chimique [7].



FIGURE 6.4 – Etape 3 : Implantation de phosphore dans le wafer à une énergie de 107 keV.

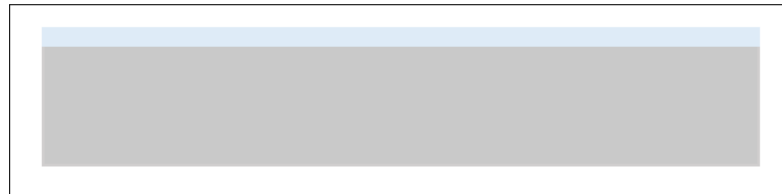


FIGURE 6.5 – Etape 3 bis : Une deuxième implantation de Si a été réalisée sur un wafer pour créer la zone amorphe.

3. Afin d'extraire les ions générés, un vide poussé est nécessaire pour éviter toute implantation d'espèces non voulues. Ce vide s'effectue en deux temps : un premier vide d'environ 10^{-3} torr est d'abord et pour une meilleure efficacité d'implantation, la pression de la chambre est ensuite portée autour de 10^{-7} torr.
4. Les ions se propagent et sont accélérés grâce à un champ magnétique. L'énergie d'implantation détermine la profondeur maximale de pénétration de l'ion dans le wafer ainsi que sa distribution en concentration.
5. Le faisceau d'ions étant plutôt fin, il suffit de balayer en XY l'échantillon pour implanter les espèces désirées dans le wafer.
6. Le substrat se trouve sur une plaque maintenue à -7°C pour éviter qu'il ne chauffe excessivement lors de l'opération [8]. En effet, le bombardement d'ions chauffe localement l'échantillon ce qui a pour effet de modifier la distribution attendue.

Deux implantations ont été réalisées, avec dans un premiers temps, un bombardement avec des ions phosphore afin de surdoper une nanocouche à la surface du wafer puis un deuxième bombardement par ions silicium dans le but d'amorphiser le cristal en cassant les liaisons covalentes de la structure. Les deux principaux paramètres à fixer sont l'énergie d'implantation et la dose. La durée de l'opération dépend du courant d'implantation c'est à dire le nombre d'ions qui sont propulsés sur le wafer par unité de temps. Pour les wafers type N, cette étape a duré environ 15 min.

Nom de l'échantillon	Implantation P		Implantation Si	
	Énergie	Dose	Énergie	Dose
Wafer N1	107 keV	$3.4e14$ atomes.cm ⁻²	x	x
Wafer N2	107 keV	$3.4e14$ atomes.cm ⁻²	130 keV	$11e14$ atomes.cm ⁻²

6.1.3 Découpe des échantillons

Les wafers sont désormais emmenés en dehors de la salle blanche pour qu'ils subissent une découpe en cellules de taille 1 cm par 2 cm. Il est impératif de déposer sur la surface implantée, une résine protectrice afin d'éviter toute contamination. Le wafer

est placé sur un film adhésif du côté de la face non polie. Les bulles d'air doivent être retirées pour éviter tout risque de casse. Puis, l'échantillon est fixé sur une plaque XY à l'intérieur de la machine de découpe. La machine va découper le wafer 6 pouces en 64 petites cellules 2*1 cm. Les morceaux sont ensuite ramenés en salle blanche où ils vont être plongés dans de l'acétone pour retirer l'adhésif au dos. Nous avons gravé manuellement un numéro et le nom du wafer d'origine.

La figure 6.6 est une photographie des échantillons après découpe.

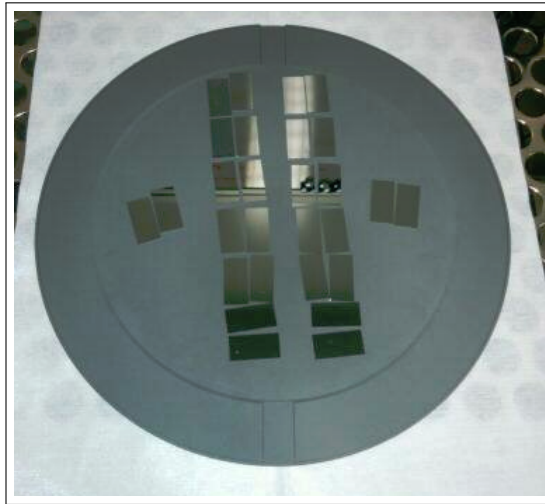


FIGURE 6.6 – Photographie des échantillons après l'étape découpe

6.1.4 Recuits des échantillons

Réponse du four RTP

Afin de procéder à une étude sur l'évolution de la structure amorphisée en fonction du temps de recuit, différentes durées dans le four RTP ont été planifiées. Le four RTP (Rapide Thermal Processing) possède la caractéristique de monter rapidement en température et de la maintenir avec une précision de un degré. Des tests de performance ont été réalisés au préalable afin de déterminer la dynamique de réponse du four. Ces tests sont basés sur la recette de recuit décrite dans les brevets [9] correspondant à la fabrication des cellules type PV MIND. La figure 6.7 correspond à un schéma des différentes étapes que composent un cycle de recuit de ces cellules.

Une des conditions nécessaires du recuit dans l'élaboration des cellules type PV MIND est la montée rapide en température. En effet, ce recuit est basé sur des cycles de recuits antérieurs définis par les étapes suivantes :

- Une première rampe notée sur ce schéma A qui vise à passer de la température ambiante de la pièce jusqu'à 250 °C. Cette montée s'effectue sur une durée de 30 s.
- Une première phase de recuit à une température constante de 60 s à 250°C.
- Ensuite, il est procédé à une montée progressive de la température jusqu'à une valeur de 500°C sur 30 s.
- Une deuxième phase à température constante à 500°C pendant 60 s est effectuée.

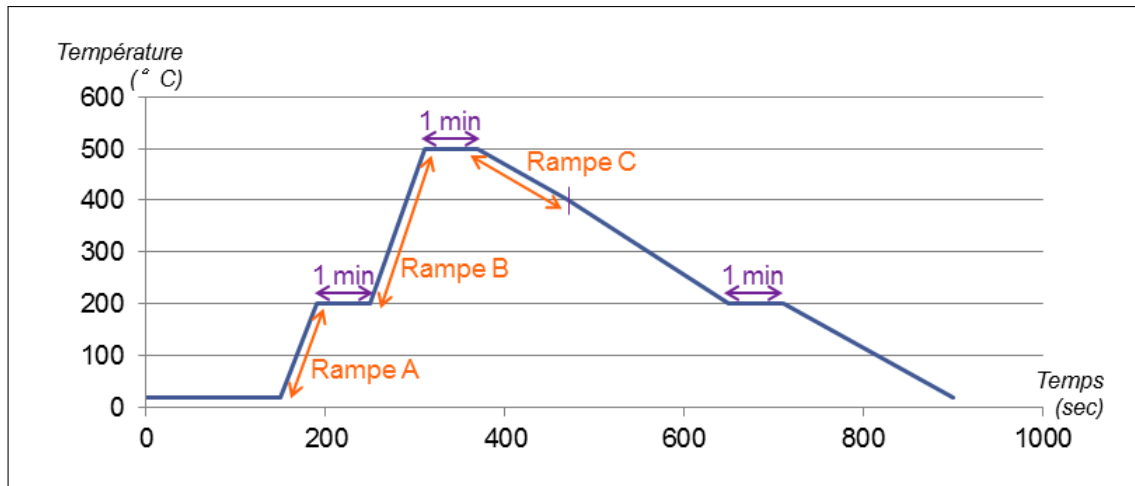


FIGURE 6.7 – Schéma d'un cycle de recuit du four RTP

- La prochaine rampe représente un refroidissement de la température du four avec une rampe C beaucoup plus faible que les précédentes d'environ 5 min.
- Enfin, nous avons procédé à une dernière phase de recuit constant à 250°C d'une durée de 60 s également.
- Si le programme de recuit comporte plusieurs cycles, nous avons repris les étapes à partir de la rampe B. Sinon, la dernière étape est une descente de la température jusqu'à température ambiante une fois le recuit terminé.

Le graphique 6.8 est la réponse en température du four. Ces données ont été collectées grâce à un thermomètre interne situé dans le four RTP du LAAS. Nous voyons sur ce test de performances que le four RTP répond bien au programme que nous voulons effectuer sur les cellules type MIND de deuxième génération.

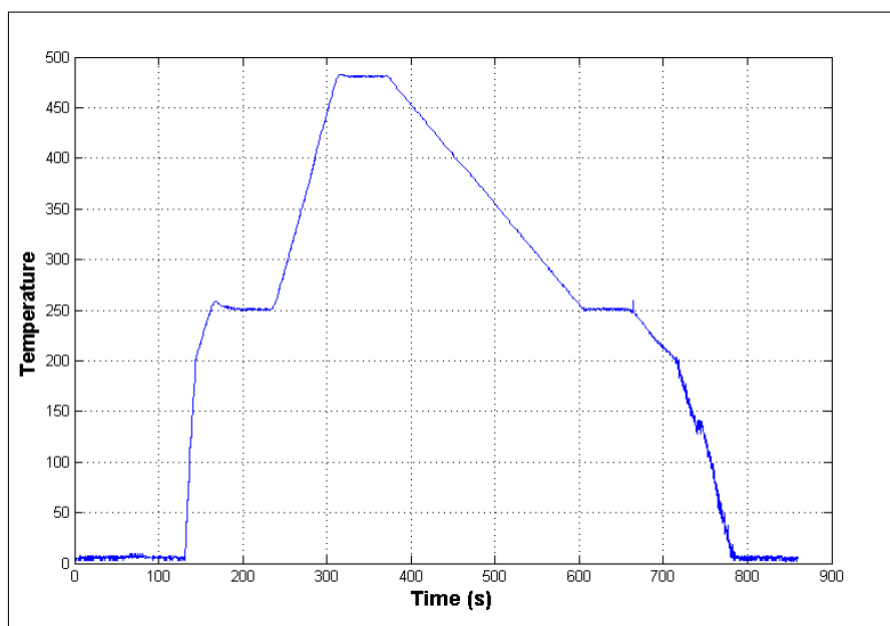


FIGURE 6.8 – Donnée de la réponse dynamique du four RTP adaptée à notre programme de recuit

Cycles de recuits des cellules PV MIND pour l'étude

Dans le cas de l'étude de l'influence du recuit et par conséquence de l'influence de l'épaisseur de la zone amorphisée sur la structure des cellules type PV MIND, nous avons échantillonné le recuit en fonction de cycles.

La découpe des wafers en cellule 1 cm x 2 cm nous a donné un nombre de 64 cellules au total par wafer. Cependant, il a été décidé de réaliser les recuits uniquement sur 32 cellules par wafer afin de conserver assez d'échantillons non recuits en cas d'échec.

Dans un premier temps, les échantillons vont avoir une phase de recuit à 480°C pendant 10 min. Puis ils vont subir une série de cycle de recuits prédéfinis. La capture d'écran 6.9 montre le procédé de recuit pour un exemple de trois cycles de recuit.

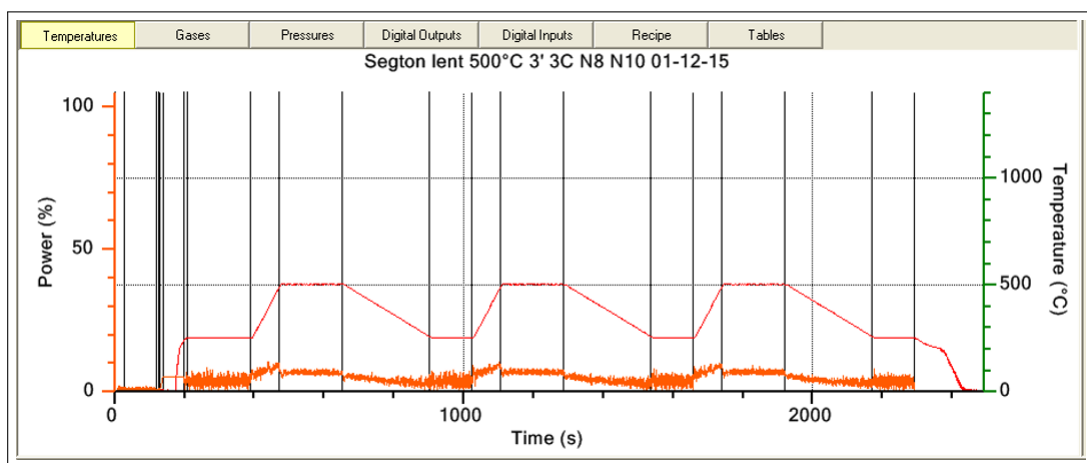


FIGURE 6.9 – Capture d'écran du programme utilisé pour 3 cycles de recuit des cellules tests.

Un cycle correspond à une durée de 12 min au total séquencé de la manière suivante :

- 3 min à 250°C.
- une montée à 500°C pendant une durée de 1 min.
- 3 min à 500°C.
- une descente de température jusqu'à 250°C pendant une durée de 5 min.

Le tableau 6.10 résume l'échantillonnage des recuits en fonction des cycles qui a été effectué sur les deux wafers tests. Il y a au total, 9 échantillons différents par wafer.

Nous notons que les quatre derniers échantillons ont subi un recuit de plusieurs heures à 500°C afin de pouvoir déterminer si il y a une évolution critique sur la structure interne des échantillons avec ce type de programme.

Une fois cette opération terminée, les cellules ont été gravées au dos afin de les nommer. Nous avons décidé de nommer les cellules de cette manière : N8 pour les cellules uniquement avec implantation silicium et N10 pour les cellules provenant du wafer implantation phosphore et silicium suivi du numéro de la puce. Par exemple, l'échantillon N8-14 correspond à une cellule simplement implantée avec un recuit constant de 10 min à 480°C suivi de 13 cycles de 5 min à 500 °C. Nous allons garder cette nomenclature pour désigner ces échantillons dans la suite de manuscrit.

n° puce	Recuit 480° 10 min	nombre de cycles de 3 min à 500°C
1	non	0
2	non	0
3	oui	0
4	oui	0
5	oui	1
6	oui	1
7	oui	4
8	oui	4
9	oui	7
10	oui	7
11	oui	10
12	oui	10
13	oui	13
14	oui	13
15	oui	13 + 4h à 500°C
16	oui	13 + 4h à 500°C
17	oui	13 + 4h à 500°C
18	oui	13 + 4h à 500°C
19	oui	13 + 8h à 500°C
20	oui	13 + 8h à 500°C

FIGURE 6.10 – Données de la réponse dynamique du four RTP adaptée à notre programme de recuit

6.2 Caractérisations post-fabrication

6.2.1 Épaisseur de la couche amorphe par ellipsométrie

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit comment on détermine l'épaisseur de la couche amorphe dans les cellules type PV MIND : par ellipsométrie. Ainsi, chaque échantillon a été caractérisé par un ellipsomètre mis à notre disposition au LAAS afin de déterminer l'épaisseur de la couche amorphe des échantillons en fonction du recuit.

La photographie 6.11 représente l'ellipsomètre que nous avons utilisé au LAAS qui se trouve dans la salle blanche. En couplant les résultats bruts de cet ellipsomètre au logiciel qui a été développé en interne par le Dr Marek Basta [10], il est possible de trouver les différentes épaisseurs de la zone amorphe. Ces épaisseurs sont triées dans les tableaux suivants pour le wafer ayant reçu une seule implantation Si.

Nous avons tracé les épaisseurs des deux phases du silicium dans l'émetteur en fonction du temps de recuit à 500°C en prenant en compte les 15 min de précuit à 480°C. Nous obtenons le graphique 6.13. D'après les observations de cette courbe, nous remarquons que l'épaisseur de la couche amorphe diminue en fonction du nombre de cycle de recuits. Les premiers cycles diminuent fortement la zone amorphe mais la vitesse de recristallisation



FIGURE 6.11 – Photographie de l'ellipsomètre utilisé au LAAS

nom de l'échantillon	Epaisseur c-Si (nm)	Epaisseur a-Si (nm)
N8-1	0	250
N8-3	30	180
N8-5	47	173
N8-7	39	168
N8-9	40	156
N8-11	37	157
N8-13	37	156
N8-15	88	65
N8-19	83	50

FIGURE 6.12 – Tableau des différentes épaisseurs de la zone amorphe en fonction du recuit pour les cellules simplement implantées

diminue au cours du temps. En effet, nous voyons que les échantillons N8-15 et N8-19 donnent des épaisseurs similaires même après 8 heures dans le four RTP. Cette évolution semble présenter la caractéristique de converger vers une limite.

Le tableau 6.14 décrit les différentes épaisseurs de la zone amorphisée du deuxième wafer doublement implantés en fonction du nombre de cycles.

La zone amorphe dans les cellules du wafer N10 diminue en fonction du temps de recuit (voir 6.15). La vitesse de recristallisation diminue de manière exponentielle pour ce type de processus de fabrication. Dans les deux cas, la zone amorphe reste toujours présente malgré les 8 heures de recuits dans le four. La différence notable entre les deux wafers se situe sur les échantillons numéro 8 des deux wafers. Après 4 heures de recuit, le wafer

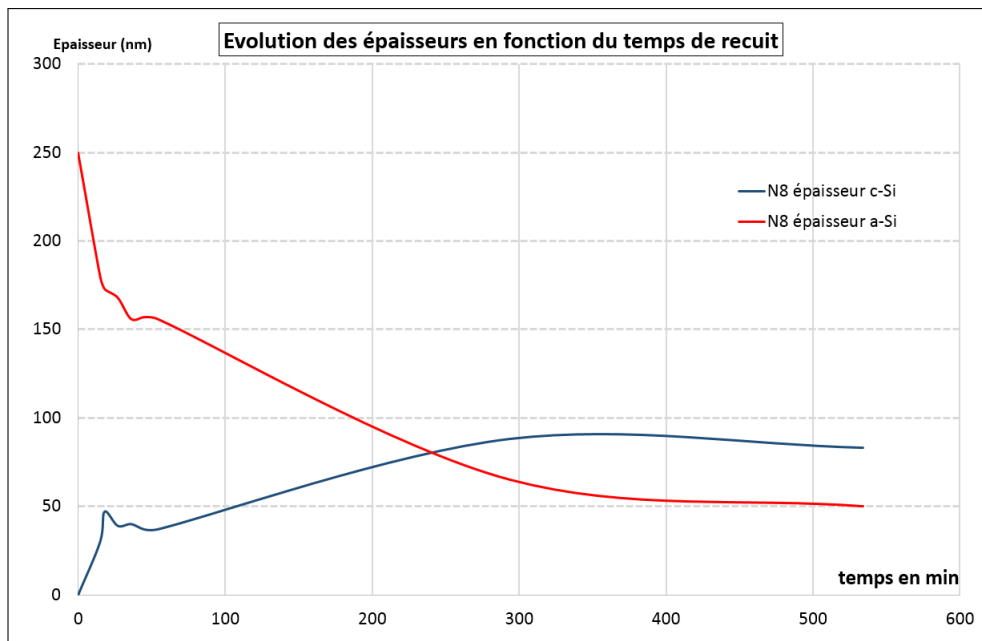


FIGURE 6.13 – Comparaison entre les épaisseurs de la zone amorphe et cristalline en fonction du temps de recuit à 500°C de l'échantillon N8

nom de l'échantillon	Epaisseur c-Si (nm)	Epaisseur a-Si (nm)
N10-1	0	250
N10-3	42	158
N10-5	51	150
N10-7	49	144
N10-9	53	156
N10-11	58	127
N10-13	37	130
N10-15	74	101
N10-19	91	57

FIGURE 6.14 – Tableau des différentes épaisseurs de la zone amorphe en fonction du recuit pour les cellules doublement implantées

doublement implanté possède une zone amorphe plus épaisse que le wafer simplement implanté. L'étude par photoluminescence va déterminer s'il y a une différence structurale entre ces deux wafers.

6.2.2 Photographie TEM

Pour avoir une meilleure visualisation de la zone amorphe, une photographie par TEM a été réalisée sur un échantillon test. Nous avons voulu examiner sur les premiers nanomètres de la cellule afin de confirmer si la recristallisation s'effectuait normalement. L'échantillon choisi possède les paramètres de fabrication suivants :

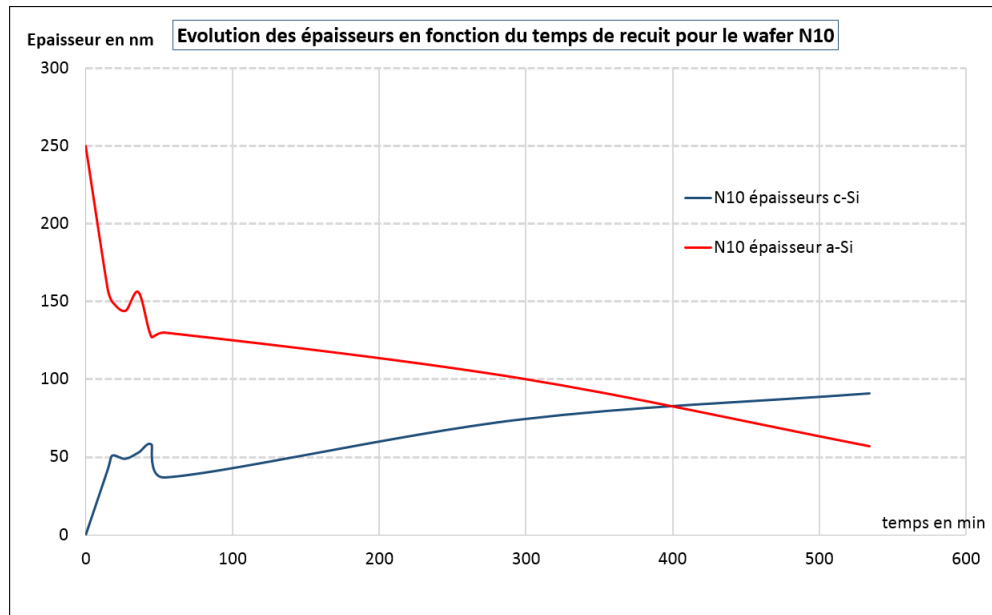


FIGURE 6.15 – Comparaison des épaisseurs en fonction du temps de recuit à 500° pour le wafer N10.

Implantation Si		Recuit		
Dose	Énergie	Recuit 1	Recuit 2	Recuit 3
$0.9 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$	130 keV	5 min-250°C	10 min 480°C	5 min 250°C

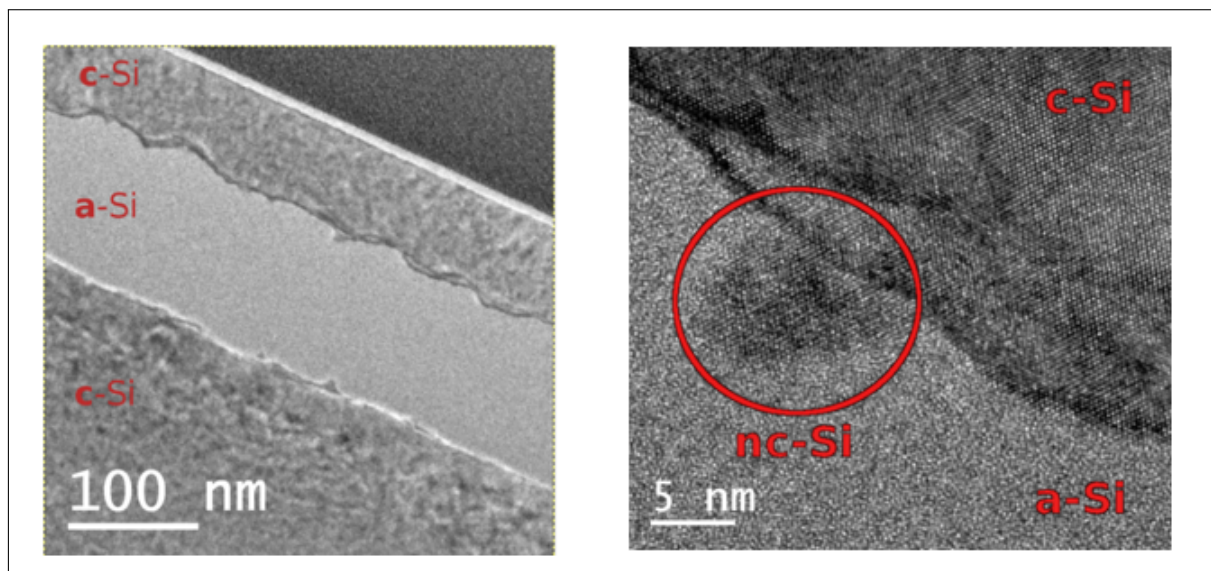


FIGURE 6.16 – Photographie TEM d'un échantillon type PV MIND de deuxième génération

Les photographies TEM de cet échantillon sont visibles sur les figures 6.16. Sur la première image TEM, nous distinguons les trois différentes zones qui composent les premiers nanomètres de notre structure. C'est à dire que nous obtenons bien un empilement de c-Si / a-Si / c-Si comme attendu. Nous remarquons également que les interfaces sont planes. Cela est confirmé par le spectre obtenu par ellipsométrie. En effet, ces spectres présentent des interférences synonymes d'un changement d'indice de réfraction au sein de la structure. Pour que celles ci apparaissent, une transition plane est requise. Cela confirme que la recristallisation s'effectue de manière planaire : les deux plans des interfaces c-Si et a-Si

se rapproche l'un de l'autre en fonction du temps de recuit.

La deuxième photographie est un zoom sur l'interface supérieure c-Si / a-Si. L'interface présente des discontinuités à l'échelle nanométrique. En effet, la photographie TEM montre des agrégats de silicium cristallin enclavés dans le silicium amorphe. Nous avons donc la présence de "nanocristaux" de Si (notés sur la photographie nc-Si) de quelques nm de diamètre. L'apparition de ces agrégats suggère deux hypothèses : soit l'amorphisation n'a pas complètement détruit la structure cristalline, soit la recristallisation s'effectue autour de "germes" de c-Si aux alentours de l'interface. Celles-ci peuvent être mesurées par spectroscopie Raman [11].

L'apparition de ces nanocristaux peut être bénéfique d'un point de vue optique pour ce type de composant. En effet, les nanocristaux de silicium confiné dans un milieu isolant rayonnent [12]. Cette propriété donne plusieurs perspectives dans le domaine de l'optique en silicium qui serait moins coûteux pour la production des actuels diodes ou lasers sur le marché. Il a donc été suggéré d'étudier la luminescence de ces cellules afin de déterminer si il existe un rayonnement de photons qui seraient générés par les cellules type PV MIND. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de caractérisation par photoluminescence.

6.3 Principe de la photoluminescence

La photoluminescence (PL) est le phénomène d'émission spontanée d'un matériau sous illumination. Un atome qui se trouve dans un état électronique excité n'est pas stable et retombe dans son état fondamental avec une durée de vie qu'il lui est propre. Cette désexcitation s'accompagne d'une émission d'un photon qui a pour longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (6.1)$$

- « h » est la constante de Planck.
- « c » est la célérité de la lumière.
- « ΔE » est la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental.

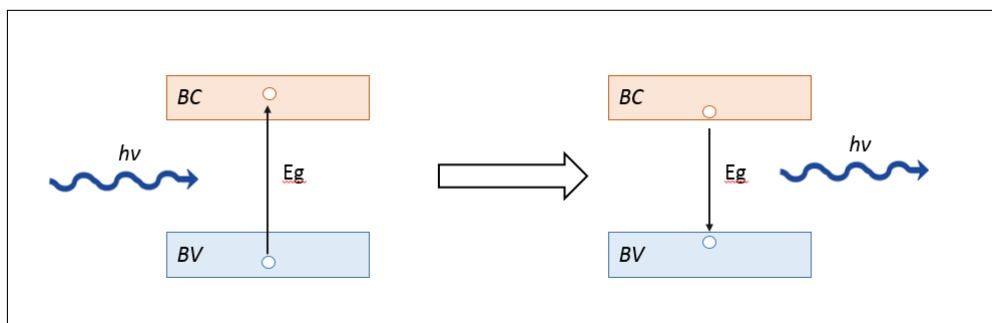


FIGURE 6.17 – Schéma de principe d'un dispositif de mesure par photoluminescence.

L'analyse spectroscopique des photons émis par le matériau donne de nombreuses informations concernant les états électroniques mis en jeu lors d'une illumination. La spectroscopie par photoluminescence est donc un bon moyen de sonder avec une grande sensibilité les états électroniques présents dans le matériau. De plus, une analyse plus fine du signal permet également d'identifier les interfaces et les niveaux d'impuretés.

Le silicium cristallin est un semiconducteur à bandgap indirect. Il a donc besoin de la contribution d'un phonon pour qu'un électron passe de la bande de conduction (BC) à la bande de valence (BV). La durée de vie d'un électron dans la bande de conduction est plus importante dans un semiconducteur à bandgap indirect.

La mesure par PL permet de sonder sans contact et de façon non destructive les propriétés énergétiques des matériaux et de comprendre les mécanismes de recombinaison. Elle donne des résultats fiables avec les semiconducteurs à bandgap direct (ex : AsGa) mais est peu efficace pour des matériaux comme le Si avec un bandgap indirect qui émettent peu de radiation.

Une cellule photovoltaïque est constituée de silicium dit extrinsèque c'est à dire avec une introduction de dopants afin d'augmenter le nombre de porteurs libres à température ambiante. Ces impuretés génèrent des nouveaux états dans la bande interdite et altèrent leurs propriétés comme la mobilité des porteurs libres, les transitions d'énergie et leurs durées de vie. En effet, les niveaux des donneurs ou accepteurs des impuretés situés dans le bandgap créent des pièges à porteurs.

Quand l'intensité excitatrice est suffisamment importante, les photons sont absorbés et créent un état excité. Les électrons excités se relaxent et retombent dans leur niveau fondamental en expulsant un photon. La lumière émise dans ce cas-là est appelée "luminescence". Le spectre PL nous donne donc directement les transitions d'énergie qui se produisent à l'intérieur du matériau lorsqu'on l'excite par voie optique. L'intensité de la PL contient des informations sur le caractère radiatif ou non radiatif de la recombinaison.

La PL dépend fortement des propriétés de la lumière incidente. Si l'excitation s'effectue avec des photons à courte longueur d'onde, seule la surface de l'échantillon sera sondée. En effet, les photons hautement énergétiques sont absorbés à la surface et donc cela nous donne des renseignements sur la qualité surfacique de l'échantillon étudié. L'instrumentation d'une PL est décrite sur la figure 6.18.

Un laser avec une longueur d'onde choisie (qui doit être supérieure au bandgap) excite l'échantillon qui va émettre des photons par la PL. Les photons générés sont alors collectés par un spectromètre et ensuite analysés. La PL est insensible à la pression ambiante et donc elle peut être utilisée pour caractériser des échantillons dans des conditions de haute ou basse pression.

Le principal défaut d'une mesure PL est que l'échantillon à sonder doit obligatoirement émettre un photon lors d'une désexcitation. Les semiconducteurs à bandgap indirect ont une faible PL inhérente, donc les recombinaisons non radiatives sont majoritaires. Ce problème est augmenté si on ajoute les recombinaisons liées à certains défauts qui peuvent être également non radiatives. Néanmoins, lorsqu'un signal PL est détecté, cela permet d'identifier à la fois les recombinaisons radiatives et non radiatives du matériau

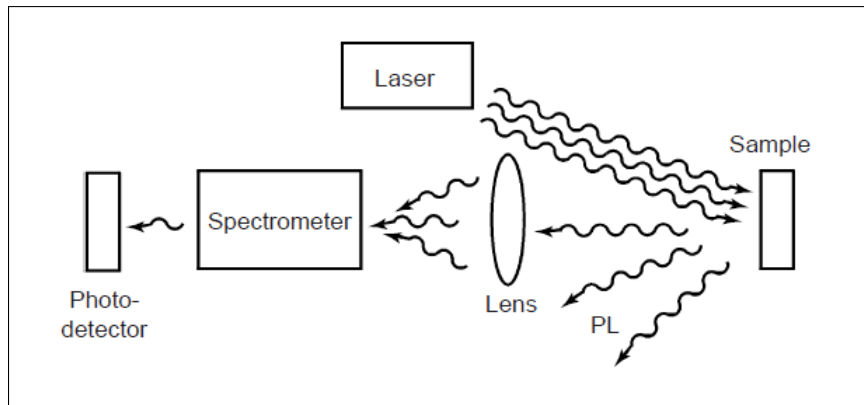


FIGURE 6.18 – Diagramme de bande lors d'une excitation par un photon

même si la réponse PL est faible.

Bien qu'il ne soit pas possible de voir les recombinaisons non radiatives par PL à température ambiante, il est possible de refroidir l'échantillon afin de visualiser les niveaux d'énergie présents dans le système. Nous allons utiliser la basse température pour détecter les niveaux d'énergie créés par les différentes implantations.

6.4 Expériences de photoluminescence réalisés sur les échantillons type PV MIND

Cette expérience a été faite dans les locaux de l'Institut Jean Lamour de Nancy, équipé pour réaliser ce type d'expérimentation à basse température.

6.4.1 Matériel expérimental

Pour une meilleure efficacité, l'échantillon a été placé sous un flux d'Helium liquide qui a permis de refroidir la cellule à 7 K environ. Ce système de refroidissement est contrôlé et il est possible de faire varier la température, au Kelvin près, pour observer l'évolution du signal obtenu en fonction de la température.

Détail du matériel utilisé :

- Source du monochromateur : lampe Xenon d'Oriel
- Plusieurs lasers continus émettant à différentes longueurs d'onde qui servent d'excitation pour la photoluminescence : 632 nm, 375 nm, 325 nm, 266 nm, 488 nm et 405nm.
- Laser pulsé à 30 fs pour faire de la photoluminescence résolue en temps à 532 nm et 355 nm.
- Laser accordable de 400 nm à 2 μ m.
- Chambre cryogénique à He liquide qui peut descendre jusqu'à 10 K voire même 4 K si les conditions s'y prêtent. Cette chambre permet d'accueillir des cellules 20 mm x 20 mm.
- La taille du spot de la source d'excitation mesure environ 2 mm de diamètre.

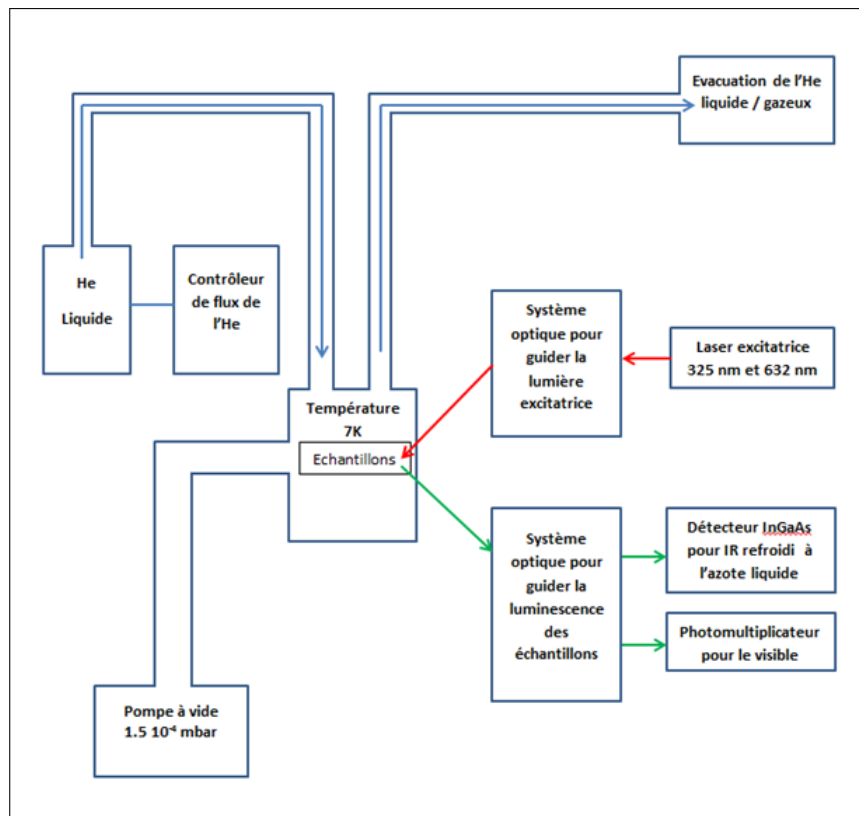


FIGURE 6.19 – Schema du montage par photoluminescence

- Les photomultiplicateurs qui captent les radiations émises par le matériau. La différence entre les deux PM constituant la gamme spectrale d'efficacité de détection. Nous avons eu à notre disposition un détecteur AsGa refroidi à l'azote liquide qui analyse les longueurs d'onde comprises entre 600 et 1600 nm. La deuxième détection est un InGaAs dont le monochromateur possède une gamme de détection variant de 900 et 2000 nm et qui est, lui aussi, refroidi à l'azote liquide.
- Le logiciel utilisé pour faire l'acquisition des données a été SynerJY, un logiciel propriétaire d'Horiba mais les mesures peuvent être traitées avec le logiciel Origin.

La photographie 6.20 montre le dispositif expérimental qui a été utilisé pour les expériences de photoluminescence dans les locaux de l'Institut Jean Lamour de Nancy.

6.4.2 Résultats de l'analyse des spectres de photoluminescence pour les échantillons simplement implanté Si

Dans un premier temps, nous allons procéder à l'étude du spectre que nous avons obtenus sur les échantillons N8 (c'est à dire le wafer simplement implanté) à la température constante : 7 K.

Le laser utilisé est le laser rouge 632 nm à He-Ne stabilisé à une puissance de 30 mW. La température des échantillons pour l'analyse est de 8 K. Nous avons basé notre étude sur les longueurs d'onde variant de 600 nm à 1600 nm.

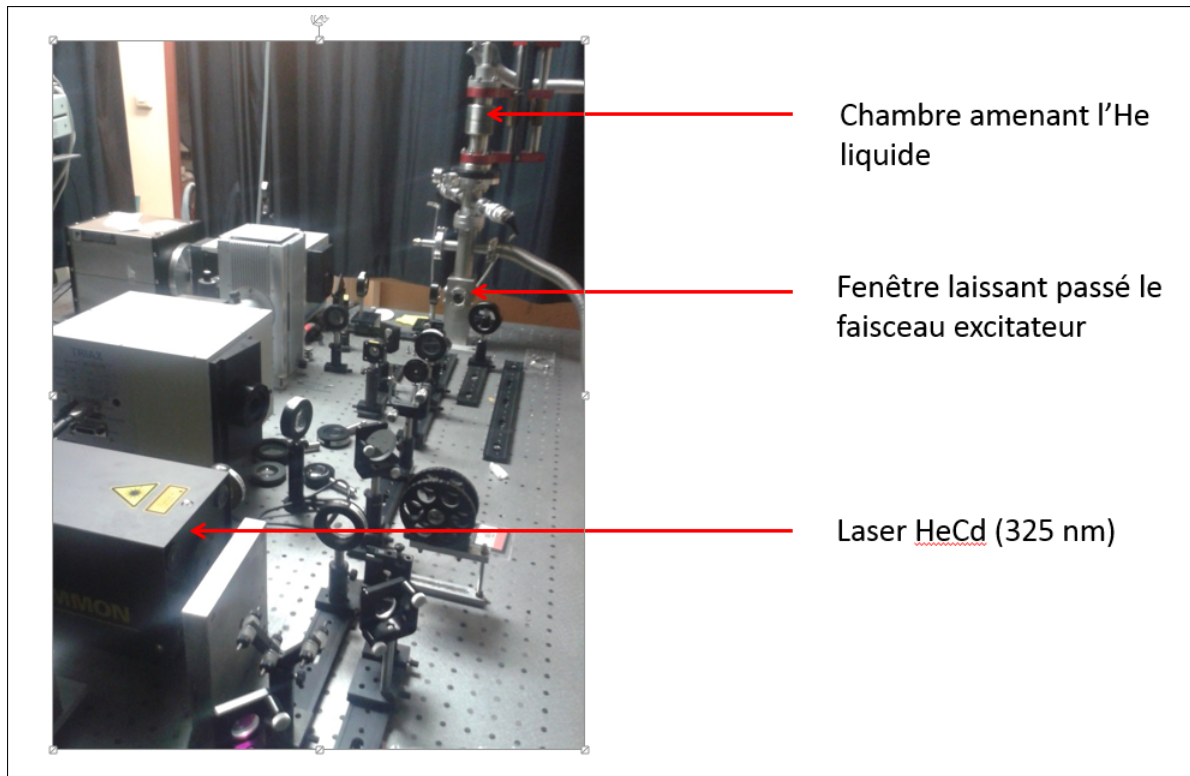


FIGURE 6.20 – Photographie de l'installation expérimentale pour l'étude de la photoluminescence à basse température

Résultats entre 600 nm et 900 nm à 8 K

Les mesures par photoluminescence des échantillons dans les longueurs d'onde comprises entre 600 nm et 900 nm n'ont donné aucun résultat. De l'absence de signal dans cette gamme de spectre, nous pouvons déduire que les nanocristaux que nous avons observé grâce à la photographie TEM de la figure 6.16 ne rayonnent pas. Dans un milieu confiné les nanocristaux peuvent rayonner dans des longueurs d'onde situées dans cette gamme. L'énergie des photons dépend de la taille des nanocristaux présents.

Des études réalisées par diverses équipes ont déjà observé une luminescence de nanocristaux de Si dans une matrice de SiN [13] ou dans une matrice de SiO₂ ayant un pic de rayonnement à 880 nm [14]. Ainsi, cette non-luminescence dans les cellules type MIND semble montrer que les nanocristaux présents vers l'interface amorphe cristalline ne sont pas assez confinés pour obtenir une luminescence.

Luminescence entre 900 nm et 1600 nm à 8 K

Nous avons eu la possibilité d'examiner sur la gamme spectrale entre 900 nm et 1600 nm. Contrairement à la gamme précédente, nous avons réussi à isoler des signaux de luminescence de la part des échantillons.

La figure 6.21 illustre l'allure des spectres de luminescence que nous obtenons après l'implantation en Si et le recuit. Pour cet exemple, nous avons considéré l'échantillon implanté Si pour un recuit sur une durée de 3 cycles. L'expérience a été réalisée avec le laser de 632 nm et à une température fixe de 8 K.

Ce spectre se répète dans la plupart des échantillons que nous avons étudiés ? Nous allons, dans un premier temps, analyser sur les origines des différents pics que nous avons mis en évidence.

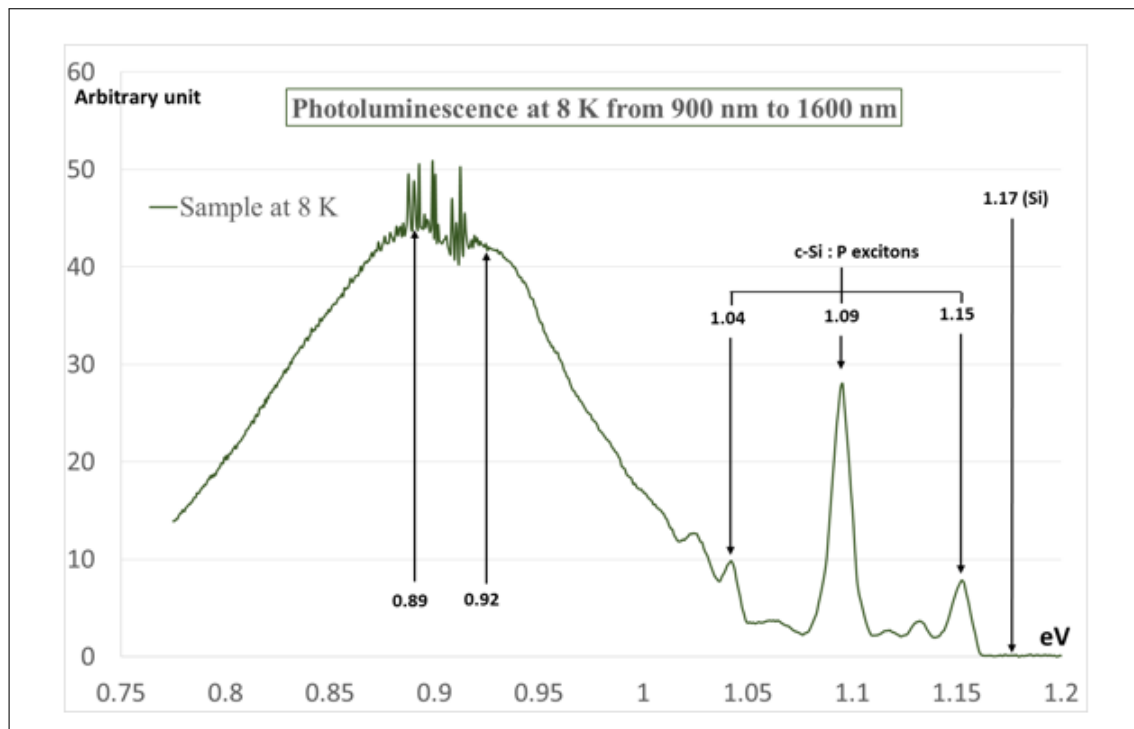


FIGURE 6.21 – Résultats de la photoluminescence à 8 K sur un échantillon ayant subi une implantation de Si puis un recuit de 3 cycles.

Le spectre est complexe et présente beaucoup de signaux entre 1000 nm et 1600 nm. Cependant, il est possible de distinguer des pics dit « classiques » sur ce spectre.

L'énergie de la bande interdite du Si à cette température est de 1,17 eV. Nous allons fixer cette valeur comme référence lorsque nous allons comparer les autres pics en fonction de la bande de conduction.

Le substrat est un wafer dopé à 10^{16} atomes par cm^{-3} . Par conséquent, les atomes de c-Si se trouvent dans un environnement phosphore. Dans la littérature, les pics aux énergies 1,15 eV, 1,09 eV et 1,04 eV, comme indiqué sur la figure 6.21 seraient une caractéristique des excitons libres provenant d'une recombinaison assistée par phonon ou liés à ces atomes de phosphores [15]. A cette température, les excitons deviennent visibles car les recombinaisons sont radiatives. Le photon émis à l'énergie 1,09 eV provient d'une réplique d'un phonon TO dans le silicium [16]. La différence d'énergie $\Delta E = 0,060$ meV entre 1,090 eV et 1,040 eV laisse supposer que le signal de luminescence à l'énergie 1,040 eV est une réplique du phonon TO [17, 18]. De plus, le signal provenant du pic situé à 1,15 eV serait une recombinaison d'exciton TA [18].

Enfin, nous avons la présence de deux pics distincts aux énergies 0,89 eV et 0,92 eV corrélés avec une gaussienne comprise entre 0,75 eV et 1,05 eV dont nous allons discuter par la suite la provenance. Il y a donc l'apparition d'une bande de défauts importantes dans la bande interdite.

Évolutions des signaux en fonction de la température dans le cryostat

Une autre campagne de mesure a été réalisée sur cet échantillon. Nous avons fait varier la température des mesures de 8 K jusqu'à 120 K. Les conditions expérimentales restent les mêmes que celles décrites ci dessus, c'est à dire que nous avons utilisé le laser rouge à 632 nm de 30 mW et le monochromateur calibré entre 900 nm et 1600 nm.

Nous avons choisi d'analyser sur 3 pics caractéristiques visibles sur les résultats de la figure 6.21. Les pics retenus sont : 0,89 eV, 0,92 eV et 1,04 eV. Nous avons pris l'intensité de ces pics tracés en fonction de la température. Les résultats de cette expérience sont présents sur la figure 6.22.

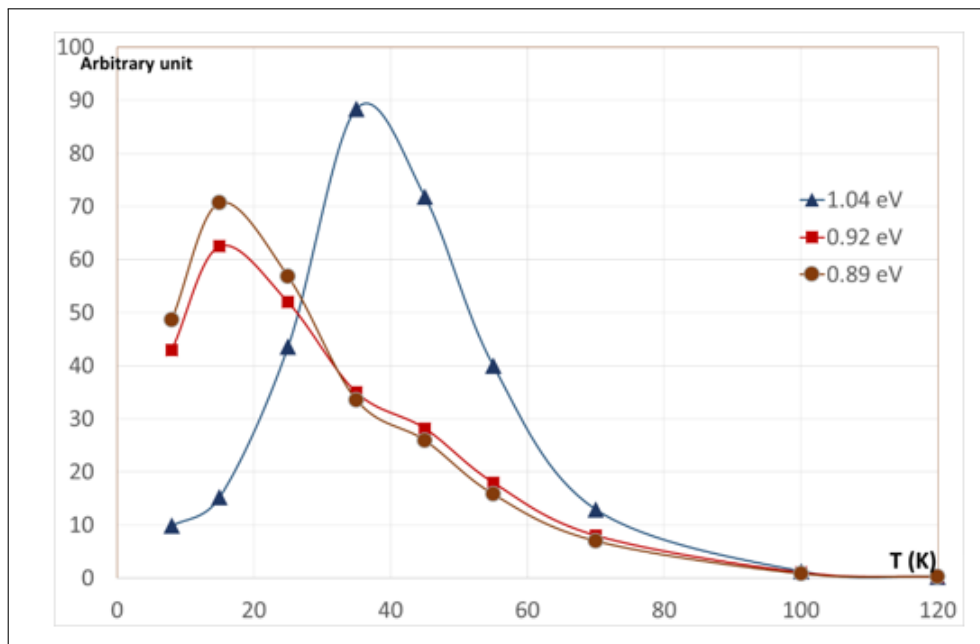


FIGURE 6.22 – Évolution en fonction de la température de 3 pics significatifs dans le spectre PL de l'échantillon.

Ces données sont encourageantes car nous voyons que les pics évoluent différemment en fonction de la température. En effet, les deux signaux qui sont corrélés avec la gaussienne réagissent de la même manière en fonction de la température. Ils ont un maximum à 15 K et diminuent ensuite lorsque l'échantillon se réchauffe.

En revanche, les pics que nous avons qualifié comme étant des recombinaisons d'excitons assistés par phonon, possèdent un maxima à 37 K pour ensuite diminuer en intensité. Les trois signaux que nous avons notés sur la figure 6.21 correspondant à des recombinaisons des excitons qui réagissent de la même manière lors de l'augmentation de la température.

Ainsi, nous pouvons en déduire que les éléments présents dans la gaussienne entre 1200 nm et 1600 nm et le triplet de pics entre 1000 nm et 1200 nm ne sont pas de même nature.

Comparaison des signaux de photoluminescence entre les différents échantillons

Les échantillons ont tous des temps de recuit différents. Ainsi, la comparaison des signaux entre les différentes cellules devrait montrer l'évolution des défauts pendant le

recuit. Les expériences ont été menées également dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux.

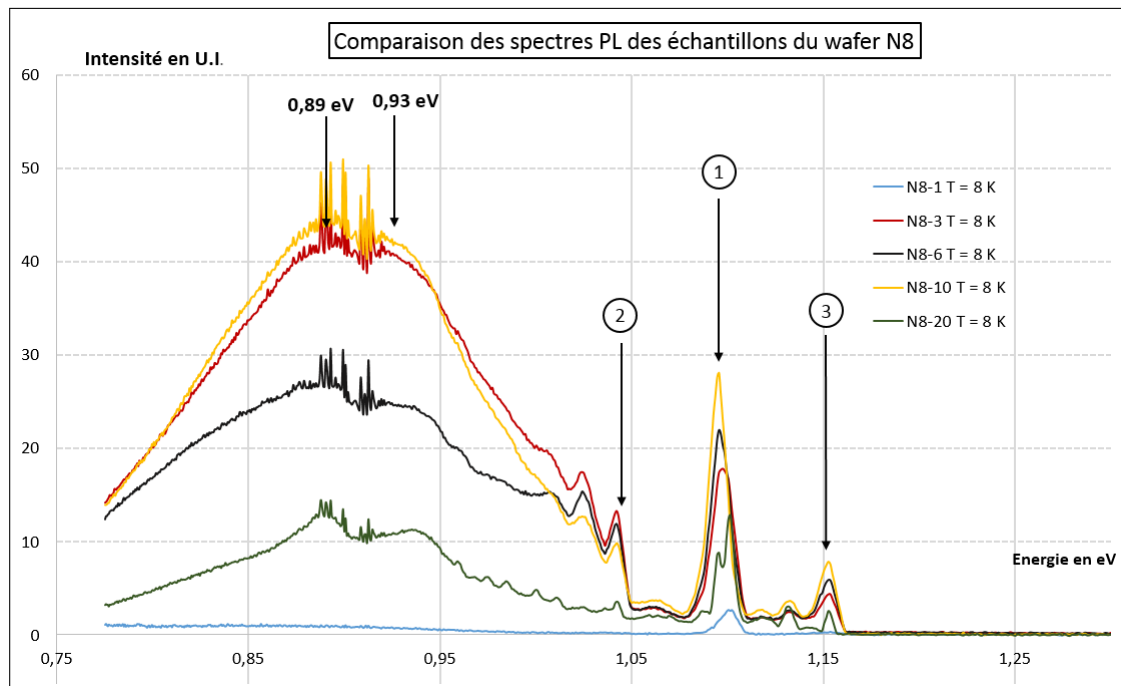


FIGURE 6.23 – Évolution des spectres de photoluminescence en fonction du temps de recuit.

Les résultats de ces expériences sont compilées sur le graphique 6.23. Nous pouvons alors procéder à l'étude comparative de l'influence du recuit après l'implantation de Si dans le Si sur un wafer type N avec la dose qui a été convenue.

Dans un premier temps, l'échantillon n'ayant subi aucun recuit ne présente aucun signal apparent. En effet, nous avons enregistré un signal comportant du bruit blanc et non significatif d'une quelconque émission de photon. Nous pouvons alors en déduire que le recuit active les défauts d'un point de vue luminescence. En d'autres termes, l'émission radiative des défauts de la bande intermédiaire du bandgap a besoin d'une activation en température pour apparaître dans le spectre.

Dès que nous avons placé les échantillons dans le four RTP du LAAS, les défauts s'activent optiquement et sont visibles sur le spectre de photoluminescence. La forme globale du spectre est celle décrite dans la section précédente. L'échantillon qui a été recuit plusieurs heures à 500 °C présente lui aussi ces mêmes pics caractéristiques. Cependant, l'intensité du signal est plus faible que dans les échantillons ayant reçu un bilan thermique plus faible.

Le graphique 6.23 présente les mêmes pics caractéristiques du substrat que sur le tracé 6.21 :

1. Le signal à 1,10 eV correspond au pic de substrat qui provient d'une recombinaison assistée d'un phonon TO.
2. Le signal annoté 2 situé à 1,04 eV est le résultat d'une recombinaison radiative assistée

d'un phonon TA.

3. Le dernier signal correspond à la recombinaison liée à la NP ("non-phonon line") à 1,15 eV.

Le graphique 6.23 montre une discontinuité dans les comparaisons des intensités du spectre de photoluminescence. En effet, l'échantillon N8-6 correspondant à un recuit de 10 min à 450°C et un cycle de 3 min à 500°C donne des intensités moins importantes que les échantillons N8-3 et N8-10 ayant eu des processus de recuits à 480 °C pour le premier et 480 °C et 4 cycles de 500°C. Cette progression peut être expliquée par le dispositif de mesure. En effet, les échantillons fixés sur le barreau en cuivre ne reçoivent pas la même quantité de lumière excitatrice. Un désalignement de l'échantillon par rapport au flux incident modifie le spectre d'émission. Nous ne pouvons donc pas conclure de manière précise sur l'évolution du spectre en intensité en fonction du temps de recuit.

Cependant, l'hypothèse que nous avons faite est la suivante : l'échantillon ayant reçu un recuit de 8 h a atteint "l'équilibre" d'un point de vue structurel pour ce type d'implantation avec la dose utilisée. En d'autre terme, il sera difficile de faire "disparaître" ces signaux avec ces paramètres en température de recuit. Ainsi, l'analyse des signaux de cet échantillon nous permet de déterminer quels sont les défauts restants dans l'échantillon après implantation et recuit à 500°C.

La figure 6.24 est la courbe N8-9 isolée et zoomée afin de pouvoir mettre en évidence les données qui ont été collectées.

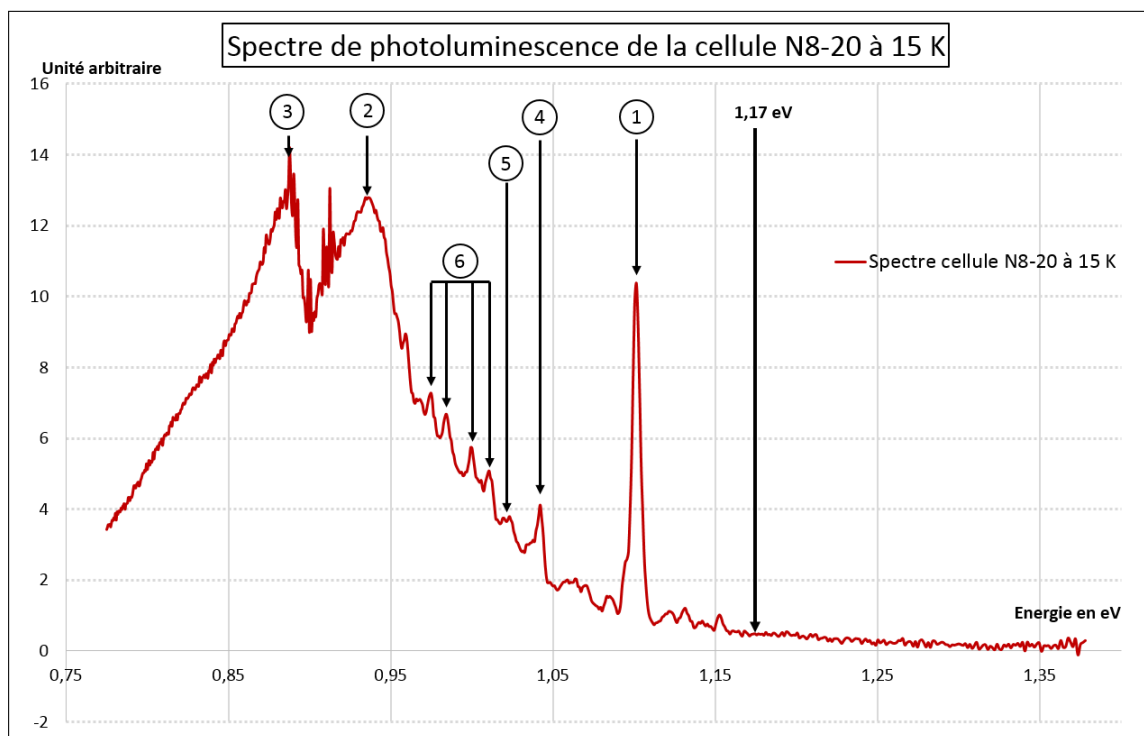


FIGURE 6.24 – Spectre de l'échantillon avec le bilan thermique maximal. Mesure à 15 K

1. Le pic que nous avons noté 1 sur le schéma se trouve à une énergie de 1,10 eV. Celui-ci peut être attribué à la condensation de « gouttelette d'exciton » autrement appelé EHD

(Electron Hole Drop) []. Cette recombinaison radiative est couplée à un phonon de type TO (Transverse Optique). Généralement, cette signature de ces EHD(TO) peut être détectée sur des SOI (Semiconducteur On Insulateur) lorsque la température de mesure atteint une valeur critique de l'ordre de la dizaine de Kelvins [19]. Dans le cas de nos cellules, la partie de l'émetteur supérieur comprise entre la couche d'oxyde et la couche amorphe, peut être une zone propice à l'apparition de ces gouttelette d'exciton [20].

De plus, l'observation de ces EHD(TO) est une indication sur la qualité de recristallisation du c-Si : cette signature apparait lorsque le cristal ne contient pas des défauts importants.

Nous pouvons déjà supposer que la recristallisation de l'émetteur supérieur est de bonne qualité et que l'interface entre la couche de SiO₂ et le silicium cristallin n'a pas été altérée dans le processus d'implantation ionique.

2 et 3. Nous allons maintenant nous intéresser aux pics de luminescences notés 2 et 3 sur le diagramme. Ces pics sont plus marqués dans les échantillons ayant été recuits plus longtemps que dans les échantillons ayant subis des recuits moins long. En effet, la largeur à mi hauteur de ces deux signaux se réduit en fonction du temps d'exposition à une énergie thermique. Les maxima des ses deux pics ont été évalués aux énergies respectives 0,89 eV et 0,93 eV.

D'après la théorie sur les bilcaunes présentée dans le chapitre 3, celles-ci possèdent une énergie caractéristique à 0,93 eV [21]. Ce signal est présent dans le spectre que nous obtenons. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les bilacunes présentes dans la sous-structure prennent part au rayonnement du spectre.

Cependant, dans un article de Yang Yu et al. [22], les courbes obtenues par photoluminescence possèdent ces deux pics caractéristiques. Ils ont été nommés « bandes S1 et S2 ». Leur protocole de fabrication ressemble à celui utilisé par les cellules type PV MIND. En effet, ils ont implanté du Si dans un cristal de Si avec une énergie de 300 keV, un angle de 7° et une dose de 3×10^{14} atomes.cm⁻². Leur recuit est le paramètre qui varie pendant leur étude. Leur photoluminescence a été réalisée à 4,7 K avec comme longueur d'onde d'excitation un laser Ar 480 nm. Nous remarquons que les pics S1 et S2 sont principalement visibles sur leur échantillon ayant été recuit 30 min à 600 °C. Cependant, ils disparaissent lorsque la température de recuit est de 800 °C.

Cette signature a également été identifié dans des échantillons possédant des précipités d'oxygène, des précipités d'antimoine ou du silicium traité au plasma d'hydrogène [23].

Une étude de Coffa et al. [24], dont les échantillons de Si implanté avec du Si, propose que ces deux pics de luminescence sont dus à une recombinaison d'excitons dans une région où les contraintes mécaniques sont grandes, entourées par des petits clusters d'atomes de Si interstitiel dans une matrice de c-Si. Cette description est appuyée par les observations des photographies TEM. Nous pouvons alors supposer que les défauts que nous observons à cette longueur d'onde sont le résultat d'un cristal de Si recuit entouré par des clusters d'atomes de Si interstitiel restants vers l'interface c-Si / a-Si.

4. Un autre pics peut être mis en évidence : celui qui rayonne à une énergie de 1,018 eV. Il est appelé la « W-line » et l'origine serait liée à des agrégats auto-interstitiels I3 (self-interstitial) [25]. Ce type de défauts a été identifié par Colombo [26] et se compose de 4

atomes de Si en forme de tétraèdre avec une symétrie T_d autour d'une lacune simple de Si. Ce défaut métastable est sujet au « Negative-U effect » d'Anderson qui a été décrit dans le chapitre 3. Ceci a été mis en évidence par Giri [27] grâce à une expérience de DLTS et d'un time analysed transient spectroscopy.

5. Le signal situé à 1,040 eV peut être identifié à la ligne zero-phonon ou « X-line ». Celui-ci a déjà été observé dans des spectres de photoluminescence recuit à basse température [28, 29]

6. Nous allons maintenant nous intéresser aux multitudes de signaux entre 1 eV et 0,95 eV. Nous pouvons noter sur les résultats que la luminescence montre des niveaux bien précis aux énergies suivantes : 1,000 eV, 0,984 eV, 0,975 eV et 0,960 eV. Ce quadruplet de signaux est également cité dans la publication de l'équipe de Yang Yu [22] mais à différentes énergies : 0,965, 0,976, 0,991, et 1,003 eV. L'origine n'est pas entièrement définie mais il a été considéré que ces photons n'étaient pas dus au bruit ambiant mais qu'une luminescence de niveaux a bel et bien été détectée. Ces pics sont très fins et très bien définis. D'autres bandes I similaires ont été observées expérimentalement dans des échantillons Si implanté Si et une hypothèse sur la propagation en profondeur dans le Si des clusters de Si interstitiels dans un plan du cristal autrement appelé Rod-like Extended Defects (RLDs) [30]. Ceci pourrait être une explication aux résultats d'efficacité électrique qui ont été obtenus dans les échantillons métallisés. Ces résultats seront présentés dans le chapitre suivant.

Luminescence entre 1600 nm et 2000 nm à 8 K

Enfin la dernière mesure du spectre d'émission de l'échantillon à basse température a été focalisée entre 1600 et 2000 nm. Ces mesures n'ont donné aucun signal dans ce domaine.

6.4.3 Résultats des spectres de photoluminescence pour les échantillons doublement implanté Si et P

Nous allons maintenant présenter dans cette section les différents résultats de photoluminescence sur les cellules doublement implantées Si et P. Les spectres de photoluminescence des cellules N10 sont compilés sur le graphique 6.25.

Résultats sur les divers recuits

Dans un premier temps, nous remarquons que comme dans le cas du wafer N8, l'échantillon qui n'a subi aucun recuit ne présente aucun signal dans cette gamme de longueur d'onde. On peut alors déduire que l'influence de la concentration de phosphore n'intervient pas dans l'activation d'un point de vue activité énergétique de ces niveaux à cette température.

La courbe qui représente la cellule ayant été recuite le plus longtemps (8h) présente une intensité plus importante par rapport à la cellule qui a été recuite quelques dizaines de minutes. Cependant, cette information ne permet pas de conclure sur une possible augmentation du nombre de recombinaisons radiatives des niveaux énergétiques. En effet,

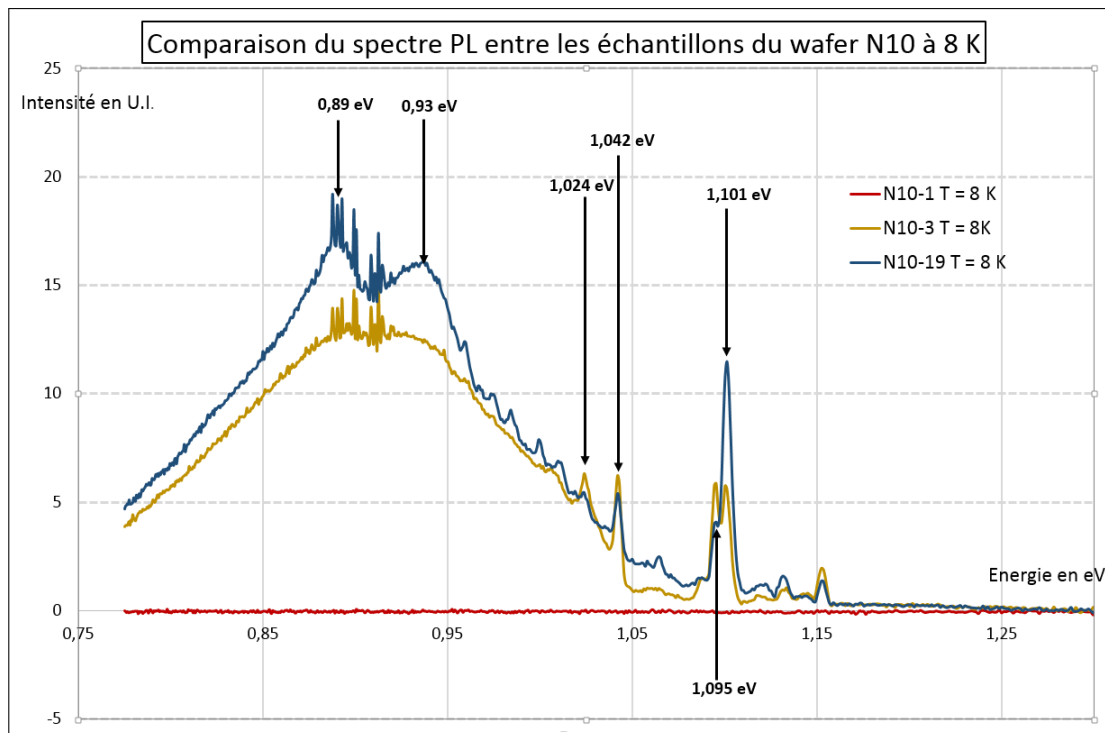


FIGURE 6.25 – Comparaison des spectres des échantillons doublement implantés

les conditions externe de mesure entre les échantillons ont pu changer entre les deux mesures étant donné qu'elles n'ont pas été réalisées le même jour. Ces mesures étant très dépendantes de la température, de l'angle d'inclinaison de l'échantillon par rapport au flux du faisceau exciteur, il est difficile de tirer des conclusions sur les différences en intensité.

Néanmoins, la forme des courbes avec leurs pics associés est du même type que celle des échantillons simplement implantés. La figure 6.26 montre la comparaison entre deux échantillons ayant reçu le même bilan thermique.

Photoluminescence d'un échantillon en face arrière

Cette dernière mesure en photoluminescence provient d'une analyse d'un échantillon en face arrière. Cette expérience vise à déterminer si les signaux de photoluminescence que nous observons se reproduisent dans la base du composant. Nous avons tracé les résultats sur le graphique 6.27. Les tests ont été effectués sur un échantillon recuit 8h et refroidi à 10 K.

Les signaux détectés présentent une différence majeure par rapport au spectre de la face avant. En effet, les niveaux sub-bandgap ne sont plus présents mais les signaux correspondants au substrat sont toujours visibles : les recombinaisons TO, TA et NP.

La longueur d'onde d'excitation est de 632 nm, la majeure partie des photons sont absorbés dans la base. Les états excités présents dans la partie supérieure ne sont plus présents dans la base de la diode. Nous pouvons alors supposer que les étapes d'implantations sont bien à l'origine des défauts détectés par la photoluminescence des expériences précédentes.

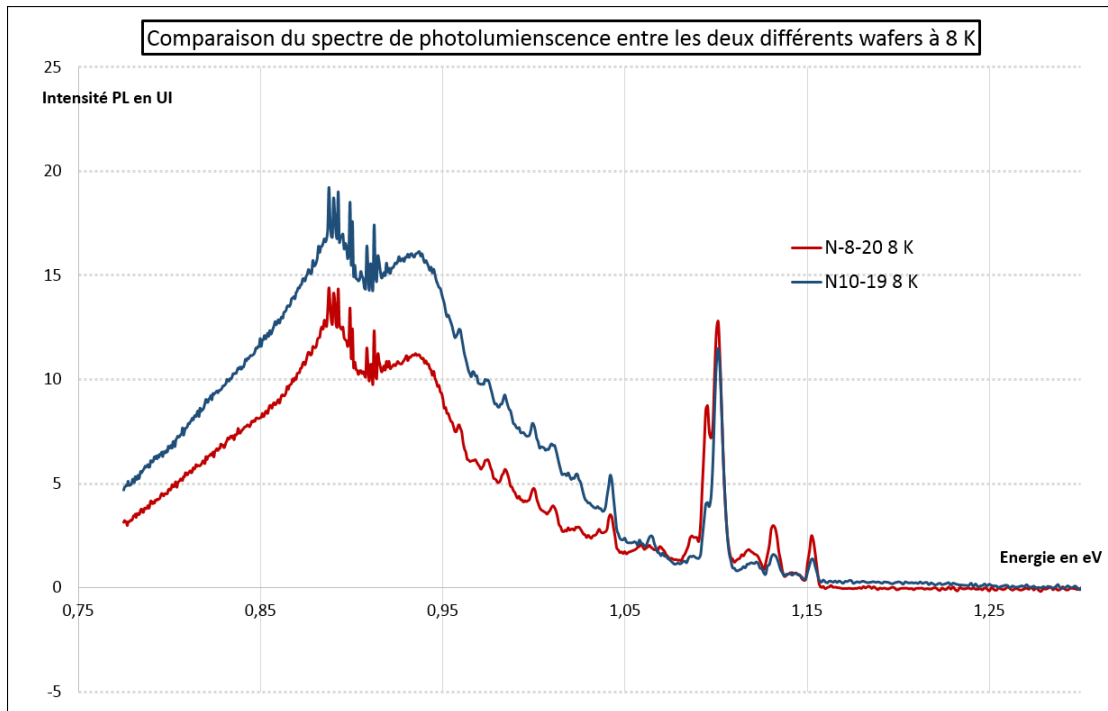


FIGURE 6.26 – Comparaison des spectres des échantillons doublement et simplement implantés à même température

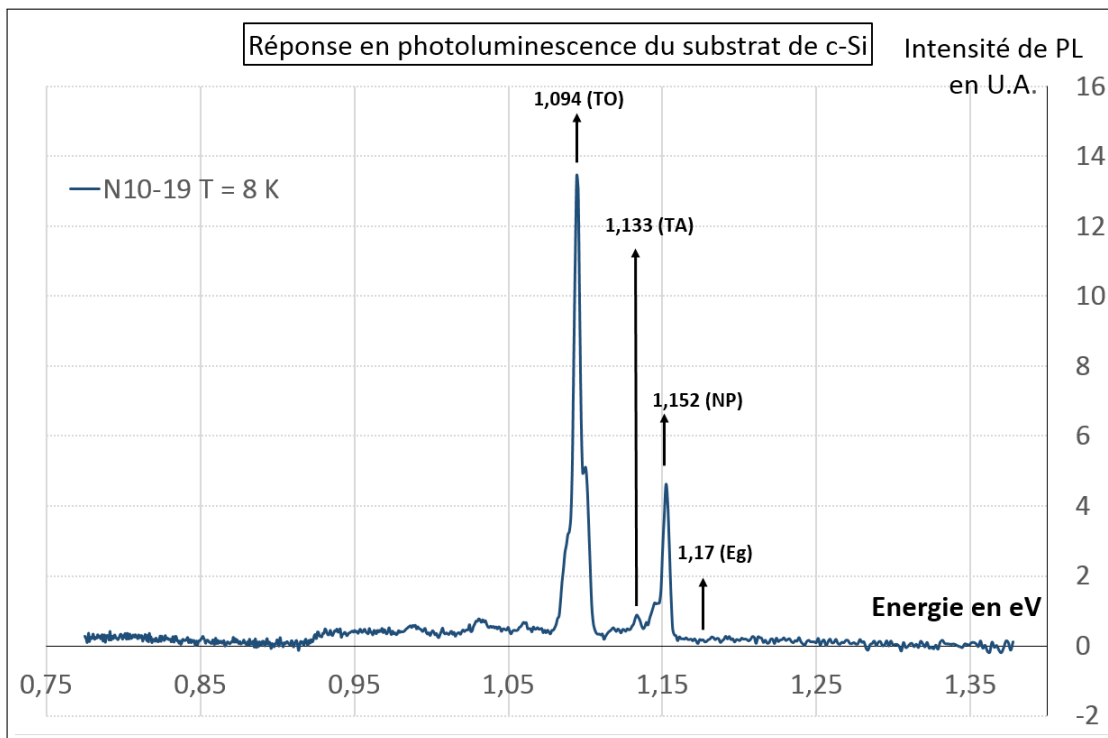


FIGURE 6.27 – Photoluminescence à 10 K d'un échantillon en face arrière.

6.5 Conclusion

Ce chapitre traite de la fabrication et des mesures par photoluminescence des échantillons présentant une sous-structure enterrée. Les étapes ont été simplifiées dans le but d'analyser les effets d'une simple implantation Si dans Si et d'une double implantation

phosphore et silicium. De plus, une comparaison de l'augmentation de la concentration de phosphore a été menée.

Dans un premier temps, nous avons vu que l'interface amorphe / cristalline est présente après la fabrication via des photographies TEM. Des agrégats de silicium cristallin de 5 nm de diamètre environ sont visibles sur ces images vers l'interface. La photoluminescence ne montre aucun signal dans les longueurs d'onde proche de l'infrarouge. Ces nanocristaux de Si ne sont pas assez confinés dans la zone amorphe pour émettre des photons.

Ensuite, une analyse des différents recuits des échantillons simplement implantés a été effectuée. Nous avons vu que le spectre en photoluminescence ne variait pas en fonction du temps de recuit. Après 8h dans un four RTP à 500°C, les signaux correspondant aux défauts créés par implantation sont toujours présents mais avec une intensité moindre.

Le spectre présente de nombreux pics de photoluminescence. Nous pouvons déterminer ceux qui proviennent du substrat et du dopage. Le rayonnement émet des photons d'énergie supérieure à 1,04 eV. La deuxième partie du spectre est issue des étapes de fabrication supplémentaires notamment liées aux implantations. Des défauts ont été introduits et un refroidissement des échantillons à quelques Kelvins est nécessaire pour les visualiser.

Une analyse du spectre des dispositifs simplement implantés montre que la plupart des défauts sont des clusters interstitiels couplés avec une bilacune. Ces conclusions sont des hypothèses mais la photoluminescence ne peut pas déterminer avec précision l'origine des défauts introduits. Les bilacunes recherchées sont potentiellement génératrices d'un signal PL notamment par le pic à 0,93 eV correspondant à la valeur de l'énergie de transition entre les différents états de charge.

L'introduction de phosphore par implantation ne change pas les propriétés des spectres obtenus. Nous avons toujours la présence des signaux relatifs aux défauts de structure comme pour la simple implantation. La conclusion que nous proposons est que le phosphore n'influence pas les dégâts que le silicium cristallin subit par implantation.

Pour finir, la face arrière d'une cellule a été analysée. Nous avons obtenu que des signaux relatifs à des recombinaisons d'excitons assistés de phonons. Donc, l'implantation est bien à l'origine des pics de photoluminescence détectés.

La technique de photoluminescence à basse température est efficace pour analyser la qualité de la structure. Cette technique demande un refroidissement à l'hélium liquide pour pouvoir visualiser tous les niveaux énergétiques créés par les étapes de fabrication. La comparaison entre les différents échantillons tests n'ont pas donné de conclusions fortes mais d'autres essais peuvent être envisagés en faisant varier d'autres paramètres de fabrication comme la température de recuit, la dose ou l'énergie d'implantation.

6.6 Références

- [1] Norme ISO 14644-1 :2015. Salles propres et environnements maîtrisés apparentés – partie 1 : Classification de la propreté particulière de l'air, 2015.

- [2] <https://www.laas.fr/public/>.
- [3] Alfred Mühlbauer Wolfgang Keller. *Floating-zone Silicon*. 1981.
- [4] R C Newman. Defects in silicon. *J J Thomson Physical Laboratory, University of Reading*, 1982.
- [5] <http://inf.emt.inrs.ca>.
- [6] Emanuele Rimini. *Ion Implantation : Basics to Device Fabrication*. Kluwer Academic Publishers.
- [7] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, Frank J. Worzala, and Ngoc C. Tran. Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials. *Journal of Applied Physics*, 62(11) :4591–4596, 1987.
- [8] Peter D. Parry. Target heating during ion implantation. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 13(2) :622–629, 1976.
- [9] Z.T Kuznicki. and P. Meyrueis. Unité de plate-forme de conversion multiplicatrice de tout le spectre solaire pour permettre une conversion optimale de la lumière en électricité. 2015. WO 2015033227 A4.
- [10] M.Basta. *Low energy photovoltaic conversion in MIND structures*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2013.
- [11] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi. Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 90(8) :4175–4183, 2001.
- [12] F. Karbassian, S. Rajabali, S. Mohajerzadeh, and R. Talei. Room temperature multi-layer luminescent silicon nanocrystals. *Scientia Iranica*, 20(3) :1063 – 1066, 2013.
- [13] Kwan Sik Cho, Nae-Man Park, Tae-Youb Kim, Kyung-Hyun Kim, Gun Yong Sung, and Jung H. Shin. High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer. *Applied Physics Letters*, 86(7) :071909, 2005.
- [14] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, and H. A. Atwater. Tuning the emission wavelength of si nanocrystals in sio₂ by oxidation. *Applied Physics Letters*, 72(20) :2577–2579, 1998.
- [15] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch. Optical properties of si nanocrystals. *physica status solidi (b)*, 215(2) :871–932, 1999.
- [16] R. Hull. *Properties of crystalline Silicon*. INSPEC, 1999.
- [17] P. Schmuki. *Proceedings of the International Symposium on Pits and Pores-Formation, Properties, and Significance for Advanced Luminescent Materials*. Pennington, NJ : Electrochemical Society, 1997.
- [18] G. Davies. Optical properties of si nanocrystals. *Phys. Rep.*, 176(84), 1989.
- [19] Shigeo Ibuka and Michio Tajima. Temporal decay measurement of condensate luminescence and its application to characterization of silicon-on-insulator wafers. *Journal of Applied Physics*, 91(8) :5035–5040, 2002.

- [20] Shigeo Ibuka and Michio Tajima. Temporal decay measurement of condensate luminescence and its application to characterization of silicon-on-insulator wafers. *Journal of Applied Physics*, 91(8) :5035–5040, 2002.
- [21] A. O. Ewwaraye and Edmund Sun. Electron irradiation induced divacancy in lightly doped silicon. *Journal of Applied Physics*, 47(9) :3776–3780, 1976.
- [22] Yang Yu, Wang Chong, Yang Rui-Dong, Li Liang, Xiong Fei, and Bao Ji-Ming. Photoluminescence evolution in self-ion-implanted and annealed silicon. *Chinese Physics B*, 18(11) :4906, 2009.
- [23] H. Weman, B. Monemar, G. S. Oehrlein, and S. J. Jeng. Strain-induced quantum confinement of carriers due to extended defects in silicon. *Phys. Rev. B*, 42 :3109–3112, Aug 1990.
- [24] B. C. Johnson, B. J. Willis, J. E. Burgess, N. Stavrias, J. C. McCallum, S. Charnvanichborikarn, J. Wong-Leung, C. Jagadish, and J. S. Williams. Dopant effects on the photoluminescence of interstitial-related centers in ion implanted silicon. *Journal of Applied Physics*, 111(9) :094910, 2012.
- [25] G. Franzò C. Spinella A. Carnera E. Priolo, S. Coffa and V. Bellani. *J. Appl. Phys.*, 74(4936), 1993.
- [26] L. Colombo. Native defects and their interactions in silicon. *20th International Conference on Defects in Semiconductors, Physica B*, 273-274 :458–462, 1999.
- [27] P. K. Giri, S. Coffa, and E. Rimini. Evidence for small interstitial clusters as the origin of photoluminescence w band in ion-implanted silicon. *Applied Physics Letters*, 78(3) :291–293, 2001.
- [28] O. O. Awadelkarim, A. Henry, B. Monemar, J. L. Lindström, Y. Zhang, and J. W. Corbett. Photoluminescence study of radiative channels in ion-implanted silicon. *Phys. Rev. B*, 42 :5635–5640, Sep 1990.
- [29] J. R. Noonan, C. G. Kirkpatrick, and B. G. Streetman. Low-temperature photoluminescence from boron ion implanted si. *Radiation Effects*, 21(4) :225–228, 1974.
- [30] Minoru Nakamura and Susumu Murakami. Evolution of photoluminescent defect clusters in proton- and copper-implanted silicon crystals during annealing. *Journal of Applied Physics*, 94(5) :3075–3081, 2003.

Chapitre 7

Caractérisations des cellules complètes

Sommaire

7.1	Détails de la fabrication de cellules complètes	143
7.1.1	Caractéristiques du wafer	143
7.1.2	Étape 0 : Préparation du wafer	144
7.1.3	Étape 1 : Préparation pour le Back Surface Field (BSF)	145
7.1.4	Étape 2 : Création des motifs d'alignement et définition des puces	147
7.1.5	Étape 3 : Fabrication de la jonction PN	148
7.1.6	Étape 4 : Réalisation du Back Surface Field (BSF)	150
7.1.7	Étape 5 : Réalisation du Front Surface Field (FSF)	151
7.1.8	Étape 6 : Réalisation de la segmatter	152
7.1.9	Étape 7 : Dépôt du contact arrière	154
7.1.10	Étape 8 : Dépôts des contacts face avant	155
7.1.11	Étape 9 : Passivation et Back end	155
7.2	Photoluminescence de la cellule métallisée	156
7.2.1	Protocole expérimental	157
7.2.2	Résultats et interprétations	157
7.3	Mesures d'efficacité	158
7.3.1	Matériel de mesure	158
7.3.2	Mesures EQE	159
7.3.3	Mesures de reflectivité	161
7.3.4	Mesures de l'IQE	162
7.4	Conclusion	162

Ce dernier chapitre présente la fabrication et la caractérisation opto-électronique des nouveaux démonstrateur PV de type MIND de la deuxième génération. Les cellules MIND dédiées à la caractérisation de la photoluminescence n'étant pas métallisées, des étapes de fabrication supplémentaires sont nécessaires afin de pouvoir collecter les porteurs générés par un flux lumineux incident.

Ensuite, nous analyserons le spectre de photoluminescence de la cellule complète et nous comparerons avec les résultats obtenus sans métallisation et sans jonction PN pour identifier les niveaux apparus. Enfin, nous finirons par les caractérisations des performances des cellules MIND de la deuxième génération en mesurant leurs efficacités quantiques.

7.1 Détails de la fabrication de cellules complètes

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné sur l'influence de l'implantation et du recuit sur les échantillons. Cependant, ces échantillons ne sont pas métallisés ce qui signifie que nous ne pouvons pas faire des mesures électriques. Pour ce faire, nous devons rajouter des contacts métalliques de part et d'autre de l'échantillon et fabriquer la jonction PN.

7.1.1 Caractéristiques du wafer

Le substrat choisi pour la création des échantillons est un wafer de type P, dopé au bore. Les caractéristiques du wafer utilisé sont résumées dans le tableau suivant :

Diamètre du wafer	6 pouces
Epaisseur du wafer	675 μm
Orientation cristalline	(100)
type	P
Dopage	5×10^{15} atomes. cm^{-3}
Face avant	Polie
Face arrière	Polie

FIGURE 7.1 – Caractéristiques du wafer utilisé pour la fabrication des cellules complètes

La figure 7.2 désigne le wafer 6 pouces à l'état initial de la fabrication. Pour ce schéma ainsi que tous les autres qui vont suivre, les illustrations ne sont pas à l'échelle pour des raisons de lisibilité.

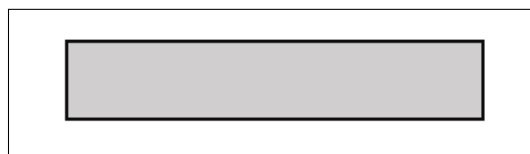


FIGURE 7.2 – Schéma illustrant le wafer type P à l'état initial, sans aucune transformation.

Nous allons présenter les différentes étapes de fabrication afin d'aboutir à une cellule complète de la deuxième génération.

7.1.2 Étape 0 : Préparation du wafer

La préparation du wafer constitue l'étape pré-traitement afin d'enlever les défauts situés dans les premiers nanomètres en dessous de la surface du wafer.

1. Nettoyage de l'échantillon.

Ce premier nettoyage consiste à traiter la surface de l'échantillon pour enlever les défauts résiduels :

Par succession de bains corrosifs à base de HF (hydroxyde de fluor), de mélange piranha ($H_2SO_4 + H_2O_2$) et plongeon dans un bain H_2O DI.

2. Oxydation thermique sèche sur les 300 premiers nanomètres de chaque côté de la cellule. Le but de l'oxydation est l'obtention d'un plan cristallin parfait (avec le moins de défauts résiduels).

L'oxydation s'est effectuée dans un four à $430^\circ C$ pendant 420 min sous atmosphère d' O_2 . Les rampes de montée en température sont faites sous atmosphère de N_2 . Le cycle de recuit est tracé sur la figure 7.3.

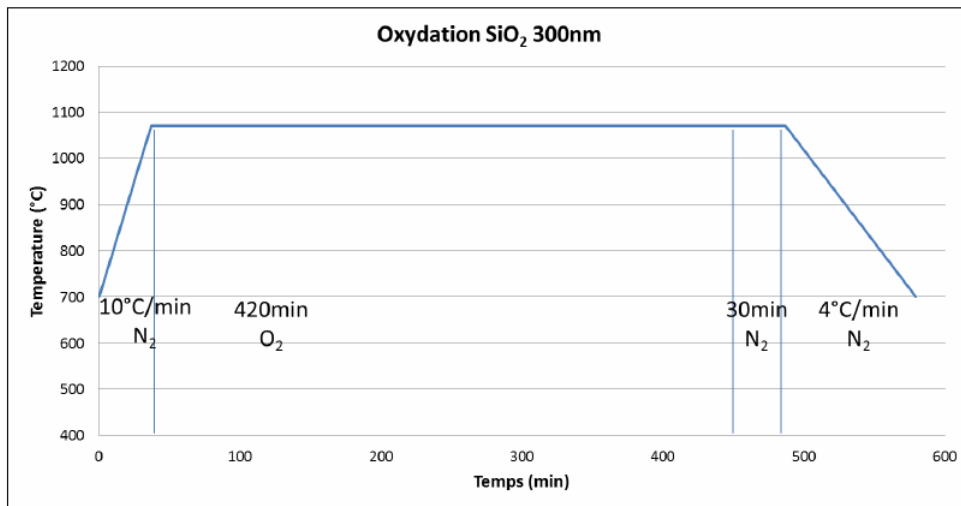


FIGURE 7.3 – Traitement thermique du wafer pour l'oxydation sèche sur 300 nm

Nous obtenons ainsi la "cross section" suivante (7.4)

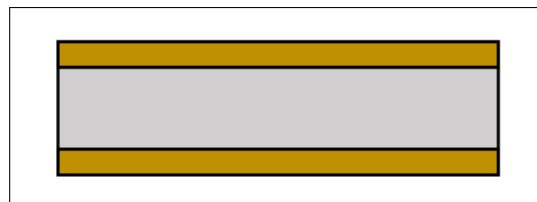


FIGURE 7.4 – Cross section de la cellule oxydée sur 300 nm. La partie grisée est le c-Si, la partie en jaune est la couche d'oxydation thermique sèche

3. Gravure humide par HF du SiO₂ sur 300 nm : figure 7.5

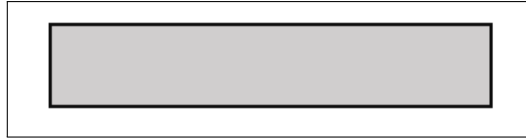


FIGURE 7.5 – Gravure humide de la couche d'oxyde.
Le wafer se compose uniquement de Si cristallin

4. Deuxième nettoyage du wafer par des successions de bains comme pour l'étape 0.2.

5. Oxydation thermique humide sur 600 nm.

Cette oxydation permet de protéger la surface du wafer pour les débuts des opérations de fabrication qui vont suivre. L'échantillon est passé dans un four à 1070°C sous atmosphère de N₂, O₂ et H₂ + O₂. Le graphique 7.6 donne les temps de recuit sous chaque atmosphère.

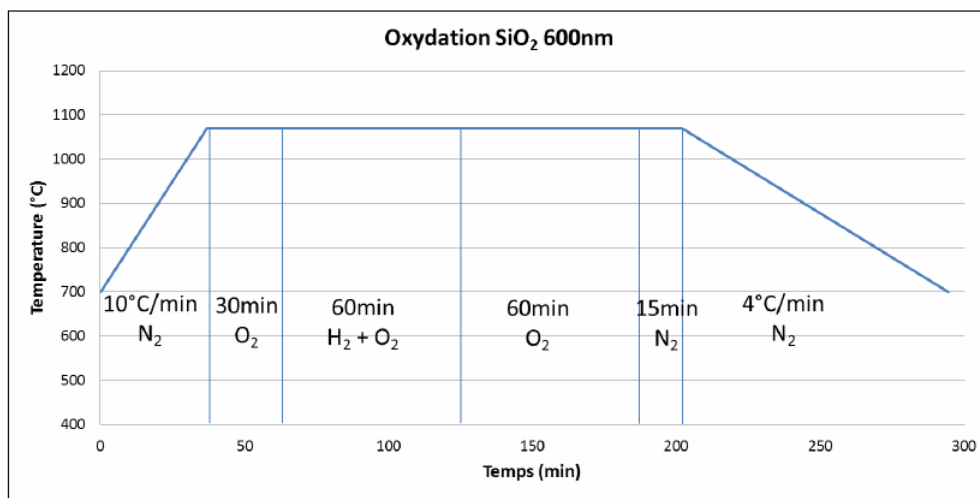


FIGURE 7.6 – Traitement thermique du wafer pour l'oxydation humide sur 600 nm

Ainsi comme pour les étape 0.2, nous obtenons le wafer avec la cross section 7.7

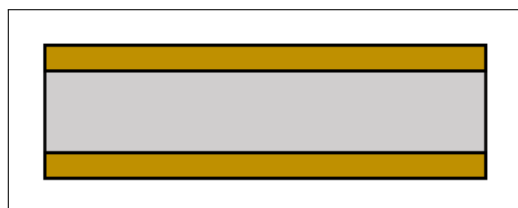


FIGURE 7.7 – Cross section de la cellule oxydée sur 300 nm. La partie grisée est le c-Si, la partie en jaune est la couche d'oxydation thermique sèche

6. Contrôle de la couche d'oxydation.

La couche d'oxydation est contrôlée par ellipsométrie et par réflectivité. Les figures d'interférence permettent de déterminer l'épaisseur des couches.

7.1.3 Étape 1 : Préparation pour le Back Surface Field (BSF)

Cette étape va préparer l'échantillon à la future implantation pour le Back Surface Field.

1. Dépôt de résine face avant

Le dépôt de la résine sert à protéger l'oxydation de la face avant en vue d'une gravure humide de l'oxyde de la face arrière.

La résine utilisée est de l'AZ ECI 3012 photoresist déposée statiquement sur tournette avec une rotation de 3600 tours par minute pendant 30 s. La résine a besoin d'être chauffée à 90°C pendant 60 s puis refroidie à l'air ambiante. Nous obtenons donc la cross section 7.8.

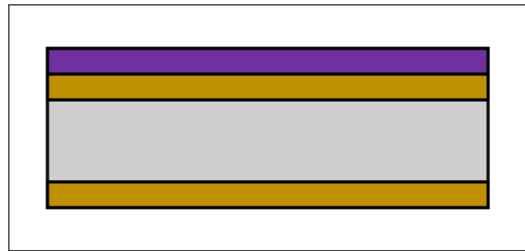


FIGURE 7.8 – Cross section de la cellule avec la résine sur la face avant

2. Gravure humide SiO₂ 600 nm face arrière

Retrait de l'oxyde en face arrière en plongeant le wafer dans un bain de HF : Cross section 7.9

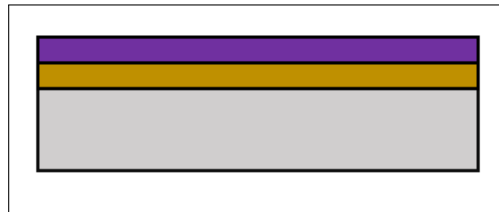


FIGURE 7.9 – Cross section de la cellule après bain de HF : retrait de la couche d'oxyde face arrière

3. Retrait résine face avant

La résine de protection se retire avec de l'acétone. Nous avons la cross section 7.10

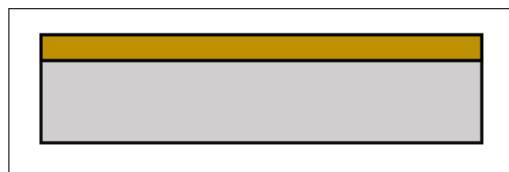


FIGURE 7.10 – Retrait de la résine face avant

4. Troisième nettoyage du wafer par les successions de bains comme pour l'étape 0.2.

5. Oxydation thermique sèche sur 100 nm à la surface de l'échantillon

Une nouvelle opération d'oxydation sur 100 nm de part et d'autre du wafer est faite. Cette opération, comme pour les précédentes vise à protéger le wafer des détériorations lors de la fabrication. L'échantillon est placé dans un four à 1000°C pendant 155 min sous atmosphère d'O₂. La figure 7.12 montre le temps de recuit et l'atmosphère sous laquelle l'échantillon est recuit durant cette étape.

La cross section 7.11 donne la superposition des couches à ce stade du traitement.



FIGURE 7.11 – Nouvelle oxydation sèche à la surface de l'échantillon

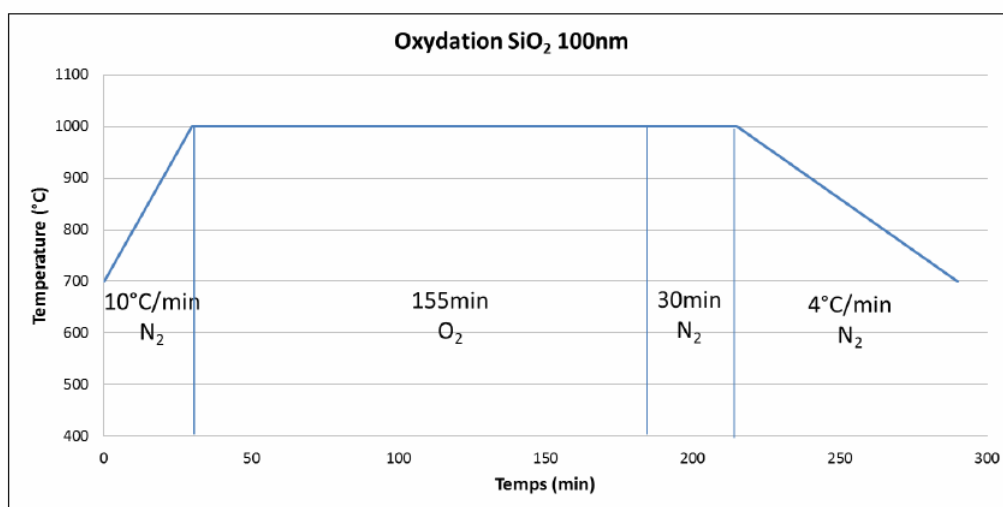


FIGURE 7.12 – Traitement thermique du wafer pour l'oxydation sèche sur 100 nm

6. Nouveau contrôle des couches superposées par ellipsométrie

7.1.4 Etape 2 : Création des motifs d'alignement et définition des puces

Les wafers vont contenir 32 échantillons. Pour cela, il est nécessaire de délimiter les bords de chaque échantillon afin de prévoir la future découpe du wafer. Cette étape passe par une opération de photolithographie.

1. Dépôt de résine face avant

La résine utilisée est de l'AZ ECI 3012 photoresist déposée statiquement sur tournette avec une rotation de 3600 tours par minute pendant 30 s. La résine a besoin d'être recuite à 90°C pendant 60 s puis refroidie à l'air ambiant. Nous obtenons donc la cross section 7.13.

2. Photolithographie

La masque de la photolithographie définit les contours des cellules 2 cm × 2 cm. Cette opération de photolithographie est effectuée avec un stepper avec une dose de 1200 J.m⁻².

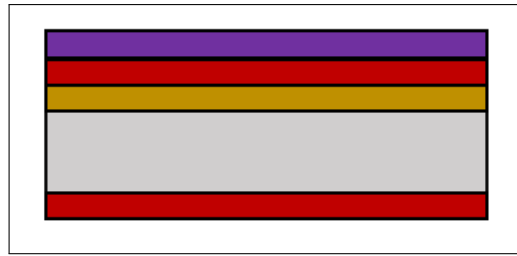


FIGURE 7.13 – Dépôt de la résine face avant.

3. Dépôt résine face arrière

Résine utilisée : AZ ECI 3012 photoresist

Méthode de dépôt : Dépôt statique à la tournette

Vitesse : 1000tours par min ; Accélération : 3000 tours par min / s ; Temps : 30s

Recuit : 100 °C pendant 150 s. Ce recuit sert également de Post Exposition Bake (PEB) pour la résine en face avant.

4. Révélation

Bain dans une solution de MF CD 26 pendant 25 s et une rinçage avec de l'eau DI (déionisée).

5. Hard Bake

Recuit à 115°C pendant 60 s afin de préparer la résine au bain de HF.

6. Gravure humide

Immersion du wafer dans un bain de HF afin de retirer la couche d'oxyde de 600 nm face avant. Cette opération est suivie d'un rinçage avec de l'H₂O DI. Nous obtenons donc la cross section 7.14

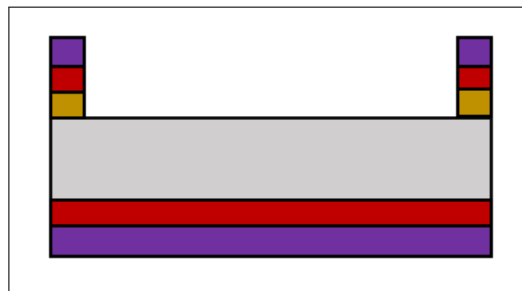


FIGURE 7.14 – Profil du wafer après la photolithographie

7. Retrait de la résine par acétone.

L'étape 2 est maintenant terminée. Le profil du wafer à ce stade est décrit sur la figure 7.15.

7.1.5 Etape 3 : Fabrication de la jonction PN

La jonction PN peut être fabriquée de deux manières différentes : soit par diffusion, soit par implantation et diffusion. Dans le cas des cellules que nous voulons créer, il a été choisi que la jonction PN serait réalisée par une implantation de phosphore à faible énergie suivi d'un recuit de diffusion. En effet, les conclusions des mesures opto-électroniques

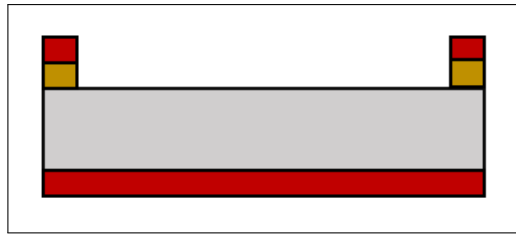


FIGURE 7.15 – Profil du wafer à la fin de l'étape 2.

sur les échantillons PV type MIND de la première génération ont montré qu'un surdopage proche de la surface n'était pas souhaitable si nous voulons collecter un maximum de trous dans la jonction PN. Ainsi, une implantation proche de la surface avec une dose suffisante, intégrerait les dopants phosphore dans le cristal sans atteindre des concentrations de 10^{21} atome. cm^{-3} comme dans le cas des cellules du wafer N7 de la 1^{ère} génération.

1. Implantation du phosphore

Caractéristiques de l'implantation :

- Énergie d'implantation : 5 keV
- Dose utilisée : 2×10^{13} atomes. cm^{-2}
- Angle : 7°

Les simulations SRIM d'une implantation de Si dans le P, donne un maximum d'implantation à une profondeur de 10 nm.

2. Recuit pour la diffusion du phosphore

Le recuit pour cette diffusion est de 30 min à une température de 1050°C dans une atmosphère de N_2 . La courbe 7.16 illustre la recette utilisée pour ce recuit. La figure 7.17 est le profil du wafer à cette étape de fabrication.

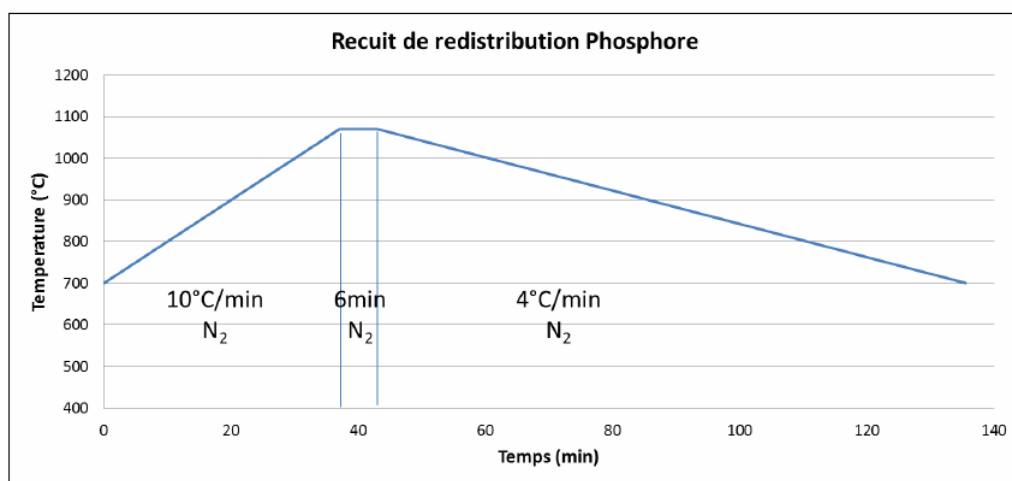


FIGURE 7.16 – Traitement thermique du wafer pour l'oxydation sèche sur 100 nm

4. Nettoyage comme pour la section 0.2

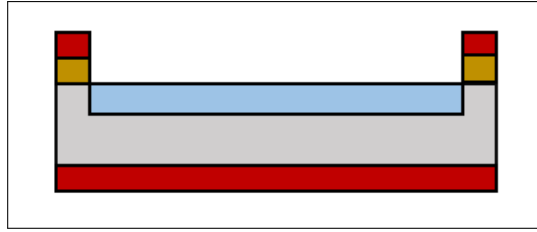


FIGURE 7.17 – Profil du wafer après la diffusion du phosphore. Création de la jonction PN.

5. Oxydation sèche de SiO_2 sur 5 nm.

Cette oxydation a pour but de protéger la surface et de décaler le maximum du pic de concentration de phosphore en prévision de la future implantation pour le Front Surface Field (FSF). Le processus thermique pour cette opération est tracé sur la figure 7.18. Nous obtenons à la fin de cette étape le profil de la figure 7.19.

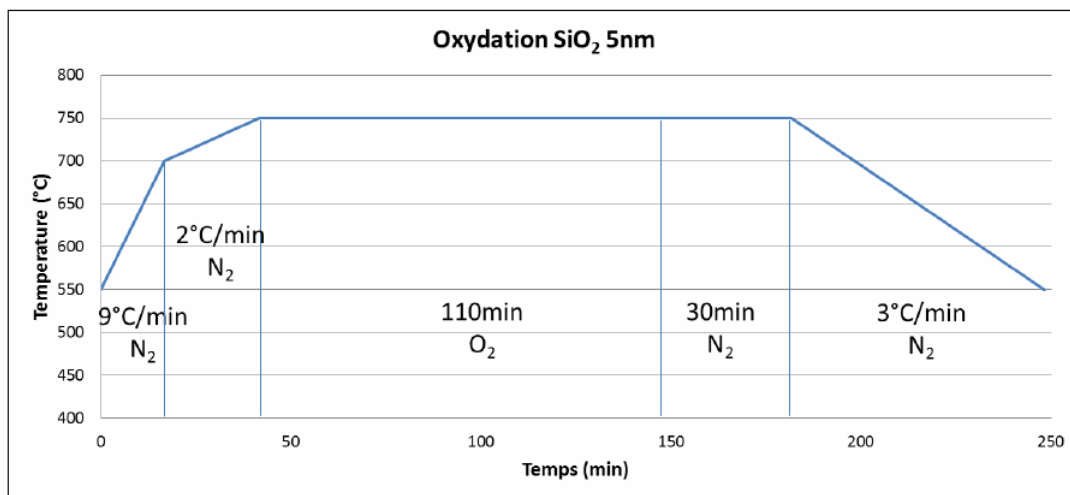


FIGURE 7.18 – Traitement thermique du wafer pour l'oxydation sèche sur 5 nm

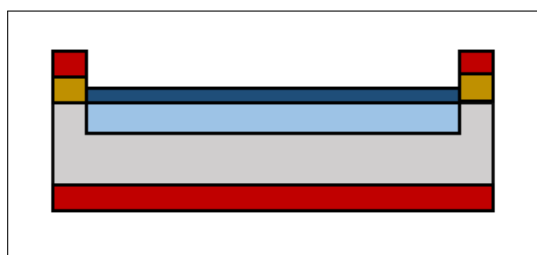


FIGURE 7.19 – Jonction PN protégée par une couche d'oxyde de 5 nm.

7.1.6 Étape 4 : Réalisation du Back Surface Field (BSF)

Le BSF est un surdopage localisé en face arrière afin de créer une homojonction p+/p qui va induire un champ électrique local. Ce champ électrique va interagir avec les électrons qui vont être "éjectés" vers la jonction PN afin d'augmenter leur collecte.

1. Dépôt résine face avant

Ce dépôt sert à protéger la face avant pendant l'implantation du BSF.

Résine utilisée : AZ ECI 3012 photoresist 1.1 μm

Méthode de dépôt : tournette.

Recuit : Plaque chauffante (90°C ; 60s)

Refroidissement à l'air.

2. Implantation du bore

Une nouvelle étape d'implantation du bore est réalisée sur la face arrière de l'échantillon à travers une couche d'oxyde de 100 nm.

Caractéristiques de l'implantation :

- Énergie d'implantation : 30 keV
- Dose utilisée : 1×10^{15} atomes. cm^{-2}
- Angle : 7°

3. Retrait de la résine face avant

Nous avons ensuite retiré la résine de la face avant avec de l'acétone. Nous avons donc à la fin de l'étape 4, le profil du wafer de la figure 7.20

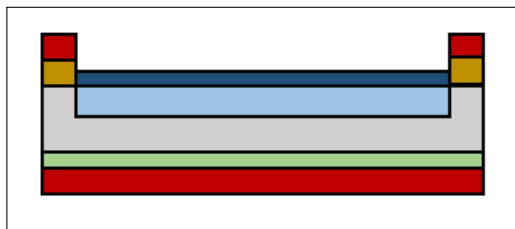


FIGURE 7.20 – Réalisation de la BSF sur la face arrière de l'échantillon.

7.1.7 Étape 5 : Réalisation du Front Surface Field (FSF)

Le Front surface field joue le même rôle que le BSF sur la face avant. Il a pour but d'éjecter les trous vers la jonction PN en créant une homojonction n+/n. Le surdopage se fait de manière très localisée, en dessous des doigts métalliques qui vont être posés par la suite. Cela a également pour effet de réduire la barrière de Schottky et ainsi, de réduire les pertes par effet Joule.

1. Nettoyage (voir section 0.2)

2. Dépôt d'une résine face avant

Résine utilisée : AZ ECI 3012 photoresist 1.1 μm

Méthode de dépôt : Dépôt statique à la tournette.

Plaque chauffante (90°C ; 60s)

Refroidissement à l'air

3. Photolithographie

Le masque utilisé pour cette opération de photolithographie correspond au motif des doigts métalliques qui se trouve sur la face avant de la cellule solaire.

Exposition 25 mW. cm^{-2} pendant 8 s.

4. PEB + Révélation

La cellule a reçu un recuit PEB pendant 60 s à 110°C . Puis, il vient la révélation dans un bain de 25 s. Un rinçage à l'eau déionisée est nécessaire.

5. Implantation Phosphore

L'implantation phosphore s'effectue à travers la résine afin de focaliser le surdopage en dessous des futurs doigts métalliques.

Caractéristiques de l'implantation :

- Énergie d'implantation : 5 keV
- Dose utilisée : 5×10^{14} atomes. cm^{-2}
- Angle : 7°

6. Retrait résine

Après l'implantation, la résine est éliminée avec de l'acétone. Le profil du wafer à cette étape est illustré par la figure 7.21

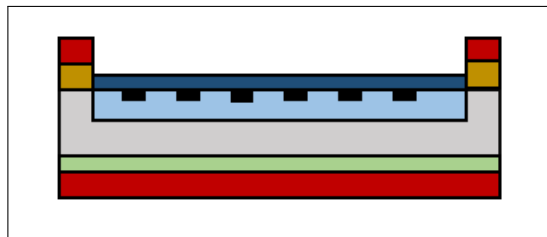


FIGURE 7.21 – Réalisation du FSF en dessous des doigts métalliques de la cellule.

7.1.8 Etape 6 : Réalisation de la segmatter

L'étape de la réalisation de la segmatter est l'étape supplémentaire qui diffère des cas classique. Pour les cellules complètes, deux implantations ioniques supplémentaires ont été effectuées : une implantation phosphore et une implantation silicium.

1. Implantation Phosphore

Caractéristiques de l'implantation :

- Énergie d'implantation : 107 keV
- Dose utilisée : 3.4×10^{14} atomes. cm^{-2}
- Angle : 7°

2. Recuit dans le four RTP

Le recuit de l'activation de la sous-structure s'est fait en plusieurs étapes :

- Pré-recuit de 1000°C pendant 30 s
- Une chute en température jusqu'à 250°C
- La température est maintenue pendant 3 min
- Montée jusqu'à 500°C

- Recuit pendant 15 min
- Descente en T jusqu'à 250°C
- 3 min à cette température
- Retour à la température ambiante

La recette de ce recuit en fonction du temps est tracée sur le graphique 7.22

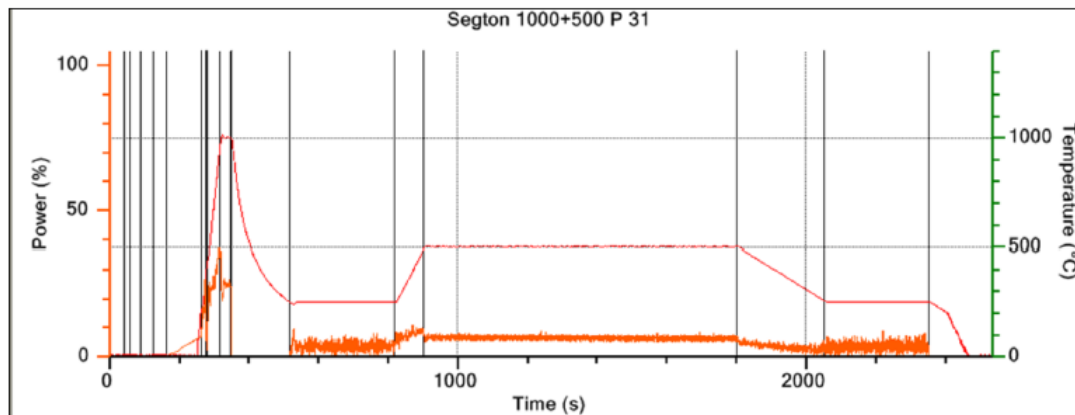


FIGURE 7.22 – Traitement thermique du wafer pour l'activation de la sous-structure.

3. Implantation silicium

Caractéristiques de l'implantation :

- Énergie d'implantation : 130 keV
- Dose utilisée : 1.1×10^{15} atomes.cm⁻²
- Angle : 7°

Cette deuxième implantation silicium a pour but de créer assez de défauts afin d'amorphiser la structure à 150 nm de la surface de SiO₂.

4. Recuit de la zone amorphisée

Le recuit s'est déroulé également dans le four RTP pour avoir une grande précision sur l'évolution de la température en fonction du temps. Le wafer étudié a été recuit selon le cycle suivant :

- 480°C pendant 15 min
- 7 cycles de 500°C pendant 3 min
- 500°C pendant 20 min
- 500°C pendant 15 min

Ce cycle du recuit en fonction du temps est tracé sur la figure 7.23

Ainsi s'achève la création de la sous-structure enterrée que nous pouvons visualiser sur la cross section de la figure 7.20

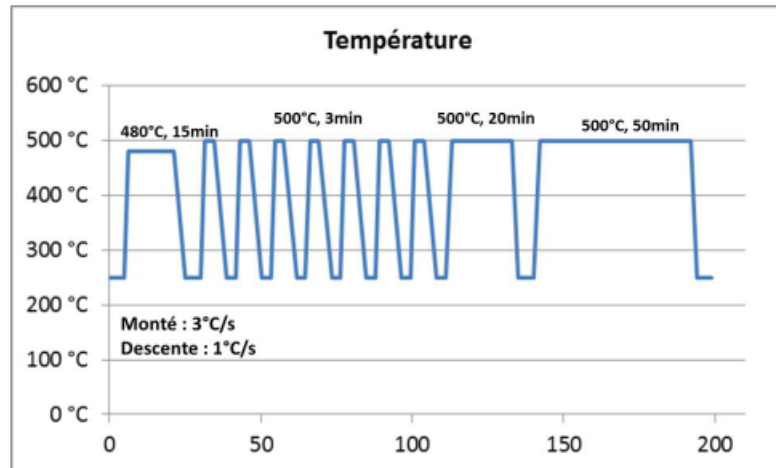


FIGURE 7.23 – Traitement thermique pour la recristallisation du c-Si après l'implantation de Si

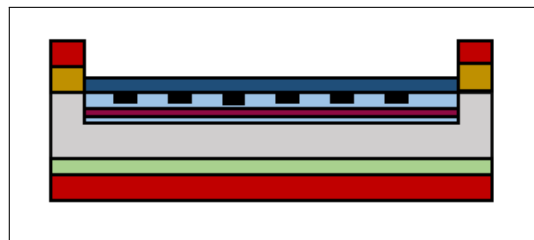


FIGURE 7.24 – Réalisation du FSF en dessous des doigts métalliques de la cellule.

7.1.9 Étape 7 : Dépôt du contact arrière

Nous allons maintenant passer à la métallisation des contacts face arrière en aluminium. Pour cela, il faut tout d'abord protéger la face avant avec de la résine, graver la couche sacrificielle de SiO_2 face arrière et enfin, déposer la couche d'aluminium.

1. Dépôt de résine face avant

Résine utilisée : AZ ECI 3012 photoresist 1.1 μm

Méthode de dépôt : Dépôt statique à la tournette.

Plaque chauffante (90°C ; 60s)

Refroidissement à l'air

2. Gravure humide face arrière sur 100 nm

Immersion du wafer dans un bain de HF afin de retirer la couche d'oxyde de 100 nm de la face arrière.

3. Dépôts par évaporation

L'aluminium a été déposé par évaporation sur la face arrière du wafer avec une épaisseur de 500 nm à température ambiante. Cet Al n'a pas été recuit sur le wafer que nous avons étudié dans ce travail. L'inconvénient est que celui-ci s'effrite facilement. La cross section de l'échantillon à la fin de cette étape est illustrée par la figure 7.25

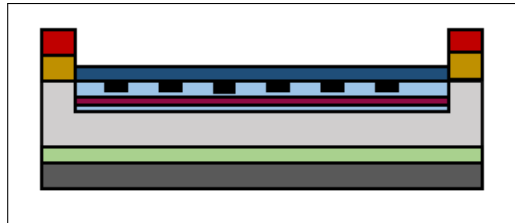


FIGURE 7.25 – Dépôts des contacts en Al face arrière.

7.1.10 Étape 8 : Dépôts des contacts face avant

Cette étape consiste à déposer les contacts sur la face avant de la cellule afin de pouvoir collecter les porteurs issus de la transformation photons / électrons. En voici les principales étapes :

1. *Dépôts par évaporation de Ti/Au/Pt sur 200 nm à température ambiante*

2. *Lift-off*

Bain dans une solution à 80°C

Durée : 3 h

3. *Contrôle de l'épaisseur des contacts par profilomètre*

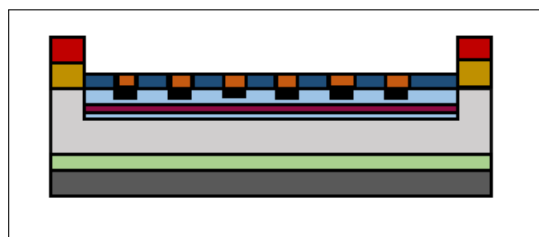


FIGURE 7.26 – Dépôt des doigts métallique sur 200 nm

7.1.11 Étape 9 : Passivation et Back end

La dernière étape est la passivation par SiO₂ de la cellule solaire. Cette passivation a été réalisée par évaporation par la technique PECVD.

1. *Recuit d'activation des contacts*

Température : 250°C

Durée : 20 min.

2. Depot de SiO_2

Équipement utilisé : Réacteur du dépôt PECVD

Température ambiante

Vitesse de dépôt : 57.6 nm/min

Épaisseur : 70 nm

Durée : 1min19s

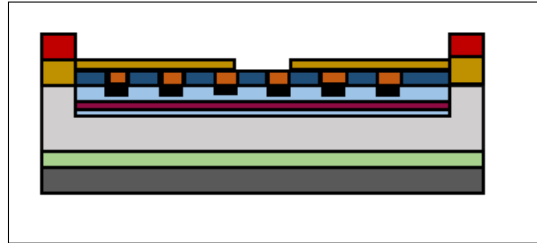


FIGURE 7.27 – Passivation par LPCVD d'une couche de SiO_2

Les étapes de la réalisation d'une cellule type MIND sont désormais terminées et la photographie 7.28 montre les cellules qui ont été réalisées et étudiées dans la suite de ce chapitre.

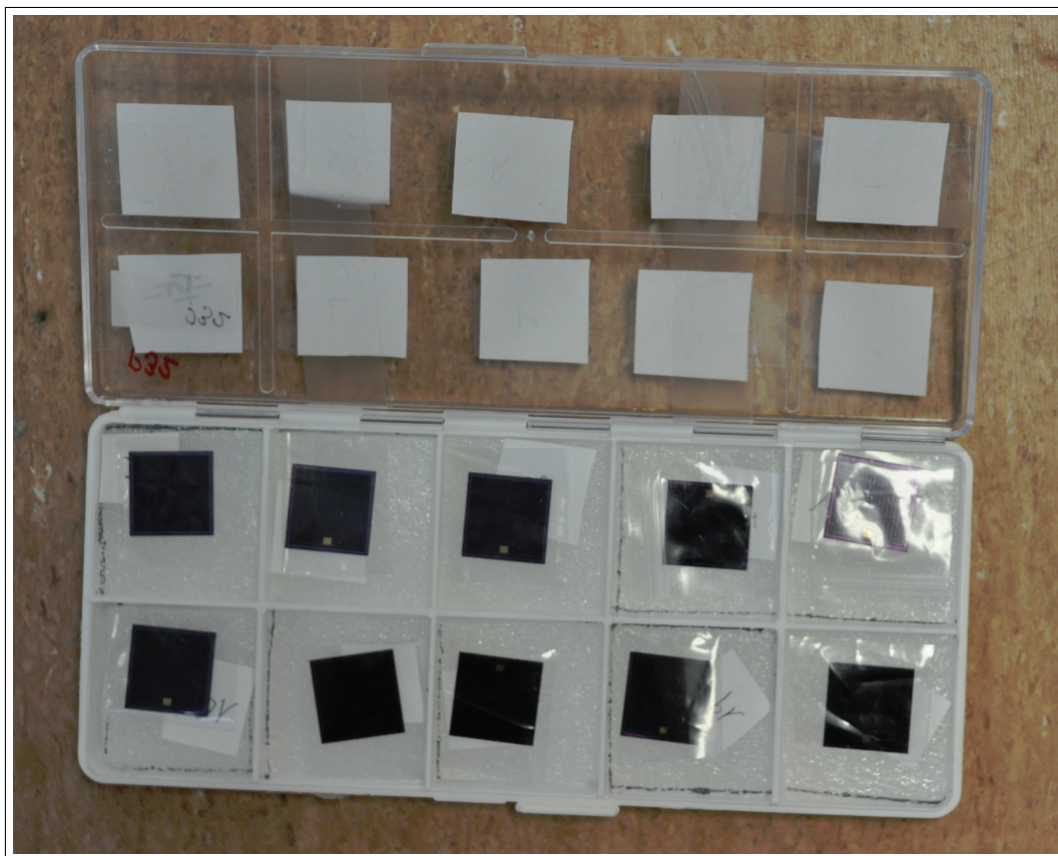


FIGURE 7.28 – Photographie d'une cellule terminée.

7.2 Photoluminescence de la cellule métallisée

Dans cette section nous allons étudier les niveaux d'énergie qui ont été générés avec le protocole complet de fabrication décrit ci dessus. Nous allons comparer les résultats

avec ceux obtenus lié avec le protocole simplifié du chapitre précédent.

7.2.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental a été le même que celui utilisé pour le cas non métallisé :

1. Source d'excitation

La source d'excitation est un laser à 632 nm avec une puissance de 30 mW. Le rayon passe à travers un filtre passe bas à 650 nm afin d'empêcher les harmoniques du laser de traverser la cellule.

2. Chambre froide

Les échantillons ont été refroidis à l'He liquide. Ils ont été collés avec de la colle Ag sur une barre métallique que nous avons cloisonnée dans la chambre froide. La température a été fixée à 8 K. Pour ce faire, nous avons réglé le flux d'He liquide pour stabiliser la température de l'échantillon à la température voulue.

3. Détection

La matériel de détection est un photomultiplicateur refroidi à l'azote liquide à 80 K. La plage de détection est comprise entre 900 nm et 1600 nm. Les fentes du réseau de monochromateur est 1000 μm .

7.2.2 Résultats et interprétations

Dans un premier temps, nous allons comparer les spectre obtenus à la température minimale 8 K avec les spectres des échantillons de la série précédente doublement implanté Si et Phosphore. Les données ont été tracées sur la courbe 7.29.

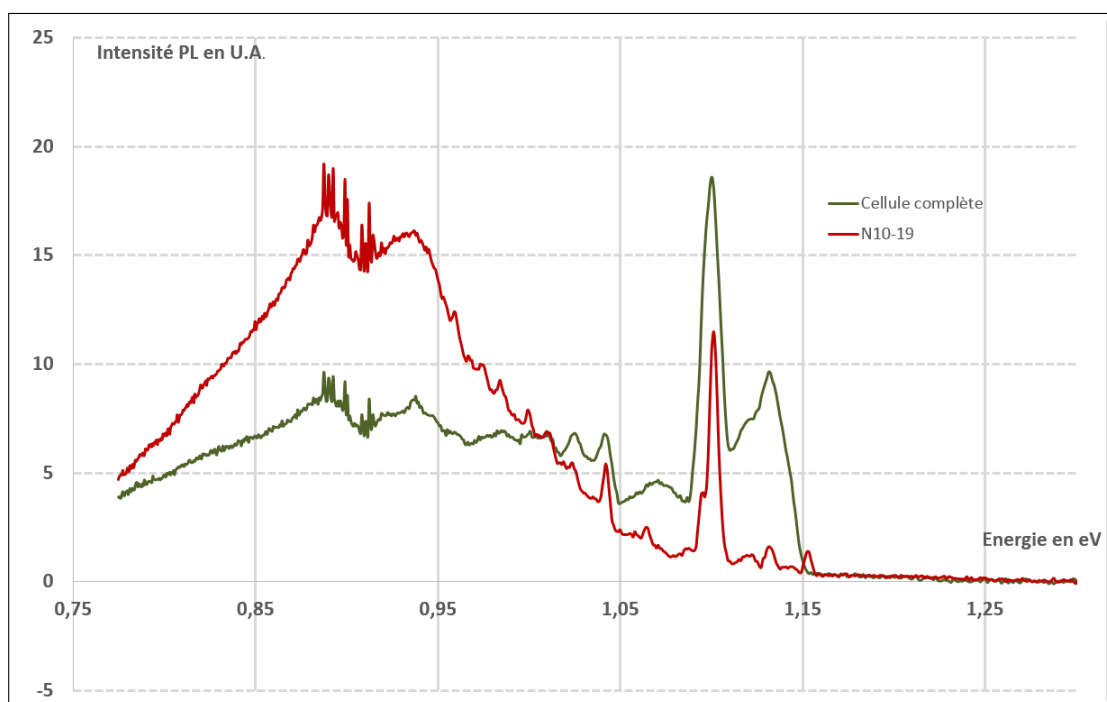


FIGURE 7.29 – Comparaison du spectre en photoluminescence entre la cellule non métallisée et la cellule métallisée

Nous voyons très clairement que la partie sub-bandgap rayonne de manière beaucoup moins énergétique que la cellule ayant juste été implantée et recuite une seule fois. Cette différence peut être liée à l'ajout de traitement thermique lors de la métallisation. Nous avons vu que les cellules métalliques ont été recuites au maximum à 250°C après le recuit de la sous-structure. A cette température, certains défauts, notamment les bilacunes sont en mouvement et peuvent se recombinaison. Cette étape est donc sensible dans la fabrication du prototype final.

Cependant, la durée de recuit nécessaire à la métallisation face avant n'a pas annihilé complètement le spectre dans la partie infrarouge car nous pouvons reconnaître les pics de luminescence à 0,89 et 0,92 eV. Dans le chapitre précédent nous avons associé des bandes S1 et S2 correspondant à l'implantation Si dans le Si. Ces bandes seraient causées par des agrégats d'atomes de Si interstitiels restants à l'interface amorphe / cristalline. Nous pouvons alors en déduire que l'interface dans ces cellules est toujours présente. Cela est confirmé par l'analyse de la réflectivité de ces cellules décrite dans la section suivante (présence d'interférences dans le spectre de réflectivité). Cependant, les étapes supplémentaires ont réduit la population de ces agrégats. Les atomes interstitiels de Si ont retrouvé des positions cristallines standards dans la maille car nous voyons sur le spectre de photoluminescence que le pic de luminescence à 1127 nm est plus important dans la cas de la cellule métallisée.

7.3 Mesures d'efficacité

Nous allons analyser les efficacités de ces cellules métallisées grâce à l'IQE et l'EQE en fonction de la longueur d'onde.

7.3.1 Matériel de mesure

Un système de mesure de rendements a été acheté par Airbus afin de déterminer l'efficacité quantique des nouvelles cellules photovoltaïque PV type MIND de deuxième génération. La mesure voulue est le rendement quantique. Il existe deux définitions de celui-ci :

- External Quantum Efficiency (EQE) : c'est le quotient du nombre d'électrons collectés par la jonction PN sur le nombre de photons incidents sur le dispositif photovoltaïque. Cette valeur nécessite de connaître la puissance spectrale d'une longueur d'onde donnée et la mesure du courant induit par la cellule.
- Internal Quantum Efficiency (IQE) : c'est le quotient du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons absorbés par la cellule solaire. La différence entre l'IQE et l'EQE réside dans le fait qu'il faut mesurer la réflectivité de la cellule par le biais d'une sphère intégratrice. Celle-ci mesure la puissance du rayon réfléchi et diffusé. Cela permet l'obtention du taux de collecte de l'échantillon.

Il n'y a pas de mesure par transmission puisque la face arrière de la cellule est complètement recouverte d'une couche d'aluminium pour le contact. Il y a donc réflexion totale lorsque que le rayon traverse la structure.

Pour montrer de manière directe que la multiplication est présente dans la cellule de type MIND, il faut que l'IQE soit supérieur à 100 %. Cela signifierait qu'il y a plus d'électrons

générés que de photons absorbés.

L'appareil chargé de mesurer ses valeurs, le QEX10 (voir photographie 7.30) a une large bande spectrale d'acquisition. Une cellule photovoltaïque à Si monocristallin standard a une réponse dans la gamme de longueur d'onde [300 nm, 1100 nm] compte tenu des propriétés du matériau. Cependant, des options ont été rajoutées pour visualiser la réponse spectrale des cellules GPC au-delà de cette limite et explorer si il y a des réponses dans des domaines spectraux non conventionnels.

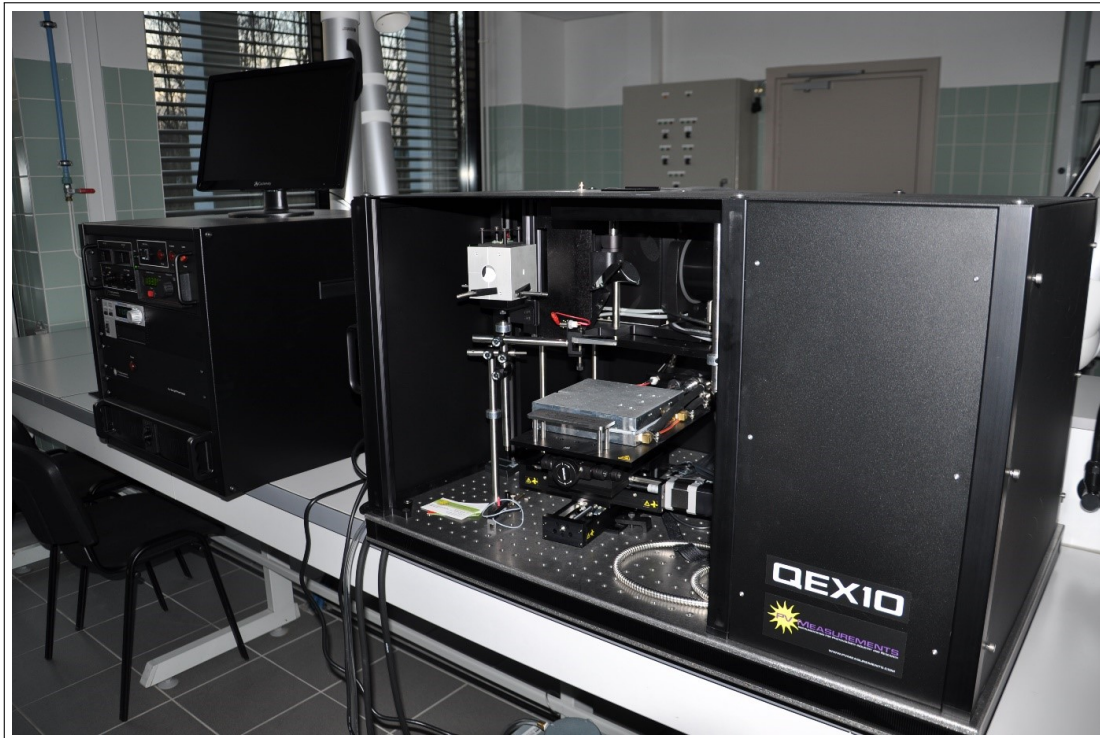


FIGURE 7.30 – Photographie du QEX10 utilisé pour mesurer les rendement quantiques interne et externe des échantillons de cellules GPC deuxième génération.

Un monochromateur balayant la plage [270 nm, 1800 nm] a été installé et le système d'acquisition du courant électrique permet de visualiser si la cellule nouvelle génération produit une conversion dans des domaines qui normalement ne donnent aucun signal. Le courant généré par l'excitation est récupéré par un ampèremètre de grande précision. Cependant, le QEX10 présent dans le laboratoire ne possède pas de sphère intégratrice adéquate à cause de problèmes de taille des cellules. A l'heure actuelle, la sphère intégratrice présente permet de mesurer uniquement des wafers entiers de 4 pouces minimum alors que les échantillons à analyser sont des carrés de 2 cm de côté.

Une nouvelle sphère intégratrice (voir figure 4.20) a été commandée afin de pallier ce problème. Cependant, le flux lumineux incident est réduit en puissance. Le bruit ambiant est plus important ce qui donne des mesures en réflectivité peu précises.

7.3.2 Mesures EQE

Nous avons donc utilisé le QEX10 afin de mesurer dans un premier temps l'EQE des cellules type MIND métallisées. Les données mesurées ont été tracées sur la figure 7.32.

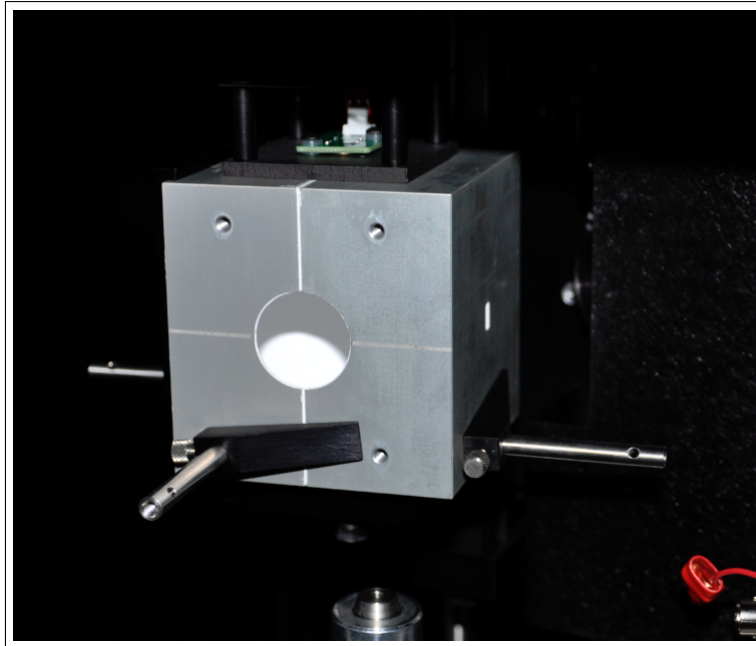


FIGURE 7.31 – Sphère intégratrice intégrée au QEX10 afin de mesurer la reflectivité des échantillons.

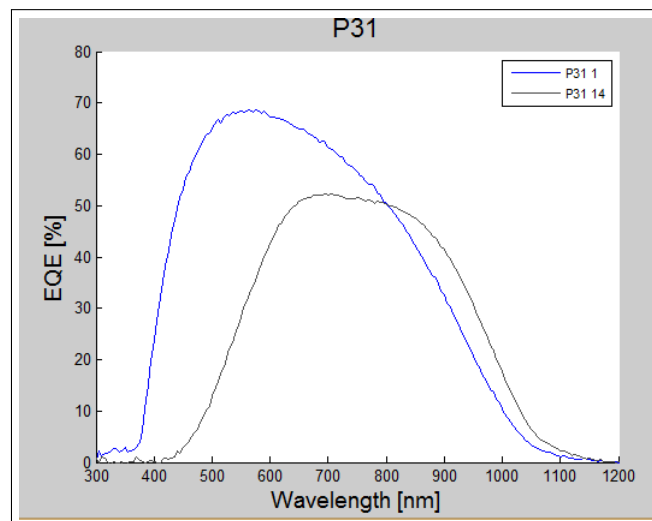


FIGURE 7.32 – Comparaison de l'efficacité quantique externe entre une cellules avec et sans implantation.

Le graphique formalise une comparaison entre une cellule avec les deux implantations supplémentaires. Nous pouvons séparer l'analyse de cette étude en deux différentes parties : une partie comprise entre 300 nm et 750 nm et une autre entre 750 nm et 1100 nm.

Dans un premier temps, la courbe des efficacités des cellules "normales" donne des efficacités quantique externes beaucoup plus grandes à courte longueur d'onde. L'absorption des photons à plus haute énergie s'effectue dans les premiers nanomètres de la structure. Ainsi, les porteurs générés par les photons de plus hautes énergies dans la zone d'implantation sont mieux collectés dans le cas où il n'y a pas de sous-structure. Ceci coïncide avec les résultats du chapitre 4. Cependant, il y a pas eu d'amélioration de rendement dans le cas de l'ajout de la sous-structure. Les porteurs se sont recombinaés et la multipli-

cation n'est pas visible directement dans ces échantillons.

De plus, nous voyons que dans la deuxième partie de la courbe avec une excitation par photon de plus basse énergie, l'EQE est plutôt faible par rapport à des cellules standards. En effet, celui-ci ne dépasse pas les 55 %. En temps normal, une cellule de bonne qualité possède un EQE de l'ordre de 80 % d'efficacité quantique externe. La base a donc été dégradée. Plusieurs hypothèses peuvent donc être émises :

- La base a été dégradée à cause du Back Surface Field. L'implantation sur les premiers nanomètres en face arrière a pu détériorer cette partie du composant. Cependant, le recuit à 800°C a probablement détruit les défauts générés dans cette zone. Une étude en photoluminescence devrait être effectuée afin de voir les niveaux d'énergie créés par la BSF.
- La dégradation de la base peut être liée à la propagation des défauts au cours des recuits thermiques. En effet, les différents recuits successifs donnent assez d'énergie aux échantillons pour une propagation des atomes implantés. Les bandes S1 et S2 des agrégats peuvent se propager en profondeur et ainsi créer des sites de recombinaisons des porteurs au niveau de la base.

Les seules mesures de l'EQE ne permettent pas de déterminer comment l'absorption s'effectue dans le composant. Pour ce faire, des mesures en réflectivité par la sphère intégratrice ont été réalisées avec le QEX10.

7.3.3 Mesures de réflectivité

La photographie 7.31 montre le montage d'une sphère intégratrice pour des mesures de réflectivité. Les échantillons sont placés sur un socle troué et ceux-ci sont maintenus par un vide. Ils sont ensuite plaqués contre l'ouverture de la sphère prévue à cet effet.

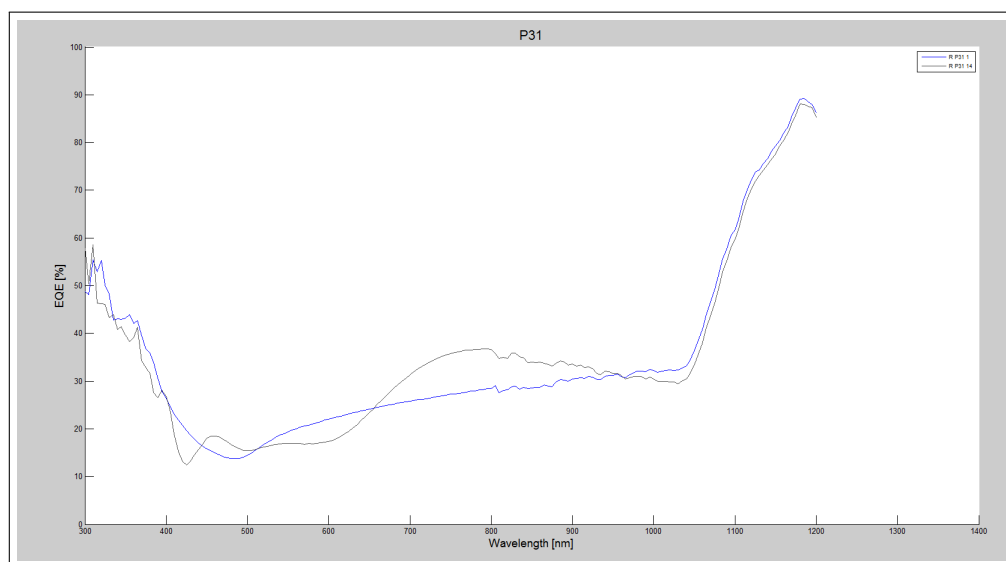


FIGURE 7.33 – Différence entre les réflectivités entre le dispositif complet et une cellule issue du wafer N10..

Les mesures de réflectivité de la cellule montrent la présence de fluctuations en fonction de la longueur d'onde. Ceci est la caractéristique de la présence d'un changement de phase dans la structure ainsi que la planéité des interfaces.

7.3.4 Mesures de l'IQE

Après les mesures de la réflectivité, nous pouvons appliquer la formule 4.20 afin d'obtenir l'IQE des échantillons. Les résultats sont visible sur la figure 7.34.

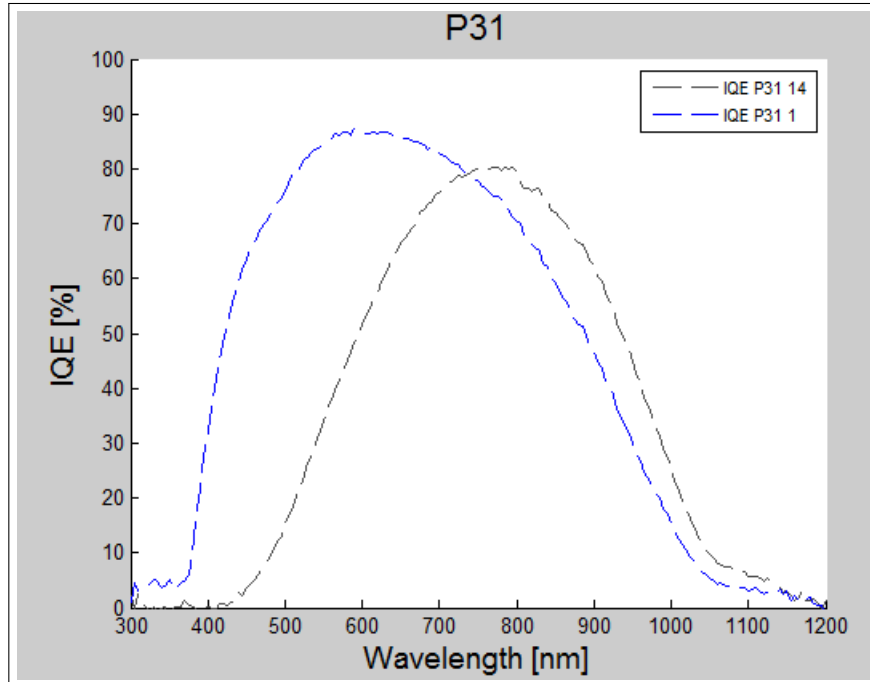


FIGURE 7.34 – Comparaison des IQE entre une cellule avec contacts et sans contact métallique.

Les mesures IQE montrent les mêmes caractéristiques que l'EQE avec une amélioration de rendement dans la partie supérieure à 750 nm mais une dégradation de l'efficacité lorsque la cellule est excitée par des photons de plus basse énergie.

7.4 Conclusion

En conclusion, nous avons vu dans ce chapitre, le processus de fabrication des nouveaux échantillons complets et métallisés. Cette fabrication complexifie les étapes et les phénomènes qui peuvent se produire dans ce type de traitement.

L'ajout de la métallisation change le spectre de photoluminescence d'un point de vue forme. En effet, il y a un amincissement des signaux correspondants à l'interface a-Si / c-Si même si ceux ci sont toujours présents. La fabrication complète a réduit le nombre de défauts mais ils persistent encore. De plus, les mesures par réflectivité confirment la présence de cette couche grâce à la variation en fréquence de celle-ci. Les interférences visibles sont le résultat d'une planéité de cette interface.

Les mesures d'efficacité quantique montrent une différence lors du rajout d'étape d'implantation du Si dans le Si. Les défauts générés sont des centres de recombinaisons qui tuent les porteurs créés par des photons bleus et violets. Ces photons sont absorbés dans les premiers nanomètres du composant et ainsi, une perte d'efficacité signifie une plus grandes recombinaison des porteurs proche de la surface de l'échantillon.

La base de la diode fabriquée a été altérée par la double implantations supplémentaires. Les défauts ont pu être propagés plus en profondeur dans la structure avec le protocole de fabrication que nous avons présenté.

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

Conclusion générale

La problématique de cette thèse était la mise en point de protocoles expérimentaux de caractérisations de cellules photovoltaïques à haut rendement afin d'établir des bases pour la fabrication de prototypes pré-industriels. Il m'a été demandé dans le cadre d'une convention CIFRE de mener une étude exploratoire permettant de contrôler la qualité de fabrication de cellule MIND. L'ensemble des travaux que j'ai mené, a permis d'ouvrir une voie et de discerner les cheminements à adopter pour une mise en production industrielle ultérieure. Nos résultats sont encourageants mais partiels : les moyens ayant été limités. Nos travaux seront poursuivis dans un contexte plus adapté qui va être de plus en plus industriel. Je suis heureux d'avoir pu participer à des travaux originaux dans un environnement productifs. De tels travaux sont uniques au monde dans le domaine des énergies renouvelables mêlant les nanotechnologies, les métamatériaux et la photonique.

De plus, j'ai eu accès à une salle blanche de hautes technologies où j'ai pu fabriquer mes propres échantillons que j'ai analysé par la suite. Cela m'a apporté une expérience pratique dans le domaine du solaire valorisé par les résultats obtenus par la photoluminescence à basse température. Ces résultats rentre dans le thème du « Silicon Optics », qui est un enjeu majeur pour l'industrie de la microélectronique.

Bilan

Nous avons vu dans un premier temps la théorie de la multiplication des excitons grâce à un métamatériau situé à l'interface de la jonction amorphe / cristalline en présence d'une quantité de dopage phosphore importante. Ce type de cellule a été fabriqué dans le passé. La première partie de ce travail était consacré à la caractérisation opto-électronique de ce composant. Les diagrammes de Bode et de Nyquist ainsi que les mesures de rendements quantiques externes ont montré qu'il existait des problèmes liés au transport électronique notamment dans l'émetteur de la cellule. La présence d'une limite de collecte empêche la visualisation de la multiplication avec ce type de caractérisation mis à notre disposition. Cependant, il est intéressant de constater que la passivation par le SiO₂ de ces cellules a eu un fort effet sur la collecte des porteurs. Les cellules dotées d'une passivation présentent un rendement quantique plus faible qu'une cellule gravée. Ce paradoxe peut être expliqué par l'effet de la surpopulation d'atomes de phosphore dans les premiers nanomètres. Ce régime surdopé réduit la durée de vie des porteurs en fonction de la concentration de phosphore. La gravure de la passivation donne des sites de recombinaisons supplémentaires à l'interface SiO₂ / c-Si qui abaissent la quantité de porteurs excédentaires générés par une excitation de photons. Les photons d'une longueur d'onde inférieure à 600 nm sont absorbés dans la partie supérieure de la cellule et la réduction l'amélioration significatif du rendement quantique de la partie gravée renforce l'hypothèse que les porteurs sont confinés dans la zone située entre la surface et la phase amorphe. La conclusion de cette expérience donne des indications sur la fabrication des nouveaux échantillons qui ont été réalisés par la suite. La concentration en phosphore dans les premiers nanomètres ne doit pas dépasser une certaine limite. Cependant, les ions phosphore implantés dans la cellule créent des nouveaux niveaux dans la bande interdite du semiconducteur. Dans le cas où la concentration atteint une valeur de l'ordre de 1×10^{18} atomes par cm³, le taux de ionisation des atomes de phosphore n'est plus de 100 % et quelques électrons sont piégés autour des dopants. Cette caractéristique peut être bénéfique car ces électrons faiblement liés peuvent être utiles dans le mécanisme de

multiplication. En prenant en compte ces conclusions, la concentration de phosphore des nouveaux échantillons a pu être fixée de façon optimisée pour la production de nouveaux lots.

Simulations

Des simulations ont été effectuées afin d'optimiser la fabrication des échantillons type PV MIND en particulier pour des simulations sur l'implantation de phosphore pour le dopage de la structure et sur l'implantation d'atomes de Si dans le Si pour l'amorphisation. Nos conclusions sur les anciens échantillons amènent à réaliser un échantillonnage de la concentration de phosphore compris entre 1×10^{18} et 1×10^{19} atomes par cm^3 afin de trouver la concentration donnant les meilleurs résultats. La deuxième implantation est la destruction de la structure cristalline en zone amorphisée et concentre les défauts à une centaine de nanomètres en dessous de la surface. Ces simulations ont permis de trouver les paramètres de la dose et de l'énergie optimale pour la phase d'implantation. Cependant, une étude des effets de ces deux implantations successives a dû être menée afin de déterminer plus précisément le rôle des nouvelles nanostructures énergétiques.

Caractérisations

Une étude par photoluminescence à basse température a été effectuée pour visualiser les nouveaux niveaux énergétiques créés par les deux implantations. Dans un premier temps, nous avons fait les tests sur des cellules « simplifiées » en nous basant uniquement sur les étapes d'implantation et de recuit. Une série d'échantillons a été fabriquée où nous avons fixé les paramètres de concentration de phosphore et de défauts, c'est à dire que nous avons choisi une dose et une énergie au préalable, pour nous consacrer uniquement sur l'effet du temps de recuit des échantillons dans un four RTP. Un échantillonnage de ce temps de recuit a été mis en place sur deux wafers différents : un avec des implantations phosphore et silicium avec son maximum au niveau de la couche enterrée et l'autre uniquement avec une amorphisation au silicium.

Les caractérisations par photoluminescence à basse température montre un spectre complexe car de nombreux niveaux énergétiques sont présents après ces étapes d'implantation. Il est difficile de conclure de manière précise l'origine de ces pics mais nous pouvons néanmoins affirmer que certains pics de luminescence proviennent de la sous structure enterrée. En effet, dans le spectre de photoluminescence en face arrière sans sous-structure, ces pics disparaissent ce qui est un fort indice de la présence de défauts liés à notre structure. Ils peuvent être identifiés à des défauts d'atomes de silicium interstitiels qui se propagent dans la structure. Cependant l'origine de ces pics ne sont pas complètement confirmés et de nouvelles études doivent être menées afin d'identifier les effets complets de l'implantation sur la structure interne. Ce travail a permis de dégrossir positivement les effets des implantations sur les niveaux d'énergie présents dans la structure après les étapes supplémentaires spécifique aux cellules PV MIND.

Le dernier chapitre traite des caractérisations sur des échantillons complets et métallisés. L'étude par photoluminescence montre que les étapes supplémentaires permettant d'aboutir à une cellule fonctionnelle ne changent pas les niveaux des énergies créés par la sous structure mais qu'elles modifient uniquement la forme du spectre d'un point de

vue intensité de luminescence. Les caractérisations par mesures IQE et EQE montrent un rendement quantique qui ne dépasse pas les normes mais nous avons observé que la base du composant a été dégradée alors que celle-ci ne devrait pas être affectée par les étapes de fabrications supplémentaires liées à la création de la sous-structure. Nous avons donc émis deux hypothèses à partir de ces résultats : la première est la propagation des défauts créés par l'implantation qui se déplacent plus en profondeur à cause des recuits successifs, ou la base a été dégradée par l'implantation de la BSE, étape d'optimisation de collectes classiques ce qui pourrait être corrigé dans le cadre de l'optimisation de futurs moyens de production.

Perspectives

Ce travail a donc permis de créer une méthode de contrôle de la qualité des échantillons sur le plan structural et de l'évaluer ainsi que sur l'aspect rendement quantique. D'autres expérimentations doivent être réalisées pour compléter l'étude sur la photoluminescence notamment en faisant varier d'autres paramètres sensibles de la fabrication de ce type de cellule. En effet, l'influence de l'énergie d'implantation et de la dose n'a pas été traitée pour l'instant et d'autres wafers dédiés peuvent être envisagés.

Le rendement quantique des nouveaux prototypes ne possèdent pas l'effet escompté mais cela nous a permis d'en apprendre davantage sur la fabrication en salle blanche de cellules solaires grâce à du matériel en micro et nanotechnologie. Les cellules solaires des lots étudiés dans ce travail ont été réalisées par notre équipe et il serait intéressant de pouvoir intégrer la sous-structure enterrée dans des cellules qui possèdent déjà des records en efficacité afin de constater facilement l'effet bénéfique de l'ajout de ces étapes supplémentaires.

D'autres techniques de caractérisation peuvent également être envisagées afin de pouvoir détecter plus précisément les effets de l'implantation sur l'émetteur de ces dispositifs. En effet, une étude par DLTS (Deep-Level Transient Spectroscopy) permettrait de visualiser les niveaux des énergies dans la bande interdite. Cependant, une telle technique ne peut pas être appliquée pour le moment sur des cellules possédant une forte concentration de dopants. La spectroscopie Raman peut également donner d'autres informations concernant les contraintes mécaniques liées à la présence de l'interface amorphe / cristalline. Le spectre Raman complèterait alors les spectres de la photoluminescence.

N.B : Les expérimentations présentées du chapitre 4 au chapitre 7 dans ce manuscrit ont été faites à partir de wafers fournis par la LAAS ayant un rendement faible de quelques %. Depuis la fin des expériences présentées, nous avons fait produire par l'IMEC des cellules de bases ayant des rendements plus élevés. Les résultats sont beaucoup plus probants et seront présentés dans de prochaines publications.