



HAL
open science

Intégration en dispositifs tandem des cellules PV à contactspassivés : vers une technologie d'interface multifonctionnelleet universelle.

Baptiste Marteau

► To cite this version:

Baptiste Marteau. Intégration en dispositifs tandem des cellules PV à contactspassivés : vers une technologie d'interface multifonctionnelleet universelle.. Optique / photonique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALT096 . tel-04552153

HAL Id: tel-04552153

<https://theses.hal.science/tel-04552153>

Submitted on 19 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : EEATS - Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)

Spécialité : Optique et Radiofréquences

Unité de recherche : CEA/LITEN

**Intégration en dispositifs tandem des cellules PV à contacts passivés
: Vers une technologie d'interface multifonctionnelle et universelle.**

**Integration of solar cells with passivated contacts into tandem
devices: Aiming for an universal interfacial technology.**

Présentée par :

Baptiste MARTEAU

Direction de thèse :

Anne KAMINSKI-CACHOPO
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

Rapporteurs :

Pere ROCA i CABARROCAS
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD
Marie GUEUNIER-FARRET
MAITRESSE DE CONFERENCE HDR, Université de Bordeaux

Thèse soutenue publiquement le **19 décembre 2023**, devant le jury composé de :

Daniel BELLET, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP	Président
Anne KAMINSKI-CACHOPO, PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Grenoble INP	Directrice de thèse
Pere ROCA i CABARROCAS, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD	Rapporteur
Marie GUEUNIER-FARRET, MAITRESSE DE CONFERENCE HDR, Université de Bordeaux	Rapporteuse
Stéphane COLLIN, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ILE-DE-FRANCE SUD	Examineur

Invités :

Quentin RAFHAY
MAITRE DE CONFERENCES, Grenoble INP - UGA
Thibaut DESRUES
DOCTEUR EN SCIENCES, CEA



Je cherche mon chemin, je fais des détours,

Ce soir j'oublie tout et quand je repense à ce jour,

Je me dis que la vie est courte, qu'on partira tous un jour,

Alors je m'en tape de vos discours, derrière le bonheur moi je cours.

Julien François Alain Mari

Remerciements

Gardons en tête que « l'important n'est pas où on est mais avec qui on est », et que ce sont les gens qui font les bons moments. Je profite donc de ces quelques lignes pour remercier tous ceux que j'ai pu côtoyer lors de ma thèse. Vous avez contribué à rendre cette expérience ma foie fort plaisante.

Tout d'abord merci à Anne Kaminski, ma directrice de thèse, et à Quentin Rafhay pour l'encadrement bienveillant et les conseils toujours précieux. Malgré les doses d'aspirine à posteriori nécessaire, merci également d'avoir pris le temps pour ces discussions basées sur ces équations tarabiscotées et autres diagrammes de bandes nébuleux, qui ont su apporter un peu plus de théorie dans mon monde pourtant tranquille des sciences expérimentales.

Un immense merci à Thibaut Desrues pour l'encadrement quotidien durant ces trois années. Merci pour ton aide, tes conseils et toutes ces discussions passionnantes. Je pense également à toutes ces fois où je suis venu te voir des questions pleins la tête et où tu as su m'éclairer avec tes réponses, Thibaut le normand. Et aussi, s'il te plait, ne la laisse pas crever elle est si fragile, être une plante à l'INES tu sais c'est pas si facile.

Ensuite merci à tous les membres du LHMJ puis LPA. Pour commencer merci à vous, Chef, pour la bonne humeur et l'optimisme permanent, parce que c'est vraiment chouette, kiffant, cool et surtout trippant. Merci à Nicolas Enjalbert (notre grand chef Nikoolos) et à Raphaël Cabal (je n'ai toujours pas reçu le bestseller de l'année d'ailleurs) pour ces moments de franches rigolades. Et surtout à tous les membres du laboratoire Samuel Harrison, Adeline Lanterne, Hélène Lignier, David Pelletier, Bernie Grange, Christine Denis, Coralie Lorfeuvre, Saliha Edouard, Benoîts Martel et Marie, Mickaël Albaric, Etienne Pihan, Karine Aumaille, Béatrice Drevet... Merci pour votre disponibilité, l'ambiance chaleureuse, et pour toutes les discussions professionnelles (et aussi surtout pour toutes les autres).

Merci également pour les bons moments à tous les non-membre LPA dont j'ai pu croiser la route : Caroline Bal, Frédéric Fasola, Christine Mir, Elise Bruhat, Perrine Carroy, Frédéric Jay, Mathieu Debourdeau, Olivier Dupré, Pierre Crayes... ça a toujours été un plaisir de travailler avec vous. Je remercie également les membres de l'équipe maintenance Alexandre Vachez, Nicolas Velet, Rémi Janin et William Barbero sans qui rien n'aurait été possible. Merci pour votre support et votre disponibilité ces trop nombreuses fois où je suis entré dans le bureau désespéré en disant « euh j'crois bien que j'y ai cassé... ».

J'adresse également un grand merci aux membres de la PFNC Eric de Vito, Julien Lavie, François Saint Antonin, Denis Mariolles et Gauthier Lefevre. Vos expertises et ces caractérisations avancées ont permis de répondre à de nombreuses questions et sont sincèrement appréciées.

J'en profite pour faire un coucou à mes anciens coloc Charles Seron, Franck Dhainaut et Bill Bocquet que je remercie pour la bonne humeur dans le bureau, pour l'entraide, pour les parties de foot, et pour tout le reste... Courage et bonne chance pour la suite. C'était vraiment top de vous connaître les collègues.

J'ai également une pensée pour toutes les belles rencontres chez les jeunes de l'INES Sena, Pia, Félix, Coco, Tristan, Babou, Steph, Thibaut, Nico, Julci, Lisa, Adrien, Carine... Merci pour toutes les sorties de décompression et à la revoyure.

Je dois également adresser mes plus plates excuses aux membres de UCC pour les déconvenues mais il faut savoir reconnaître que... Nikoolos en force ! Plus sérieusement, merci à tous les fanas du minou Hugo, Jeff, Océane, Lucie, Raph, Léa, ... pour ces moments de détente.

Pour conclure ces remerciements, grosses pensées pour ma famille et mes amis de longue date qui m'ont toujours soutenu. Un immense merci à ceux qui sont toujours là pour moi. Et un merci encore plus grand à ceux qui ne le sont plus.

Table des matières

Remerciements	4
Liste des sigles et des abréviations	9
Introduction	13
Etat de l'art	18
1. Cellules solaires en silicium cristallin	18
a. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	18
i. Photogénération de paires électron – trous.....	18
ii. Transport et collecte des porteurs de charge.....	18
iii. Grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques.....	19
b. Production industrielle des cellules en silicium cristallin	20
i. Contexte général	20
ii. Les cellules à contacts passivés	20
c. Prochaines générations de cellules c-Si.....	23
i. Limitations des cellules solaires actuelles.....	23
ii. Vers des rendements supérieurs à 30%.....	24
iii. Dispositifs tandem	25
2. Cellules tandem 2T : quelle stratégie d'interconnexion ?.....	27
a. Contraintes associées aux couches d'interconnexion	27
i. Fonctionnement d'une cellule tandem 2T	27
ii. Enjeux des couches d'interconnexion.....	28
b. Oxydes transparents conducteurs	29
c. Diode tunnel en silicium.....	30
d. Jonction de recombinaison directe.....	32
3. Contact passivé TOPCon pour la sous-cellule inférieure.....	33
a. Fonctionnement du contact passivé TOPCon	34
b. Procédés de fabrication	35
i. Films minces d'oxyde tunnel SiO_x	35
ii. Couches actives de silicium	35
iii. Recuit du contact passivé	36
c. Principales limitations & enjeux.....	36
i. Propriétés optiques	36
ii. Qualité de passivation	38
iii. Propriétés électriques.....	38
d. Diode tunnel silicium <i>in-situ</i> sur TOPCon.....	40

i. Propriétés	40
ii. Principe de fonctionnement	41
iii. Fabrication et caractérisation	41
Conclusions de l'état de l'art, approche et objectifs de thèse.....	42
Matériels & méthodes.....	46
1. Dépôt de couches minces pour la fabrication de cellules solaires c-Si simple jonction et tandem.....	46
a. Préparation des surfaces de silicium.....	46
i. Etat de surface des substrats.....	46
ii. Nettoyage des surfaces de silicium.....	47
b. Fabrication des empilements actifs en silicium	47
i. Croissance des films minces SiO _x	47
ii. Dépôt de couches de silicium actives ultraminces.....	48
iii. Activation des couches de silicium	49
c. Fabrication des cellules et dispositifs de caractérisation.....	50
i. Dépôt des couches d'oxydes transparents conducteurs	50
ii. Découpe des échantillons.....	51
iii. Fabrication des couches actives de la cellule pérovskite	51
iv. Métallisation des cellules et dispositifs de caractérisation	52
2. Méthodes de caractérisation	53
a. Mesure de la qualité de passivation des échantillons par PCD	54
b. Propriétés des couches minces.....	55
i. Propriétés des matériaux : ellipsométrie.....	55
ii. Résistance par carré : méthode 4 pointes	56
iii. Microscopie électronique en transmission (MET).....	57
c. Mesure de profils de dopants	57
i. Electrochemical Capacitance-Voltage (ECV)	57
ii. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).....	59
d. Mesures courant – tension (J-V)	59
i. Mesure de résistivité	59
ii. Caractéristiques J-V sous éclairage de cellules solaires	60
iii. Simulation de courbes J-V de dispositifs tandem	61
Chapitre I : Etude et optimisation de contacts passivés poly-Si / SiO_x de type n et p	68
1. Influence du recuit d'activation	69
a. Etude de la température de recuit optimale de cellules TOPCon ²	70
b. Caractérisation des contacts passivés poly-Si / SiO _x	71
c. Morphologie des couches poly-Si (p ⁺).....	73

2.	Influence des propriétés de l'oxyde tunnel	75
a.	Etude de la température de recuit optimale.....	75
b.	Profils de dopants actifs des empilements poly-Si (p ⁺) / SiO _x	77
c.	Procédé simple face pour la densification du film mince SiO _x	78
3.	Influence des paramètres d'implantation du bore	80
a.	Tension d'accélération et profils de dopants actifs.....	80
b.	Tension d'accélération et performances	82
c.	Influence de la dose de B ₂ H ₆ implantée	84
4.	Activation par des recuits rapides.....	84
a.	Contacts passivés poly-Si (n ⁺) / SiO _x	84
b.	Contacts passivés poly-Si (p ⁺) / SiO _x	86
5.	Intégration en cellule solaire simple jonction TOPCon ²	87
a.	Activation par recuit de 30 minutes en four tubulaire	88
b.	Activation par RTP (2 secondes) en four à lampe	90
	Conclusions du chapitre I.....	92

Chapitre II : Fabrication et caractérisation de diodes tunnel en silicium n⁺ / p⁺.....96

1.	Diodes tunnel nc-Si (n ⁺) – poly-Si (p ⁺)	97
a.	Qualité des couches déposées.....	97
i.	Procédés de fabrication.....	97
ii.	Structure cristallographique	98
iii.	Taux de dopants actifs.....	100
iv.	Qualité de la passivation.....	101
b.	Caractérisation de la résistivité.....	102
i.	Application de la méthode Cox and Strack.....	102
ii.	Caractéristiques J-V à l'obscurité des structures métallisées en pleine plaque.....	106
iii.	Mesure J-V à l'obscurité en fonction de la température	108
c.	Conclusions du sous-chapitre.....	109
2.	Etude des recuits de la diode tunnel	110
a.	Cristallinité des couches de silicium constituant la diode tunnel.....	110
b.	Profils de dopants actifs	112
c.	Qualité de la passivation	114
d.	Résistivité des empilements	116
e.	Conclusions du sous-chapitre	118
3.	Co-recuit du contact passivé et de la diode tunnel.....	119
a.	Cristallinité des couches de silicium constituant la diode tunnel.....	121
b.	Profils de dopants actifs	122
c.	Qualité de la passivation	123
d.	Résistivité des empilements	125

e. Conclusions du sous-chapitre	126
Conclusions du chapitre II.....	127
Chapitre III : Intégration des cellules TOPCon² dans des dispositifs tandem	132
4. Cellules tandem pérovskite sur TOPCon ²	133
f. Structures et procédés de fabrication	133
g. Procédé de référence (ITO _{rec}).....	134
h. Approche sans couche spécifique d'interface.....	137
i. Conclusions	142
5. Intégration des diodes tunnel en silicium	142
a. Diode tunnel silicium combinée à ITO _{rec}	142
b. Diode tunnel en silicium seule	145
c. Influence de la technologie d'interface sur les shunt.....	148
d. Influence de la technologie d'interface sur la stabilité des cellules tandem Pk / TOPCon ² 151	
6. Résistances série dans les cellules tandem sans ITO _{rec}	153
a. Résistance de l'interface impliquant ESL SnO ₂	153
b. Caractérisation de l'interface SnO ₂ – couche d'interface.....	155
iv. Microscopie électronique en transmission	155
v. Microscopie à force atomique	157
c. Stabilisation de l'interface SnO ₂ - silicium	158
i. Méthode de dépôt de la couche SnO ₂	158
ii. Couches barrières contre l'oxydation	159
iii. Traitement plasma NH ₃	163
Conclusions du chapitre III.....	165
Conclusions et perspectives	168
Contexte et des objectifs.....	168
Etude des contacts passivés TOPCon	168
Développement de diode tunnel Esaki en silicium	169
Fabrication de cellules tandem pérovskite sur silicium	171
Perspectives : tandem pérovskite sur TOPCon ² sans indium	172
Références	175
Listes des contributions	186
Abstract	188
Résumé.....	189

Liste des sigles et des abréviations

(i)	Intrinsèque
(n)	Type n
(n⁺)	Surdopage de type n
(p)	Type p
(p⁺)	Surdopage de type p
:H	Hydrogéné
2-, 3-, 4-T	2-, 3-, 4-terminaux
Ag	Argent
ALD	« Atomic Layer Deposition » ou Dépôt de couche atomique
AlO_x	Oxyde d'aluminium
a-Si:H	Silicium amorphe hydrogéné
B₂H₆	Diborane
Blister	cloquage
CMP	« Chemically Mechanically Polished » ou polissage mécanique et chimique
c-Si	Silicium cristallin
CVD	« Chemical Vapour Deposition » ou dépôt par voie chimique en phase vapeur
ddv	Durée de vie des porteurs de charge
ECV	« Electrochemical Capacitance-Voltage »
EDI	Eau dé-ionisée
EDX	« Energy Dispersive X-ray » ou Spectroscopie X à dispersion d'énergie
EELS	« Electron Energy Loss Spectroscopy » ou spectrométrie de perte d'énergie des électrons
E_{GAP}	Energie de gap (eV)
ESL	« Electron Selective Layer » ou couche sélective d'électrons
FF	Facteur de forme
H₂O₂	Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)
HCl	Acide chlorhydrique
HF	Acide fluorhydrique
HSL	« Hole Selective Layer » ou couche sélective de trous
iFF	Facteur de forme implicite
IR	« InfraRed » ou infrarouge
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
iV_{oc}	Tension de circuit ouvert implicite (V)

J - V	Courant -Tension
J_{sc}	Courant de court-circuit
KOH	Hydroxyde de potassium
LPCVD	“Low Pressure Chemical Evapore Deposition” ou Dépôt par voie chimique en phase vapeur à basse pression
MaPbI₃	Iodure de plomb méthylammonium
MET	Microscopie Electronique en Transmission
N₂	Diazote
N_A	Concentration d’atomes donneurs dans un semi-conducteur
nc-Si	Silicium nanocristallin
NH₃	Ammoniac
N_i	Concentration de dopants intrinsèque d’un semi-conducteur
n_i	Concentration des porteurs de charge
PCD	« PhotoConductance Decay » ou décroissance de la photoconductance
PECVD	« Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” ou Dépôt par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma
PERC	Passivated Emitter and Rear Cell
PH₃	Phosphine
PIII	“Plasma Immersion Ion Implantation” ou Implantation Ionique par Immersion Plasma
Pk	Pérovskite
poly-Si	Poly-Silicium
PTAA	poly[bis(4-phényl)(2,4,6-triméthylphényl)amine
PV	Photovoltaïque
PVD	« Physical Vapour Deposition » ou dépôt physique en phase vapeur
QSS	« Quasi Steady State » ou Régime quasi-permanent
R_□	Résistance par carré (Ω/\square ou Ω/sq)
RCA	« Radio Corporation of America »
R_{sh}	Résistance de shunt
RTP	« Rapid Thermal Processing » ou traitement thermique rapide
Shunt	Courant de fuite
SiH₄	Silane
SIMS	« Secondary Ion Mass Spectroscopy » ou spectrométrie de masse des ions secondaires
SiN_x	Nitride de silicium
SiON_x	Oxynitride de silicium
SiO_x	Oxyde de silicium

SnO₂	Oxyde d'étain
TOPCon (Contact)	« Tunnel Oxide Passivated Contacts » ou Contact passivé avec oxyde tunnel
TOPCon (cellule)	Cellule intégrant un contact passivé TOPCon en face arrière
TOPCon²	Cellule intégrant des contacts passivés TOPCon en faces avant et arrière
UV	Ultra-violet
ZCE	Zone de charge d'espace
Δn	Excédent de porteurs de charge photogénérés
μ_i	Mobilité des porteurs de charge (cm ² /V.s)
ρ	Résistivité (Ω .cm)
ρ_c	Résistivité spécifique de contact (m Ω .cm ²)
ρ_s	Résistivité spécifique (m Ω .cm ²)
σ	Conductivité (S.cm ⁻¹)
τ_{eff}	Durée de vie effective des porteurs de charge (ms)

Introduction

Le GIEC (groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) a publié en mars 2023 la synthèse de son 6^{ème} rapport, faisant ainsi l'état des lieux du climat mondial actuel et à venir [1]. La première conclusion est l'existence d'un changement climatique impliquant une augmentation de la température terrestre moyenne de +1,1°C par rapport à 1900. La seconde conclusion affirme que ce changement climatique est « sans équivoque » causé par les activités humaines depuis l'ère préindustrielle. Ce rapport est l'analyse et la synthèse sans parti pris de toutes les études scientifiques portant sur le climat par des milliers d'experts à la demande des 195 états membres de l'ONU. Il est ainsi indépendant et reflète un consensus scientifique. Les conclusions en sont donc indiscutables : il existe un changement climatique d'origine anthropique.

Les conséquences de ce changement climatique sont d'ores et déjà observables. Elles impactent directement la disponibilité en eau et l'industrie agroalimentaire, la santé des populations (malnutrition, hyperthermie, déplacement, ...), l'état des villes et infrastructures (inondations, incendies, tempêtes, ...), et la biodiversité (dérèglement des écosystèmes). Ces conséquences menacent les populations et vont s'intensifier avec l'augmentation du changement climatique. Le réchauffement climatique est majoritairement induit par la génération de gaz à effet de serre par les activités humaines. Pour protéger les populations, il est donc crucial de minimiser ces émissions de gaz à effet de serre. L'objectif pour cela serait de stopper l'utilisation des combustibles fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz. Une partie de la solution consiste ainsi à conjointement diminuer la consommation (sobriété énergétique) et à électrifier l'économie (utilisation d'électricité au lieu de combustibles fossiles). Ce défi s'avère cependant complexe à relever puisque plus de 80% de la production d'énergie mondiale est aujourd'hui assurée par les combustibles fossiles. Il apparaît donc crucial de développer rapidement et fortement les filières de production d'électricité afin qu'elles puissent remplacer les combustibles fossiles. Concernant le secteur photovoltaïque, ce développement passe par l'augmentation de l'efficacité des cellules solaires pour répondre à la demande croissante en électricité décarbonée, et par la réduction maximale des coûts de production pour assurer la compétitivité de la filière.

Aujourd'hui, la filière photovoltaïque est très largement dominée par les technologies de cellules à base de silicium cristallin (c-Si) qui totalisent plus de 95% des parts de marché [2]. Le développement récent des technologies de contacts passivés sur c-Si permet d'améliorer grandement les performances des cellules et modules PV, aussi bien à l'échelle des laboratoires qu'au niveau industriel [3]. Des

rendements records supérieurs à 26% sont alors obtenus, proches de la limite théorique intrinsèque au matériau de 29% [4], [5], [6]. L'option privilégiée par la majorité des acteurs pour surpasser cette limite consiste à associer ces cellules solaires en silicium cristallin avec une autre cellule solaire présentant un absorbeur à plus large bande interdite (figure 1.a). Cela permet une meilleure conversion du spectre solaire sur l'ensemble de la gamme énergétique et repousse l'efficacité maximale théorique à 42% [7]. Afin de simplifier la fabrication des modules et pour ne pas engendrer d'augmentation des coûts de production, il paraît avantageux de lier ces deux cellules optiquement et électriquement dans un dispositif tandem à 2 terminaux. La cellule tandem consiste alors en un bloc monolithique composé de l'empilement de la cellule à large bande interdite sur celle en silicium cristallin (figure 1.b).

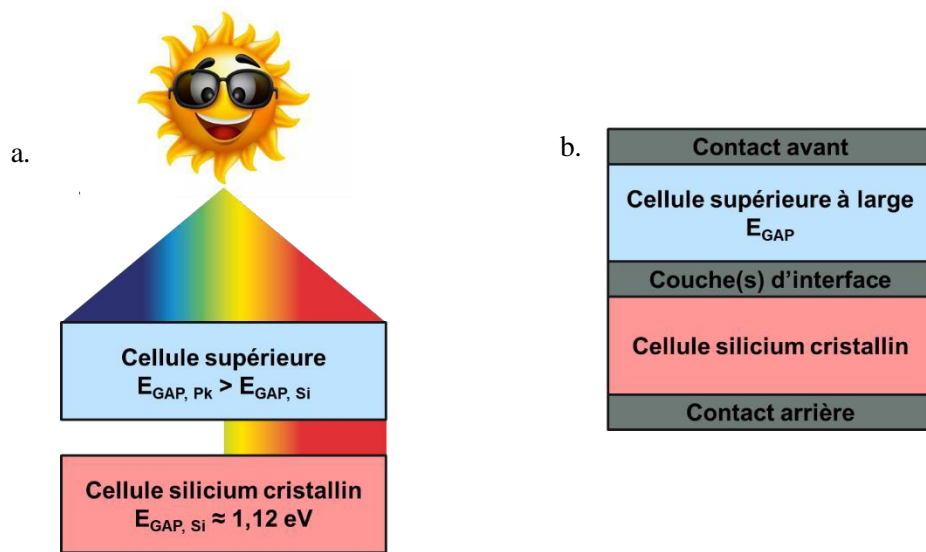


Figure 1. Représentations schématiques de a. l'absorption du spectre solaire et b. la structure pour un dispositif tandem à deux terminaux.

Cette thèse porte sur l'étude de ces dispositifs tandem à 2 terminaux. Le choix de la cellule inférieure en silicium cristallin se porte sur des technologies intégrant des contacts passivés fabriqués avec des procédés hautes température ($> 800^\circ\text{C}$) appelés TOPCon. Selon les études prospectives, ces technologies devraient représenter plus de 60% de la production de cellules solaires en 2030 [8], [2]. Elles semblent donc particulièrement adaptées avec le développement d'une filière tandem industrielle de haute performance. De plus, ces technologies utilisent des couches de silicium cristallines et fortement dopées. Ces dernières permettent une grande versatilité concernant le choix des procédés pour la fabrication du reste du dispositif tandem (stabilité thermique jusqu'à 800°C), et sont particulièrement adaptées à la formation de jonctions de recombinaison (prérequis pour un dispositif tandem efficace). Le choix de la cellule supérieure à large bande interdite s'est porté sur les technologies à base de matériaux pérovskites. Ces dernières bénéficient de l'association de fortes efficacités et de faibles coûts de production ce qui les rend particulièrement adaptées à la fabrication de dispositifs tandem performants et peu chers. La connexion des cellules TOPCon et pérovskite en un seul dispositif tandem requiert le développement de couches d'interface (figure 1.b) optimisées permettant l'obtention d'excellentes durées de vie des porteurs dans chaque cellule, tout en assurant des continuités optique (absorption et

réflexion parasites minimales) et électrique (jonction de recombinaison efficace et peu résistive) optimales. Les couches d'oxyde d'indium dopées (par exemple Oxyde d'Indium Etain ITO) font office de référence pour de telles applications en raison d'excellentes propriétés optiques et électriques. Cependant, l'indium est un matériau critique et son utilisation pourrait empêcher le développement de ces technologies tandem à l'échelle du térawatt. L'objectif principal de ces travaux de thèse consiste ainsi à évaluer le potentiel d'approches d'interconnexion alternatives sans indium pour la fabrication de dispositifs tandem pérovskite sur TOPCon. La première approche (« sans couche d'interface ») étudiée consiste à ne pas intégrer de couche spécifique d'interface entre les deux cellules. Il y a alors la formation d'un contact direct entre la dernière couche de la cellule TOPCon et la première couche de la cellule pérovskite. Cette approche est la plus intéressante d'un point de vue industriel (procédé simplifié et diminution des coûts), mais les couches mises en jeu doivent alors assurer à la fois la passivation des cellules et la recombinaison des porteurs de charge. La seconde approche (« diode tunnel silicium ») explorée consiste à intégrer une diode tunnel en silicium directement sur la cellule TOPCon pour assurer une recombinaison optimale des porteurs de charge. Par rapport à l'approche « sans couche d'interface », les contraintes sur les couches de passivation sont alors relâchées puisque la recombinaison est assurée par la diode tunnel en silicium.

L'objectif de ces travaux de thèse consiste à évaluer le potentiel des trois stratégies d'interconnexion suivantes, pour des dispositifs tandem intégrant des sous-cellules inférieures présentant des contacts passivés TOPCon :

- (i) Procédé de référence basé sur des films ITO,
- (ii) Sans couche spécifique d'interface,
- (ii) Intégration d'une diode tunnel en silicium.

Le chapitre I a pour objectif l'étude des contacts passivés TOPCon (poly-Si / SiO_x) de type n (dopage phosphore) et p (dopage bore). L'influence des différentes conditions de fabrication sur les propriétés du contact passivé est déterminée, grâce à l'analyse de structures dédiées aux caractérisations puis de cellules solaires simple jonction. Le but est l'obtention de contacts passivés TOPCon suffisamment performants pour être intégrés dans les diodes tunnel en silicium développées lors du chapitre II et dans les sous-cellules c-Si des dispositifs tandem fabriqués dans le chapitre III.

Le chapitre II consiste à développer un procédé de fabrication de diodes tunnel en silicium. Ces dernières sont réalisées par le dépôt d'une couche de silicium fortement dopée n sur les contacts passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x développés dans le chapitre I. Des recuits sont ensuite réalisés dans la gamme de température 230°C – 950°C afin d'optimiser les diodes tunnel formées. L'objectif de cette partie réside dans l'obtention de diodes tunnel en silicium possédant des qualités de passivation et de conductivité suffisantes pour être intégrées en tant que jonctions de recombinaison dans les dispositifs tandem fabriqués lors du chapitre III.

Finalement, le chapitre III consiste à fabriquer des cellules tandem pérovskite sur silicium cristallin à deux terminaux de polarité n-i-p. Les sous-cellules inférieures intègrent alors des contacts passivés de type n en face arrière et de type p en face avant (cellule TOPCon²). L'influence des stratégies d'interface (i), (ii) et (iii) sur les performances des dispositifs tandem peut alors être évaluée en intégrant entre les sous-cellules pérovskite et TOPCon² respectivement des films ITO (procédé de référence), aucune couche additionnelle, et les diodes tunnel développées dans le chapitre II. La motivation principale de la thèse réside dans l'obtention de dispositifs tandem fonctionnels et efficaces avec une technologie d'interface sans indium.

Etat de l'art.....	18
1. Cellules solaires en silicium cristallin	18
a. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	18
i. Photogénération de paires électron – trous.....	18
ii. Transport et collecte des porteurs de charge.....	18
iii. Grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques.....	19
b. Production industrielle des cellules en silicium cristallin	20
i. Contexte général	20
i. Les cellules à contacts passivés	20
c. Prochaines générations de cellules c-Si.....	23
i. Limitations des cellules solaires actuelles.....	23
ii. Vers des rendements supérieurs à 30%.....	24
iii. Dispositifs tandem	25
2. Cellules tandem 2T : quelle stratégie d'interconnexion ?.....	27
a. Contraintes associées aux couches d'interconnexion	27
i. Fonctionnement d'une cellule tandem 2T.....	27
ii. Enjeux des couches d'interconnexion.....	28
b. Oxydes transparents conducteurs	29
c. Diode tunnel en silicium.....	30
d. Jonction de recombinaison directe.....	32
3. Contact passivé TOPCon pour la sous-cellule inférieure.....	33
a. Fonctionnement du contact passivé TOPCon	34
b. Procédés de fabrication	35
i. Films minces d'oxyde tunnel SiO_x	35
ii. Couches actives de silicium	35
iii. Recuit du contact passivé	36
c. Principales limitations & enjeux.....	36
i. Propriétés optiques	36
ii. Qualité de passivation	38
iii. Propriétés électriques.....	38
d. Diode tunnel silicium <i>in-situ</i> sur TOPCon.....	40
i. Propriétés	40
ii. Principe de fonctionnement	41
iii. Fabrication et caractérisation	41
Conclusions de l'état de l'art, approche et objectifs de thèse.....	42

1. Cellules solaires en silicium cristallin

a. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque permet la conversion d'une énergie lumineuse en énergie électrique. Son fonctionnement repose sur la conversion de photons incidents en paires électrons – trous puis sur la collecte des porteurs de charge ainsi photogénérés.

i. Photogénération de paires électron – trous

Un photon incident possédant une énergie supérieure à l'énergie du gap (E_{GAP}) du semi-conducteur peut être absorbé par le matériau. Il transmet alors son énergie $h\nu$ à un électron qui devient excité et libère un trou sur la bande de valence. L'électron ainsi excité perd ensuite le surplus d'énergie ($h\nu - E_{GAP}$) par thermalisation pour redescendre sur la bande de conduction du semi-conducteur. Ce processus appelé photogénération conduit à la formation d'une paire électron – trou (figure 1).

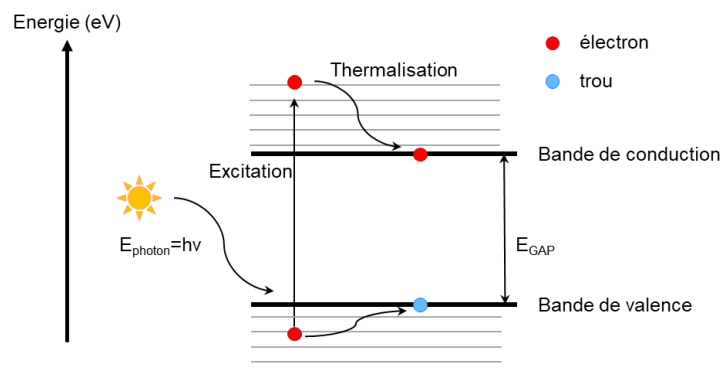


Figure 1. Photogénération d'une paire électron – trou

ii. Transport et collecte des porteurs de charge

Une cellule photovoltaïque est constituée à minima d'un empilement de deux couches de type n et p, appelé jonction p-n. Au contact de ces 2 couches, les électrons de la couche n diffusent dans la couche p pour y combler les trous (figure 2). Il en résulte l'apparition d'une charge positive dans la zone dopée phosphore (alors ionisé P^+) et d'une charge négative dans la zone dopée bore (alors ionisé B^-). L'ensemble de la zone contenant les dopants ionisés est appelée zone de charge d'espace (ZCE), et il existe alors un champ électrique entre les zones n et p. Ce champ attire les électrons libres dans la couche n et les trous libres dans la couche p. Il s'oppose donc à la diffusion des électrons de la couche n vers la couche p, ce qui induit un état d'équilibre régissant la largeur de la ZCE.

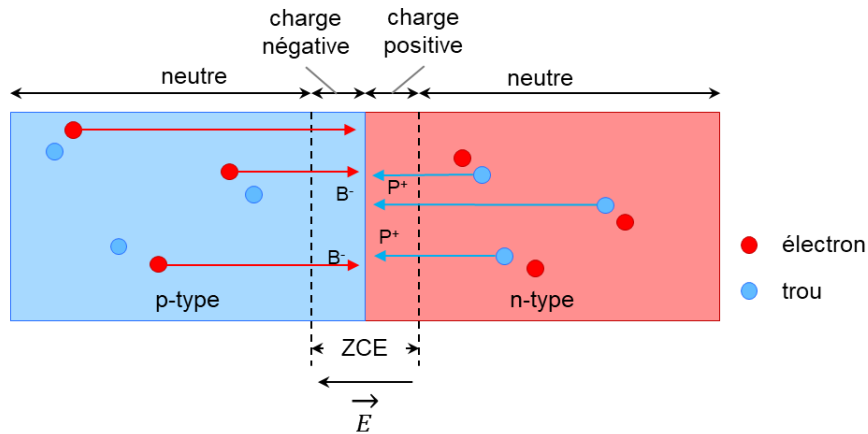


Figure 2. Schéma de la jonction p-n

Lors de l'éclairement de la jonction p-n, des paires électron – trou sont photogénérées (figure 1), et les électrons sont attirés dans la couche n et les trous dans la couche p (il y a séparation des porteurs de charge). Après ajout d'un contact électrique sur ces deux couches (circuit ouvert), il est possible de collecter les porteurs de charge (e^- de la couche n et h^+ de la couche p). Il y a circulation d'électrons de la couche n vers la couche p via le contact et donc génération d'un courant électrique.

iii. Grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques

La figure 3 présente la caractéristique courant-tension (J-V) d'une cellule solaire sous éclairement, obtenue en mesurant la densité de courant produite en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule. On y retrouve différents points de fonctionnement auxquels sont extraits les paramètres indices de performance de la cellule suivants :

- La tension de circuit ouvert V_{OC} qui est la tension maximale mesurable aux bornes de la cellule (impédance infinie). Elle dépend principalement des matériaux utilisés et des recombinaisons parasites des porteurs de charges.
- La densité de courant de court-circuit J_{SC} mesurée pour une tension appliquée nulle. Elle traduit les performances optiques et la collecte électrique de la cellule. Elle est principalement affectée par les réflexions et absorptions parasites.
- Le facteur de forme FF principalement limité par la présence de résistances série ou de courants de fuite (shunt) et défini par,

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (1)$$

avec, V_{MPP} et J_{MPP} respectivement la tension et le courant au point de puissance maximale.

- Le rendement de la cellule η donné par,

$$\eta = \frac{P_{\text{électrique produite}}}{P_{\text{lumineuse incidente}}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{\text{lumineuse incidente}}} \quad (2)$$

avec, pour un éclairement de référence, $P_{\text{lumineuse incidente}} = 1000 \text{ W.m}^{-2}$.

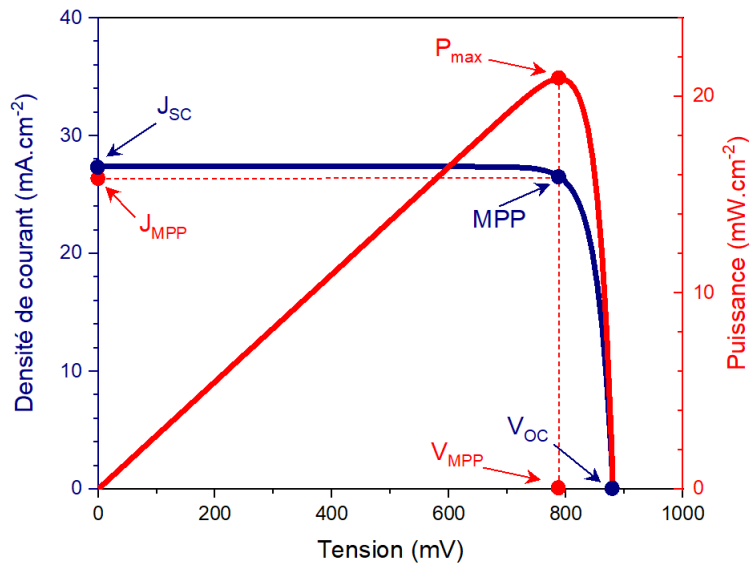


Figure 3. Caractéristique J-V d’une cellule solaire quelconque sous éclaircment

b. Production industrielle des cellules en silicium cristallin

i. Contexte général

En pratique, différentes familles de matériaux semi-conducteurs permettent la photogénération de porteurs de charge et sont utilisables dans les cellules solaires photovoltaïques. Ainsi, la figure 4 présente les rendements de conversion records pour chaque famille, démontrant que de nombreuses technologies permettent une conversion efficace [9]. Cependant, l’industrie photovoltaïque est très largement dominée par la filière des cellules en silicium cristallin qui totalise plus de 95% des parts de marché. Ce succès s’explique par l’association de forts rendements de conversion à de faibles coûts de production.

i. Les cellules à contacts passivés

Les cellules à contacts passivés visent à éliminer ces interfaces métal – c-Si particulièrement recombinantes. Ils intègrent des couches de silicium sélectives des électrons (trous) sur la face de type n (p) et le métal contacte alors une couche présentant uniquement des électrons (trous). Un seul type de porteur de charge étant présent, ces interfaces métal – c-Si ne sont plus des sources de recombinaisons importantes et des valeurs de V_{OC} supérieures à 700 mV sont atteignables.

La première voie de fabrication de contacts passivés est une approche utilisant un procédé à basse température (<200°C). La sélectivité des porteurs et la passivation des surfaces sont alors assurées par des empilements de couches a-Si:H ou nc-Si:H dopée (sélectivité) et intrinsèque – non dopée – (passivation). Ces contacts passivés « basse température » sont intégrés dans des cellules silicium à hétérojonctions (SHJ) comme illustré en figure 5. Ces couches de silicium amorphe étant très résistives latéralement, des couches d’oxydes conducteurs transparents (TCO) sont alors utilisées pour acheminer les porteurs de charges vers la métallisation. Ces cellules SHJ réalisent actuellement 7% des parts de marché et pourraient atteindre 19% en 2033 selon les prévisions ITRPV [10].

Best Research-Cell Efficiencies

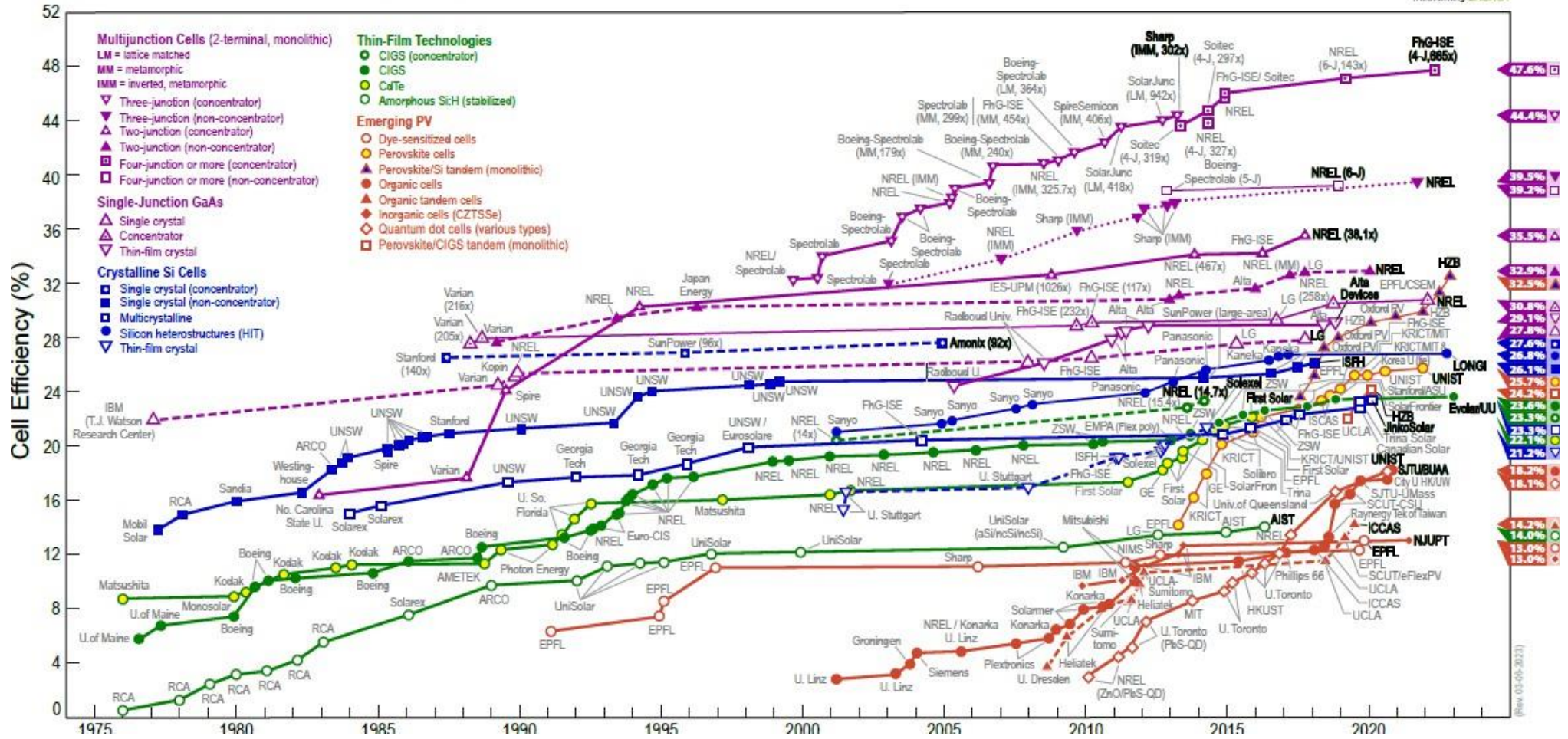
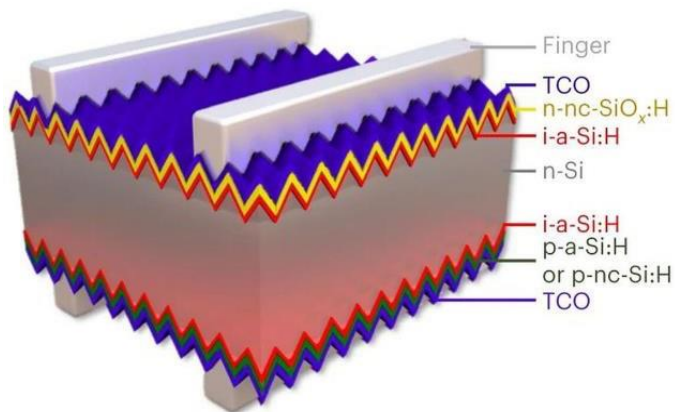


Figure 4. Rendements de conversion records pour différentes technologies de cellules photovoltaïques



$$S = 276 \text{ cm}^2$$

$$V_{OC} = 751 \text{ mV}$$

$$I_{SC} = 41,5 \text{ mA.cm}^{-2}$$

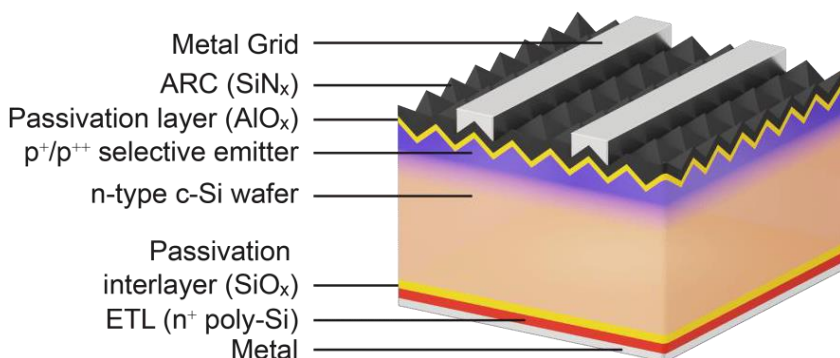
$$FF = 86,0 \%$$

$$PCE = 26,8 \%$$
 [11]

Figure 5. Cellule solaire silicium à hétérojonction

La seconde voie de fabrication de contacts passivés est une approche utilisant un procédé à haute température ($> 800^\circ\text{C}$). La sélectivité des porteurs et la passivation des surfaces sont alors assurées par des empilements de couches de poly-Si fortement dopées couplées à des couches de SiO_x tunnel.

Ces contacts passivés par des couches d'oxydes tunnel sont aussi appelés « TOPCon » pour « Tunnel Oxide Passivated Contacts ». Ils peuvent être intégrés en face arrière pour former des cellules qui sont alors également dénommées « TOPCon » comme illustré sur la figure 6. A la différence des cellules PERC, ces structures utilisent des substrats de type n, leur face avant est toutefois similaire (émetteur diffusé) mais de type opposé avec un dopage au bore et des empilements $\text{SiN}_x\text{:H} / \text{AlO}_x$. L'épaisseur des couches de poly-Si utilisées en face arrière est supérieure à 100 nm, de telles couches ne pourraient donc pas être utilisées en face avant pour ne pas causer d'absorptions parasites trop importantes. Ces cellules TOPCon réalisent actuellement 15% des parts de marchés et pourraient atteindre les 60% en 2033 selon les prévisions ITRPV [10].



$$S = 333 \text{ cm}^2$$

$$V_{OC} = 730 \text{ mV}$$

$$I_{SC} = 41,8 \text{ mA.cm}^{-2}$$

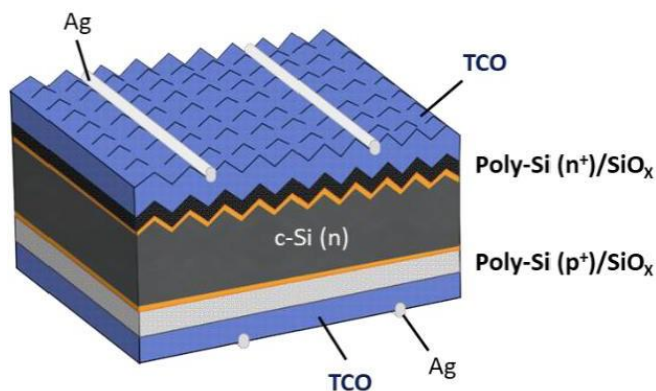
$$FF = 85,9 \%$$

$$PCE = 26,2 \%$$
 [12]

Figure 6. Cellule solaire TOPCon

Ces contacts passivés peuvent également être intégrés sur les deux faces pour former des cellules silicium TOPCon². La structure de ces cellules, actuellement en développement au CEA INES et dans différents laboratoires, est présentée en figure 7. Pour minimiser les absorptions parasites en face avant, des couches de poly-Si ultraminces ($\approx 10 - 20 \text{ nm}$) doivent être utilisées. Ces couches sont alors trop résistives latéralement et des couches de TCO doivent alors être employées pour assurer le transport des

charges vers la métallisation. Cette approche est donc une combinaison des technologies TOPCon (empilements poly-Si / SiO_x pour la passivation) et SHJ (couches d'ITO pour le transport des charges).



$S = 244 \text{ cm}^2$
 $V_{OC} = 699 \text{ mV}$
 $I_{SC} = 38,7 \text{ mA.cm}^{-2}$
 $FF = 83,7 \%$
 $PCE = 22,7 \%$ [13]

Figure 7. Cellule solaire TOPCon²

Ces technologies basées sur des contacts passivés sont matures et en passe d'être déployées massivement à l'échelle industrielle. Elles devraient se partager 79% des parts de marché d'ici 2033, toujours selon l'ITRPV.

c. Prochaines générations de cellules c-Si

i. Limitations des cellules solaires actuelles

Quelle que soit la technologie utilisée, une cellule solaire possède une limite de conversion maximale autour de 30%, calculée par Shockley et Queisser en 1961 [14]. Cette limite est actuellement établie à 29,4% pour une cellule solaire en silicium idéale [15]. Le développement des cellules silicium à contacts passivés permet l'obtention de rendements de conversion proches de 27%, et leur limite théorique est presque atteinte.

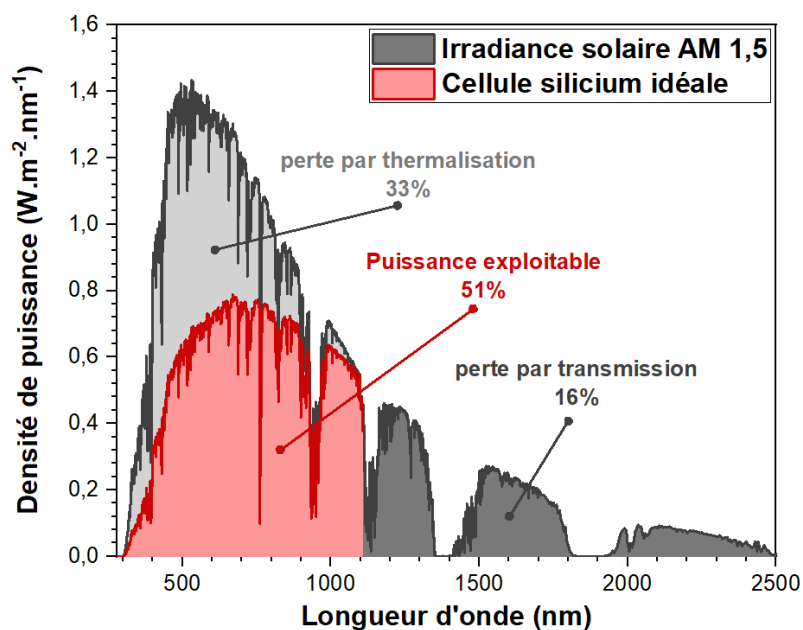


Figure 8. Conversion du spectre solaire par une cellule en silicium idéale

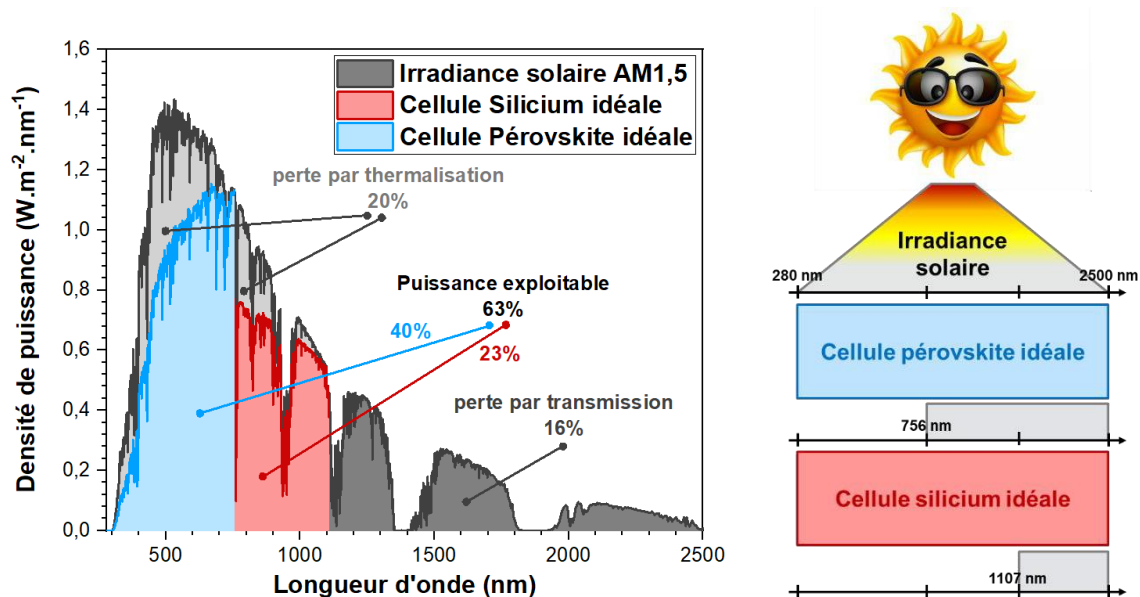
La première cause de pertes est la non-conversion de l'énergie du spectre solaire dans son intégralité, comme illustrée en figure 8. Les photons d'énergies inférieures au gap du matériau (> 1107 nm pour le silicium) ne peuvent être absorbés ce qui représente une perte de 16% du spectre solaire. Les photons d'énergie supérieure au gap du matériau ($\ll 1107$ nm) génèrent des porteurs trop énergétiques. Une fraction de l'énergie fournie est alors perdue par thermalisation, conduisant à des pertes équivalentes à 33% de l'irradiance solaire.

En deuxième ordre, l'efficacité maximale de Shockley & Queisser est limitée par les radiations de type « corps noir » du soleil qui ne peuvent être absorbées par la cellule ($\approx 7\%$ de pertes) et par les recombinaisons radiatives ($\approx 10\%$ de pertes).

ii. Vers des rendements supérieurs à 30%

Afin de continuer à développer la filière photovoltaïque, il est primordial d'améliorer encore davantage les rendements de conversion et de dépasser la limite théorique. Pour ce faire, il est nécessaire de diminuer la principale source de perte : la non-conversion de tout le spectre solaire.

La première approche consiste à modifier le spectre solaire pour le faire coïncider au mieux avec les spécificités de la cellule photovoltaïque. Par exemple les couches dites de « up-conversion » permettent de convertir plusieurs photons non absorbés de basse énergie ($< E_{GAP}$) en un photon de haute énergie alors absorbable ($> E_{GAP}$). De la même manière des couches dites de « down-conversion » permettent de convertir un photon de très haute énergie ($> 2 \times E_{GAP}$) en deux photons de plus basses énergies ($> E_{GAP}$), il y a alors réduction des pertes par thermalisation. Ces approches nécessitent des couches absorbant et réémettant efficacement dans les bonnes gammes de longueurs d'onde. Le plus souvent, des terres rares (matériaux critiques) sont nécessaires ce qui réduit potentiellement la portée de cette approche.



La seconde approche consiste à modifier la cellule solaire pour qu'elle puisse convertir efficacement les photons sur une gamme d'énergie plus large. La principale voie d'étude consiste à empiler plusieurs cellules solaires réalisées avec des technologies basées sur des semi-conducteurs possédant des E_{GAP} différentes. Chaque cellule permet de convertir efficacement une partie complémentaire du spectre solaire (figure 9). La cellule supérieure (ici en pérovskite) convertit efficacement les photons de hautes énergies et est transparente aux photons de basses énergies, qui sont absorbés efficacement par la cellule inférieure (ici en c-Si). On peut ainsi réduire drastiquement les pertes par thermalisation (ici 13%_{abs}) pour augmenter la puissance convertissable (ici 63%). Ainsi, l'association d'une cellule pérovskite à une cellule c-Si en un dispositif tandem (deux jonctions) permet de repousser la limite théorique de Shockley & Queisser de 29,4% à 42% [16].

Un dispositif multijonctions idéal (non réalisable en pratique) associerait à chaque longueur d'onde du spectre solaire une jonction avec E_{GAP} adaptée (infinité de jonctions). Il pourrait alors convertir 86% de la puissance lumineuse solaire [17].

iii. Dispositifs tandem

L'interconnexion des deux cellules en un dispositif tandem peut s'effectuer de différentes manières. La figure 10 présente les trois structures d'interconnexion les plus usuelles à 2, 3 et 4 terminaux.

La méthode la plus simple consiste à connecter les deux cellules séparément avec une approche à 4 terminaux. Il y a alors deux circuits en parallèle, et les cellules ne sont pas liées électriquement entre elles. Cette méthode est la plus simple car chacune des cellules peut être fabriquée et optimisée séparément, sans contrainte particulière. Deux problématiques apparaissent cependant lors de la mise en module. Premièrement, les couches nécessaires aux prises de contact et celles d'encapsulant situées entre les deux cellules peuvent engendrer des problématiques d'absorption parasite, et le courant

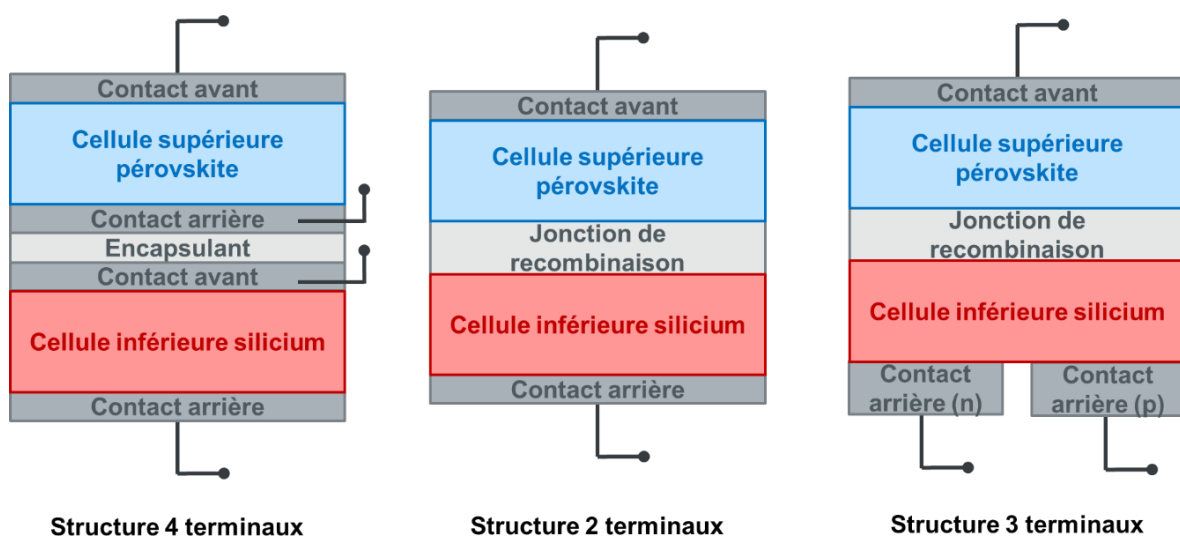


Figure 10. Méthodes d'interconnexion des cellules dans un dispositif tandem

photogénéré dans la cellule inférieure s'en trouverait diminué. Deuxièmement, cette approche possède deux circuits ce qui implique deux fois plus de connexions (fils et onduleur) que pour une cellule simple jonction. Cela implique une augmentation des coûts de production, difficilement acceptable pour le marché photovoltaïque.

L'autre méthode consiste à déposer la cellule supérieure directement sur la cellule inférieure pour former un seul bloc monolithique à deux terminaux. La fabrication de la cellule supérieure ne doit donc pas réduire les performances de la cellule inférieure, qui doit donc être stable (température, chimie...) aux procédés alors utilisés. De plus, les deux cellules sont alors en série et le courant circulant dans le dispositif est alors le courant photogénéré limitant (le plus faible) parmi les cellules. Pour limiter les pertes, il est alors nécessaire d'optimiser les deux cellules ensemble pour qu'elles produisent des courants identiques : on parle d'équilibre des courants. Il y a donc une double contrainte sur la fabrication des cellules : fabrication de la cellule supérieure avec des procédés ne dégradant pas celle inférieure et optimisation couplée des cellules pour obtenir l'équilibre des courants. Toutefois, une fois ces contraintes gérées, ces cellules tandem deux terminaux peuvent être mise en module avec les mêmes procédés que ceux habituellement utilisés pour les cellules simple jonction industrielles (sans augmentation de coûts et avec les équipements déjà utilisés).

Une approche hybride consiste à contacter les deux cellules par trois terminaux. Le dispositif tandem est alors un bloc monolithique, ce qui implique des contraintes de fabrication des cellules similaires à celles présentées pour les dispositifs 2T. L'ajout d'un deuxième contact sur la face arrière par rapport aux dispositifs 2T permet de réduire la sensibilité à l'équilibre de courants photogénérés dans les deux cellules. Par rapport aux dispositifs 2T, et selon la localisation de l'installation du panneau photovoltaïque, cela pourrait permettre des performances en condition réelle améliorées dans les régions où l'éclairement s'écarte souvent largement du spectre AM 1.5 [18]. Par rapport aux dispositifs 4T, cette approche permet de photogénérer plus de courant dans la cellule inférieure en retirant les couches de contacts et d'encapsulant situées entre les deux cellules. Cette approche semble cependant encore difficile à mettre en œuvre de manière optimisée en module en raison de la complexité des connexions (3 terminaux avec des tensions et courants différents).

Tableau 1. Avantages / inconvénients des différentes méthodes d'interconnexion

	2T	3T	4T
Fabrication des sous-cellules	-	-	+
Mise en module	+	-	-
Pertes optiques	+	+	-
Dépendance aux conditions d'ensoleillement	-	+	+

2. Cellules tandem 2T : quelle stratégie d'interconnexion ?

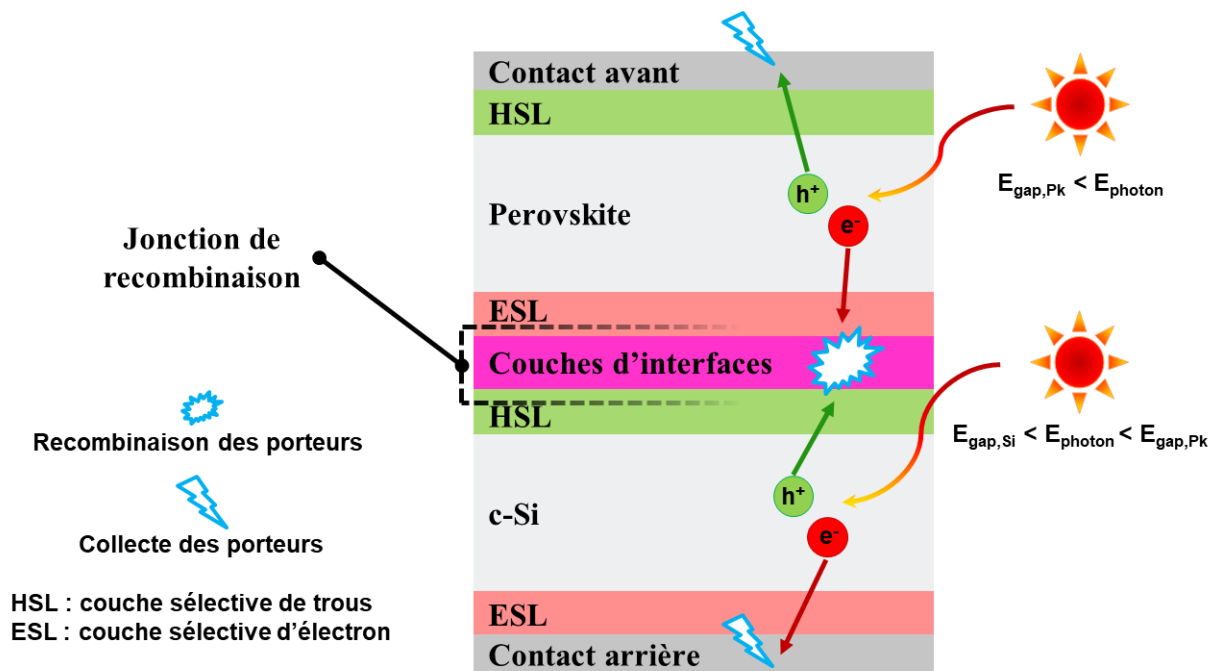
Les différents acteurs de la recherche autour des cellules photovoltaïques paraissent s'accorder autour du fait que la prochaine génération de cellules solaires intégrera les technologies silicium actuellement industrialisées dans des dispositifs tandem de hautes performances ($> 30\%$). Les cellules devraient alors être intégrées dans des dispositifs tandem à 2 terminaux pour bénéficier d'une mise en module simplifiée et peu chère. Et la cellule supérieure consistera alors très probablement en une cellule pérovskite, peu chère et dont le paramètre E_{GAP} est ajustable. Cette sous-partie traite spécifiquement de ce type de dispositifs tandem 2T pérovskite sur silicium (Pk / c-Si) et des problématiques associées.

a. Contraintes associées aux couches d'interconnexion

i. Fonctionnement d'une cellule tandem 2T

La figure 11 schématise le principe de fonctionnement d'un dispositif tandem pérovskite 2T de polarité n-i-p (sous-cellules de structures ESL (n) – absorbeur (i) – HSL (p)). La photogénération du courant s'effectue par les étapes suivantes :

- (1) Absorption des photons dans chaque sous-cellule et génération de paires e^-/h^+ ,
- (2) Séparation des porteurs vers les couches sélectives de chaque sous-cellules,
- (3a) Collecte des porteurs aux contacts avant et arrière du dispositif,
- (3b) Recombinaison à l'interface des deux sous-cellules.



Les deux cellules étant électriquement reliées en série, le courant du dispositif est alors égal au courant le plus faible des deux sous-cellules. Ces dernières doivent donc être optimisées (E_{GAP} , épaisseur, ...) de manière à convertir chacune le même nombre de photons. La tension aux bornes du dispositif est alors égale à la somme des tensions aux bornes de chaque sous-cellule.

Afin de permettre la continuité du courant, il doit y avoir recombinaison des porteurs à l'interface des deux sous-cellules au niveau d'une jonction appelée « jonction de recombinaison ».

ii. Enjeux des couches d'interconnexion

Les couches d'interconnexion permettent la connexion optique et électrique des deux sous-cellules. Ces couches sont nécessaires au bon fonctionnement de la cellule tandem et doivent être optimisées pour différents objectifs. Leur multifonctionnalité rend cependant cette optimisation complexe. Une liste non exhaustive des propriétés souhaitables pour ces couches est discutée ci-dessous.

- Jonction de recombinaison efficace

Comme illustré en figure 11 pour une structure n-i-p (p-i-n), tous les trous (électrons) collectés par HSL (ETL) de la cellule silicium doivent recombiner avec tous les électrons (trous) collectés par ESL (HTL) de la cellule pérovskite. Une recombinaison non efficace de ces porteurs implique une non-continuité du courant, ce qui induit des pertes majeures de courant et de tension menant à des cellules tandem non fonctionnelles.

- Propriétés électriques

Afin de limiter les résistances séries internes, les couches utilisées doivent idéalement être les plus conductrices possibles. Dans le même objectif, elles doivent permettre de former des contacts aussi peu résistifs que possible avec chacune des sous-cellules. Dans certains cas pratiques, il peut y avoir présence de courants de fuite (« shunts ») au sein de la sous-cellule supérieure. Des propriétés électriques anisotropes sont alors souhaitables pour ces couches d'interconnexion. La conduction transversale doit alors être maximisée pour réduire les pertes résistives alors que la conduction latérale doit être minimisée pour réduire l'impact des courants de shunt [19].

- Propriétés optiques

Cet empilement doit permettre une transmission maximale de la lumière, et plus particulièrement de la gamme spectrale infrarouge convertie efficacement par la cellule silicium. Ces couches doivent donc présenter une absorption minimisée et ainsi que de bonnes propriétés anti-réflexion dans la gamme IR. Cela implique l'utilisation de matériaux avec des indices de réfraction intermédiaires entre ceux de la cellule supérieure à grand E_{GAP} et ceux de la cellule inférieure à petit E_{GAP} . Idéalement, ces couches peuvent être très réfléchissantes pour la gamme spectrale d'absorption de la pérovskite (< 800 nm) afin de réfléchir les photons les plus énergétiques vers la cellule pérovskite pour une efficacité de conversion optimale.

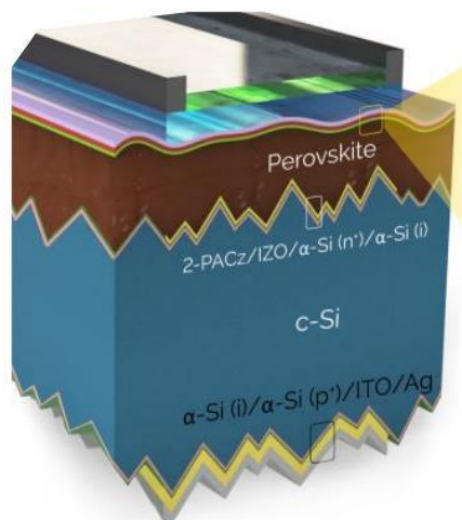
- Propriétés de passivation

Les procédés de fabrication de ces couches doivent être adaptés pour maximiser la durée de vie des porteurs et limiter les recombinaisons parasites au sein de chaque sous-cellule. Premièrement, la fabrication de ces couches ne doit pas dégrader la qualité des couches utilisées pour la passivation de surface de la sous-cellule inférieure. Ensuite, elle doit permettre la formation d'un « substrat » adapté et favorable au dépôt de la sous-cellule supérieure de haute performance. Finalement, pour un objectif industriel de réduction des coûts et d'augmentation de la cadence de production, le nombre de couches doit être minimisé. Celles-ci peuvent alors jouer le double rôle de « couches d'interconnexion » pour le dispositif tandem et de « couches de passivation » pour une des sous-cellules.

b. Oxydes transparents conducteurs

La méthode la plus répandue consiste à connecter les deux sous-cellules grâce à une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). De telles couches sont couramment utilisées pour fabriquer les électrodes de contact dans les cellules pérovskite et silicium à hétérojonction. Elles bénéficient donc de procédés relativement matures et robustes. De plus, leurs propriétés de contact avec les couches mises en œuvre dans ces cellules pérovskite et silicium sont connus et peu résistifs. Ces couches de OTC permettent également la recombinaison efficace des porteurs de charge par effet tunnel inter-bande assisté par des défauts.

Les OTC basés sur des oxydes d'indium dopés permettent le meilleur couplage entre propriétés optiques (forte transmission) et propriétés électriques (forte conduction). On relève également que ces OTC sont de type n^+ et permettent de former une jonction de recombinaison efficace avec le HSL de la cellule silicium en configuration nip ou le HSL de la cellule pérovskite en configuration pin. Ces couches sont donc versatiles et peuvent être utilisées (i) en configuration p-i-n comme n-i-p et (ii) avec la majorité des couches intervenant dans les cellules silicium et pérovskite. Elles se positionnent donc actuellement comme le procédé d'interconnexion de référence pour la fabrication de dispositifs tandem pérovskite



$$S = 1 \text{ cm}^2$$

$$V_{OC} = 1974 \text{ mV}$$

$$I_{SC} = 21,0 \text{ mA.cm}^{-2}$$

$$FF = 81,3 \%$$

$$PCE = 33,7 \% [20]$$

Figure 12. Cellule solaire tandem Pk / c-Si (SHJ)

sur silicium de hautes performances. La cellule tandem Pk / c-Si détenant actuellement le record d'efficacité mondiale (sous-cellule inférieure silicium à hétérojonction) utilise ainsi une couche IZO pour assurer l'interconnexion entre les deux sous-cellules (figure 12). Le dispositif tandem record fabriqué avec une sous-cellule inférieure possédant des contacts passivés haute température de type TOPCon est présenté en figure 13. Il utilise également une couche de OTC basé sur l'indium : ITO. Ces couches OTC basées sur des oxydes d'indium dopés permettent actuellement l'obtention des rendements records, deux limitations principales peuvent cependant leur être attribuées : (i) l'indium est un matériau critique et son utilisation pourrait limiter le déploiement de ces technologies depuis l'échelle laboratoire vers l'échelle industrielle, et (ii) ces OTC fortement dopés mènent à des réflexions parasites et à une absorption des porteurs libres dans la région proche infrarouge non négligeables [21], [22], [23].

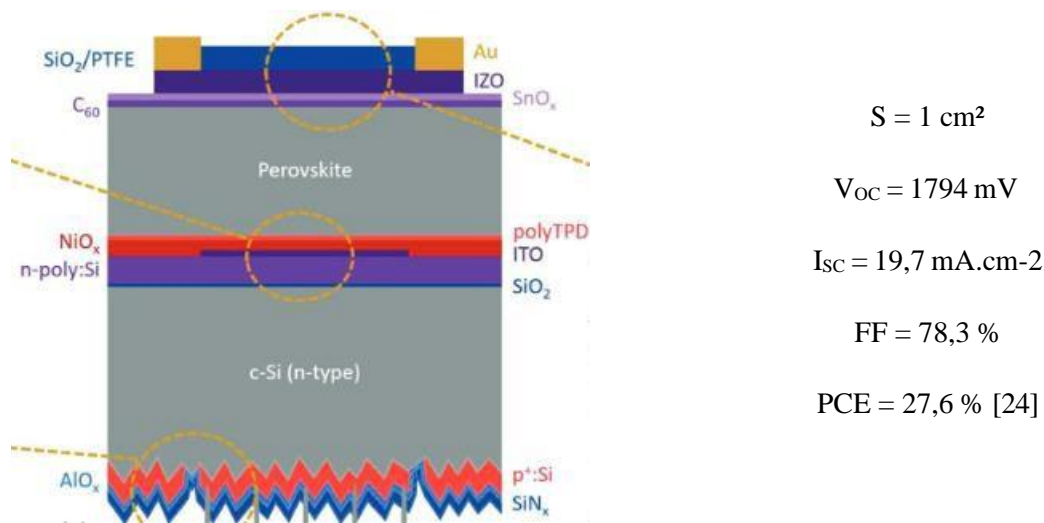


Figure 13. Cellule solaire tandem Pk / c-Si (TOPCon²)

c. Diode tunnel en silicium

La seconde approche consiste à assurer la recombinaison des porteurs par une diode tunnel en silicium : Si (p⁺⁺) – Si (n⁺⁺). Ces diodes mettant en jeu des couches de silicium très fortement dopées sont décrites par Esaki[25]. Elles permettent de forts courants tunnel bande à bande assurant une recombinaison idéale des porteurs. Cette approche est basée sur des couches de silicium, usuellement développée pour la fabrication de cellules solaires c-Si. Les méthodes et équipements de dépôt sont donc des technologies matures et facilement industrialisable. Cette approche permet de résoudre les deux problématiques principales du procédé de référence utilisant de l'indium avec l'obtention (i) d'une jonction de recombinaison sans indium, et (ii) de propriétés optiques optimales. En effet, l'absorption parasite des porteurs libres dans la gamme proche infrarouge (> 700 nm) pourrait être réduite pour ces couches. Il est également possible d'utiliser des couches de silicium alliées à de l'oxygène ou du carbone (SiO, SiC) pour ajuster leur E_{GAP}, et ainsi permettre une continuité optique optimale entre l'absorbeur à large E_{GAP} de la sous-cellule supérieure et celui à petit E_{GAP} de celle inférieure [18]. De plus, ces couches de silicium sont latéralement beaucoup plus résistives que les couches de TCO de référence ce qui

permet potentiellement de réduire drastiquement l'impact des shunts dans la sous-cellule supérieure. Cette approche est donc particulièrement adaptée pour la fabrication de dispositifs tandem texturés particulièrement sujet à la présence de shunt [26], [27].

Des rendements supérieurs à 25% ont été publiés avec cette approche pour des cellules tandem Pk / c-Si utilisant des sous-cellules inférieures silicium à hétérojonction, figure 14. La diode tunnel est alors fabriquée en déposant à basse température deux couches nanocristallines de silicium fortement dopées sur le contact passivé a-Si:H.

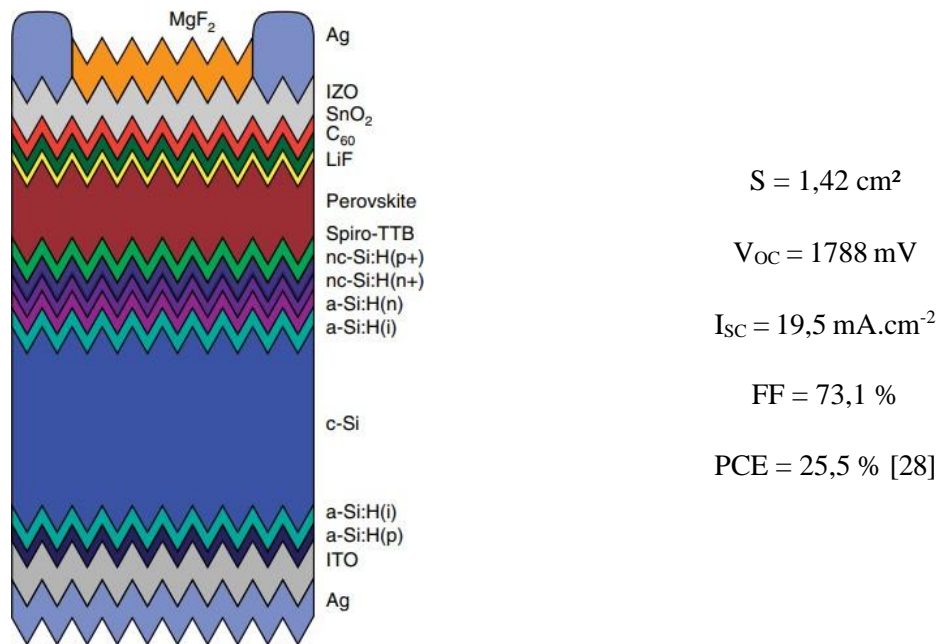


Figure 14. Cellule solaire tandem Pk / Si (SHJ) utilisant une interconnexion par diode tunnel

Des rendements de 24,9% ont également été obtenues pour des dispositifs tandem Pk / c-Si utilisant des sous-cellules inférieures TOPCon² et intégrant des diode tunnel en silicium comme jonction de recombinaison (figure 15). La diode tunnel est alors obtenue en déposant une couche de silicium fortement dopée (ici nc-Si:H (p⁺)) sur la couche de silicium du contact passivé (ici nc-SiC_x(n)). L'utilisation de sous-cellules inférieures à contacts passivés hautes températures faisant intervenir des couches de silicium fortement dopées, le nombre d'étapes nécessaires à la fabrication de la diode tunnel de recombinaison se trouve réduit (diode tunnel en silicium *in-situ* directement fabriquée sur le contact passivé). Autre aspect positif, on dispose alors d'une stabilité plus élevée en température (jusqu'à ≈ 800°C) ce qui permet d'élargir les possibilités de procédés utilisables pour le dépôt des couches de silicium fortement dopées de la diode tunnel en silicium.

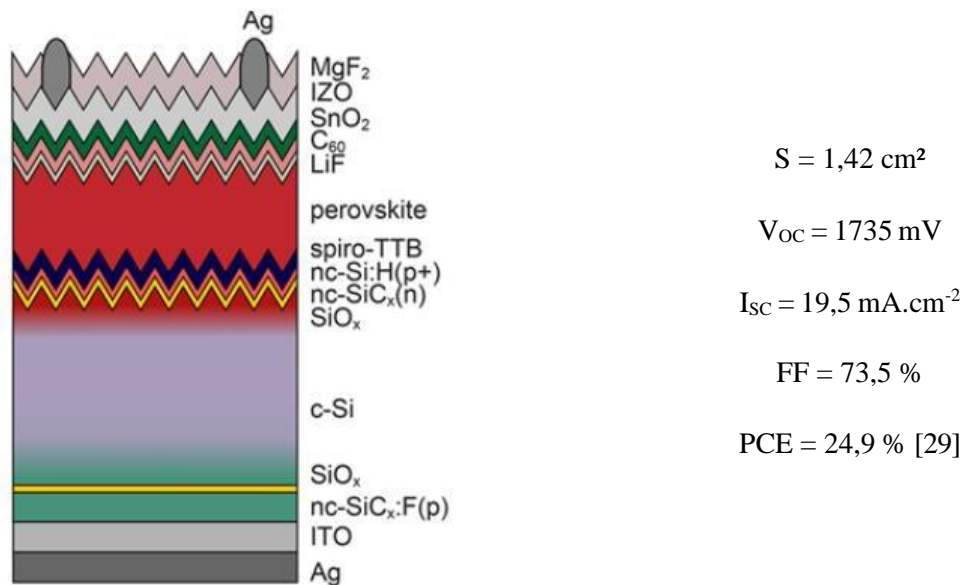


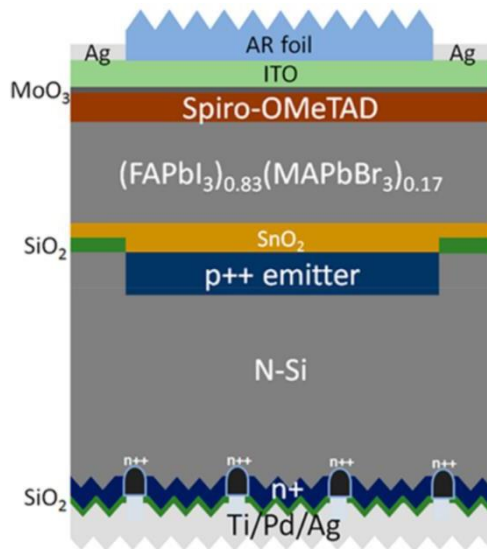
Figure 15. Cellule solaire tandem Pk / Si (TOPCon²) utilisant une interconnexion par diode tunnel

d. Jonction de recombinaison directe

La dernière approche consiste à déposer la sous-cellule supérieure pérovskite directement sur la sous-cellule inférieure en silicium. La recombinaison intervient alors à l'interface entre la dernière couche de la sous-cellule silicium et la première couche de la sous-cellule pérovskite : HSL (ESL) du silicium et ESL (HSL) de la pérovskite pour une structure n-i-p (p-i-n). Cela implique de fortes contraintes sur les propriétés de ces couches qui doivent permettre à la fois une excellente passivation des sous-cellules ainsi que la recombinaison efficace des porteurs de charge.

Cette approche ne fait intervenir aucune couche d'interface entre les deux sous-cellules, plaçant cette approche comme idéale d'un point de vue industriel. Elle permet également de s'affranchir des deux principaux défauts de l'approche référence basée sur des couches de TCO, avec l'obtention (i) d'une jonction de recombinaison sans indium, et (ii) de propriétés optiques optimales.

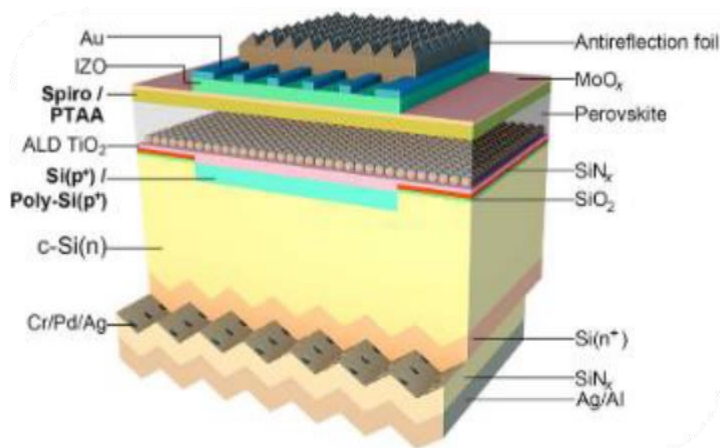
Des couches de silicium fortement dopées sont nécessaires à la formation de jonctions de recombinaison efficaces. Les seuls résultats d'intégrations tandem Pk / c-Si sans couche d'interface sont obtenus, à notre connaissance, avec des sous-cellules en silicium fabriquées par des procédés hautes températures. En effet, les couches cristallines activées à haute température (structure de type PERC, TOPCon, TOPCon²) permettent l'obtention de taux de dopants actifs beaucoup plus importants que celles amorphes activées à basse température (structure de type SHJ). La tendance récente visant à remplacer la couche amorphe des cellules SHJ par des couches nanocristallines pourrait cependant ouvrir la voie vers la fabrication de cellule tandem Pk/c-Si (SHJ) sans couches d'interface.



$S = 16 \text{ cm}^2$
 $V_{OC} = 1740 \text{ mV}$
 $I_{SC} = 16,2 \text{ mA.cm}^{-2}$
 $FF = 78 \%$
 $PCE = 21,9 \%$ [30]

Figure 16. Cellule solaire tandem Pk / c-Si

Les figures 16 et 17 présentent des résultats obtenus pour des dispositifs tandem Pk / c-Si sans couche d'interface supplémentaire entre les deux sous-cellules. Sur la figure 17, la jonction de recombinaison est alors réalisée par le contact direct entre une couche de SnO₂ (ESL de la cellule pérovskite) et une couche de silicium fortement dopée de type p (HSL de la cellule silicium) fabriquée par diffusion de bore (procédé de type PERC). Pour la figure 17, la jonction de recombinaison est assurée par le dépôt d'une couche TiO₂ (ESL de la cellule pérovskite) sur le poly-Si (p⁺) du contact passivé de la sous-cellule silicium (HSL). Bien qu'encore non optimisée, cette approche permet l'obtention de rendements et de facteurs de forme prometteurs ce qui témoigne de son potentiel.



$S = 1 \text{ cm}^2$
 $V_{OC} = 1763 \text{ mV}$
 $I_{SC} = 17,8 \text{ mA.cm}^{-2}$
 $FF = 78,1 \%$
 $PCE = 24,5 \%$ [31]

Figure 17. Cellule solaire tandem Pk / Si (TOPCon)

3. Contact passivé TOPCon pour la sous-cellule inférieure

Les cellules silicium utilisant les contacts passivés TOPCon sont en passe de devenir la principale technologie produite sur le marché photovoltaïque (devant les technologies SHJ selon l'ITRPV). De plus, ces cellules fabriquées avec des procédés hautes températures bénéficient de couches

de silicium très fortement dopées ainsi que d'une excellente stabilité thermique en comparaison avec leurs homologues fabriqués avec des procédés basse température (SHJ). Cela permet plus de versatilité pour le choix de la méthode d'interconnexion lors d'une intégration en dispositif tandem. Ces cellules intégrant des contacts passivés TOPCon apparaissent donc comme d'excellentes candidates pour la réalisation des sous-cellules inférieures en silicium des dispositifs tandem 2T.

a. Fonctionnement du contact passivé TOPCon

Ces contacts passivés haute température TOPCon sont composés de l'empilement d'une couche de silicium fortement dopée sur un film mince d'oxyde de silicium (poly-Si / SiO_x).

Les forts taux de dopage actif présents dans les couches de poly-Si permettent de créer une courbure de bande et un champ électrique dans le substrat de silicium cristallin (figure 18). Cela permet d'attirer un type de porteurs vers la surface du c-Si tout en repoussant les porteurs de type opposé (séparation et sélectivité des charges). Il y a donc diminution des recombinaisons parasites à la surface du silicium : on parle de « passivation par effet de champ ». La séparation des porteurs de charge est habituellement expliquée par ces effets de champ. Würfel & al propose cependant une autre contribution basée sur des gradients de conductivité des porteurs dans la cellule [32]. En effet, la conductivité des électrons (trous) est grande aux abords du contact passivé n (p) alors que celle des trous (électrons) est faible :

$$\sigma_e = e \times n_e \times \mu_e \quad (3)$$

$$\sigma_t = e \times n_t \times \mu_t \quad (4)$$

avec, σ_e et σ_t les conductivités des électrons et des trous, e la charge élémentaire électronique, n_e et n_t le nombre d'électrons et de trous libres et μ_e et μ_t les mobilités des électrons et des trous.

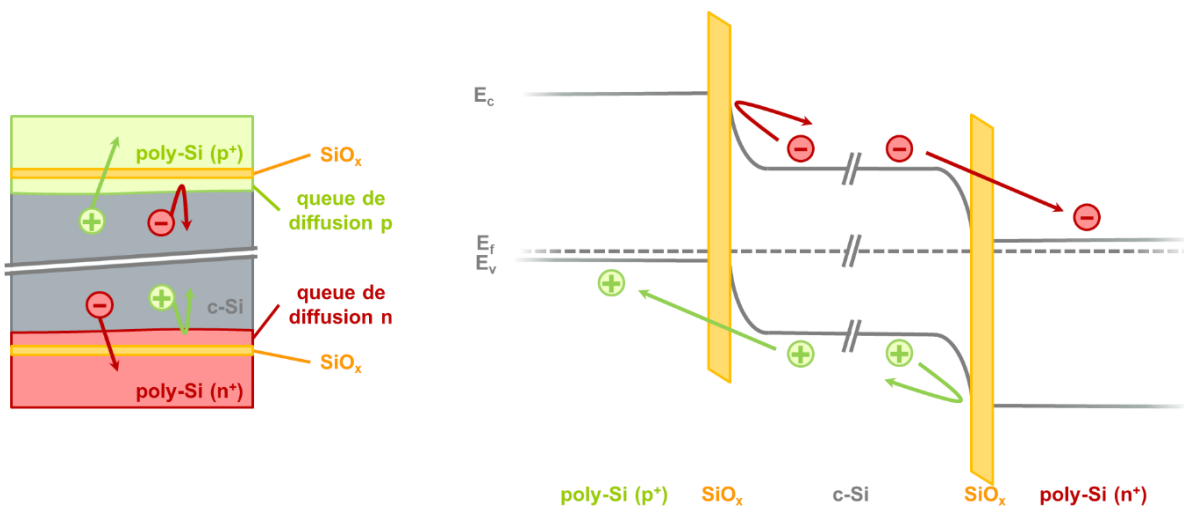


Figure 18. Représentation schématique d'une cellule TOPCon² intégrant des contacts passivés et du diagramme de bande associé

L'oxygène présent dans les films minces SiO_x permet de saturer les liaisons pendantes (sites de recombinaisons parasites) présentes à la surface du silicium du substrat. Il en résulte une amélioration significative de la durée de vie des porteurs de charge dans le substrat c-Si : on parle de « passivation chimique » [33]. Ce film d'oxyde SiO_x forme également une barrière qui peut améliorer la sélectivité du transport des charges. Le transport des charges à travers ce film d'oxyde SiO_x , pourtant isolant, peut s'expliquer par effet tunnel et / ou la présence de pinhole (nano-trous dans la couche SiO_x) [34], [35], [36]. En réalité, le transport à travers SiO_x est souvent un mélange entre ces deux contributions en fonction des propriétés du film (épaisseur / densité, présence de pinhole, ...), et est donc fortement dépendant des conditions de fabrication du contact passivé.

b. Procédés de fabrication

i. Films minces d'oxyde tunnel SiO_x

La première étape de fabrication du contact passivé consiste à déposer le film d'oxyde tunnel SiO_x . Usuellement des épaisseurs comprises entre 1 nm et 2 nm sont visées afin de permettre à la fois une excellente passivation chimique des surfaces du substrat c-Si et le transport efficace des porteurs de charges. On distingue trois principales méthodes de fabrication :

- Croissance par voie chimique : les surfaces c-Si sont oxydées par une solution oxydante telle que par exemple l'acide nitrique ou l'eau dé-ionisée ozonée [37], [38]. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir être réalisée avec les équipements utilisés pour nettoyer les plaquettes de c-Si au début de la fabrication des cellules.
- Croissance thermique : l'oxydation thermique des surfaces de c-Si s'effectue généralement entre 500°C et 700°C dans un four de recuit sous atmosphère riche en oxygène [39], [13]. Cette croissance peut s'effectuer de manière *in-situ* avant le dépôt des couches de silicium actives dans un tube LPCVD.
- Oxydation par plasma : le film SiO_x est alors déposé par ionisation d'un précurseur gazeux riche en oxygène, par exemple CO_2 ou N_2O [40]. Ce dépôt peut s'effectuer de manière *in-situ* avant le dépôt des couches de silicium active dans un réacteur PECVD.

Différentes méthodes permettent la croissance contrôlée de films d'oxyde tunnel SiO_x ultraminces (< 2 nm). La méthode privilégiée est le plus souvent celle qui simplifie le procédé de fabrication du contact passivé (croissance *in-situ* et mutualisation des équipements).

ii. Couches actives de silicium

La seconde étape de fabrication consiste à déposer les couches actives de silicium. L'épaisseur ciblée est comprise entre 10 nm et 200 nm selon l'application visée. De nombreuses méthodes de dépôt coexistent : ALD assistée par plasma, CVD activé par filament chaud, PVD, ... Cependant deux méthodes principales de CVD, à basse pression (LVCVD) et assistée par plasma (PECVD), sont

majoritaires et se partagent l'essentiel du marché [41], [42].

La technique LPCVD est une méthode de dépôt couramment utilisée en microélectronique et donc particulièrement mature. Elle permet de déposer des couches homogènes amorphes ou polycristallines selon la température du dépôt [43]. Il s'agit d'une technique double face ce qui s'avère être un avantage pour des cellules intégrant des contacts poly-Si / SiO_x sur les deux faces (structure TOPCon²). Cela peut cependant être un désavantage pour des cellules intégrant ce contact passivé seulement sur une seule face (structure TOPCon), il est alors nécessaire de retirer par gravure chimique la couche de poly-Si déposée sur une des faces.

La technique PECVD permet le dépôt de couches de silicium amorphes simple face intrinsèques ou dopées *in-situ*. Il est également possible de fabriquer des couches de poly-Si alliées avec des atomes de C ou O pour en optimiser les propriétés optiques [44], [45]. Les couches amorphes déposées sont généralement riches en hydrogène. L'accumulation d'hydrogène dans la couche peut mener à la des phénomènes de cloquage, appelés « blister » [46]. Les paramètres de dépôt ainsi que le traitement de surface du c-Si doivent donc être optimisés spécifiquement pour prévenir l'apparition de ces défauts.

Le dopage des couches de silicium peut être réalisé de manière *in-situ* en ajoutant des gaz riches en dopant (B₂H₆, PH₃, ...) dans la chambre pendant le dépôt. Il peut également s'effectuer de manière *ex-situ* par diffusion ou implantation dans les couches de silicium intrinsèques. Pour simplifier les procédés, le dopage des couches de silicium actives *in-situ* est habituellement privilégié (une étape de moins). Cela peut cependant réduire la vitesse de dépôt pour une fabrication par voie LPCVD et intensifier les défauts de blister pour la voie PECVD (précurseurs dilués dans H₂) [47], [48], [49].

iii. Recuit du contact passivé

La dernière étape de fabrication est le recuit du contact passivé. Son objectif est de permettre la cristallisation des couches de poly-Si ainsi que l'activation optimale des dopants. Cette étape est usuellement réalisée dans un tube de recuit thermique entre 700 °C et 1050°C sous atmosphère N₂ avec une durée supérieure à 5 minutes [50], [51], [41]. Une méthode alternative consiste à cristalliser et activer les empilements poly-Si / SiO_x par des recuits rapides (< 10s). La motivation principale est l'industrialisation des procédés avec un gain sur les cadences de production et / ou une réduction du nombre d'étapes de fabrication (par exemple : co-recuit rapide pour activer les contacts passivés et la métallisation sur des cellules de structure TOPCon) [52], [53], . Ces recuits rapides sont alors effectués dans des fours à lampes IR.

c. Principales limitations & enjeux

i. Propriétés optiques

Les contacts passivés permettent l'obtention d'excellentes qualités de passivation ($V_{oc} > 730$ mV). Cependant, les couches de silicium dopées utilisées présentent de fortes absorptions

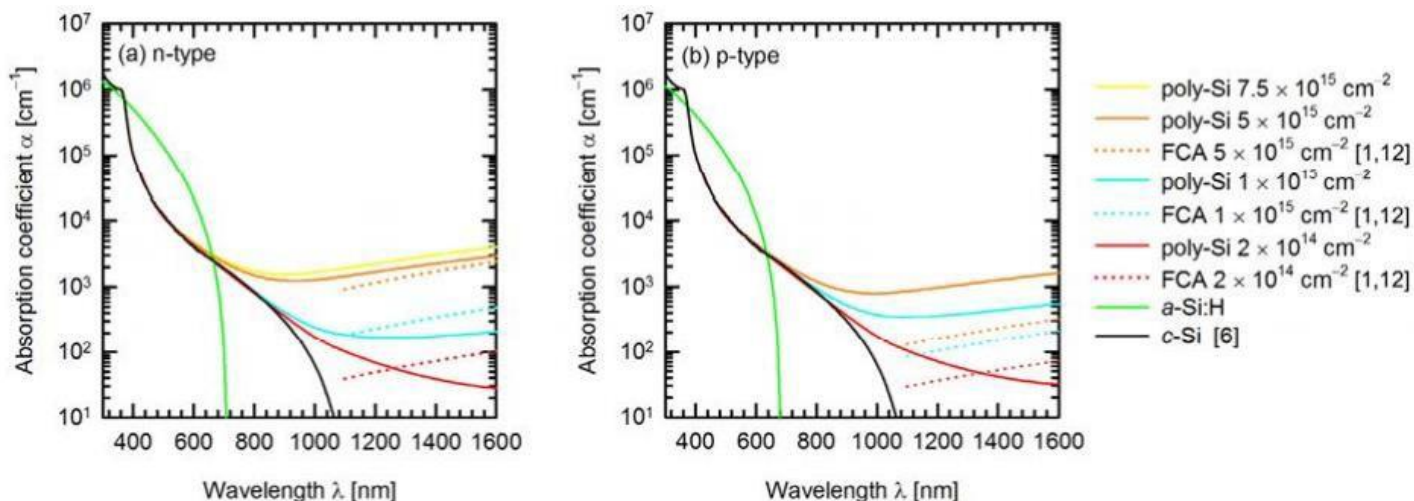


Figure 19. Spectres d'absorption de couches c-Si, a-Si:H, et poly-Si implantées à différentes doses

Image tirée des travaux de S. Reiter & al

parasites. L'intégration de ces contacts passivés en face avant des cellules solaires conduit donc à d'excellentes valeurs de V_{OC} mais à des J_{SC} limités. Cela explique pourquoi les cellules solaires de type TOPCon intègrent des contacts passivés poly-Si / SiO_x en face arrière mais gardent un émetteur diffusé en face avant comme la technologie PERC.

La figure 19 présente les spectres d'absorption de couches c-Si, a-Si:H, et poly-Si dopées ex-situ par une implantation à dose variable, comme mesuré par S. Reiter & al [54]. Les auteurs montrent que l'absorption parasite des couches de poly-Si est principalement située dans la gamme des faibles longueurs d'onde (< 800 nm). La problématique d'absorption dans les couches poly-Si devrait être moins importante pour une application en tant que sous-cellule inférieure dans un dispositif tandem (éclairage tronqué < 800 nm). Pour la fabrication de sous-cellules inférieures silicium à haute température, l'intégration des contacts passivés pourrait alors se faire à la fois en face arrière et avant. Les auteurs montrent cependant que l'absorption des porteurs libres dans les couches poly-Si n'est pas négligeable dans la gamme d'absorption de la sous-cellule inférieure (800 nm – 1100 nm). Si l'utilisation de contact poly-Si / SiO_x en face avant semble avantageuse pour la passivation de la sous-cellule silicium, une épaisseur de poly-Si aussi mince que possible et / ou des taux de dopants optimisés devront être utilisés pour limiter les absorptions parasites.

Pour une application en dispositif tandem, il est également important de limiter les réflexions parasites aux différentes interfaces de l'empilement. L'utilisation de couches de silicium alliées à des atomes de C ou O (poly-SiC_x ou poly-SiO_y) permet une meilleure progressivité des indices optiques entre la sous-cellule supérieure (grand E_{GAP}) et celle inférieure (petit E_{GAP}) conduisant à la diminution des réflexions parasites [43].

Pour conclure, malgré des propriétés de passivation excellentes, les contacts TOPCon semblent à proscrire pour la face avant des cellules solaire simple jonction en raison d'absorptions parasites trop

importantes. L'application comme sous-cellule inférieure implique un éclairage tronqué (> 800 nm) qui limite l'influence de ces absorptions parasites. Les contacts passivés semblent alors être d'excellents candidats pour la passivation également de la face avant de sous-cellules inférieures en c-Si. Pour optimiser les propriétés optiques des dispositifs tandem il conviendra alors de (i) réduire au maximum l'épaisseur des couches poly-Si (\sphericalangle absorptions parasites), et de (ii) allier ces couches à des atomes de C ou O pour obtenir une progressivité d'indice optique entre les différentes couches de l'empilement (\sphericalangle réflexions parasites).

ii. Qualité de passivation

L'application d'une étape d'hydrogénation aux contacts passivés permet d'améliorer drastiquement les propriétés de passivation des contacts passivés. D'excellentes valeurs d' iV_{oc} (730 mV – 740 mV) sont alors obtenues pour des empilements poly-Si / SiO_x dopés bore ou phosphore [55], [56], [57], [58], [59], [60] sur des échantillons de passivation symétriques. Les gains à l'hydrogénation s'expliquent par une excellente « passivation chimique » des interfaces SiO_x / c-Si grâce à l'hydrogène qui vient réduire la densité de défauts d'interface [61], [62], [63].

La méthode la plus efficace pour hydrogéner un contact passivé poly-Si / SiO_x consiste à déposer une couche diélectrique riche en hydrogène comme le nitrure de silicium ($SiN_x:H$) ou l'oxyde d'aluminium (AlO_x) [64]. Le dépôt est alors généralement effectué dans la gamme $350^\circ C - 500^\circ C$ pour activer la diffusion de l'hydrogène vers le film SiO_x du contact passivé, et / ou l'empilement $SiN_x:H$ / poly-Si / SiO_x est recuit ultérieurement. La configuration tandem 2T implique cependant un contact électrique entre les couches de poly-Si du contact passivé en face avant et la sous-cellule supérieure. Ces couches diélectriques (isolantes) doivent alors être retirées par gravure chimique par exemple. Ce procédé (dépôt diélectrique - recuit pour diffuser H – gravure) est trop complexe et doit être simplifié. Il est alors préférable de privilégier une hydrogénation par une méthode sans dépôt de couches isolantes, par exemple par un recuit sous atmosphère H_2 (FGA) pour hydrogéner le contact passivé en une seule étape [65].

iii. Propriétés électriques

Le courant à travers un contact passivé poly-Si / SiO_x est limité principalement par le transport des charges à travers le film mince SiO_x isolant. Le transport s'effectue alors par deux contributions : effet tunnel et / ou pinhole.

L'effet tunnel est le mécanisme de transport principal pour des contacts passivés activés à basse température. Le courant tunnel diminue exponentiellement avec la largeur de la barrière et la couche SiO_x doit alors être relativement mince. Selon les travaux de Kale & al présentés en figure 20, l'épaisseur du film SiO_x doit être inférieure à 1,6 nm [66]. Une légère augmentation d'épaisseur (1,6 nm \rightarrow 1,9 nm) conduit alors à une augmentation drastique de la résistivité du contact passivé ($\times 10^5$).

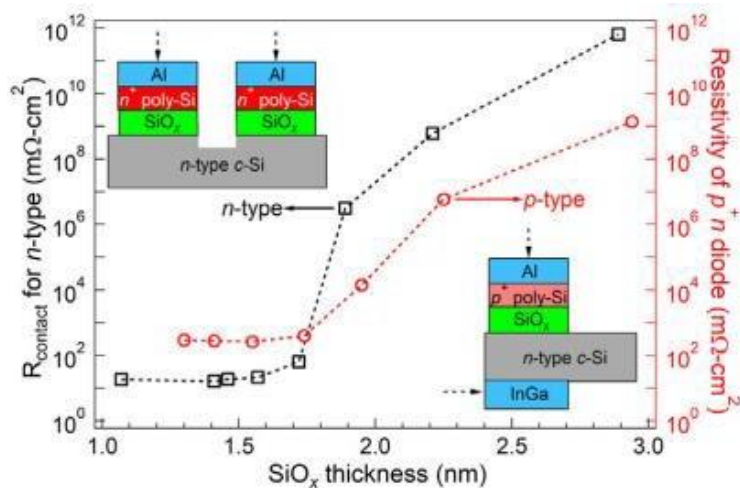


Figure 20. Influence de l'épaisseur de l'oxyde tunnel sur la résistivité spécifique du contact passivé poly-Si / SiO_x

Image tirée des travaux de Kale & al

Les pinhole sont des nano-trous apparaissant dans la couche SiO_x lors du recuit. La figure 21 présente une étude menée par Polzin & al sur la corrélation entre densité de pinhole et résistivité du contact passivé [67]. Premièrement, on remarque que la densité de pinhole augmente avec le budget thermique, elle est ainsi multipliée par 100 lorsque la température de recuit est augmentée de 850°C à 975°C. Cette augmentation de la densité de pinhole est associée à une réduction par 10 de la résistivité spécifique du contact passivé. Deuxièmement, la densité de pinhole est plus importante pour des films d'oxyde minces, plus sensibles au budget thermique du recuit. Les films SiO_x plus résistifs doivent donc être activés à plus haute température de manière à créer assez de pinhole pour permettre le transport efficace des porteurs de charge.

L'augmentation de la densité de pinhole induit une amélioration de la conductivité du contact

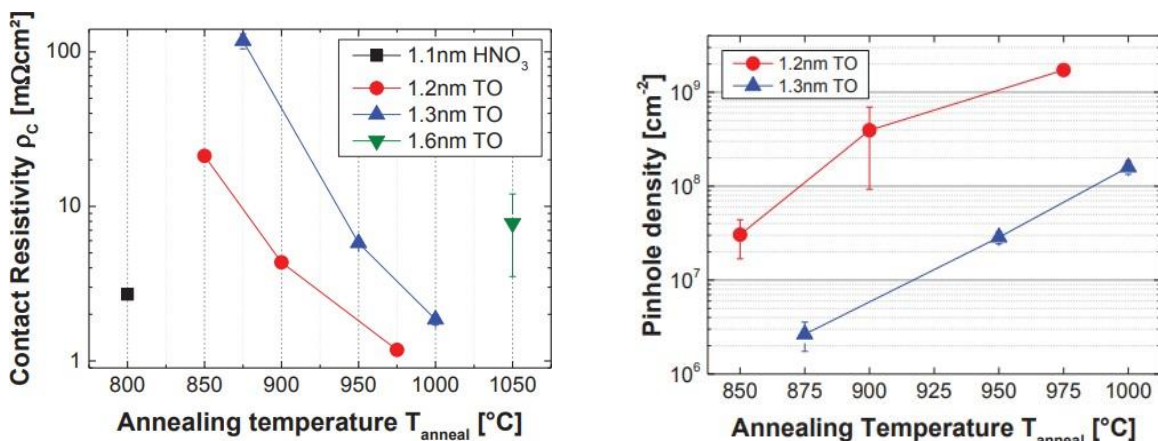


Figure 21. Influence de la température de recuit du contact passivé poly-Si/SiO_x sur la résistivité du contact et la densité de pinhole

Image tirée des travaux de Polzin & al

passivé. Cependant, ces pinhole (nano-trous) sont l'amorce des mécanismes de rupture du film SiO_x . Une trop grande densité de pinhole et / ou l'apparition de pinhole trop larges conduit à une détérioration de l'interface poly-Si – c-Si par rupture du film SiO_x interfacial. Il en résulte une dégradation importante de la passivation des surfaces c-Si. Il s'agit donc d'appliquer au contact passivé le budget thermique permettant d'obtenir la densité de pinhole idéale permettant le meilleur compromis entre transport des charges et passivation des surfaces.

d. Diode tunnel silicium *in-situ* sur TOPCon

i. Propriétés

L'intégration de cellules à contacts passivés poly-Si/ SiO_x dans des dispositifs tandem 2 terminaux requiert le développement de méthodes d'interconnexion spécifiques. Plusieurs groupes ont montré que cette interconnexion peut être assurée par une diode tunnel en silicium. Pour une structure nip, la figure 22 présente un schéma de l'empilement d'interconnexion alors envisageable. La diode tunnel doit alors remplir les multiples fonctions suivantes :

- Jonction de recombinaison efficace,
- Procédés de fabrication industrialisables,
- Passivation efficace de la sous-cellule inférieure en silicium,
- Propriétés électriques anisotropes : conduction transversale maximale (diminution des résistances série) et latérale minimale (diminution de l'influence de courant de shunt) [19],
- Absorptions / réflexions parasites minimales.

Pour réduire le nombre de couches mises en jeu dans cet empilement, certaines couches de poly-Si jouent le double rôle de passivation et de recombinaison (poly-Si (p^+) sur l'exemple en figure 22). Les fonctions de la diode tunnel silicium formant la jonction de recombinaison et du contact passivé sont alors entremêlées. On peut parler de « diode tunnel passivante » : poly-Si (n^+) / poly-Si (p^+) / SiO_x (pour l'exemple n-i-p en figure 22).

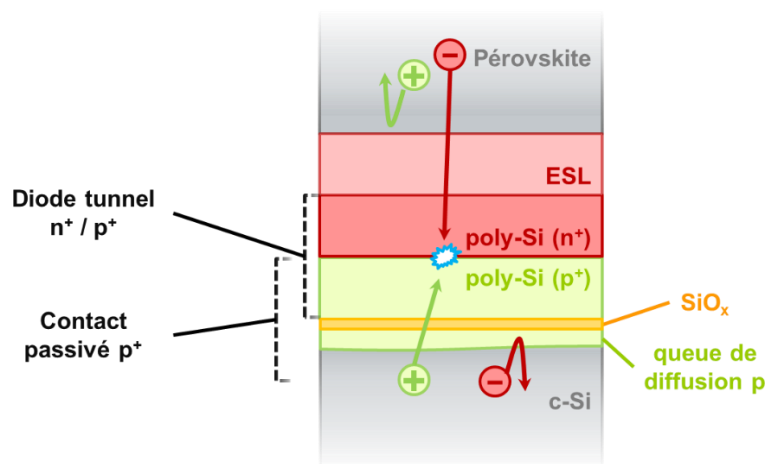


Figure 22. Structure schématique de l'interconnexion des sous-cellules par une diode tunnel silicium

ii. Principe de fonctionnement

Ces diodes tunnel sont une jonction pn permettant le transport des charges par effet tunnel bande à bande. Esaki décrit ces diodes en 1958 et pose les deux prérequis suivant pour la formation d'une diode tunnel Esaki efficace [17] :

- Une zone de charge d'espace mince,
- Des couches de semi-conducteurs p et n dégénérées.

Pour notre application faisant intervenir des diode tunnel en silicium cela implique l'obtention de taux de dopants actifs élevés dans les couches p et n, et d'un profil abrupt aux abords de la jonction. La figure 23 présente les diagrammes de bandes simulés avec SCAPS pour des jonctions pn avec différents taux de dopage actif [56]. Pour cet exemple idéal, des couches de silicium cristallin et des taux de dopants actifs identiques dans les couches n et p sont considérés. Pour des taux de dopants actifs inférieurs à 10^{19} dopants.cm⁻³ la jonction pn ne permet pas le transport par effet tunnel bande à bande (BTBT). Le transport par effet tunnel des porteurs entre la bande de valence de la couche p et la bande de conduction de la couche n peut néanmoins s'avérer possible mais doit alors être assisté par des défauts (TAT). Pour des taux de dopages actifs supérieurs à 10^{19} dopants.cm⁻³ les couches de silicium sont dégénérées et le transport BTBT est activé : la jonction pn est alors qualifiée de diode tunnel Esaki. L'augmentation des taux de dopages actifs permet de réduire la largeur de la zone de charge d'espace (ZCE) et d'augmenter la dégénérescence des couches actives. Pour les porteurs de charge cela implique la réduction de la largeur de barrière à traverser et l'augmentation du nombre d'états accessibles. L'augmentation des taux de dopants actifs permet donc une augmentation du courant BTBT.

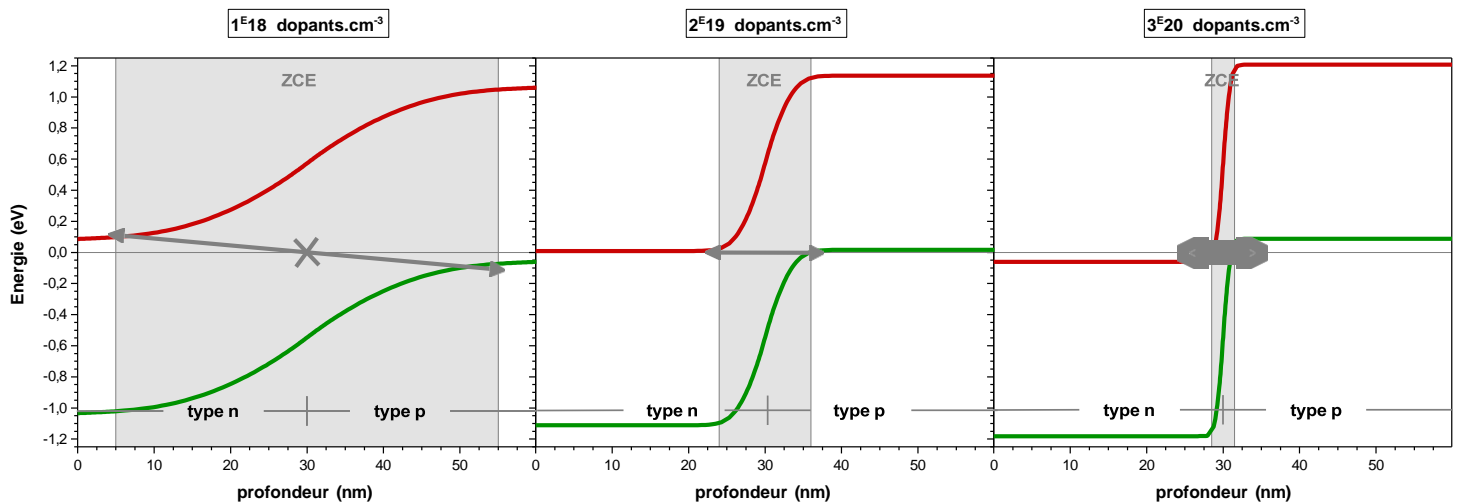


Figure 23. Diagramme de bande d'une jonction p-n pour différents taux de dopage actif

iii. Fabrication et caractérisation

La figure 24 présente le procédé de fabrication et la structure d'une diode tunnel en silicium passivante. Il s'agit d'une représentation schématique du cas d'une polarité n-i-p, poly-Si (n⁺) / poly-Si (p⁺) / SiO_x. Un procédé similaire non présenté peut être utilisé pour des structures de polarité p-i-n, poly-Si (p⁺) / poly-Si (n⁺) / SiO_x.

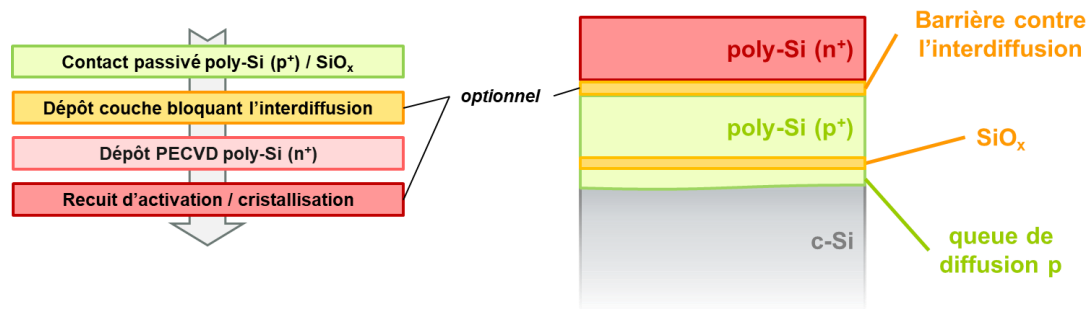


Figure 24. Procédé de fabrication et structure d'une diode tunnel silicium passivante (exemple n-i-p)

Les contacts TOPCon sont fabriqués avec les procédés décrits précédemment dans la partie 3.b selon les méthodes spécifiques à chaque groupe. La couche supérieure de la diode tunnel est ensuite déposée sur le contact passivé. Habituellement, ce dépôt s'effectue par voie PECVD (simple face) et le dopage est réalisé *in-situ* en ajoutant un gaz contenant l'élément dopant (B_2H_6 , PH_3 , ...) au mélange de précurseurs [29], [68], [69], [70]. Ultérieurement, une étape de recuit peut être implémentée. Bien que non obligatoire, celle-ci permet une cristallisation et une activation des dopants optimales pour la couche de silicium déposée par PECVD. Cette étape de recuit permet également une diminution importante de la résistivité de contact de la diode tunnel silicium [71]. Ce recuit engendre cependant une problématique d'interdiffusion de dopants entre la couche p^+ et la couche n^+ , conduisant à la diminution des taux de dopages actifs et à l'élargissement de la ZCE. Ces effets engendrent une diminution du courant tunnel et une augmentation de la résistivité de contact de la diode tunnel. Il convient alors d'utiliser des méthodes de recuits rapides ($< 10s$) qui permettent d'appliquer de fortes températures ($> 800^\circ C$) tout en minimisant le budget thermique. Afin de réduire l'interdiffusion des dopants lors du recuit, une étape peut être ajoutée au processus de fabrication afin d'intégrer une couche barrière contre la diffusion entre les couches n^+ et p^+ . Il s'agit habituellement de couches d'oxydes ou de nitrure (SiO_x , HNO_3 , SiN_x , ...) très fines (< 2 nm). Ces couches impliquent une légère augmentation de la résistivité de contact de la diode tunnel mais permettent d'obtenir une très bonne stabilité thermique (RTP jusqu'à $950^\circ C$) [72].

Conclusions de l'état de l'art, approche et objectifs de thèse

Le marché des cellules solaires photovoltaïques est dominé par la filière silicium qui représente plus de 95% de la production. De nouvelles technologies récemment développées (SHJ & TOPCon) permettent l'obtention de contacts complètement passivés et sont en cours de déploiement à l'échelle industrielle. Ces cellules proposent des rendements records ($PCE = 26,8\%$) proches de la limite théorique ($PCE_{max} = 29,4\%$) associée à ces technologies en silicium cristallin.

Afin de dépasser cette limite, de nombreux instituts étudient les cellules solaire tandem pérovskite sur silicium. Une meilleure conversion du spectre solaire sur la gamme de haute énergie (< 800 nm) permet alors de repousser la limite d'efficacité de conversion théorique à 42%. D'un point de vue industriel cette méthode permet de bénéficier de la filière c-Si mature et bien établie pour la

fabrication des sous-cellules inférieures, et de la technologie pérovskite qui propose à la fois de hauts rendements et des coûts de fabrication réduits pour la sous-cellule supérieure. Notamment afin de favoriser l'industrialisation de ce type de structure tandem, il paraît intéressant de développer des méthodes d'interconnexion de ces sous-cellules pour les associer dans un seul bloc monolithique à deux terminaux. La mise en module de ces cellules tandem à 2 terminaux est alors similaire à celle des cellules silicium actuellement produites industriellement.

La fabrication d'un dispositif tandem pérovskite sur silicium à deux terminaux nécessite cependant l'ingénierie de couches d'interface spécifiques afin d'assurer la continuité électrique et optique entre les deux sous-cellules, sans engendrer de dégradation de leur qualité de passivation. Trois approches semblent émerger de la littérature :

- (i) Couche d'oxyde transparent conducteur,
- (ii) Jonction directe entre les sous-cellule (sans couche d'interface additionnelle),
- (iii) Diode tunnel en silicium de type Esaki.

La première approche est basée sur l'utilisation de films minces d'oxydes transparent conducteur. Les oxydes d'indium dopés permettent l'obtention d'excellente propriétés électriques et optiques et constituent le procédé de référence pour cette application. La seconde approche consiste à déposer directement la sous-cellule supérieure sur celle inférieure. Le procédé est alors simplifié au maximum mais les couches mises en jeu doivent permettre à la fois la passivation des sous-cellules et les enjeux de l'interconnexion (continuité optique et électrique). La troisième approche consiste à intégrer une diode tunnel en silicium à l'interface entre les deux sous-cellules. Les continuités électrique (recombinaison des porteurs de charge) et optique (continuité des indices de réfraction) sont alors en partie assurées par la diode tunnel ce qui permet de réduire les contraintes sur les couches passivantes.

Les méthodes d'interconnexion (ii) et (iii) sont basées sur des technologies silicium et permettent de s'affranchir de l'utilisation d'indium habituellement utilisé pour le procédé de référence (oxyde d'indium dopé). Bien que moins développées pour le moment, elles paraissent particulièrement cruciales pour le développement de la filière puisque l'indium est un matériau critique qui pourrait devenir limitant. L'objectif de la thèse consiste à étudier et comparer ces trois technologies d'interface afin d'évaluer le potentiel de ces approches sans indium par rapport au procédé de référence.

Les technologies SHJ et TOPCon permettent toutes deux la réalisation de sous-cellules inférieures c-Si d'excellente qualité. Cette thèse se concentre exclusivement sur des sous-cellules inférieures intégrant des contacts passivés TOPCon. Trois avantages principaux semblent se dessiner pour cette technologie : (i) elle devrait devenir la technologie dominante dans l'industrie photovoltaïque avec 60% des parts de marché en 2033 (19% pour SHJ), (ii) sa forte stabilité thermique jusqu'à 800°C (contre 200°C pour SHJ) permet d'envisager plus de versatilité pour l'optimisation des couches d'interface et de la sous-cellule supérieure, et (iii) les couches poly-Si fortement dopées semblent

particulièrement adaptée avec le développement de technologies d'interface alternatives basées sur des couches de silicium (jonction directe et diode tunnel en silicium).

Cette thèse se concentre également seulement sur des structures de cellules tandem n-i-p (couche n en face arrière et p en face avant), la structure de référence au lancement des travaux. Récemment, les cellules tandem de structure p-i-n semblent devenir majoritaires pour l'obtention de performances records (stabilité et durée de vie des porteurs améliorées pour la sous-cellule pérovskite). Bien que présentant actuellement des rendements de conversion inférieurs à ceux des structures p-i-n, les dispositifs tandem n-i-p permettent l'obtention de performances (et notamment de facteurs de forme) suffisantes pour évaluer le potentiel des différentes technologies d'interface. Seules les structures n-i-p sont donc investiguées au cours de ces développements de thèse.

L'approche de la thèse consiste donc à :

- (i) Etudier les contacts passivés TOPCon qui doivent permettre une excellente passivation de la sous-cellule inférieure tout en étant adaptés à la formation de diodes tunnel en silicium et de jonctions directes.
- (ii) Développer des diodes tunnel en silicium poly-Si (n^+) / poly-Si (p^+) / SiO_x permettant de forts courants tunnel bande à bande, une bonne passivation de la sous-cellule inférieure silicium et de faibles résistivités de contact.
- (iii) Réaliser des dispositifs tandem pérovskite sur TOPCon² avec les trois technologies d'interface : couches d'Oxyde d'Indium Etain ITO, sans couche d'interface, et diode tunnel en silicium. L'objectif final consiste à évaluer le potentiel des approches alternatives basées sur des couches de silicium par rapport au procédé de référence (ITO).

Matériels & méthodes.....	46
1. Dépôt de couches minces pour la fabrication de cellules solaires	46
a. Préparation des surfaces de silicium	46
i. Etat de surface des substrats.....	46
ii. Nettoyage des surfaces de silicium.....	47
b. Fabrication des empilements actifs en silicium	47
i. Croissance des films minces SiO _x	47
ii. Dépôt de couches de silicium actives ultraminces.....	48
iii. Activation des couches de silicium	49
c. Fabrication des cellules et dispositifs de caractérisation	50
i. Dépôt des couches d'oxydes transparents conducteurs.....	50
ii. Découpe des échantillons.....	51
iii. Fabrication des couches actives de la cellule pérovskite	51
iv. Métallisation des cellules et dispositifs de caractérisation	52
2. Méthodes de caractérisation	53
a. Mesure de la qualité de passivation des échantillons par PCD	54
b. Propriétés des couches minces.....	55
i. Propriétés des matériaux : ellipsométrie	55
ii. Résistance par carré : méthode 4 pointes	56
iii. Microscopie électronique en transmission (MET).....	57
c. Mesure de profils de dopants.....	57
i. Electrochemical Capacitance-Voltage (ECV)	57
ii. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	59
d. Mesures courant – tension (J-V).....	59
i. Mesure de résistivité	59
ii. Caractéristiques J-V sous éclairage de cellules solaires	60
iii. Simulation de courbes J-V de dispositifs tandem	61

Matériels & méthodes

Ce chapitre présente les méthodes de fabrication et de caractérisation mises en œuvre dans ces travaux de thèse. La première partie concerne les techniques de dépôt utilisées pour la fabrication des structures de caractérisation (chapitres I, II, et III), des cellules solaires simple jonction TOPCon² (chapitre I), et des cellules solaires tandem pérovskite sur TOPCon² (chapitre III). La seconde partie porte sur les méthodes utilisées pour caractériser les propriétés structurales ainsi que la performance de ces structures et cellules solaires.

1. Dépôt de couches minces pour la fabrication de cellules solaires c-Si simple jonction et tandem

Cette partie décrit tout d'abord les procédés de chimie en solution utilisés pour la préparation des plaquettes de silicium afin d'obtenir l'état de surface souhaité. Ensuite, les méthodes de dépôt par voie chimique (CVD) des couches de silicium actives sont détaillées. Les techniques d'implantation et de recuit utilisées dans ces travaux de thèse pour le dopage de ces couches de silicium sont explicitées. Finalement, cette partie présente les différentes méthodes de fabrication des contacts métalliques utilisées pour réaliser les cellules solaires et les structures dédiées aux caractérisations J-V.

a. Préparation des surfaces de silicium

La préparation des surfaces implique des étapes de chimie en solution. Pour les travaux menés au cours de cette thèse, ces étapes sont réalisées avec les paillasse de chimie automatisées produites par l'équipementier Akrion.

i. Etat de surface des substrats

Les plaquettes de silicium sont obtenues par sciage (fil diamant) de lingots de silicium fabriqués avec le procédé Czochralski. Les surfaces de ces substrats présentent alors une zone écrouie riche en impuretés et en défauts. Une étape de nettoyage dans un bain d'hydroxyde de potassium KOH permet de graver et retirer cette zone écrouie défective. L'utilisation d'une solution de KOH faiblement concentrée (3,1%) permet une gravure lente avec une attaque préférentielle des plans cristallographiques moins denses. La surface présente alors des pyramides micrométriques ($< 10 \mu\text{m}$) et est dite « texturée ». L'utilisation de solution de KOH plus concentrée (20%) conduit à une gravure rapide et à l'obtention de mésas de hauteur inférieure à $1 \mu\text{m}$, la surface est alors considérée polie « chimique ». Selon les besoins, un polissage mécanique et chimique (CMP) permet d'obtenir des surfaces parfaitement polies avec une rugosité de surface inférieure à 10 nm (polies « miroir »).

ii. Nettoyage des surfaces de silicium

Le nettoyage des substrats de silicium permet de retirer les impuretés contaminantes ainsi que les films d'oxyde natif SiO_x présents en surface.

Avant la fabrication des empilements constituant les contacts passivés les surfaces sont préparées avec la procédure de nettoyage standard RCA (Radio Corporation of America) [73]. La procédure comporte alors quatre étapes de nettoyage. Premièrement, les plaquettes sont immergées dans une solution d'eau dé-ionisée (EDI), d'ammoniac (NH_3) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pendant 10 minutes à 80°C . Cette étape nommée SC-1 (Standard Clean) permet le nettoyage des surfaces en repoussant les particules organiques. Ensuite, le passage dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) dilué dans EDI permet la désoxydation (retrait de SiO_x) des surfaces de silicium. Puis une étape SC-2 dans un mélange d'acide chlorhydrique (HCL), de HF et EDI pendant 10 minutes à 80°C permet le retrait des contaminants métalliques et ioniques. Finalement, la procédure RCA est conclue avec le rinçage puis le séchage des surfaces. Dans ces travaux de thèse, l'étape de rinçage est effectuée pendant 10 minutes dans de l'eau ozonée. Cela permet l'oxydation chimique des surfaces de silicium et mène à la croissance de films minces SiO_x chimiques homogènes et d'épaisseur contrôlée ($\approx 1,3$ nm). Ces films SiO_x chimique servent par la suite d'amorce pour la fabrication des contacts passivés poly-Si / SiO_x sur les plaquettes de c-Si.

Pendant les procédés de fabrication des différentes couches actives de silicium, des films SiO_x parasites peuvent croître sur les surfaces à l'atmosphère de la salle blanche (SiO_x natif) ou lors des différentes étapes de recuit (SiO_x thermique). Ces couches SiO_x sont isolantes et peuvent conduire à des résistances série parasites dans les dispositifs fabriqués. Les plaquettes sont alors plongées dans un bain HF / HCl pour en désoxyder les surfaces et retirer les éventuels films SiO_x parasites. Selon l'application souhaitée, une étape additionnelle de rinçage dans de l'eau ozonée peut permettre la croissance d'un film d'oxyde SiO_x chimique d'épaisseur contrôlée ($\approx 1,3$ nm), à la place des SiO_x natifs ou thermiques non contrôlés.

b. Fabrication des empilements actifs en silicium

i. Croissance des films minces SiO_x

La croissance des films minces SiO_x est réalisée lors des étapes de chimie permettant le nettoyage des surfaces de silicium. L'étape finale de rinçage dans de l'eau ozonée permet alors l'obtention de films SiO_x chimiques homogènes de 1,3 nm. Ces films SiO_x s'avèrent adaptés pour certaines applications. Ils sont par exemple intégrés tels quels entre les couches poly-Si (p^+) et nc-Si (n^+) lors de la fabrication de diodes tunnel en silicium dans le chapitre II (« SiO_x diode tunnel » en figure 25), pour former une barrière contre l'inter-diffusion des dopants bore et phosphore.

D'autres applications requièrent cependant des films d'oxydes plus épais et / ou plus denses comme lors de la fabrication des oxydes tunnels des contacts passivés TOPCon. Ces SiO_x sont alors traités thermiquement (580°C pour le procédé de référence) dans un tube de recuit (également utilisé pour les dépôts LPCVD) sous une atmosphère riche en oxygène. Il en résulte un film SiO_x densifié et épaissi (1,5 nm) (« SiO_x contact passivé » en figure 25). L'augmentation (diminution) de la température du traitement permet d'augmenter (diminuer) les effets d'épaississement et de densification du film SiO_x chimique lors de l'oxydation thermique.

Alternativement, la densification et l'épaississement des films SiO_x chimiques peut être réalisée par traitement UV-Ozone. L'éclairage ultraviolet UV assure la dissociation du précurseur ozone gazeux afin de permettre l'oxydation des surfaces de silicium. L'augmentation (diminution) de la durée de traitement permet d'augmenter (diminuer) les effets d'épaississement et de densification du film SiO_x chimique.

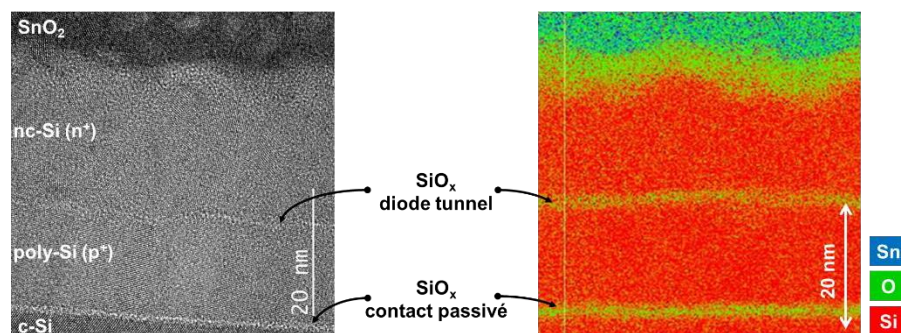


Figure 25. Image MET d'un empilement de couches de silicium permettant d'illustrer les films SiO_x chimiques (« SiO_x diode tunnel ») et densifiés thermiquement (« SiO_x contact passivés »)

ii. Dépôt de couches de silicium actives ultraminesces

Les premiers films de silicium déposés sont les couches polycristallines (poly-Si) intervenant dans les contacts passivés TOPCon. Ils sont obtenus par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) de couches de silicium amorphe (a-Si) à 500°C à partir de SiH_4 dilué dans N_2 . Le réacteur LPCVD industriel Hortus de la marque SEMCO SmarTech est ici utilisé. Cette méthode permet de déposer des films a-Si intrinsèques sur les deux faces des plaquettes. Ces films sont ensuite dopés de manière *ex-situ* par implantation ionique par immersion plasma (PIII) [74], [75]. Un précurseur gazeux est ionisé, et les ions sont attirés et implantés dans le substrat par application d'une différence de potentiel pulsée (tension d'accélération). Le principe de fonctionnement de cette méthode PIII est illustrée sur la figure 26, tirée des travaux de Lu & al [76]. La modification de la durée d'application de la tension d'accélération permet de modifier la dose de dopants implantés. Pour les contacts passivés TOPCon de type p, ces implantations sont réalisées avec une tension d'accélération de 6 kV et une dose de $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ à partir de diborane (B_2H_6). Pour les contacts passivés TOPCon de type n, ces implantations sont réalisées avec une tension d'accélération de 4 kV et une dose de $7,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ à partir de phosphine (PH_3). Il en résulte des films a-Si de 15 nm contenant des dopants non activés.

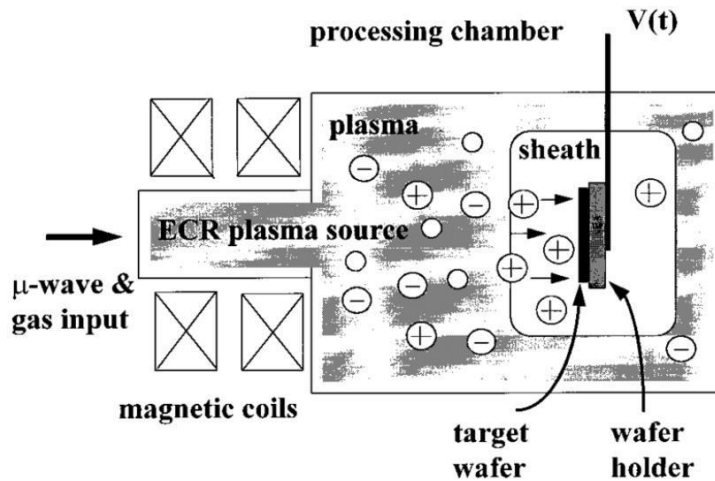


Figure 26. Schéma du principe de fonctionnement d'un implantateur PIII (tirée des travaux de Lu & al)

Les autres films de silicium fabriqués sont les couches nanocristallines (nc-Si) développées pour la fabrication de diodes tunnel en silicium dans le chapitre II. Ils sont obtenus par un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) à partir de précurseurs SiH_4 et PH_3 dissociés à $0,3 \text{ W.cm}^{-2}$ à 230°C dans un réacteur PECVD semi-industriel développé par l'équipementier Jusung. Des films nc-Si (n^+) de 25 nm *in-situ* dopés phosphore sont alors obtenus.

iii. Activation des couches de silicium

Le recuit des couches de silicium déposées permet une cristallisation et une activation optimale des dopants. Cette étape est nécessaire pour la fabrication de couches poly-Si à partir des films a-Si déposés par LPCVD car les dopants implantés présents sont inactifs. Pour les couches nc-Si (n^+) déposées par PECVD, les dopants sont activés *in-situ* et cette étape de recuit est alors optionnelle.

La première méthode de recuit étudiée est réalisée dans un four tubulaire industriel commercialisé par Centrotherm. Les plaquettes sont maintenues à 875°C pendant 30 minutes sous une atmosphère N_2 . En raison de l'inertie du tube et de la vitesse d'entrée / sortie des nacelles, cette méthode ne permet pas d'accéder à de faibles durées de recuit (figure 27). Dans ces travaux de thèse cette méthode est utilisée comme procédé de référence pour l'activation des couches de poly-Si. Pour les études concernant la température de recuit, seule la consigne du plateau en température est modifiée et les rampes de montée et descente en température sont inchangées.

La seconde méthode de recuit utilisée est réalisée dans un four à chauffe par lampe Jipelec de Jetfirst. Cet équipement permet de recuire les plaquettes une par une donc avec une cadence peu compatible avec un procédé industriel. Cependant, il offre la possibilité de contrôler très précisément le profil du recuit et d'accéder à des rampes en températures très abruptes. Les plaquettes peuvent ainsi être recuites à 875°C pendant des durées très courtes (< 2 secondes). Cette méthode aussi appelée RTP (Rapid thermal Processing) est utilisée dans ces travaux de thèse pour les recuits dits « rapides ».

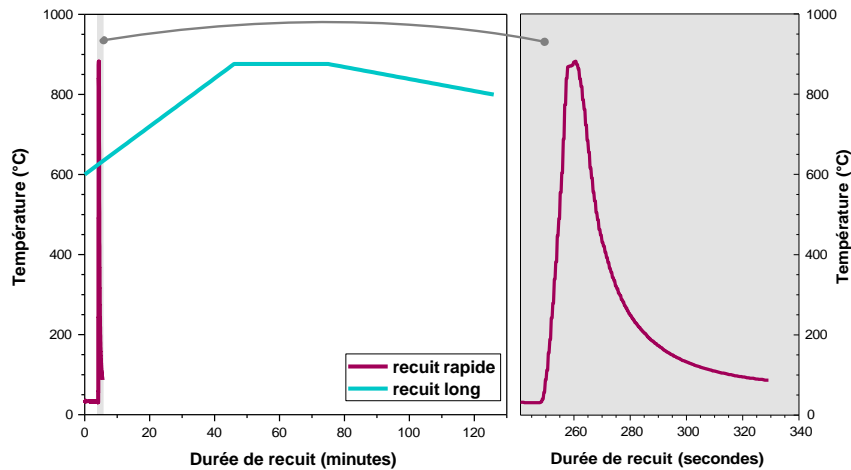


Figure 27. Comparaison des profils de recuits long (four de recuit tubulaire) et rapide (RTP chauffe par lampe)

c. Fabrication des cellules et dispositifs de caractérisation

i. Dépôt des couches d'oxydes transparents conducteurs

Lors de ces travaux de thèse des couches d'Oxydes d'Indium Etain (ITO) sont utilisées entre les métallisations et les couches minces de silicium en face arrière et avant des dispositifs. Elles permettent l'obtention de faibles résistivités de contact entre le métal et la cellule solaire, ainsi qu'un transport latéral des charges optimal vers les lignes de métallisation. Ces couches de contact mesurent 100 nm d'épaisseur et sont notées « ITO_{contact} ». Des couches ITO sont également utilisées dans certains dispositifs tandem pour réaliser l'interface entre les cellules pérovskite et silicium. Ces couches sont dédiées à la formation d'un contact peu résistif permettant une recombinaison efficace des porteurs de charge entre les deux sous-cellules. Pour cette application des couches ITO plus fines (12 nm) sont utilisées afin de réduire le transport latéral ce qui permet de limiter les problématiques de shunt dans les dispositifs tandem [77]. Ces couches dédiées à la formation de jonctions de recombinaison sont notées « ITO_{rec} ».

Ces couches ITO_{contact} et ITO_{rec} sont déposées physiquement en phase vapeur (PVD) avec des méthodes de pulvérisation cathodique. Cette technique consiste à placer les échantillons dans une enceinte sous vide puis à y générer un plasma (ici plasma d'argon). Ce plasma vient bombarder une cible faite du matériau à déposer par application d'une différence de potentiel entre la cible (matériau à déposer) et le substrat (surface de dépôt). Les atomes pulvérisés de la cible peuvent alors réagir avec des espèces présentes dans le plasma (par exemple avec O_2) puis se déposer sur le substrat.

Dans ces développements, une cible constituée de 97% d'oxyde d'indium (In_2O_3) et de 3% d'oxyde d'étain (SnO_2) est utilisée pour la fabrication des couches ITO.

Toutes les couches ITO_{rec} (12 nm) sont déposées à basse puissance (500 W) afin de réduire la dégradation des surfaces et d'obtenir un bon contrôle de l'épaisseur. Ce dépôt est effectué à température ambiante (25°C) ou à 160°C.

Pour les couches ITO_{contact} (100 nm) intervenant dans les structures dédiées aux caractérisations J-V et en face arrière des cellules tandem, l'étape de PVD est réalisée à 1500 W ce qui permet notamment un dépôt plus rapide. En revanche, sur les faces avant des dispositifs tandem la PVD de ITO_{contact} est réalisée à 500 W afin de ne pas endommager les films minces plus sensibles de la sous-cellule pérovskite.

Les cellules simple jonction TOPCon² fabriquées lors du chapitre I intègrent des films ITO_{contact} incorporant de l'hydrogène, et développés par le CEA INES sur une ligne semi-industrielle pour une application en cellules c-Si simple jonction de hautes performances.

ii. Découpe des échantillons

Pour la réalisation des dispositifs dédiés à la caractérisation ou la réalisation des cellules tandem il peut s'avérer nécessaire de découper les échantillons initialement au format industriel vers une taille plus petite. Une amorce par LASER est réalisée sur le périmètre de la surface à découper puis les différentes parties sont clivées par flexion manuelle. La gravure LASER est effectuée de préférence sur la face ne présentant pas l'émetteur (contact passivé TOPCon de type p) pour ne pas créer de courants de shunt parasites qui dégraderaient les dispositifs. Cette étape de découpe s'effectue avec un équipement contaminé par des impuretés métalliques. Pour préserver la durée de vie des dispositifs en silicium, la découpe intervient donc en fin de procédé après fabrication de toutes les couches de silicium et de TCO.

iii. Fabrication des couches actives de la cellule pérovskite

Pour ces travaux de thèse les cellules pérovskite sont constituées de l'empilement d'une couche sélective d'électron (ESL) d'oxyde d'étain (SnO₂), d'un absorbeur pérovskite iodure de plomb méthylammonium (MaPbI₃) et d'une couche sélective de trous (HSL) poly[bis(4-phényl)(2,4,6-triméthylphényl)amine (PTAA) (figure 28). Ces couches mesurent respectivement 30 nm (SnO₂), 300 nm (MaPbI₃), 50 nm (PTAA), et sont toutes déposées par enduction centrifuge (« spin-coating »). Cette méthode de dépôt consiste à disposer une solution contenant le matériau ou ses précurseurs au centre d'un substrat. Ce dernier est alors mis en rotation pour étaler la solution par force centrifuge. Au bout d'un certain temps, un état stable est atteint et l'épaisseur obtenue dépend de la vitesse de rotation

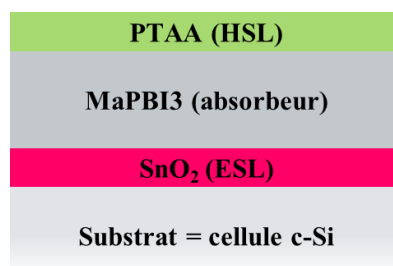


Figure 28. Structure de couche des sous-cellules pérovskite

du substrat, de sa mouillabilité, et des forces de viscosité de la solution déposée [78].

La couche SnO₂ intervenant dans les différentes technologies d'interface développées au cours de ces travaux de thèse est obtenue par spin-coating à partir d'une dispersion de nanoparticules de SnO₂ dans une solution aqueuse. La solution contient 3,75%_m de nanoparticules de SnO₂ en suspension dans de l'eau dé-ionisée (solvant). Après enduction de la solution sur le substrat par force centrifuge, les échantillons sont chauffés à 80°C pour évaporer le solvant.

iv. Métallisation des cellules et dispositifs de caractérisation

La première méthode de métallisation utilisée est la sérigraphie. Elle consiste à déposer de manière localisée une pâte métallique à travers un écran. Cette méthode industrielle est utilisée pour la fabrication des cellules TOPCon² réalisées dans ces travaux de thèse. Une pâte d'argent est alors déposée à travers des écrans pour métalliser les faces avant et arrière. La métallisation ne comporte pas de large ligne collectrice de courant (« busbar ») mais seulement des petites (« finger »). L'écartement entre ces fingers est optimisé en face avant et arrière de manière à obtenir des performances optiques (ombrage minimal) et électriques (résistance de contact minimale) optimales. Un recuit à 400°C en étuve permet l'optimisation de la résistivité du contact Ag – ITO_{contact}, des propriétés des films ITO_{contact}, et la guérison des dégradations engendrées par la PVD de ITO_{contact} sur les couches poly-Si.

Pour les dispositifs dédiés aux caractérisations J-V à l'obscurité et les cellules tandem, la métallisation est réalisée par évaporation de couches de 200 nm d'argent. De l'argent est alors disposé dans un creuset puis thermiquement évaporé dans une enceinte sous vide. L'argent peut alors se déposer sur les échantillons situés en haut de l'enceinte. L'utilisation de masques permet d'obtenir les motifs souhaités pour la métallisation. Typiquement, la face avant des cellules tandem consiste en un busbar permettant d'extraire le courant des fingers (figure 29). Pour les échantillons de caractérisation dédiés à l'application de la méthode Cox & Strack, des plots d'argent de 1 mm à 10 mm de diamètres ont ainsi pu être déposés.

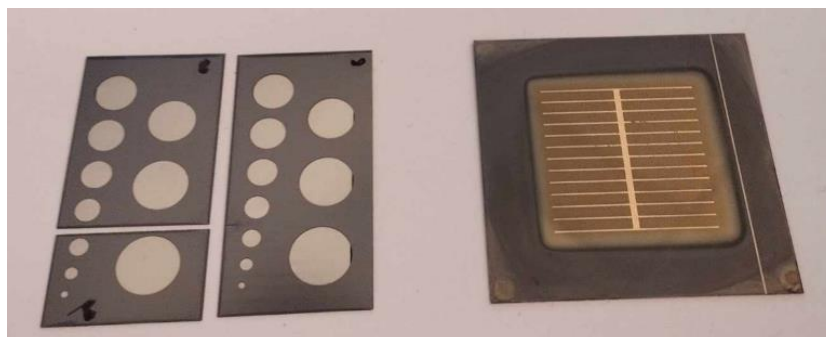


Figure 29. Face avant d'un échantillon de caractérisation Cox & Strack reconstitué (à gauche) et d'une cellule pérovskite / silicium (à droite)

2. Méthodes de caractérisation

Cette partie présente les différentes méthodes de caractérisation mises en œuvre au cours de ces travaux de thèse. Premièrement, la caractérisation de la qualité de passivation (propriété essentielle des contacts passivés) par décroissance de la photoconductance est rappelée. Le second point concerne les différentes méthodes de caractérisation des propriétés matériaux des couches minces utilisées. Ensuite, les techniques de mesure des profils de dopants sont définies afin de caractériser les propriétés des contacts passivés et des diodes tunnel en silicium développées. Finalement, les méthodes de mesures J-V appliquées à l'extraction de résistivités d'empilement et à l'analyse des performances de cellules solaires sont détaillées. Le tableau 1 résume pour chaque couche ou dispositif les principales propriétés étudiées ainsi que les méthodes de caractérisations appliquées.

Tableau 1. Méthodes de caractérisation utilisées pour ces travaux de thèse

Structures	Propriétés	Méthodes de caractérisation
Couches de silicium actives <ul style="list-style-type: none"> ▪ poly-Si (p⁺/n⁺) ▪ nc-Si (n⁺) ▪ SiO_x 	Conformité et épaisseur du dépôt	MET
	Dopage actif	ECV
	Cristallinité	MET / Ellipsométrie
Contacts passivés TOPCon poly-Si / SiO _x	Passivation des surfaces	Mesures iV _{OC} et de durées de vies effective par PCD
	Effet de champ	Mesures iFF par PCD
	Queue de diffusion	ECV / méthode 4 pointes
Cellules TOPCon ²	Performances	J-V sous éclairement AM 1.5
Diode tunnel en silicium nc-Si (n ⁺) / poly-Si (p ⁺)	Passivation des surfaces	Mesures iV _{OC} et de durées de vies effective par PCD
	Résistivité de contact	J-V à l'obscurité
	Profilage atomique P, B, H	SIMS
Cellules tandem pérovskite / TOPCon ²	Performances	J-V sous éclairement AM 1.5
	Shunt dans la cellule pérovskite	J-V sous éclairement IR
	Interface entre les cellules	MET avec détecteurs EDX et EELS

a. Mesure de la qualité de passivation des échantillons par PCD

Cette technique de caractérisation permet de déterminer la durée de vie des porteurs minoritaires grâce à une mesure de la décroissance de la photoconductance (PCD) [79]. De plus, elle permet également d'établir une courbe J-V implicite pour des plaquettes de silicium ne présentant pas de contacts métalliques (ceux-ci perturbant fortement la mesure).

Le principe consiste à illuminer une plaquette de silicium (ainsi qu'une cellule référence) par un flash lumineux afin de photo-générer des paires électron – trou, ce qui engendre une augmentation de la conductivité de l'échantillon. En mesurant la variation de conductivité de l'échantillon (mesurée par couplage inductif) en fonction de l'intensité lumineuse du flash (mesurée par la cellule référence), il est possible de calculer le nombre de porteurs photogénérés par l'équation suivante :

$$\Delta\sigma = \Delta n \times q (\mu_n + \mu_p) \quad (1)$$

Avec, $\Delta\sigma$ la variation de conductivité de l'échantillon, Δn le nombre de porteurs photogénérés, q la charge électrique, μ_n et μ_p la mobilité des électrons et des trous. Cette équation (1) est valable pour une répartition homogène des porteurs dans l'échantillon. Dans le cas contraire, la quantité de porteur Δn calculée est une moyenne. La durée de vie effective (τ_{eff}) des porteurs minoritaires photogénérés est déterminée d'après l'équation suivante :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - \frac{d\Delta n}{dt}} \quad (2)$$

Avec, G le taux de génération mesuré par la cellule référence et $\frac{d\Delta n}{dt}$ la variation de la quantité de porteurs photogénérés mesurée par couplage inductif. Une constante optique, égale à 1 moins la réflectivité de l'échantillon, permet de prendre en compte les différences d'état de surface (texturation, couche antireflet...) entre l'échantillon et la cellule de référence sur laquelle est mesuré le taux de génération. Pour les travaux de thèse, la constante optique est fixée à 0,6 pour des surfaces polies miroir, 0,7 pour des surfaces polies chimiques et 0,8 pour des surfaces texturées. Pour les échantillons intégrant en face avant une couche possédant des propriétés anti-réfléctives (SiN_x , $\text{ITO}_{\text{contact}}$), cette constante optique est augmentée de +0,2.

Deux modes de mesure sont utilisés pour les résultats présentés dans ce manuscrit :

- Un mode en régime transitoire pour les échantillons présentant des durées de vie supérieures à 150 μs . L'illumination de l'échantillon est alors réalisée avec un flash très court ($< 2 \mu\text{s}$) par rapport à la durée de vie des porteurs ce qui implique un taux de génération G négligeable lors de la mesure. Ainsi, on obtient :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{\frac{d\Delta n}{dt}} \quad (3)$$

- Un mode en régime quasi-statique pour les échantillons présentant des durées de vie inférieures à 200 μ s. L'illumination s'effectue alors avec un flash long (> 2 ms), très supérieur à la durée de vie des porteurs de charge dans l'échantillon. La vitesse de recombinaison des porteurs est égale au taux de génération (quasi-équilibre), et le nombre de porteurs photogénérés est donc constant pendant le flash. On peut donc obtenir τ_{eff} par :

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G} \quad (4)$$

Cette caractérisation par PCD permet également de calculer une valeur de tension en circuit ouvert implicite (iV_{OC}) d'après la mesure des taux de porteurs photogénérés :

$$iV_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\Delta n(N_a + \Delta n)}{n_i^2} \right) \quad (5)$$

Avec k la constante de Boltzmann, T la température de l'échantillon, Δn l'excès de porteurs photogénérés par un flash correspondant à une illumination équivalente à 1 soleil (1000 W.m^{-2}), N_a la concentration en dopants, et n_i la concentration intrinsèque de porteurs de charge. La mesure à différents niveaux d'injection de porteurs Δn permet d'obtenir une courbe J-V implicite et une valeur de facteur de forme implicite (iFF) [80].

b. Propriétés des couches minces

i. Propriétés des matériaux : ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode non destructrice permettant de caractériser les propriétés des matériaux (épaisseur, cristallinité, ...) constituant des couches simples ou des empilements de couches à partir d'une mesure optique. Un rayonnement lumineux est réfléchi sur la surface de l'échantillon (figure 30). L'analyse du changement du signal (déphasage et polarisation) lors de la réflexion permet d'obtenir les propriétés matériaux de l'empilement caractérisé (indice de réfraction n et d'extinction k , partie réelle ϵ_r et imaginaire ϵ_i de la pseudo-fonction diélectrique, ...). Des courbes simulées pour des empilements renseignés sont ensuite ajustées mathématiquement sur les courbes obtenues expérimentalement avec les empilements réels caractérisés. Cela permet d'obtenir les propriétés matériaux intrinsèques à chaque couche de l'empilement (propriétés optiques, épaisseur, taux de cristallinité, ...). Pour obtenir une solution mathématique fidèle aux propriétés physiques réelles, une

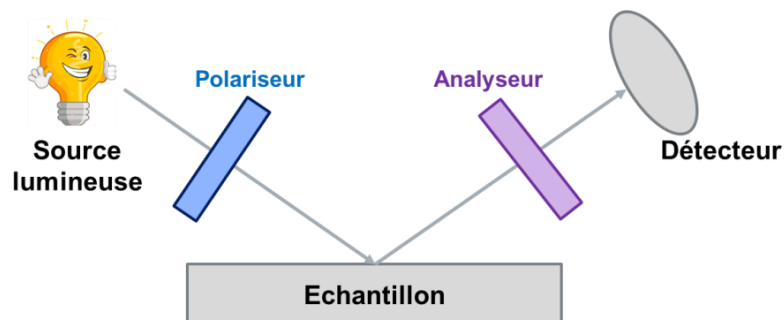


Figure 30. Schéma de fonctionnement de la mesure d'ellipsométrie

bonne connaissance de l'empilement caractérisé est nécessaire. En effet, pour une même mesure il est possible d'obtenir des solutions mathématiques différentes selon les conditions initiales renseignées par l'utilisateur.

Les mesures réalisées au cours de cette thèse sont effectuées avec un ellipsomètre de la marque Horiba Jobin Yvon et analysées avec le logiciel DeltaPsi2. Des rayonnements monochromatiques balayant la gamme spectrale 1 eV – 5 eV sont utilisés. Pour ces travaux de thèse, les propriétés des différentes couches de silicium (c-Si, SiO_x, poly-Si, a-Si...) sont simulées avec les modèles matériaux caractérisés par G. E. Jellison.

ii. Résistance par carré : méthode 4 pointes

La méthode quatre pointes permet de mesurer la résistance latérale d'un film mince conducteur. Quatre pointes sont disposées sur l'échantillon puis un courant (I) est imposé entre les deux pointes les plus éloignées et la tension (V) est mesurée aux bornes des deux pointes les plus rapprochées (figure 31). Pour des films minces nanométriques l'épaisseur de la couche est négligeable devant les distances entre les pointes. La résistance par carré R_{\square} (Ω/\square) de la couche peut alors s'exprimer par :

$$R = \frac{V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e} = K \cdot R_{\square} \quad (6)$$

Avec, K un facteur géométrique (égal à $\frac{\log(2)}{\pi}$ pour des pointes équidistantes alignées), ρ la résistivité du matériau, et e l'épaisseur de la couche. Dans ces travaux de thèse un résistivimètre quatre pointes commercialisé par Napson est utilisé et une masse de 50 g permet de réaliser l'appui des pointes sur l'échantillon. La méthode quatre pointes permet l'extraction de la résistance par carré de la couche du type de dopant surfacique. Pour caractériser des couches de poly-Si dopées p+ (n+) un substrat de type n (p) doit alors être utilisé. L'ensemble de la couche dopée est alors caractérisé. La mesure comporte alors une contribution intrinsèque à la couche de poly-Si mais également une contribution liée aux lignes de courant dans la queue de diffusion dans le substrat c-Si (schéma en figure 31).

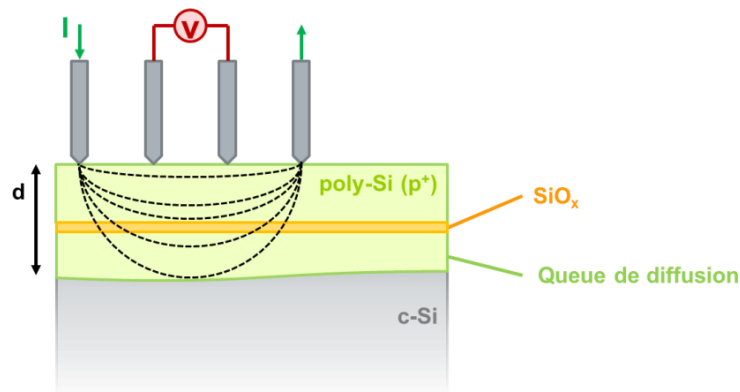


Figure 31. Schéma de fonctionnement de la méthode quatre pointes

iii. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est utilisée pour qualifier l'homogénéité et la cristallinité des couches déposées. Cette technique de microscopie consiste à focaliser un faisceau

d'électrons vers un échantillon puis à analyser le faisceau transmis. Une image de l'échantillon est alors formée à partir des interactions entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon. Pour qu'il puisse transmettre le faisceau d'électron l'échantillon doit se présenter sous la forme d'une lame mince d'une centaine de nanomètres. Dans ces travaux de thèse, des lames minces (≈ 60 nm) sont extraites de cellules tandem et affinées par une sonde ionique focalisée FIB (figure 32). Une technique de microscopie électronique en transmission est ensuite utilisée afin de former point par point une image très précise de l'échantillon. L'utilisation comme détecteurs de spectromètres à rayons X (spectroscopie X à dispersion d'énergie, EDX) et de perte d'énergie (spectrométrie de perte d'énergie des électrons, EELS) permet d'obtenir une cartographie de la composition chimique des échantillons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau transmis (et non plus dans le plan image), des clichés de diffraction sont également obtenus et traités par transformation de Fourier rapide (FFT) pour caractériser la cristallinité des couches de silicium déposées.

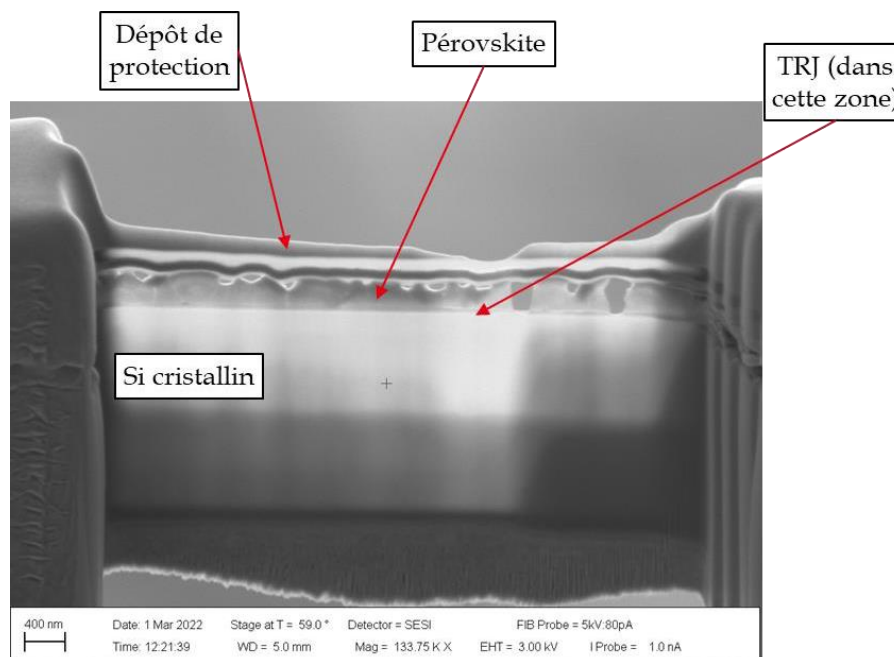


Figure 32. Image d'une lame FIB épaisse de 60 nm prélevée sur un dispositif tandem Pk / c-Si

c. Mesure de profils de dopants

i. Electrochemical Capacitance-Voltage (ECV)

La méthode ECV est utilisée pour mesurer le profil de dopants actifs dans les empilements de contacts passivés. La surface de l'échantillon est mise en contact avec un électrolyte ($\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$) ce qui forme un contact Schottky à l'interface électrolyte – échantillon (figure 33). La méthode consiste à appliquer une tension (V) et à mesurer la capacité (C) de la zone de charge d'espace. Le taux de porteurs de charge (N) aux limites de la ZCE est alors déterminé par :

$$N = \frac{1}{q \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S^2} \times \frac{C^3}{dV} \quad (7)$$

Avec, q la charge électronique élémentaire, ϵ_0 et ϵ_r les permittivités du vide et du semi-conducteur, et S la surface de contact électrolyte – semi-conducteur. L’alternance d’étapes de gravure et de mesure permet de caractériser la concentration de porteurs de charge en fonction de la profondeur. Dans ces travaux de thèse les impuretés dopantes sont P pour le type n et B pour le type p. Les concentrations de dopants P et B actifs sont considérées identiques aux concentrations d’électrons et de trous mesurées.

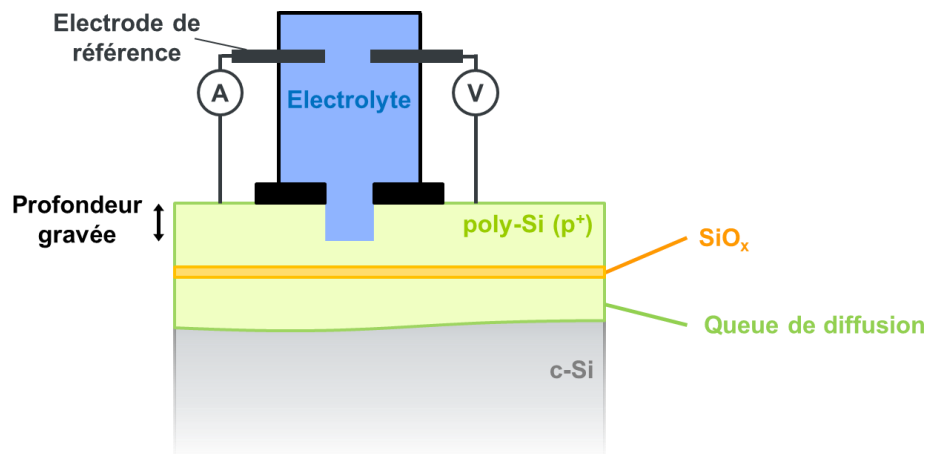


Figure 33. Schéma de fonctionnement de l’ECV

La gravure est réalisée par dissolution électrolytique du semi-conducteur. L’injection de quantités importantes de trous dans le matériau mène à la rupture des liaisons covalentes par séparation des charges électriques. Les atomes Si et les impuretés sont alors libérés dans la solution permettant la gravure. La polarisation de la jonction semi-conducteur – électrolyte permet d’attirer vers la surface les trous présents dans le semi-conducteur. Pour le type p ces trous sont les porteurs majoritaires, et pour le type n ils doivent être photogénérés avec l’assistance d’une illumination.

Aux cours de ces travaux de thèse deux limitations principales ont été rencontrées pour les caractérisations ECV. Premièrement, un contact ohmique est formé sur la face avant des échantillons pour mesurer la capacité de la ZCE du contact Schottky. La variabilité de la qualité de ce contact (résistivité trop importante et / ou comportement non ohmique) peut mener à une variabilité des taux de dopants mesurés. Deuxièmement, la vitesse de gravure est calculée en considérant des couches de silicium cristallin. Une divergence de la cinétique de gravure pour les couches mises en jeu dans les empilements fabriqués pendant ces travaux de thèse (films SiO_x , poly-Si, nc-Si) pourrait mener à des imprécisions concernant les profondeurs gravées. Le calcul du taux de dopage actif est décorrélé du calcul de la profondeur de gravure. L’incertitude sur les cinétiques de gravure n’influence donc pas les taux de dopants actifs mesurés.

ii. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est utilisée pour mesurer les profils élémentaires (P, B, H) dans les empilements de couches de silicium. Cette technique consiste à accélérer un faisceau d'ions primaires vers la surface de l'échantillon. La pulvérisation du matériau par collision des ions primaires libère alors des espèces atomiques neutres ou ionisées. Les espèces ionisées (ions secondaires) sont alors accélérées et détectées par un spectromètre de masse. L'analyse de ce flux d'ions secondaires permet de caractériser la composition chimique atomique de l'échantillon. Ces mesures ont été réalisées avec le spectromètre ToF.SIMS 5 de ION-TOF avec un faisceau d'analyse de Bi^+ . La caractérisation d'échantillons de référence connus permet de convertir pour les échantillons le nombre de coups détectés par le spectromètre en concentration atomique, et le temps de gravure en profondeur. Des profils de concentration de dopants (actifs et inactifs) en fonction de la profondeur sont ainsi obtenus. Les échantillons de référence sont en silicium cristallin. Des cinétiques de gravure différentes pourraient mener à une incertitude concernant les épaisseurs reportées lors de l'analyse des couches SiO_x , poly-Si et nc-Si.

d. Mesures courant – tension (J-V)

i. Mesure de résistivité

Dans ces travaux de thèse, la mesure courant – tension (J-V) est utilisée pour mesurer la résistivité spécifique transversale des empilements développés. Une tension est appliquée entre les faces avant et arrière de l'échantillon et le courant à l'obscurité est mesuré. La caractéristique J-V associée au transport transversal des charges entre la face avant et celle arrière est ainsi extraite. Cette caractéristique comprend plusieurs contributions résistives associées aux différentes couches et interfaces. Les

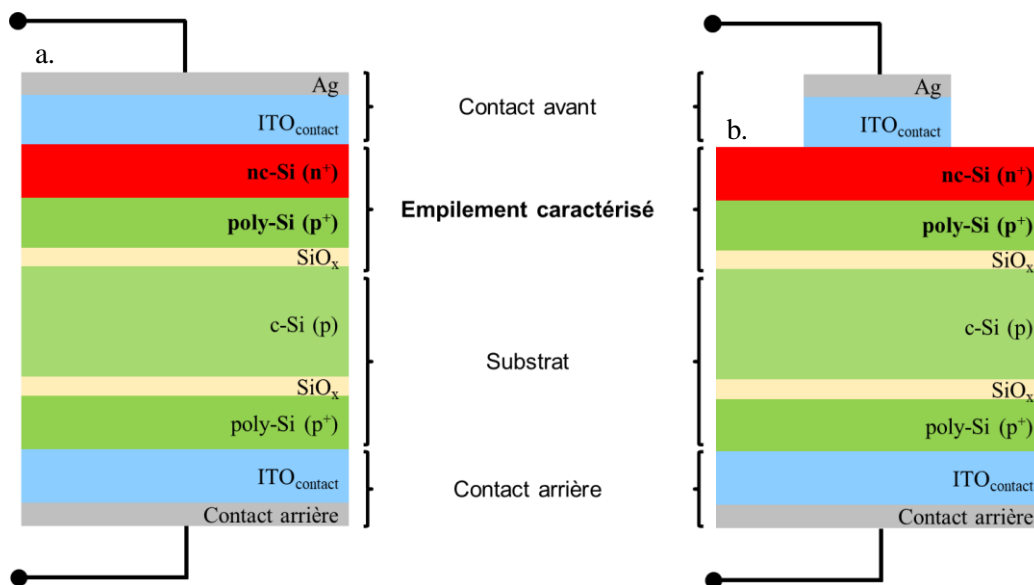


Figure 34. Structure schématique d'échantillons dédiés à la caractérisation de résistivité par mesures J-V à l'obscurité, avec un contact en face avant a. pleine plaque et b. sous forme de plot.

contributions les plus résistives déterminent l'allure de la caractéristique J-V et masquent les autres contributions. Afin de caractériser le plus précisément possible l'empilement voulu (diode nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) – SiO_x pour l'exemple en figure 34) ce dernier doit être limitant et la résistivité des autres contributions doit alors être minimisée.

Des échantillons de large surface (jusqu'à 25 cm²) sont fabriqués avec des contacts pleine plaque en face avant et arrière. Les mesures J-V à l'obscurité sont ensuite réalisées avec un simulateur solaire de la marque Neosee. Ce banc de mesure impose une densité maximale de courant d'environ 200 mA.cm⁻² mais permet une mesure rapide des échantillons.

D'autres échantillons comportant des contacts pleine plaque en face arrière et des plots de contact de taille variable (de 0,15 cm² à 1,5 cm²) sont fabriqués pour appliquer la méthode de Cox & Strack (figure 35). En raison des faibles tailles d'échantillons un équipement ST-500 développé par Janis couplé à un multimètre 4200-SCS de Keithley est utilisé pour les mesures courant – tension. Cet équipement impose alors une densité de courant maximale de 600 mA.cm⁻². Des mesures en température (173K – 283k) sous vide avec refroidissement par azote liquide sont également réalisées avec cet équipement.

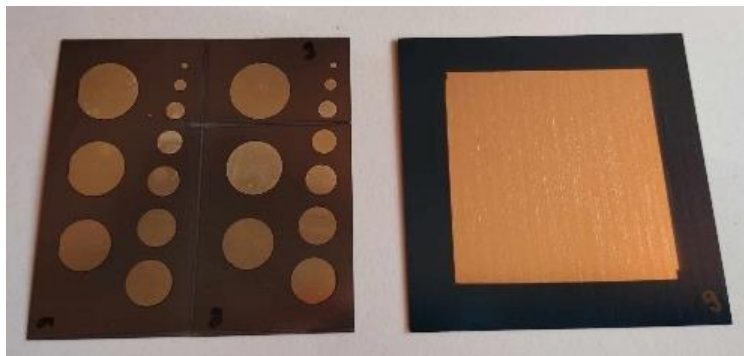


Figure 35. Face avant d'échantillon avec différents plots de métallisation (méthode Cox & Strack) et face arrière métallisée en pleine plaque

ii. Caractéristiques J-V sous éclairage de cellules solaires

Les caractéristiques J-V sous éclairage AM 1.5 sont réalisées pour déterminer les paramètres de performance des cellules solaires fabriquées (V_{OC} , J_{SC} , FF, PCE).

Pour les cellules simple jonction TOPCon² fabriquées dans ces travaux de thèse, un équipement Pasan installé sur une ligne de production semi-industrielle est utilisé. Il permet de réaliser la mesure J-V des cellules ne présentant pas de bus de collecte en prenant contact avec des nappes de fils conducteurs (figure 36). Pour la mesure, la lampe est étalonnée avec une cellule référence dont le courant et le rendement sont connus et certifiés.



Figure 36. Système de mesure I-V Pasan

Pour les cellules tandem un autre dispositif de mesure est utilisé. Il comporte une lampe AM 1.5 calibrée avec une cellule de référence certifiée et un multimètre Keithley. Un cache opaque présentant une ouverture de 9 cm² est disposé sur les échantillons. De cette manière seule la partie active des cellules tandem (9 cm²) est éclairée, et la partie périphérique non active du substrat en silicium (25 cm²) est à l'obscurité. Le contact est pris par le support sur la face arrière et par deux pointes posées sur le bus de collecte en face avant (voir métallisation en figure 29). Pour chaque cellule, cinq mesures J-V sont réalisées successivement dans le sens inverse puis trois dans le sens direct. Les caractéristiques J-V et les paramètres de performance présentés dans ces travaux de thèse correspondent à la mesure présentant la meilleure efficacité parmi ces huit mesures.

iii. Simulation de courbes J-V de dispositifs tandem

Cette sous-partie présente la simulation de la caractéristique J-V d'un dispositif tandem à deux terminaux, à partir de celles des sous-cellules pérovskite et silicium. L'objectif réside dans l'étude de l'influence des propriétés des sous-cellules sur les performances du dispositif tandem.

La cellule tandem est décrite par deux cellules en série, et est simulée par le modèle électrique présenté en figure 37. La cellule silicium est modélisée avec un modèle à double diode et la cellule pérovskite avec un modèle à simple diode. Suite à des études internes, le terme $S_{Sh}V_{Pk}^\alpha$ est utilisé pour modéliser de manière empirique le claquage de la cellule pérovskite observé expérimentalement pour des tensions de -1,2V. Le claquage des cellules silicium utilisées dans ces travaux de thèse intervient sur une plage de tensions ($\ll -2$ V) très largement supérieure à celle des cellules pérovskite ($\approx -1,2$ V). Elle n'est donc pas prise en compte dans cette simulation. Les courbes J-V des deux cellules sont simulées par les relations suivantes :

$$J_{Si} = J_{Ph\ Si} - J_{01} \left(e^{\left(\frac{q(V_{Si} + J_{Si}R_{S\ Si})}{n_1 k_b T} \right)} - 1 \right) - J_{02} \left(e^{\left(\frac{q(V_{Si} + J_{Si}R_{S\ Si})}{n_2 k_b T} \right)} - 1 \right) - \frac{V_{Si} + J_{Si}R_{S\ Si}}{R_{Sh\ Si}} \quad (8)$$

$$J_{Pk} = J_{Ph\ Pk} - J_{03} \left(e^{\left(\frac{q(V_{Pk} + J_{Pk}R_{S\ Pk})}{n_3 k_b T} \right)} - 1 \right) - S_{Sh} (V_{Pk} + J_{Pk}R_{S\ Pk})^\alpha - \frac{V_{Pk} + J_{Pk}R_{S\ Pk}}{R_{Sh\ Pk}} \quad (9)$$

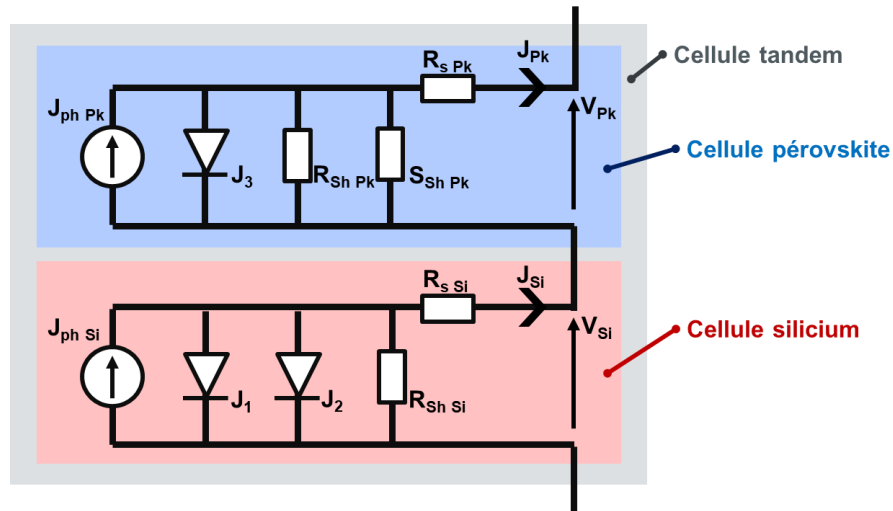


Figure 37. Modèle électrique d'un dispositif tandem à 2 terminaux

Avec, J les densités de courant des sous-cellules cellules silicium et pérovskite, J_{ph} les densités de courant photogénérées, J_0 les densités de courant de saturation, q la charge électrique élémentaire, n les facteurs d'idéalité, k_b la constante de Boltzmann, T la température absolue, V les tensions aux bornes des sous-cellules, R_{Sh} les résistances de shunt, S_{Sh} et α le préfacteur et l'exposant modélisant le claquage de la sous-cellule pérovskite.

Comme les sous-cellules silicium et pérovskite sont en série, la courbe J-V du dispositif tandem est simulée en imposant :

$$J_{tandem} = J_{Si} = J_{Pk} \quad (10)$$

$$V_{tandem} = V_{Si} + V_{Pk} \quad (11)$$

Les paramètres reportés dans les tableaux 2 et 3 sont utilisés pour générer des courbes J-V simulées représentatives des courbes J-V expérimentales pour les cellules simple jonction silicium et pérovskite (figure 38.a).

Tableau 2. Paramètres utilisés pour simuler la sous-cellule silicium

$J_{ph Si}$ (mA.cm ⁻²)	J_{01} (mA.cm ⁻²)	n_1	J_{02} (mA.cm ⁻²)	n_2	$R_{s Si}$ (Ω.cm ²)	$R_{Sh Si}$ (kΩ.cm ²)
18	5.10^{-11}	1	5.10^{-6}	2	4	1000

Tableau 3. Paramètres utilisés pour simuler la sous-cellule pérovskite

$J_{ph Pk}$ (mA.cm ⁻²)	J_{03} (mA.cm ⁻²)	n_1	$R_{s Pk}$ (Ω.cm ²)	$R_{Sh Pk}$ (kΩ.cm ²)	S_{Sh} (mA.V ^{-α} .cm ⁻²)	α
18	1.10^{-18}	1	8,5	1000	0,2	6

La figure 38 présente les courbes simulées avec le modèle électrique décrit en figure 38 et les paramètres des tableaux 2 et 3. Ces courbes simulées permettent d'évaluer l'influence des performances

de chaque sous-cellule sur celle du dispositif tandem. Parmi tous les différents effets observables, les deux points suivants permettent d'expliquer des effets obtenus lors de ces travaux de thèse (chapitre III) et sont discutés.

- Influence des courants de shunt dans la sous-cellule pérovskite

La variation des courants photogénérés dans chaque sous-cellule permet d'évaluer l'influence de l'équilibre des courants entre les sous-cellules sur la caractéristique J-V du dispositif tandem. Lorsque l'on se place dans des conditions idéales d'équilibre des courants ($J_{ph\ Si} = J_{ph\ Pk}$) la présence de shunt dans la sous-cellule pérovskite impacte négativement le facteur de forme du dispositif tandem (figure 38.a). Cette tendance se vérifie tant que la cellule pérovskite est la cellule limitante ($J_{ph\ Si} > J_{ph\ Pk}$) du dispositif tandem (figure 38.b).

En revanche lorsque la cellule silicium devient limitante ($J_{ph\ Si} < J_{ph\ Pk}$), la présence de shunt dans la sous-cellule pérovskite n'influence que faiblement la caractéristique J-V du dispositif tandem car son courant est alors limité par le courant circulant dans la cellule silicium (figure 38.c). Les courants de shunt sont alors invisibles sur les caractérisations J-V sous éclairage.

Lorsque la sous-cellule silicium est éclairée ($J_{ph\ Si} = 18\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) et la sous-cellule pérovskite à l'obscurité ($J_{ph\ Pk} = 0\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), la caractéristique J-V du dispositif tandem devrait en théorie présenter un courant nul jusqu'à $V_{oc\ tandem}$. En effet, la diode p-n de la cellule pérovskite est alors bloquante et devrait limiter le courant. En réalité, le courant peut tout de même traverser la cellule pérovskite par le biais de courant de shunt. La caractéristique J-V du dispositif tandem coupe alors l'axe des abscisses proche de $V_{oc\ Si}$ et la pente locale permet d'extraire la résistance de shunt de la sous-cellule supérieure. Dans ces travaux de thèse des caractéristiques J-V sous éclairage infrarouge ($\lambda \approx 940\ \text{nm}$) sont donc utilisées pour imager les shunt dans la sous-cellule pérovskite [81].

- Identification de la cellule limitante

Au point de fonctionnement maximal, le courant du dispositif tandem est imposé par le courant de la sous-cellule limitante. Il dépend alors principalement du courant photogénéré dans cette sous-cellule limitante, et est diminué par les effets impactant le facteur de forme (résistance série, shunt, ...).

Dans ces travaux de thèse les cellules silicium ne présentent pas de courant de shunt. Leur caractéristiques J-V présentent alors des plateaux de courant ($= J_{ph\ Si}$) depuis I_{sc} et jusqu'à des tensions largement inférieures à -2 V. Les cellules pérovskites étudiées dans ces travaux de thèse (PTAA / MaPbI_3 / SnO_2) présentent des shunt plus importants caractérisés par la présence d'une pente (au lieu d'un plateau) entre I_{sc} et I_{MPP} . De plus, elles présentent des tensions de claquage plus faibles ($\approx -1\ \text{V} - -2\ \text{V}$) que les cellules silicium. Ces tensions de claquage proche de -1 V seraient expliquées par une sélectivité moindre des couches ESL et / ou HSL et par des mécanismes d'effet tunnel activés par les ions mobiles de la pérovskite [82].

Le courant d'un dispositif tandem limité par la sous-cellule silicium (figure 38.c) présente donc un plateau entre 0V et -2V. Le courant d'un dispositif tandem limité par la sous-cellule pérovskite présente en revanche une « marche » entre 0V et -2V (figure 38.b). Cette marche est atteinte lorsque la polarisation de la sous-cellule pérovskite atteint sa tension de claquage. La présence de shunt dans la cellule pérovskite atténue visuellement cet effet. La caractéristique J-V du dispositif tandem présente alors une pente caractéristique des shunt dans la sous-cellule pérovskite tant que cette dernière est limitante (jusqu'à ce que sa polarisation atteigne sa tension de claquage) puis un plateau lorsque la sous-cellule silicium devient limitante (pour des tensions appliquées suffisantes pour claquer la sous-cellule pérovskite).

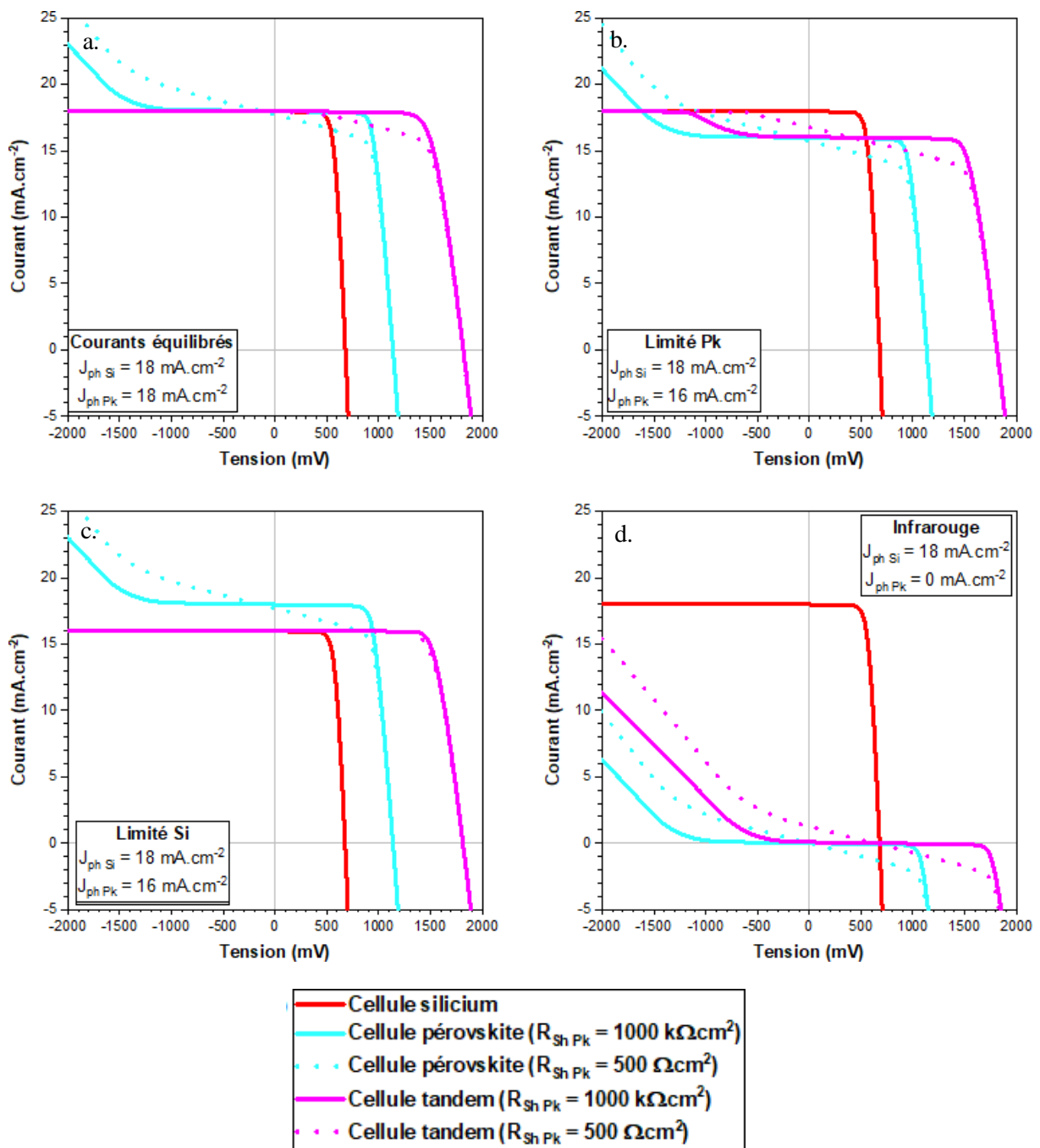


Figure 38. Caractéristiques J-V simulées pour des dispositifs tandem dont le courant est a. équilibré, b. limité par la sous-cellule pérovskite, et c. limité par la sous-cellule silicium. d. représente les courbes simulées pour un éclairage infrarouge.

Chapitre I : Etude et optimisation de contacts passivés poly-Si / SiO_x de type n et p68

1. Influence du recuit d'activation	69
a. Etude de la température de recuit optimale de cellules TOPCon ²	70
b. Caractérisation des contacts passivés poly-Si / SiO _x	71
c. Morphologie des couches poly-Si (p ⁺)	73
2. Influence des propriétés de l'oxyde tunnel	75
a. Etude de la température de recuit optimale.....	75
b. Profil de dopant actif des empilements poly-Si (p ⁺) / SiO _x	77
c. Procédé simple face pour la densification du film mince SiO _x	78
3. Influence des paramètres d'implantation du bore	80
a. Tension d'accélération et profils de dopant actif.....	80
b. Tension d'accélération et performances	82
c. Influence de la dose de B ₂ H ₆ implantée	84
4. Activation par des recuits rapides.....	84
a. Contacts passivés poly-Si (n ⁺) / SiO _x	84
b. Contacts passivés poly-Si (p ⁺) / SiO _x	86
5. Intégration en cellule solaire TOPCon ²	87
a. Activation par recuit de 30 minutes en four tubulaire.....	88
b. Activation par RTP (2 secondes) en four à lampe	90
Conclusions du chapitre I.....	92

Chapitre I : Etude et optimisation de contacts passivés poly-Si / SiO_x de type n et p

Ce chapitre I consiste à comprendre et optimiser les contacts passivés poly-Si / SiO_x de type n (dopage phosphore) et p (dopage bore) grâce à l'étude d'échantillons de caractérisation. Afin de valider les résultats obtenus, les contacts passivés ultraminces (15 nm) développés dans ce chapitre I sont intégrés dans des cellules solaires TOPCon² simple jonction. Ces cellules sont de polarité p-i-n, l'empilement poly-Si (n⁺) / SiO_x est alors situé sur la face avant et celui poly-Si (p⁺) / SiO_x sur la face arrière (figure I.1.a). La motivation de cette étude réside dans l'intégration ultérieure (chapitre II & III) de telles cellules TOPCon² en tant que sous-cellule inférieures dans des dispositifs tandem Pk / c-Si. Les cellules tandem étudiées dans ces travaux de thèse sont de polarité n-i-p (figure I.1.b). L'empilement poly-Si (p⁺) / SiO_x sera alors situé sur la face avant et celui poly-Si (n⁺) / SiO_x sur la face arrière.

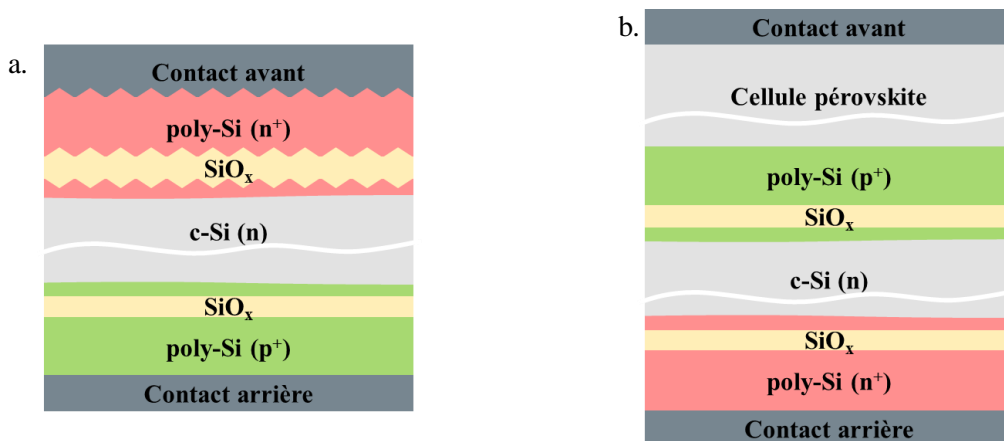


Figure I.1. Structure schématique a. d'une cellule TOPCon² p-i-n et b. d'une cellule tandem Pk / TOPCon (n-i-p)

La première partie de ce chapitre porte sur l'étude de ces contacts passivés de type n et p afin d'optimiser la sous-cellule inférieure TOPCon² n-i-p qui servira de base pour la fabrication de dispositifs tandem dans le chapitre III. L'influence croisée du budget thermique du recuit d'activation, des propriétés de l'oxyde tunnel SiO_x et des paramètres d'implantation sur les performances de ces contacts passivés sont investigués. Un soin particulier est apporté à la caractérisation des empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x sur lesquels sont fabriquées les diodes tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) développées dans le chapitre II.

Un second objectif réside dans l'étude de la compatibilité des empilements poly-Si / SiO_x avec des traitements de recuit rapides (RTP). De tels traitements pourraient s'avérer cruciaux pour le développement de diodes tunnel en silicium optimisées et pourraient être investigués dans le chapitre II. Il s'agit donc d'évaluer la stabilité de contacts passivés préalablement activés face à de tels traitements thermiques. Ensuite, la possibilité d'activer efficacement les contacts passivés uniquement par un RTP

est explorée. Cela permettrait d'envisager le développement de procédés de fabrication de dispositifs tandem n'intégrant qu'un seul traitement thermique, permettant l'activation simultanée de la sous-cellule TOPCon² et des couches d'interface.

Finalement, pour conclure et valider ces développements menés sur des échantillons de caractérisation, des cellules solaires TOPCon² (p-i-n) complètes et fonctionnelles sont fabriquées.

1. Influence du recuit d'activation

Dans un premier temps, la température de recuit de cristallisation et d'activation des empilements poly-Si / SiO_x est étudiée dans la gamme 800°C – 1000°C afin d'évaluer l'influence du budget thermique sur les performances du contact passivé [83].

Pour cette partie, des échantillons symétriques (figure I.2) intégrant des contacts passivés poly-Si / SiO_x double face sont fabriqués selon le procédé de fabrication standard détaillé en figure I.3. Les plaquettes de silicium cristallin utilisées comme substrat sont de type n (c-Si (n)). Elles présentent des surfaces texturées pour les échantillons dédiés à l'étude des contacts passivés de type n constitués de poly-Si (n⁺) / SiO_x (figure I.a), et polies chimique pour ceux dédiés à l'étude des contacts passivés de type p constitués de poly-Si (p⁺) / SiO_x (figure I.b). Associés à une mesure de la décroissance de photoconductance (PhotoConductance Decay - PCD), ces échantillons symétriques permettent l'obtention d'une mesure fiable de la qualité de la passivation des empilements poly-Si / SiO_x.

Afin d'obtenir des propriétés de passivation optimale, une solution d'hydrogénation est nécessaire afin de combler les liaisons pendantes de l'interface c-Si – SiO_x des contacts passivés [84]. Pour évaluer la réponse à l'hydrogénation des empilements poly-Si / SiO_x développés, la qualité de passivation est mesurée avant et après dépôt d'une couche diélectrique de nitrure de silicium riche en hydrogène (SiN_x:H) avec le procédé présenté en figure I.4 [85].

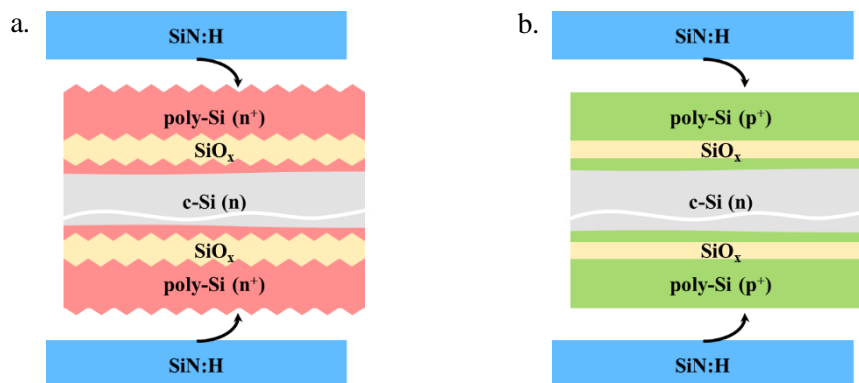


Figure I.2. Précurseurs symétriques intégrant des contacts passivés poly-Si / SiO_x, a. de type n et b. de type p

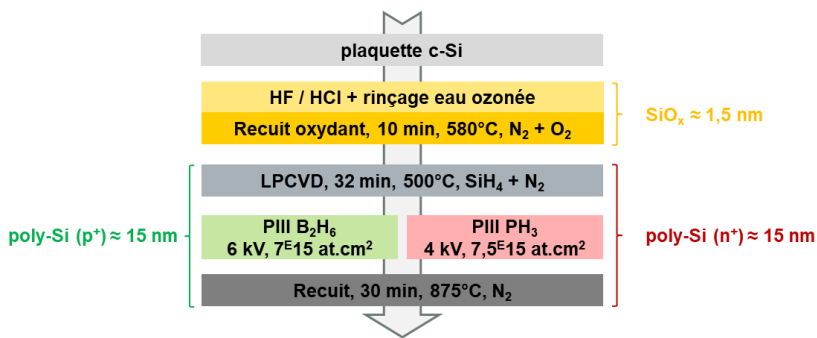


Figure I.3. Procédé de fabrication de contacts passivés poly-Si / SiO_x de type n et p

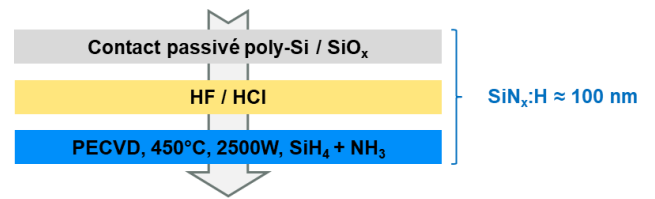


Figure I.4. Procédé d'hydrogénation de contacts passivés par dépôt de SiN_x:H

a. Etude de la température de recuit optimale de cellules TOPCon²

La figure I.5 présente les valeurs de iV_{OC} mesurées par PCD pour des échantillons de caractérisation symétriques de type n et p (figure I.2) activés à différentes températures, avant et après dépôt d'une couche hydrogénante SiN_x:H.

Après recuit (sans SiN_x:H), les empilements poly-Si (n⁺) / SiO_x présentent une qualité de passivation optimale pour des recuits à 875°C ($iV_{OC} \approx 710$ mV). Pour les empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x cet optimum intervient pour des recuits à 900°C ($iV_{OC} \approx 690$ mV). La température de recuit optimale pour les contacts passivés de type n ou p est donc différente. Cela s'avère problématique puisque les deux faces des cellules solaires TOPCon² sont co-recuites à la même température en une seule étape. Une telle problématique a également été rencontrée par d'autres instituts pour des contacts passivés fabriqués par voie PECVD [86].

L'hydrogénation (avec SiN_x:H) des empilements de type n conduit à une amélioration

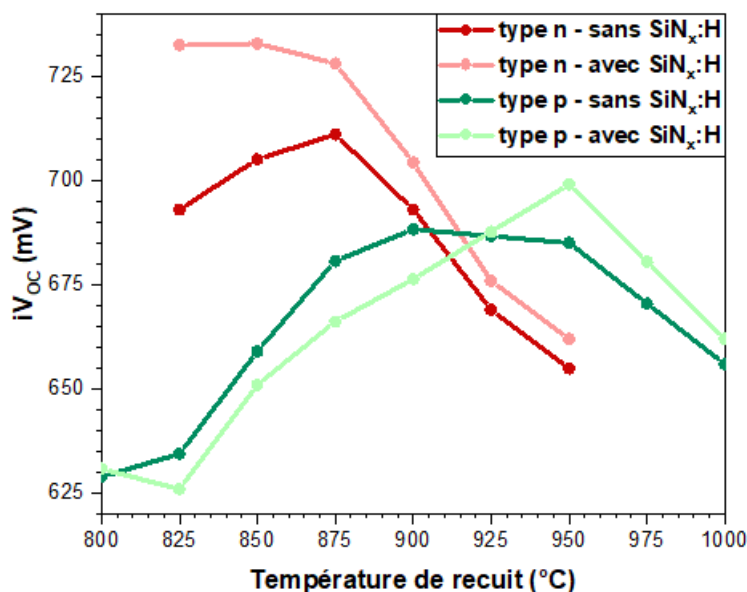


Figure I.5. Qualité de passivation (iV_{OC}) d'empilements poly-Si / SiO_x pour différentes températures de recuit d'activation avant et après hydrogénation

significative des valeurs de iV_{OC} pour des températures de recuit inférieures à 900°C . Sur la gamme 825°C (température minimale étudiée) – 875°C , on observe alors un plateau de performances optimales avec des valeurs de iV_{OC} autour de 730 mV . Cependant, pour des températures de recuit supérieures à 875°C le dépôt de la couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ semble n’apporter aucun effet bénéfique important. Pour les empilements de type p l’effet inverse est observé. Pour des recuits à des températures inférieures à 900°C le dépôt $\text{SiN}_x\text{:H}$ conduit à une perte en iV_{OC} , alors que pour les plus hautes températures il conduit à un gain de passivation ($iV_{OC, 950^{\circ}\text{C}} \approx 700\text{mV}$). L’hydrogénation des contacts passivés, nécessaire à l’obtention de qualités de passivation maximales, conduit ainsi à une augmentation de l’écart entre la température de recuit optimale du contact de type n ($T_{\text{recuit optimale}} \leq 875^{\circ}\text{C}$) et de celui de type p ($T_{\text{recuit optimale}} \approx 950^{\circ}\text{C}$).

Cette étude portant sur l’influence de la température du recuit d’activation et de cristallisation sur les performances (passivation) des contacts passivés poly-Si / SiO_x semble identifier trois axes d’amélioration principaux des sous-cellules TOPCon² :

- Optimisation des contacts passivés de type n et p pour une activation avec un recuit thermique identique,
- Amélioration des qualités de passivation des contacts passivés TOPCon de type p ($iV_{OC\text{ max}} \approx 700\text{ mV}$) qui semblent limitant comparativement à leurs homologues de type n ($iV_{OC\text{ max}} \approx 730\text{ mV}$),
- Développement de contacts passivés de type p poly-Si (p^+) / SiO_x répondant favorablement à l’hydrogénation.

b. Caractérisation des contacts passivés poly-Si / SiO_x

La figure I.6 présente les courbes de durée de vie des porteurs mesurées par PCD sur des échantillons symétriques (figure I.2) présentant des contacts passivés poly-Si / SiO_x de type n ou p activés à 875°C , la température de recuit utilisée pour le procédé de référence.

Les valeurs de durée de vie (mesurées à 10^{15} porteur. cm^{-3}) plus élevées pour les échantillons de type n ($ddv_{\text{sans SiN}_x\text{:H}} \approx 2500\ \mu\text{s}$) que pour les échantillons de type p ($ddv_{\text{sans SiN}_x\text{:H}} \approx 600\ \mu\text{s}$) confirment le caractère limitant des empilements poly-Si (p^+) / SiO_x . Les mesures de durées de vie après le dépôt d’une couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ illustrent les conclusions obtenues précédemment par des mesures de iV_{OC} . Une augmentation des valeurs de durée de vie est obtenue sur toute la plage d’injection de porteurs pour les contacts passivés de type n, alors qu’une diminution des valeurs est observée pour ceux de type p.

Les figures I.6 et I.7 présentent également les résultats de caractérisations menées après retrait de la couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ par gravure chimique. Les plaquettes sont alors plongées manuellement dans un bain de HF jusqu’au retrait complet du nitrure de silicium hydrogéné (contrôle visuel). Des courbes de

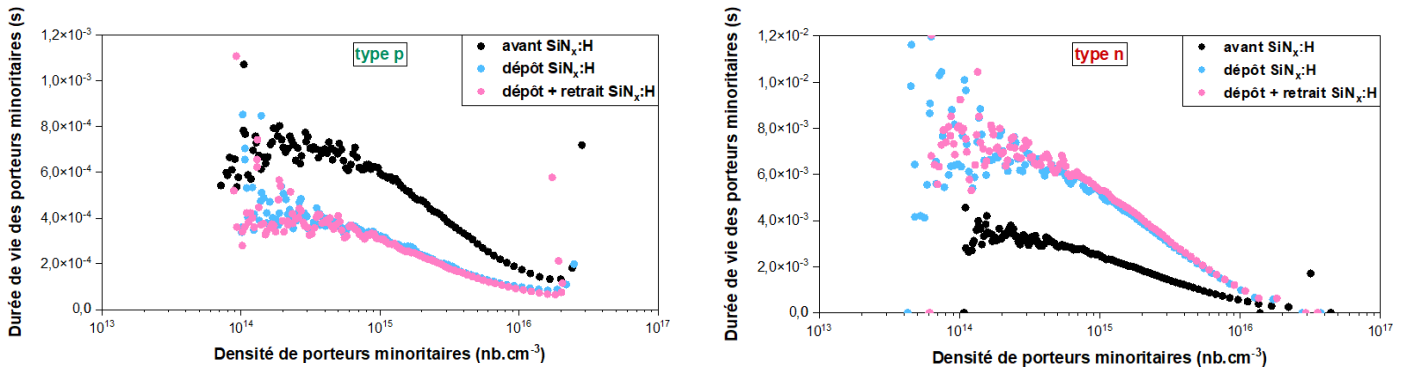


Figure I.6. Courbes de durée de vie des porteurs obtenues avec des contacts passivés de type n et p activés à 875°C

durée de vie similaires sont obtenues avant et après gravure de la couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ à la fois pour des contacts passivés de type n et p. Les gains ou pertes observés après le dépôt de cette couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ sont donc attribués à la diffusion d'hydrogène vers l'empilement poly-Si / SiO_x , et non à d'autres effets intrinsèques à la couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ (*ie* porteurs surfaciques). Cela confirme que les contacts passivés de type n répondent favorablement à l'hydrogénation, probablement grâce à une passivation chimique améliorée de l'interface $\text{SiO}_x - \text{c-Si}$. En revanche ceux de type p répondent négativement à l'hydrogénation, et les dégradations observées pourraient être expliquées par l'activation par H de sites de recombinaison créés par l'implantation de dopants bore dans le silicium cristallin [87].

Les valeurs de $i\text{FF}$ extraites depuis la mesure PCD (figure I.8) ne semblent pas corrélées à la température du recuit d'activation. De hautes valeurs de $i\text{FF}$ ($\approx 85\%$) sont alors obtenues à la fois pour les contacts passivés de type p et n, et ce quelle que soit la température du recuit d'activation. Les contacts passivés activés par des recuits de 30 minutes dans la gamme de température 800°C – 1000°C semblent donc permettre l'obtention de forts effets de champ.

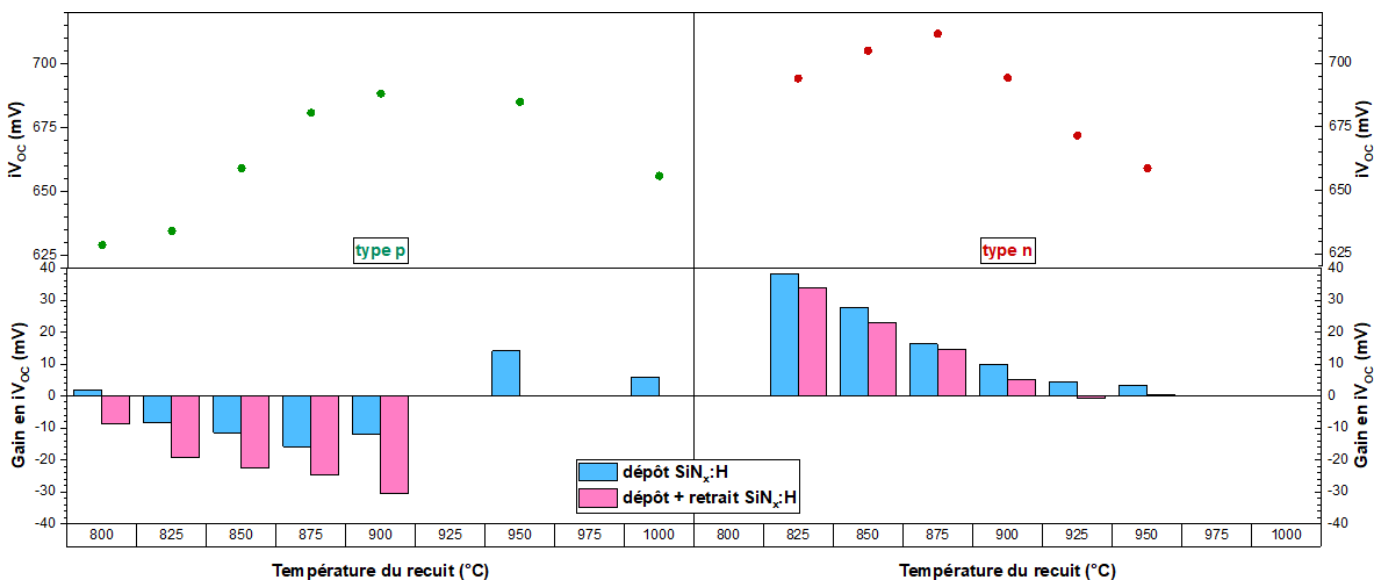


Figure I.7. Valeurs de iV_{oc} mesurées pour des contacts passivés de type p et n. Et, évolution des propriétés de passivation de ces contacts passivés de type p et n après dépôt et retrait d'une couche hydrogénante $\text{SiN}_x\text{:H}$

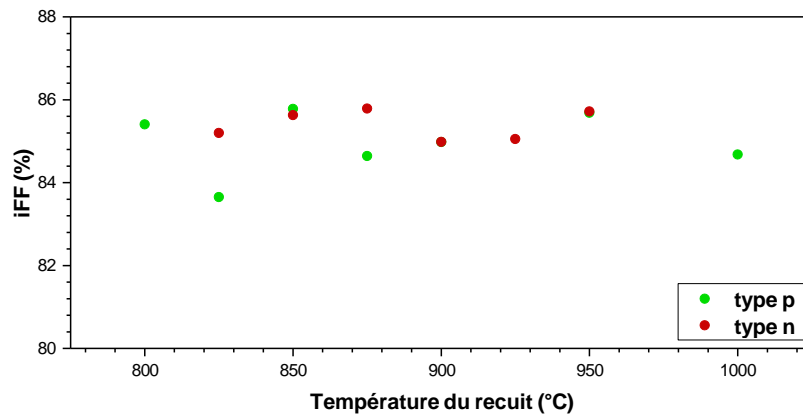


Figure I.8. Valeurs de iFF des contacts passivés de type n et p

c. Morphologie des couches poly-Si (p⁺)

La figure I.9 présente les valeurs de résistance par carré mesurée par la méthode 4 pointes sur les empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x / c-Si (n) (figure I.2.b). Les empilements de type p étant déposés sur un substrat de type n, la mesure extrait une valeur de résistance par carré (R_□) intégrant trois contributions liées aux transports : latéral dans la couche de poly-Si (p⁺), vertical à travers l'oxyde tunnel SiO_x et latéral dans la queue de diffusion (silicium cristallin initialement de type n puis dopé en type p après le recuit d'activation). Le dépôt d'une couche de poly-Si (p⁺) de 15 nm activée à 875°C sur une couche de SiO_x épais (> 100 nm) conduit à une résistance par carré d'environ 7500 Ohm/□. Une couche d'oxyde aussi épaisse permet, en théorie, de bloquer complètement la diffusion de bore depuis la couche poly-Si (p⁺) vers le substrat c-Si (n). 7500 Ohm/□ représente donc la valeur de R_□ de référence pour la couche poly-Si (p⁺) isolée de toute autre contribution. Les valeurs de R_□ mesurées sur les empilements

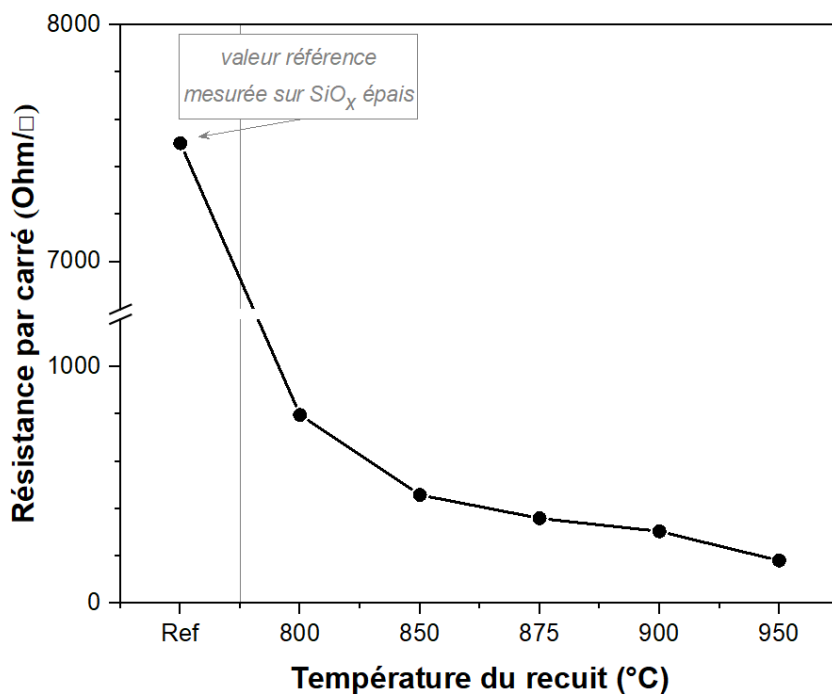


Figure I.9. Résistance par carré (mesure 4 pointes) des empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x

poly-Si (p⁺) / SiO_x / c-Si (R_□ < 800 Ohm/□) sont très largement inférieures à celles mesurées sur les films poly-Si (p⁺) isolés (R_□ ≈ 7500 Ohm/□). Cela semble révéler la présence de queues de diffusion de bore importantes dans le silicium cristallin. Ensuite, l'augmentation de la température d'activation entre 800°C et 950°C provoque la diminution des valeurs de R_□ des contacts passivés de 800 Ohm/□ à moins de 200 Ohm/□. L'augmentation du budget thermique d'activation des empilements semble donc mener à des queues de diffusion plus conductrices latéralement (↗ profondeur de c-Si dopée p) et / ou à la diminution de la résistivité des films SiO_x (↗ de pinhole).

La figure I.10 présente les profils de dopage actifs mesurés sur les empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x par ECV (ElectroCapacitance Voltage). Cette mesure confirme la présence de queues de diffusion importantes dans le c-Si. Comme attendu, la profondeur de la zone de c-Si dopée de type p augmente avec la température de recuit [88]. La profondeur de queue de diffusion bore est mesurée à 60 nm pour des recuits à 800°C, et jusqu'à 160 nm pour des recuits à 900°C. Cela confirme donc que les valeurs de résistances par carré décroissantes avec le budget thermique sont effectivement corrélées avec l'augmentation de la profondeur de la queue de diffusion bore dans le silicium cristallin.

Des taux de dopant actif maximal proches de 2.10²⁰ at.cm⁻³ sont mesurés dans les couches de poly-Si (p⁺). Ces dernières semblent cependant particulièrement faiblement dopées en surface. Des concentrations de porteurs actifs proches de 2.10¹⁹ cm⁻³ sont ainsi obtenues en surface (excepté pour l'échantillon recuit à 825°C). La caractérisation des taux de dopants actif par mesure ECV dans des couches de poly-Si (p⁺) aussi minces (≈ 15 nm) est complexe au vu de la résolution de l'équipement

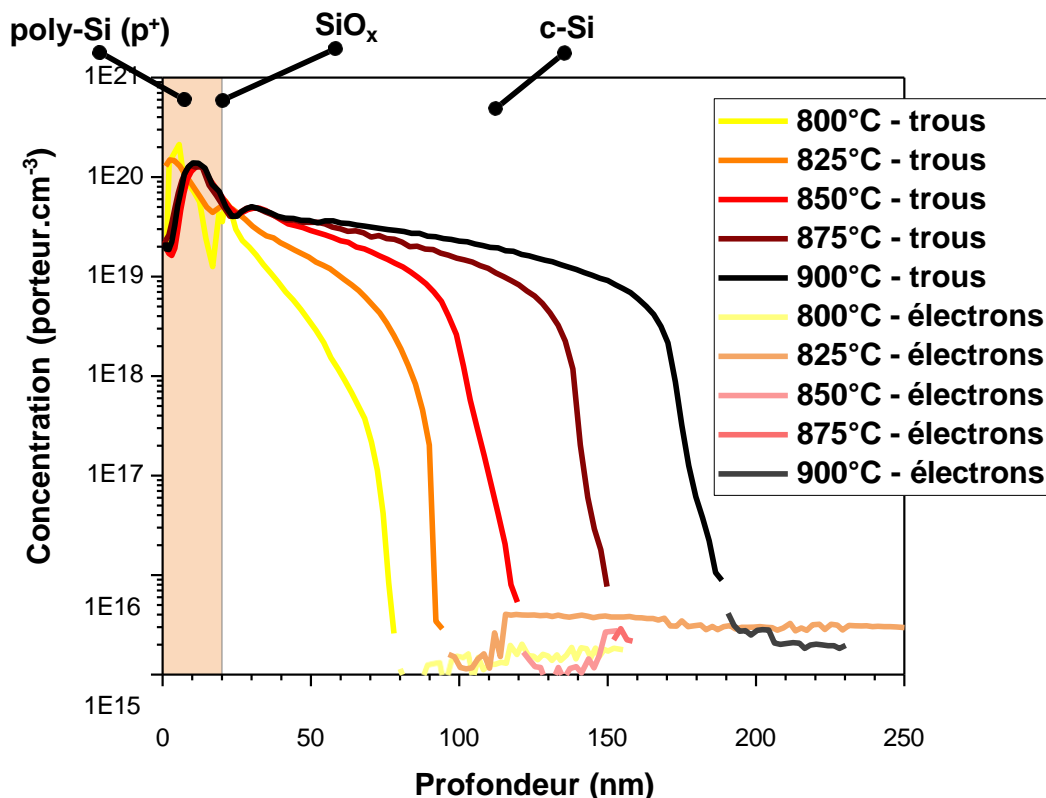


Figure I.10. Profil de dopage actif (ECV) dans des empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x activés de 800°C à 900°C

(5 nm). De plus, la mesure est ici réalisée sur des échantillons ayant subi précédemment le dépôt puis retrait d'une couche $\text{SiN}_x\text{:H}$. Il est donc possible que l'étape de gravure nécessaire au retrait de la couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ ait pu endommager les couches de poly-Si, augmentant alors l'incertitude de mesure sur les concentrations de dopants actifs mesurées en surface. Ensuite, les mesures ECV mettent en évidence une déplétion plus importante des taux de dopants au passage de l'oxyde tunnel pour un recuit à 800°C . Cette forte déplétion pourrait indiquer la présence d'un film SiO_x plus intègre (non endommagé par le recuit) et / ou une plus faible ségrégation de bore dans SiO_x .

2. Influence des propriétés de l'oxyde tunnel

Les développements précédents (chapitre I.1) sont menés sur des empilements poly-Si / SiO_x présentant des films d'oxyde de silicium « tunnel » densifiés thermiquement à 580°C (procédé illustré en figure I.3). Cette étape de recuit sous atmosphère oxydante à 580°C permet en effet de rendre ces films SiO_x plus stœchiométriques et / ou légèrement plus épais, améliorant ainsi la robustesse du procédé. L'augmentation de cette température de recuit conduit alors à des films d'oxyde plus denses / épais [89]. Dans cette partie, l'influence de la densité / épaisseur du film SiO_x sur la performance du contact passivé est donc étudiée en faisant varier la température de densification dans la gamme $500^\circ\text{C} - 680^\circ\text{C}$ (580°C pour le procédé de référence). Ces développements sont également menés sur les échantillons symétriques dont les structures sont illustrées en figure I.2.

a. Etude de la température de recuit optimale

La figure I.11 présente les mesures de passivation (iV_{OC} par PCD) réalisées sur des échantillons de caractérisation symétriques (figure I.2) en fonction de la température de densification du film d'oxyde tunnel SiO_x . Pour les échantillons recuits non hydrogénés (sans $\text{SiN}_x\text{:H}$), les contacts passivés de type n et p présentent un optimum de passivation en fonction de la température de recuit. Pour les contacts passivés de type n, l'augmentation de la température de densification de SiO_x engendre une augmentation de la température de recuit associée à cet optimum de passivation. Ainsi un contact poly-Si (n^+) / SiO_x fabriqué avec SiO_x densifié à 500°C devrait être activé à 850°C , alors que pour un oxyde densifié à 680°C il devrait être activé à 950°C . Pour des contacts passivés de type p, le couplage de la température de recuit optimale avec la température de densification de l'oxyde semble moins prononcé. L'augmentation de la température de densification du film SiO_x de 500°C à 680°C semble tout de même décaler l'optimum de recuit de 900°C à 950°C .

Quel que soit le film d'oxyde tunnel, le dépôt de $\text{SiN}_x\text{:H}$ confirme les tendances observées dans la partie précédente avec le SiO_x densifié à 580°C . Les empilements poly-Si (n^+) / SiO_x répondent favorablement à l'hydrogénation pour des activations à basse température et jusqu'à leur optimum de recuit (sans $\text{SiN}_x\text{:H}$). Les empilements poly-Si (p^+) / SiO_x ne bénéficient quant à eux de l'hydrogénation que pour des températures d'activation élevées et supérieures à 925°C .

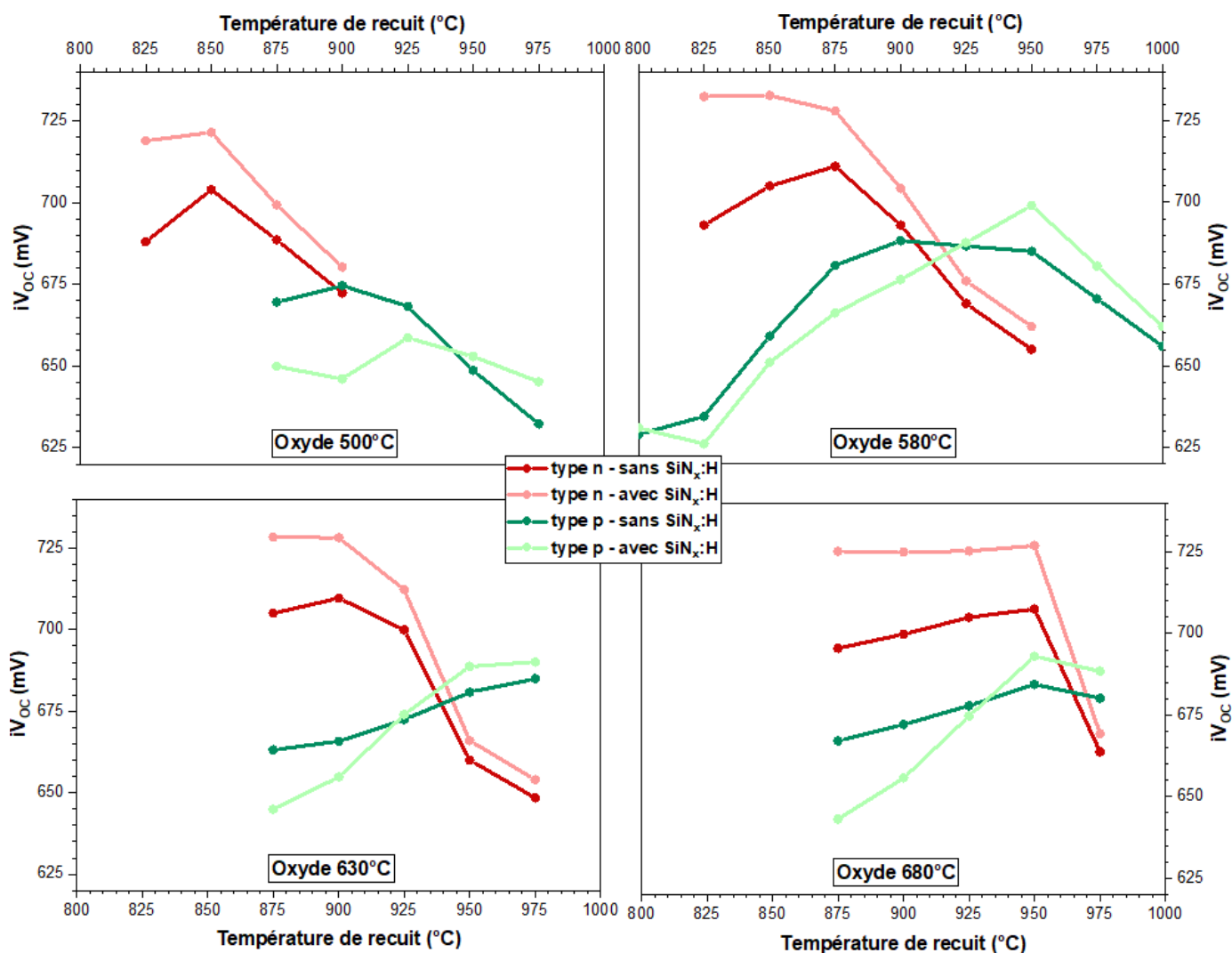


Figure I.11. Influence de la température de recuit d'activation sur les propriétés de passivation d'empilements poly-Si / SiO_x pour différentes couches d'oxyde tunnel

L'écart de température de recuit optimal entre les contacts passivés de type n et p se réduit donc lorsque les films d'oxydes tunnel sont densifiés à plus haute température. Ainsi, pour une température de densification de l'oxyde de 680°C les deux contacts peuvent être activés de manière optimale à 950°C. Cependant, l'utilisation de ce couple oxyde 680°C – recuit 950°C conduit à une perte de iV_{oc}

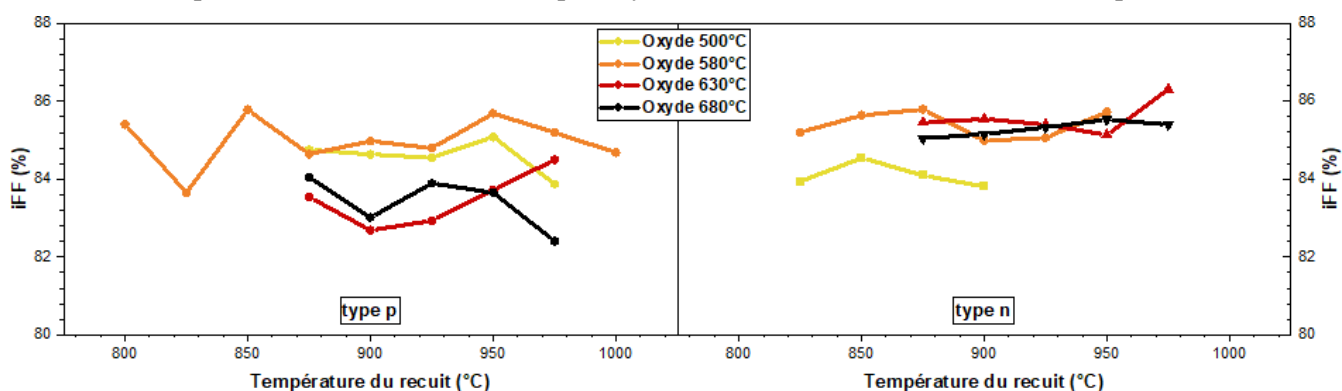


Figure I.12. Influence des températures de densification de l'oxyde et du recuit d'activation sur les valeurs de iFF (mesurées par PCD) obtenus avec des empilements poly-Si / SiO_x

(≈ 10 mV) et de iFF ($\approx 2\%_{\text{abs}}$) pour les structures de type p (figure I.12), comparativement au couple utilisé pour le procédé de référence (oxyde 580°C – recuit 875°C).

b. Profils de dopants actifs des empilements poly-Si (p^+) / SiO_x

La figure I.13 présente les valeurs de résistance par carré mesurées par la méthode 4 pointes sur les empilements poly-Si (p^+) / SiO_x en fonction de la température de densification de SiO_x (étudiée sur la gamme 500°C - 680°C). Quelle que soit la température de densification de l'oxyde tunnel, l'augmentation de la température d'activation conduit à la diminution des valeurs de résistance par carré. De manière surprenante, la température de densification de l'oxyde tunnel possède donc peu d'influence sur les valeurs de R_{\square} mesurées. Ainsi, pour une température d'activation de 875°C, l'augmentation de la température de densification de SiO_x de 500°C à 680°C conduit à une augmentation de R_{\square} de 105 Ω/\square ($\approx 31\%_{\text{rel}}$). Les profils de dopants actifs du bore dans le silicium cristallin semblent également peu dépendants des propriétés du film d'oxyde tunnel (figure I.14). La profondeur des queues de diffusion mesurées par ECV sur des contacts passivés activés à 875°C est d'environ 130-150 nm quel que soit l'oxyde tunnel utilisé.

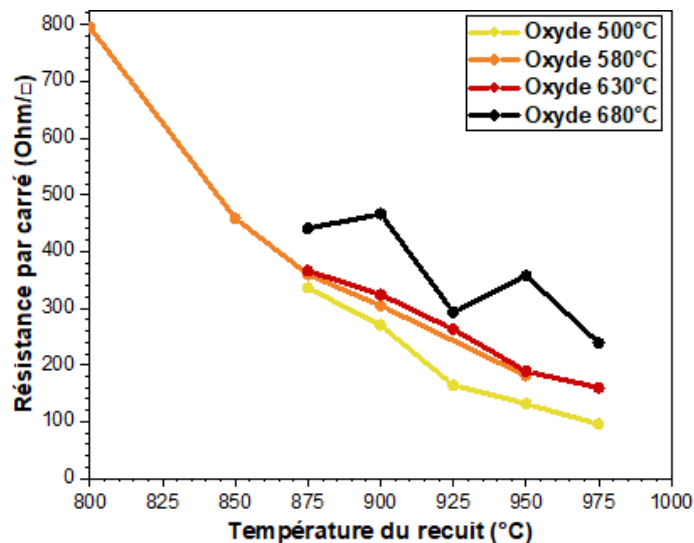


Figure I.13. Valeurs de résistance par carré mesurées sur des contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x sur c-Si (n) pour différentes densités d'oxyde tunnel

Un oxyde tunnel plus dense ou plus épais forme une barrière plus efficace contre la diffusion de dopants depuis la couche de poly-Si vers le substrat c-Si. Ainsi, les résultats obtenus dans la littérature font part de queues de diffusion plus profondes pour des oxydes moins denses ou plus minces [66]. Cependant, pour les contacts passivés dopés bore poly-Si (p^+) / SiO_x fabriqués la densité / épaisseur de l'oxyde tunnel SiO_x (étudiée par la variation de la température de densification) semble avoir peu d'influence sur la répartition des dopants bore. Il se pourrait donc que les films SiO_x ainsi formés ne possède pas les propriétés attendues de barrière contre la diffusion.

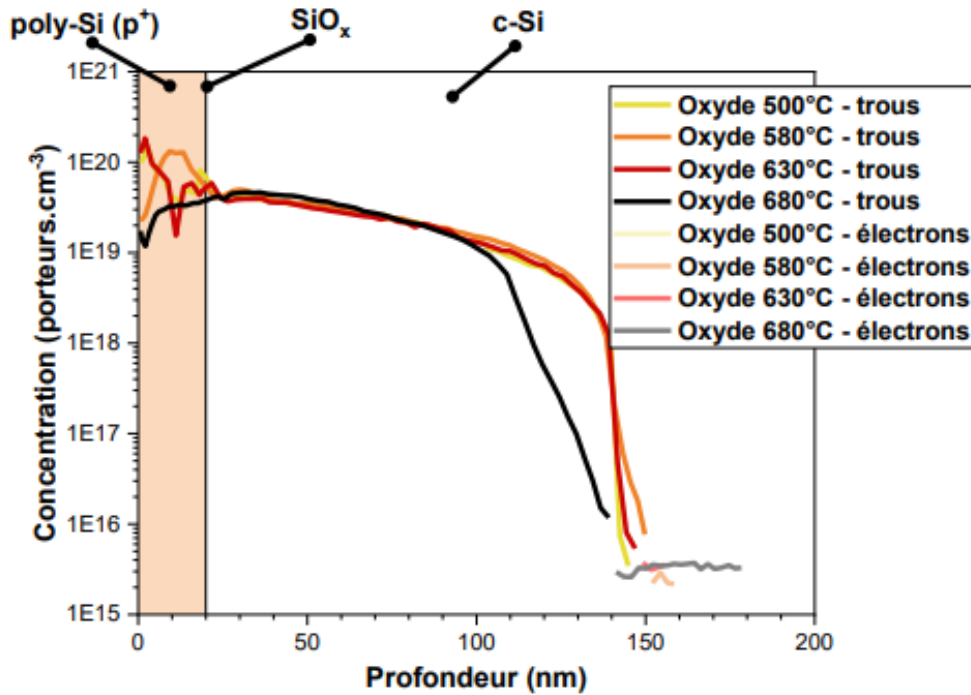


Figure I.14. Profils de dopage actif de contacts passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x pour différentes densités de l'oxyde tunnel

c. Procédé simple face pour la densification du film mince SiO_x

Le budget thermique optimal pour l'activation d'un contact poly-Si / SiO_x de type n ou p dépend principalement des propriétés du film mince d'oxyde. Pour optimiser la cellule TOPCon² avec un seul recuit identique pour la face de type n et celle de type p, il paraît donc intéressant d'utiliser deux oxydes différents pour chaque face. Un oxyde dense / épais peut alors être utilisé pour améliorer la stabilité thermique de la face de type n, tandis qu'un autre moins dense / épais permet d'optimiser la face de type p qui nécessite habituellement un budget thermique d'activation plus important. La nécessité de développer des films SiO_x différents pour les contacts passivés de type n ou p a également été mentionnée par le Fraunhofer pour des cellules TOPCon² fabriquées par la voie PECVD [86]. Cette dissociation des oxydes n'est pas envisageable avec la méthode de fabrication (densification thermique dans un four tubulaire) qui est double face. On explore donc ici une méthode alternative de croissance d'oxyde simple face, par traitement UV-Ozone.

L'objectif de cette sous-partie consiste à déterminer si la méthode simple face UV-Ozone permet d'obtenir des films SiO_x de propriétés similaires à celles obtenues avec une densification thermique, le procédé de référence. Des films SiO_x chimiques sont d'abord fabriqués sur des substrats c-Si par voie chimique (bain HF / HCl + rinçage à l'eau ozonée). Ces SiO_x chimiques sont ensuite densifiés thermiquement (500°C - 680°C) ou par traitement UV-Ozone (5 min - 45 min), et leurs propriétés sont caractérisées par ellipsométrie. Pour plus de précision lors la caractérisation de ces films d'oxyde ultraminces ≤ 1,5 nm, des substrats présentant des surfaces polies miroir (CMP) sont ici utilisés. Les

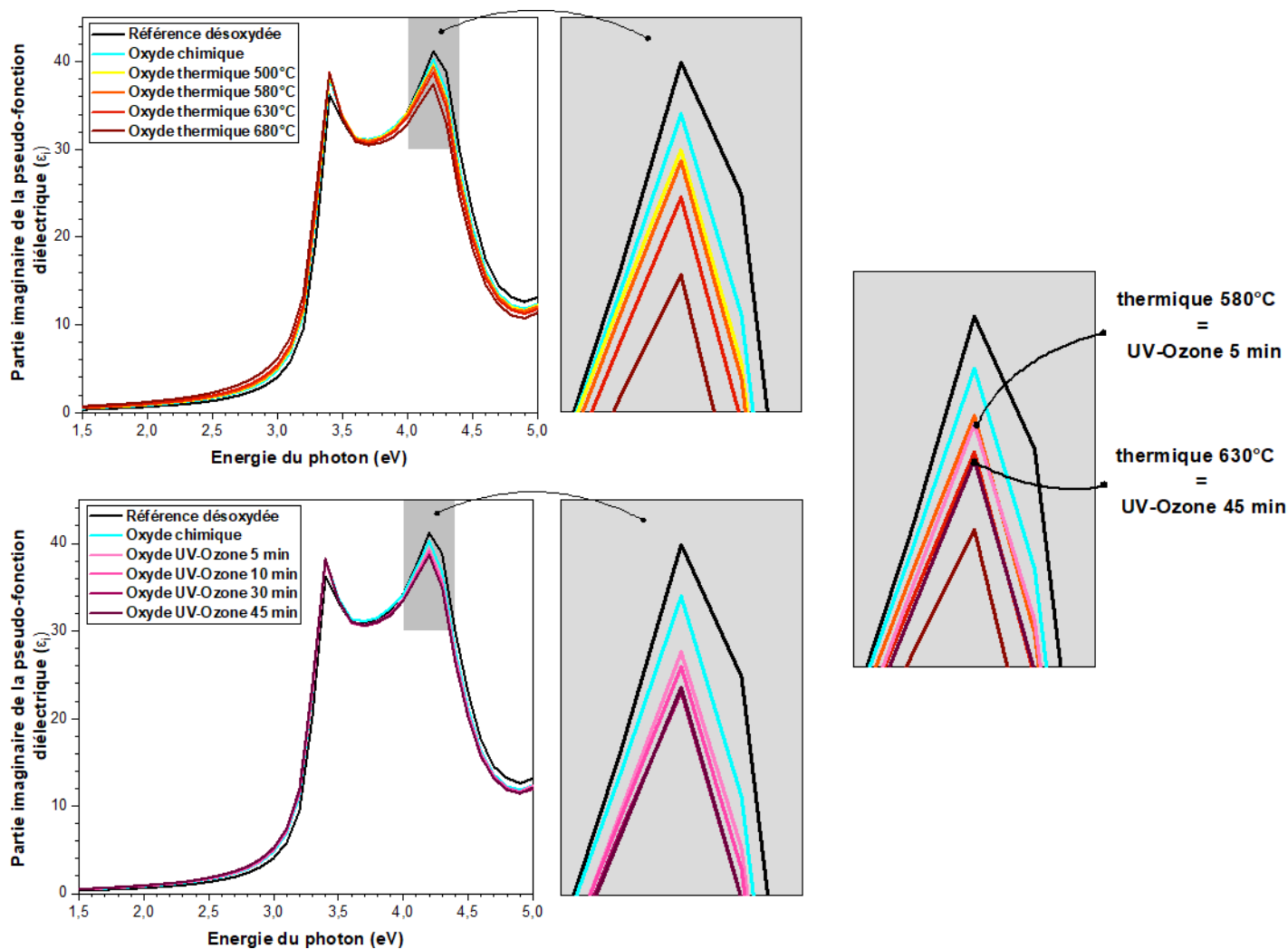


Figure I.15. Spectres d'ellipsométrie obtenus sur des films SiO_x sur c-Si (n) densifiés par traitement thermique ou UV-Ozone

résultats de l'étude, présentés en figure I.15, montrent que l'intensité du pic caractéristique du silicium à 4,2 eV (partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique) diminue lors de la croissance d'un film mince d'oxyde chimique sur une plaquette de silicium cristallin préalablement désoxydée par traitement HF / HCl. Et l'épaississement de cet oxyde chimique par des traitement thermique sous flux de O_2 dans la gamme de température 500°C – 680°C provoque l'atténuation progressive de ce pic à 4,2 eV [90], [91], [92], [93]. De la même manière, le traitement UV-Ozone du film mince SiO_x chimique mène également à une atténuation du pic à 4,2 eV. L'augmentation du temps de traitement de 5 à 30 minutes conduit à la diminution graduelle de l'intensité du pic caractérisé, et donc à l'épaississement et / ou la densification du film SiO_x . Cependant, l'augmentation de la durée de traitement au-delà de 30 minutes ne procure plus d'effets visibles par ellipsométrie. Il semblerait que la couche SiO_x présente alors une épaisseur et densité maximale atteignable avec un traitement UV-Ozone [94], [95].

En comparant l'intensité du pic à 4,2 eV, il est possible d'établir une équivalence entre un traitement thermique à 580°C et un traitement UV-Ozone de 5 minutes. De la même manière, des traitements thermiques à 630°C ou UV-Ozone pendant 30 minutes permettent d'obtenir des films de SiO_x avec des propriétés similaires. Ainsi, pour obtenir une cellule TOPCon² optimisée, des oxydes

chimiques densifiés par des traitements UV-Ozone de 5 minutes sur la face de type p et de 30 minutes sur celle de type n pourraient être utilisés. Un recuit à 900°C permettrait alors d'obtenir une passivation optimale (sans hydrogénation) à la fois pour le contact passivé poly-Si / SiO_x de type n et celui de type p (figure I.11). L'application de cette méthode de fabrication de films SiO_x simple face pour l'optimisation de cellules solaires TOPCon² fait l'objet d'un brevet [96].

3. Influence des paramètres d'implantation du bore

a. Tension d'accélération et profils de dopants actifs

Des échantillons symétriques de type p (structure en figure I.2.b) sont fabriqués avec des énergies d'implantation des dopants bore allant de 2kV à 6kV avec les procédés décrits en figure I.3. La figure I.16 met en évidence des valeurs de R_□ beaucoup plus importantes pour les contacts passivés dont les dopants sont implantés à 2 kV comparativement à ceux implantés avec le procédé de référence à 6 kV. Les profils de dopages actifs mesurés par ECV présentés sur la figure I.17 montrent également des queues de diffusion moins profondes pour les échantillons implantés à 2 kV (≈ 40 nm) par rapport à ceux implantés à 6 kV (≈ 130 nm).

De plus, pour les échantillons implantés à 2 kV la température de densification de SiO_x influence fortement la R_□ de l'empilement poly-Si (p⁺) / SiO_x, et ce tout particulièrement pour des températures de recuit basses. Ainsi, pour un contact passivé activé à 875°C, la valeur de R_□ est de 1400 Ω / □ pour un oxyde densifié à 500°C contre 5400 Ω / □ pour un oxyde à 680°C (ΔR_□ = +386%_{rel}). De plus, l'augmentation de la température de recuit conduit alors à la diminution importante des valeurs de R_□.

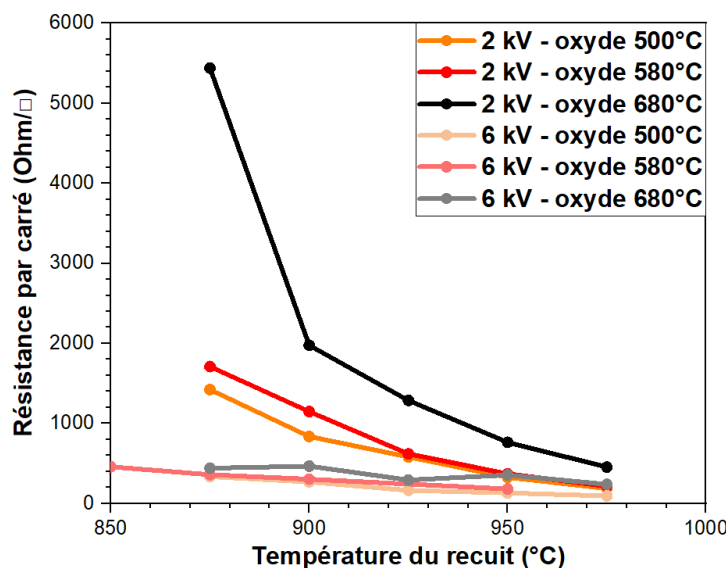


Figure I.16. Résistance par carré d'empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x pour différents oxydes tunnel et tensions d'accélération des dopants bore

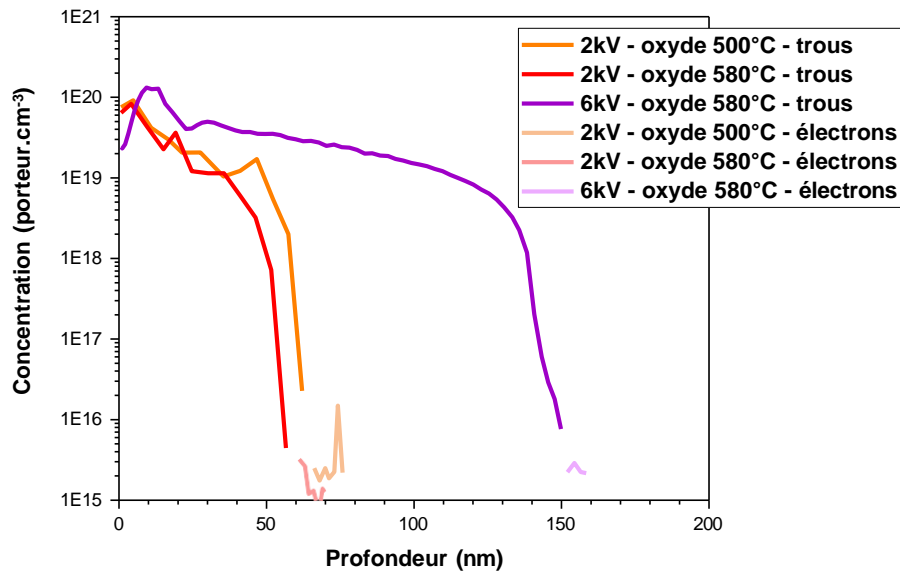
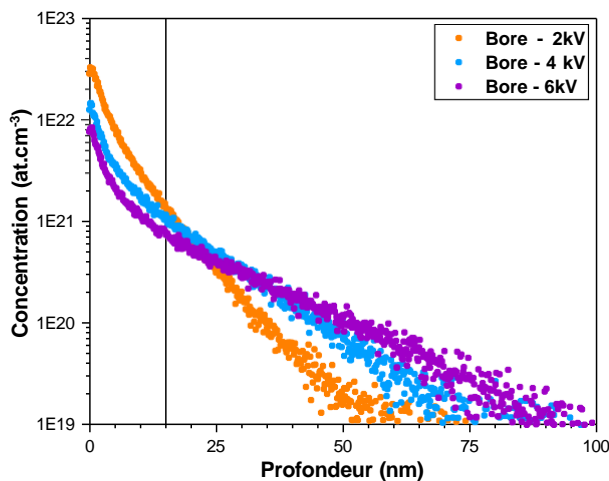


Figure I.17. Profils de dopants actifs de contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x implantés à 2 kV ou 6 kV et activés à 875°C

Il semblerait donc que l'oxyde tunnel joue son rôle de barrière contre la diffusion des dopants pour les empilements poly-Si (p^+) / SiO_x lorsque les dopants bore sont implantés avec une tension d'accélération de 2 kV, alors que ce n'est pas le cas lorsqu'ils sont implantés à 6 kV (démonstré dans le chapitre I.2.b).

La figure I.18 présente les profils de dopants bore mesurés par SIMS après implantation (dopants inactifs) dans une couche de poly-Si épaisse (150 nm). Les implantations sont réalisées avec une dose de dopant implanté constante ($7,5 \cdot 10^{15}$ at.cm²) et pour différentes tensions d'accélération (2 kV – 6 kV). Premièrement, la dose implantée calculée en intégrant le signal SIMS varie avec l'énergie d'implantation. Ainsi, pour une dose « machine » constante fixée à $7,5 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻³, la recette d'implantation à 2 kV implante en réalité $1,4 \cdot 10^{16}$ at.cm⁻³ et celle à 6kV $4,8 \cdot 10^{15}$ at.cm⁻³. Cet écart s'explique par une plus grande dissociation du précurseur B_2H_6 pour des implantations à haute énergie. Il y a donc plus d'ions BH_x implantés et moins d'ions B_2H_x . Pour un même nombre d'ions implantés (dose « machine »), il y a moins de bore implanté (dose mesurée) [97]. Ensuite, les tensions



Tension d'accélération	Dose (at/cm ²)	% dose 15nm
B2H6 - 2 kV	1,37E+16	92,67
B2H6 - 4 kV	7,03E+15	80,41
B2H6 - 6 kV	4,77E+15	72,75

Figure I.18. Analyses SIMS de la répartition des dopants bore après implantation

d'accélération plus faibles conduisent à des profils d'implantation plus resserrés autour de la surface en raison d'ions moins énergétiques. Ainsi, 93% des dopants sont implantés dans les 15 premiers nanomètres (l'épaisseur des couches de poly-Si) pour une implantation à basse énergie (2 kV) contre 73% pour une implantation à haute énergie (6 kV).

Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer pourquoi les films d'oxyde tunnel SiO_x bloquent efficacement la diffusion des dopants bore pour des implantations à basse énergie (2 kV) et pas pour des implantations à haute énergie (6 kV). Pour des tensions d'accélération de 6 kV :

- Une grande proportion des dopants bore est implantée directement dans le c-Si à travers la couche de SiO_x ,
- Les films SiO_x (et leurs propriétés de barrière contre la diffusion) sont endommagés par l'implantation traversante d'espèces dopantes.

Des clichés de microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM) réalisés pour d'autres études sur les empilements poly-Si (p^+) / SiO_x après un recuit d'activation à 875°C révèlent des films SiO_x intègres. L'implantation de bore avec une tension d'accélération de 6 kV ne semble donc pas engendrer de dégradations structurelles majeures des films d'oxyde tunnel SiO_x . L'implantation des dopants à travers le film SiO_x pourrait cependant contribuer à favoriser la formation de pinhole lors du recuit d'activation des contacts passivés. L'épaisseur des lames minces caractérisées par HR-TEM (≈ 60 nm) ne permet cependant pas de conclure sur la densité et la taille des pinhole (< 10 nm), et sur l'influence de la tension d'accélération sur les propriétés du SiO_x .

b. Tension d'accélération et performances

Les figures I.19 et 20 présentent respectivement les valeurs de iV_{OC} et de iFF mesurées par PCD sur des échantillons symétriques (figure I.2.b) présentant des empilements poly-Si (p^+) / SiO_x fabriqués avec des oxydes tunnel densifiés à 580°C. Pour des échantillons activés (sans $\text{SiN}_x\text{:H}$), l'implantation des dopants bore à 2 kV ou 6 kV mène à l'obtention de valeurs de iV_{OC} proches pour des températures de recuit basses ($iV_{OC} \approx 680$ mV à 875°C). En revanche, pour des recuits à plus hautes températures, l'implantation à basse énergie (2 kV) semble bénéficier d'une meilleure stabilité thermique permettant l'obtention de meilleures valeurs de iV_{OC} (jusqu'à 692 mV à 975°C). La dégradation de la passivation observée pour les échantillons implantés à 6 kV et activés à haute température ($\geq 950^\circ\text{C}$) proviendrait d'une queue de diffusion excessivement profonde et / ou de dégradations majeures du film d'oxyde tunnel. Les implantations à 2 kV seraient moins sensibles à ces effets puisque les dopants sont majoritairement implantés dans la couche de poly-Si. Il y a donc moins de dopants implantés dans le c-Si et le film d'oxyde tunnel peut alors jouer le rôle de barrière contre la diffusion du bore, permettant ainsi l'utilisation de budgets thermiques plus importants. De plus, il est également possible que l'implantation de bore dans le c-Si à travers le SiO_x endommage ce film d'oxyde tunnel conduisant à sa rupture anticipée lors du recuit.

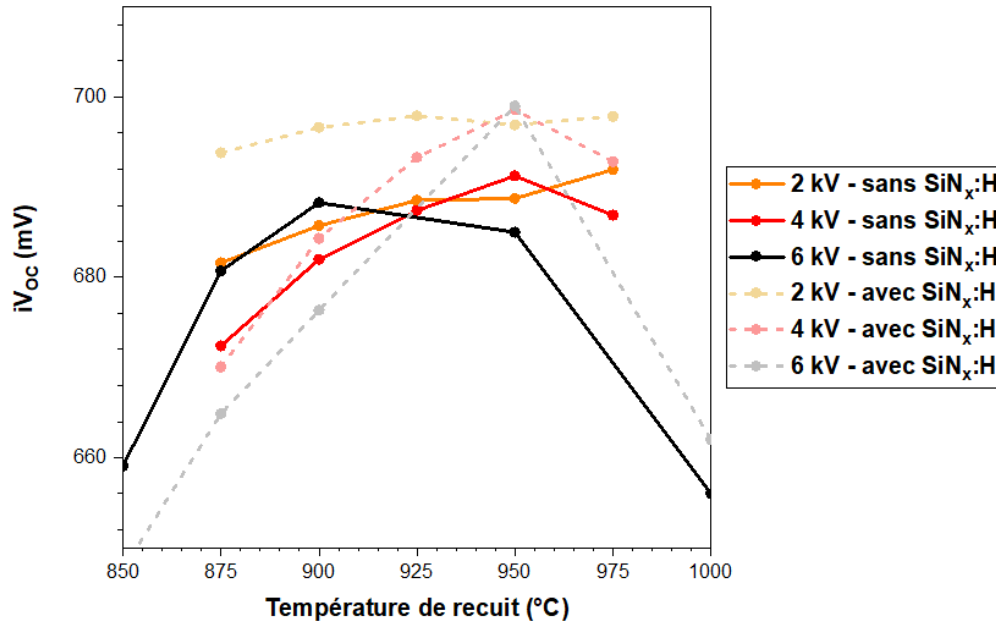


Figure I.19. Passivation de contacts passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x pour différentes énergies d'implantation des dopants bore

Comme établi précédemment, l'hydrogénation par dépôt d'une couche SiN_x:H des contacts poly-Si (p⁺) / SiO_x implantés à 6 kV conduit à une perte de passivation pour les températures de recuit basses ($\leq 900^{\circ}\text{C}$), et à un gain de passivation pour les hautes températures de recuit ($\geq 950^{\circ}\text{C}$). En revanche, l'utilisation de tensions d'accélération plus faibles (2 kV) rend le contact passivé compatible avec l'hydrogénation sur toute la gamme de recuit étudiée (875°C – 975°C) et des gains de 20 mV sont observés sur les valeurs de iV_{oc} . Deux hypothèses pourraient expliquer la meilleure réponse à l'hydrogénation des contacts passivés implantés à 2 kV comparativement à ceux implantés à 6 kV. Premièrement, l'obtention de films SiO_x plus intègres et non dégradés par l'implantation permettrait d'obtenir, couplé à l'hydrogénation, une qualité de passivation chimique de la surface c-Si supérieure. Deuxièmement, l'implantation des dopants à 6 kV pourrait engendrer la création de défauts dans c-Si se transformant en centres de recombinaison lorsqu'activés par l'hydrogène [87], [98].

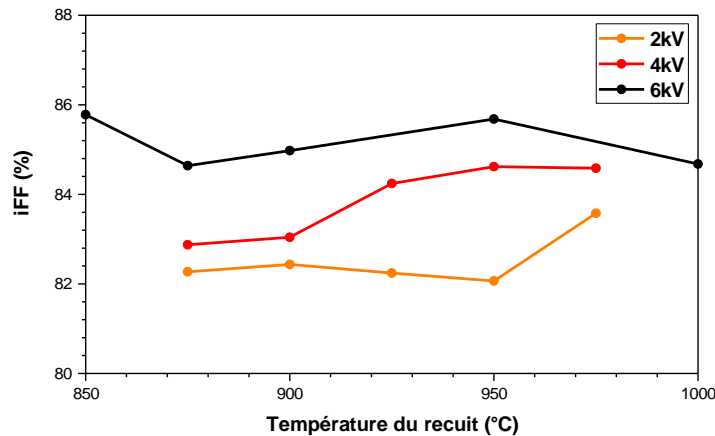


Figure I.20. Valeurs de iFF obtenues avec des contacts passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x sur c-Si (n) pour différentes énergies d'implantation et températures de recuit des dopants bore

Couplées à une solution d'hydrogénation, les tensions d'accélération de 2 kV permettent l'obtention de meilleures qualités de passivation ($iV_{OC} > 700$ mV) que le procédé de référence (6 kV). Cependant, l'utilisation d'implantations à 2 kV provoque également une chute des valeurs de iFF mesurées. Les queues de diffusion moins profondes pour ces conditions d'implantation impliqueraient donc des effets de champ plus faibles pour les contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x .

c. Influence de la dose de B_2H_6 implantée

Des échantillons symétriques de type p sont maintenant fabriqués avec des doses variables de dopants implantés (figure I.2.b). La figure I.21 présente les valeurs de iV_{OC} et de iFF obtenues par PCD sur des échantillons symétriques présentant des oxydes densifiés à $580^\circ C$ et fabriqués avec une tension d'accélération du bore de 2 kV. La dose d'implantation ne semble pas avoir d'influence sur les performances du contact passivé (iV_{OC} et iFF) sur la gamme étudiée (4.10^{15} at.cm⁻³ – 10.10^{15} at.cm⁻³). En considérant que pour les implantations à 2 kV 93% des dopants sont implantés dans le poly-Si, et qu'une dose machine de 7.10^{15} at.cm⁻³ correspond à une dose réelle de $1,37.10^{16}$ at.cm⁻³, dans le cas le moins favorable (dose = 4.10^{15} at.cm⁻³) une concentration de bore dans le poly-Si de $4,9.10^{21}$ at.cm⁻³ est obtenue. Cette valeur est plus de 10 fois supérieure à la limite de solubilité du bore dans le silicium pour cette gamme de température de recuit d'activation ($3,7.10^{20}$ at.cm⁻³ à $900^\circ C$) [99]. Les couches de poly-Si présentent donc un large excès de dopants bore qui sont alors inactifs.

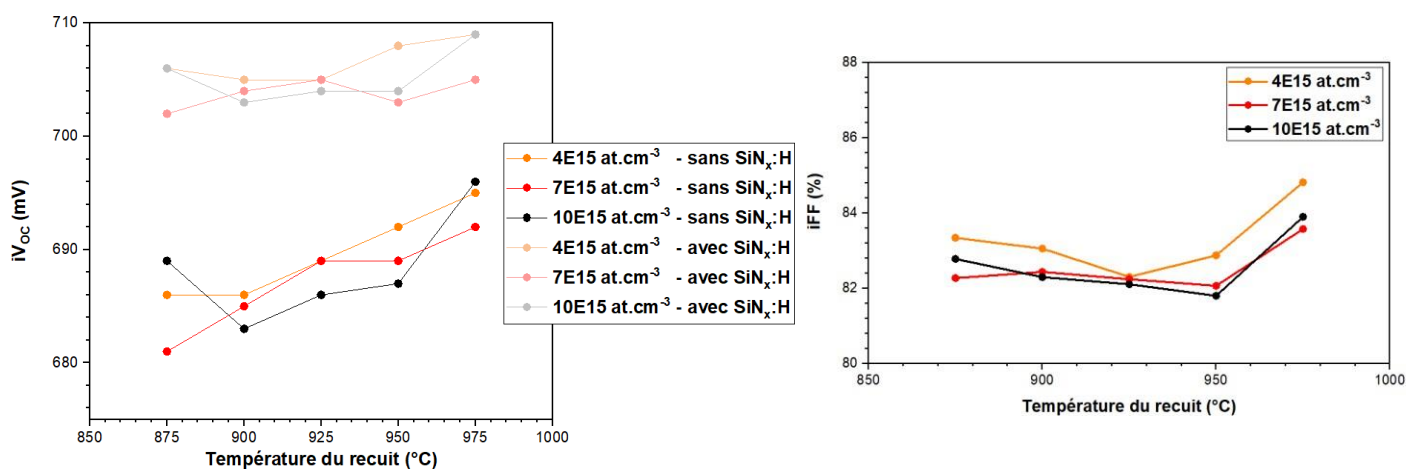


Figure I.21. Paramètres iV_{OC} et iFF obtenus par mesures PCD sur des empilements poly-Si (p^+) / SiO_x sur c-Si (n) pour différentes doses d'implantation

4. Activation par des recuits rapides

a. Contacts passivés poly-Si (n^+) / SiO_x

Des échantillons symétriques de type n (figure I.2.a) sont fabriqués et activés à $875^\circ C$ par 3 procédés différents. Premièrement, avec le recuit long du procédé de référence de 30 minutes dans un four tubulaire. Deuxièmement, par un recuit rapide de 2 secondes dans un four à lampe. Et troisièmement, par l'enchaînement d'un recuit long suivi d'un recuit rapide. L'application du recuit

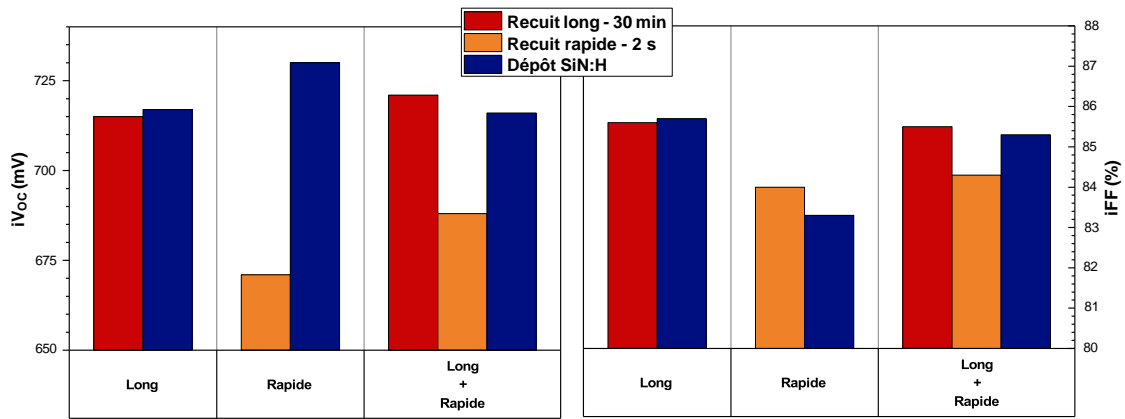


Figure I.22. Paramètres iV_{oc} et iFF obtenus par mesures PCD sur des empilements poly-Si (n^+) / SiO_x activés par des recuits longs en four tubulaire ou rapides par lampe

rapide a pour but de simuler le traitement thermique que subira le contact passivé lors de la fabrication de dispositifs tandem dans les parties suivantes (chapitre II). Si la face de type n de la cellule TOPCon² est texturée pour une application simple jonction, elle sera en revanche polie pour les intégrations en tant que sous-cellules inférieures dans les dispositifs tandem (figure I.1). Cette étude de recuit est donc présentée pour des plaquettes de silicium cristallin polies et non pas texturées.

L'activation d'un contact passivé par un recuit rapide est possible mais entraîne l'obtention de niveaux de passivation moins bons que pour les recuits de référence ($iV_{OC, RTP} = 671$ mV, $\Delta_{iV_{oc}} = -43$ mV). Premièrement, l'activation par RTP implique la présence de queues de diffusion plus courtes ce qui pourrait jouer sur la passivation par effet de champ de l'empilement poly-Si (n^+) / SiO_x . Ensuite, la différence de coefficient d'expansion thermique entre les couches poly-Si, SiO_x et c-Si peut créer des défauts à la surface du c-Si lors du RTP par effet de trempe [88]. L'application d'un dépôt de $SiN_x:H$ permet aux contacts passivés activés par RTP de regagner +59 mV de iV_{OC} et d'atteindre d'excellentes qualités de passivation. Ils deviennent alors plus performants que ceux activés par le recuit de référence long ($iV_{OC, RTP} = 730$ mV, $\Delta_{iV_{oc}} = +23$ mV). Toutefois, des valeurs de iFF légèrement plus basses ($iFF_{RTP} \approx 83,3\%$) sont relevées pour les échantillons activés par RTP ($iFF_{RTP} \approx 83,3\%$, $\Delta_{iFF} = -2,4\%$ abs). Cela pourrait indiquer de plus faibles effets de champ, et la passivation des empilements serait alors essentiellement chimique et assurée par l'hydrogène de $SiN_x:H$.

De la même manière, probablement à cause des effets de trempes, le traitement RTP de contacts passivés préalablement activés par un recuit standard long mène à une dégradation importante de la qualité de passivation ($iV_{OC} = 688$ mV, $\Delta_{iV_{oc}} = -32$ mV). L'hydrogénation par dépôt $SiN_x:H$ permet de guérir la perte de passivation et de récupérer +27 mV sur les -32 mV perdus lors du RTP.

Les empilements poly-Si (n^+) / SiO_x sont donc compatibles avec l'application de traitements RTP, qu'ils soient déjà activés ou non. Pour maximiser leur performances une solution d'hydrogénation devra alors être envisagée afin d'obtenir une qualité de passivation optimale. La dégradation de la passivation de contacts passivés lors de traitements RTP et la possibilité de regain par hydrogénation

ont également été reportés et associés aux effets de trempe dans la littérature [100].

b. Contacts passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x

Ici, des échantillons symétriques de type p (figure I.2.b) sont fabriqués et activés à 875°C soit par un recuit long de 30 minutes en four tubulaire soit par un recuit rapide de 2 secondes dans un four à lampe. La figure I.23 présente les résultats de mesures PCD effectuées sur des contacts passivés implantés à 6 kV (procédé de référence) ou 2 kV (procédé compatible avec l'hydrogénation).

Pour les échantillons implantés à 6 kV, l'activation par traitement RTP mène à l'obtention de niveaux de passivation moindres ($iV_{OC, RTP} = 639$ mV, $\Delta iV_{OC} = -45$ mV), comparativement au recuit long de référence (30 minutes). Ces empilements passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x implantés à 6 kV ne répondant pas favorablement à l'hydrogénation, le dépôt de SiN_x:H ne permet pas l'amélioration de iV_{OC} .

L'activation de contacts passivés implantés à 2 kV par RTP conduit à des valeurs de iV_{OC} similaires aux références activées par des recuits long ($iV_{OC, RTP} = 653$ mV). Cependant, des valeurs anormalement basses et non expliquées sont obtenues pour la référence (recuit long – PIII 2 kV) par rapport à l'étude précédente ($iV_{OC} > 680$ mV). Sur ces empilements implantés à 2 kV l'hydrogénation permet l'amélioration des valeurs de iV_{OC} , et ce tout particulièrement pour les empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x activés par RTP. On obtient alors des échantillons activés par RTP avec des iV_{OC} de 678 mV. Les performances anormalement faibles des références implantées à 2 kV pourraient être dues à une divergence sur les procédés de fabrication, ce qui permet de spéculer sur le potentiel d'obtenir de meilleurs iV_{OC} également pour les échantillons activés par RTP.

Les empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x sont donc également compatibles avec une activation par recuit rapide. Cependant, comme pour ceux de type n (poly-Si (n⁺) / SiO_x) une solution d'hydrogénation

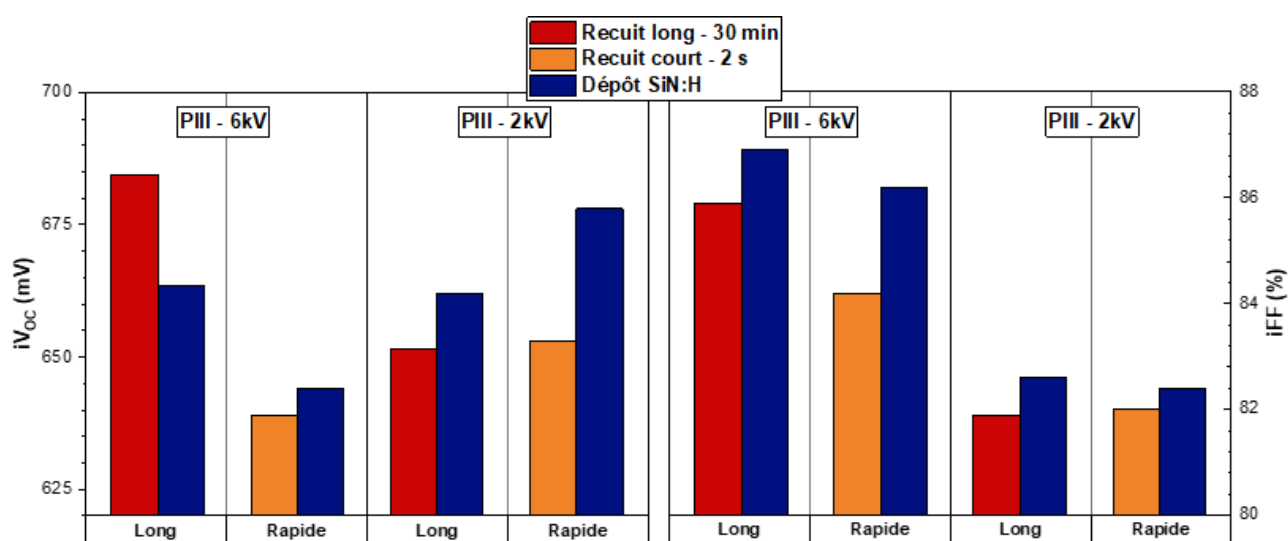


Figure I.23. Paramètres iV_{OC} et iFF obtenus par mesures PCD sur des empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x activés par des recuits longs en four tubulaire ou rapides par lampe

s'avère cruciale pour l'obtention d'une bonne qualité de passivation. Il est alors préférable d'utiliser des paramètres d'implantation plus doux (tension d'accélération de 2 kV au lieu de 6 kV) afin de bénéficier au maximum de cette hydrogénation.

5. Intégration en cellule solaire simple jonction TOPCon²

Dans cette partie, les performances de cellules simple jonction TOPCon² (figure I.25) intégrant des empilements poly-Si (n⁺) / SiO_x en face avant et poly-Si (p⁺) / SiO_x en face arrière sont étudiées. Les contacts passivés sont fabriqués avec le procédé détaillé en figure I.24. Dans un premier temps, la croissance des films SiO_x est effectuée par voie chimique puis densification thermique à 500°C, 580°C ou 680°C. Ensuite, des films minces a-Si de 15 nm sont déposés par LPCVD. Les faces arrière sont alors dopées par implantation de bore à 2 kV ou 6 kV, et activées par un recuit à 875°C de 2 secondes ou 30 minutes. Finalement, les faces avant sont dopées par implantation de phosphore et recuites à 825°C pendant 30 minutes. Un tel procédé de fabrication impliquant deux étapes de recuit n'est pas souhaitable, mais s'est cependant imposé en raison d'une erreur de manipulation. L'étape d'implantation PH₃ a été initialement oubliée, avant le recuit d'activation. Elle a donc été réalisée à *posteriori*, ce qui a nécessité un second recuit de 30 minutes à 825°C. Le choix d'un recuit à 825°C pour activer les contacts passivés de type n est non optimale (recuit de référence à 875°C), mais peu important puisque les contacts passivés de type p sont l'objet d'étude principal. De ce fait, la température du second recuit (825°C) est inférieure à celle du recuit d'activation des empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x. Cela permet de minimiser l'influence de ce second recuit sur leurs propriétés. Bien que non optimale, cette étude permet tout de même l'étude sur des cellules solaires fonctionnelle de l'influence des propriétés du film mince d'oxyde tunnel SiO_x, de la tension d'accélération des dopants bore, et de l'application d'un traitement RTP.

Finalement, pour achever la fabrication des cellules solaires (figure I.25) des contacts composés

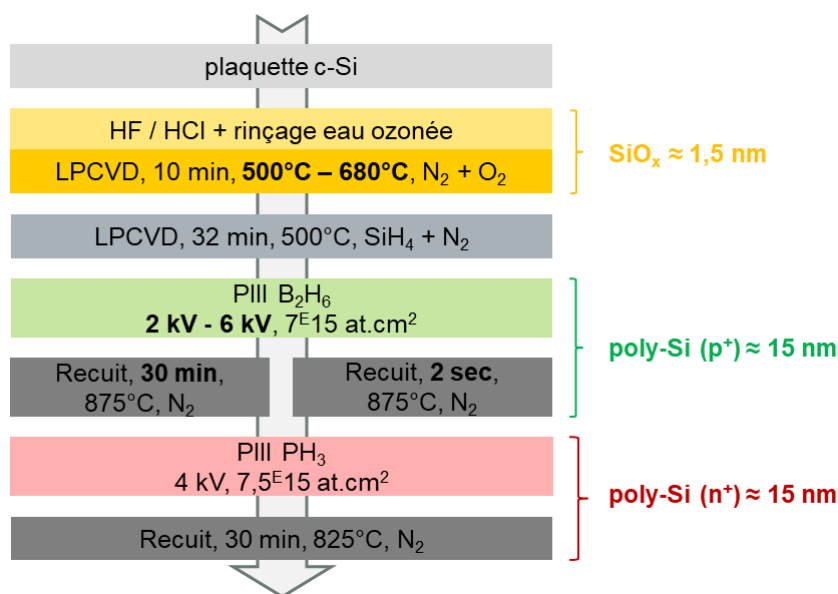


Figure I.24. Procédé de fabrication des contacts passivés des cellules solaires TOPCon²

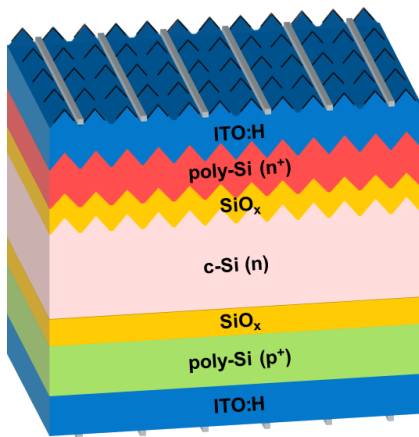


Figure I.25. Cellule solaire TOPCon²

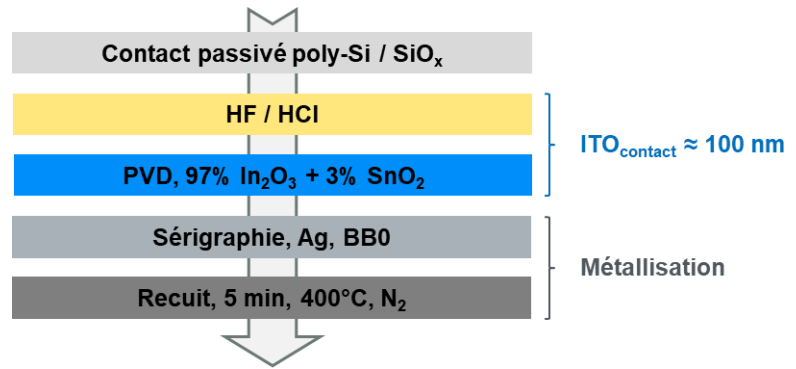


Figure I.26. Procédé de fabrication des contacts pour les cellules TOPCon²

de couches ITO:H (pleine plaque) et Ag (métallisation sans busbar BBO) sont déposés en face avant et arrière avec le procédé décrit en figure I.26. Un recuit final des cellules est effectué à 400°C pour optimiser les propriétés électriques et optiques des films ITO:H, et des contacts formés.

a. Activation par recuit de 30 minutes en four tubulaire

Cette première sous-partie concerne des cellules TOPCon² activées par des recuits longs de référence à 875°C pendant 30 minutes. Les paramètres J-V mesurés sous illumination AM 1.5 sont reportés en figure I.27.

Premièrement l'oxyde densifié à 680°C permet l'obtention de valeurs de iFF correctes pour les contacts passivés de type n et p (figure I.12), principalement en raison de bonnes qualités de passivation et de forts effets de champ. En revanche les valeurs de FF mesurées sur les cellules solaires sont anormalement faibles (FF < 20%). Une telle différence provient probablement de la non-prise en compte par le iFF des effets résistifs. La densification de l'oxyde tunnel à 680°C semble donc conduire à la formation de films SiO_x très résistifs. Ces derniers sont alors trop épais et / ou dense ce qui provoque un fort blocage au transport des charges, rendant les cellules non-fonctionnelles.

Aucun changement des propriétés optiques n'ayant été effectué, toutes les cellules fabriquées possèdent des valeurs de courant identiques ($I_{sc} \approx 9,3$ A). Seules les conditions avec des valeurs de FF anormalement basses montrent également des courants plus faibles, du fait du blocage important des porteurs de charge.

Les cellules fabriquées avec des oxydes densifiés à 580°C affichent des V_{oc} de 670 mV pour des implantations à 2 kV ou 6 kV. Ces V_{oc} sont légèrement inférieurs aux valeurs de iV_{oc} ($iV_{oc, type n} = 690$ mV, $iV_{oc, type p} = 680$ mV) présentées dans la partie précédente (figure I.11). La perte de performance entre iV_{oc} et V_{oc} pourrait s'expliquer par la dégradation de la passivation apportée par les couches de poly-Si lors de la fabrication des cellules, et notamment lors de l'étape de PVD des couches d'ITO:H. Le double recuit imposé des contacts passivés de type p à 875°C puis 825°C pourrait

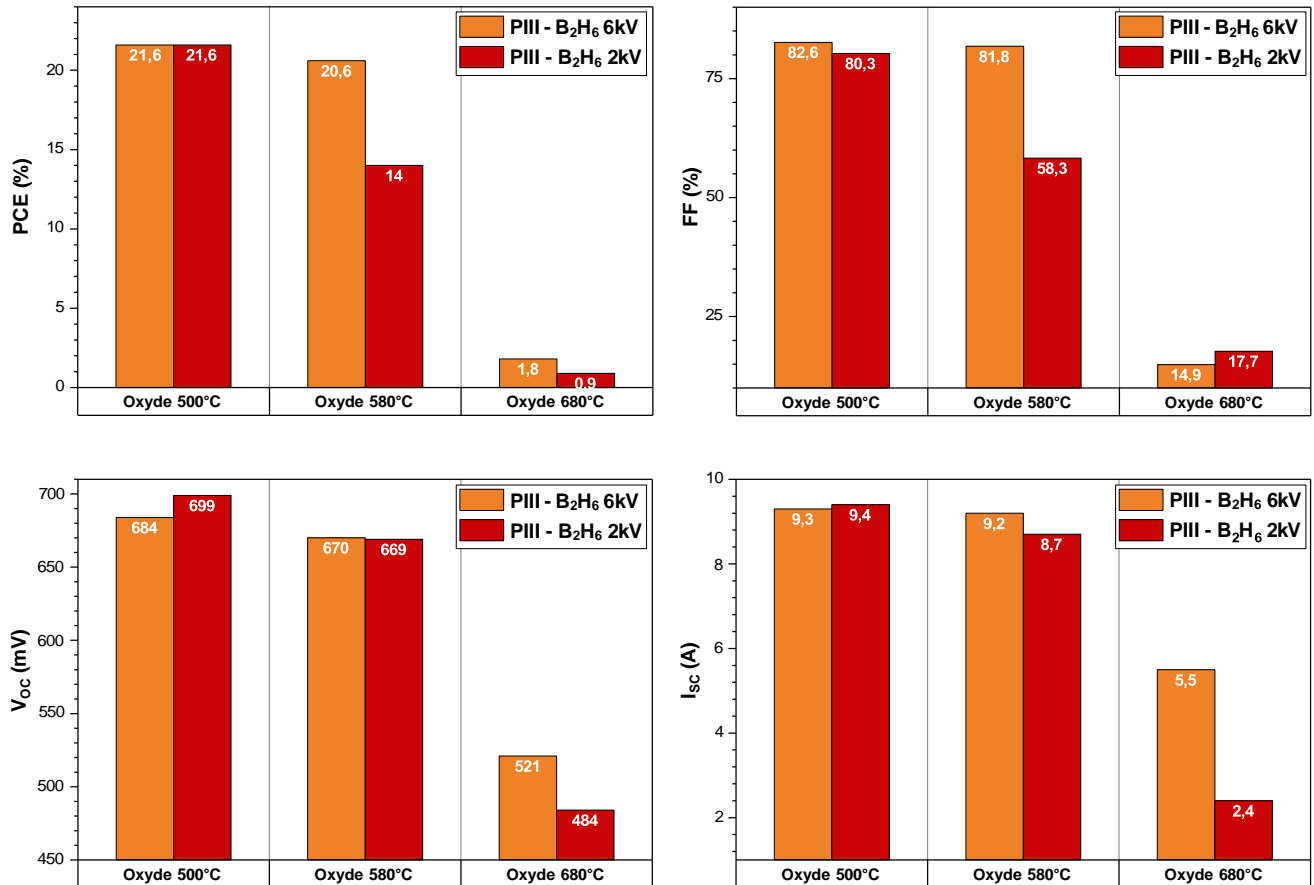


Figure I.27. Paramètres J-V sous éclairage AM 1.5 de cellules TOPCon² activées par recuit long (30 min)

également expliquer en partie l'écart entre iV_{OC} attendu et V_{OC} . Contrairement aux résultats présentés en figure I.11 pour des contacts passivés de type p implantés à 6 kV, l'utilisation d'oxydes moins denses (500°C) permet d'obtenir de meilleurs niveaux de passivation ($V_{OC} = 684$ mV). Et l'utilisation d'une tension d'accélération des dopants bore de 2 kV permet d'atteindre une qualité de passivation encore meilleure ($V_{OC} = 699$ mV). Pour les oxydes 500°C, ces gains de V_{OC} ($\Delta V_{OC} = +15$ mV) du procédé alternatif (2 kV) par rapport au procédé de référence (6 kV) pourraient être causés par l'hydrogénation des interfaces c-Si – SiO_x grâce à l'hydrogène provenant des couches ITO:H.

Les cellules dont les dopants bore sont implantés à 2kV et avec des oxydes densifiés à 580°C présentent de faibles valeurs de FF (58,3%). Cela traduit la présence de couches SiO_x résistives (sur la face dopée p) qui engendrent des résistances série importantes dans les cellules. Des valeurs de FF de 81,6% sont obtenues avec ces films SiO_x (580°C) lorsque les dopants bore sont implantés à 6 kV et ceux phosphore à 4 kV, ce qui témoigne de films SiO_x alors suffisamment conducteurs. Cela semble confirmer l'influence de la tension d'accélération des dopants sur les propriétés de conduction du film SiO_x. Une hypothèse consiste à supposer que l'implantation à haute énergie (ici > 2 kV) permette de favoriser la formation de pinhole lors du recuit ultérieur. L'utilisation d'oxydes tunnel densifiés à plus basse température (500°C) permet d'obtenir de meilleures valeurs de FF, même pour une tension

d'accélération du bore de 2 kV (FF = 80,3). Les films SiO_x sont alors suffisamment mince pour permettre une contribution « tunnel » importante à travers SiO_x et / ou pour favoriser la formation de pinhole lors du recuit (\searrow stabilité thermique). Même pour des films d'oxyde densifié à 500°C, les contacts passivés implantés à 6 kV permettent l'obtention de meilleurs FF que ceux implantés à 2 kV ($\Delta_{\text{FF}} = +2,3\%_{\text{abs}}$).

Finalement, les cellules présentant les meilleures performances (PCE = 21,6%) sont celles intégrant des oxydes tunnel densifiés à 500°C, et ce pour des implantations des dopants bore à 2 kV (V_{OC} supérieurs) ou 6 kV (FF supérieurs). Il semblerait que le meilleur compromis consiste à utiliser une énergie d'implantation assez basse (2kV) pour localiser la majeure partie des dopants dans le poly-Si, tout en utilisant une couche d'oxyde tunnel assez mince (densification à 500°C) pour permettre un bon transport des porteurs de charge (courant tunnel et / ou pinhole) et ne pas limiter le FF des cellules. On pourrait alors envisager l'utilisation d'une solution d'hydrogénation plus efficace que les couches d'ITO:H (avant tout dédiées au contact électrique) pour améliorer la passivation et le V_{OC} des cellules TOPCon².

b. Activation par RTP (2 secondes) en four à lampe

Dans cette sous-partie les contacts passivés poly-Si (p^+) des cellules TOPCon² (figure I.25) sont maintenant activés par un recuit rapide de 2 secondes à 875°C dans un four à lampe. Les paramètres I-V mesurés sous éclairage AM1,5 sont présentés en figure I.28.

De manière similaire aux résultats obtenus précédemment pour des recuits d'activation long, les cellules TOPCon² dont les contacts passivés de type p sont activés par RTP et dont les oxydes sont densifiés à 680°C présentent des valeurs de FF très basses (FF < 20%) et sont non-fonctionnelles. Les films SiO_x semblent alors trop résistifs et bloquent le transport des porteurs de charge. Pour des tensions d'accélération des dopants bore de 6 kV (4 kV pour les dopants phosphore), les films SiO_x densifiés à 500°C et 580°C permettent l'obtention d'un excellent transport des porteurs de charge dans les cellules et des FF de 82,8% sont obtenus. En revanche, les valeurs de FF des cellules fabriquées avec implantation du bore à 2 kV augmentent progressivement lorsque la température de densification de l'oxyde diminue (jusqu'à $\text{FF}_{2\text{ kV}, 2\text{ s}} = 77\%$ à 500°C). Ces valeurs restent cependant inférieures à celles obtenues avec les procédés d'implantation de référence ($\text{FF}_{6\text{ kV}, 2\text{ s}} = 82,9\%$) et les procédés de recuit de référence ($\text{FF}_{2\text{ kV}, 30\text{ min}} = 80,3\%$). Il semblerait donc que l'augmentation de la tension d'accélération des dopants et l'augmentation de la température de recuit améliore tous deux la conductivité du film SiO_x [101]. On confirme donc ici que, pour ce procédé de fabrication (voie LPCVD avec dopage PIII *ex-situ*), le transport vertical dans le contact passivé dépend principalement des propriétés de l'oxyde tunnel :

- La diminution de la température de densification conduit à une amélioration du transport : probablement par la diminution de son épaisseur (\nearrow courant tunnel) et / ou la baisse de sa stabilité thermique (\nearrow pinhole créés lors du recuit) [102], [103], [104] .
- L'implantation de dopants (étudiée pour le bore) directement dans le c-Si à travers SiO_x

améliore le transport des charges : l'implantation semble donc influencer les propriétés du film d'oxyde tunnel et / ou que sa stabilité thermique.

- L'augmentation du budget thermique du recuit augmente directement la densité de pinhole dans SiO_x ce qui contribue à diminuer sa résistivité [105].

Les courants obtenus pour les cellules présentant des contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x activés par RTP sont identiques à ceux obtenus lors d'activation par recuit long (9,3 A). De même que précédemment, seules les cellules possédant des FF très dégradés présentent également des valeurs de I_{sc} anormalement basses.

Comme attendu d'après les études de passivation menées sur des échantillons de caractérisation symétriques, sans solution d'hydrogénation optimale la qualité de passivation est moindre pour des contacts passivés activés par RTP (figures I.22 et .23). Pour le procédé de référence (PIII B_2H_6 6kV – oxyde 580°C), une perte de V_{oc} de 17 mV est reportée sur les cellules pour une activation par RTP au lieu du recuit long de référence. L'implantation du bore à basse énergie (2 kV) permet l'obtention de valeurs de V_{oc} améliorées par rapport au procédé standard à haute énergie (6 kV), probablement également grâce à une meilleure hydrogénation du contact passivé de type p par l'hydrogène provenant de la couche ITO:H. Des valeurs de V_{oc} records de 689 mV sont ainsi obtenues

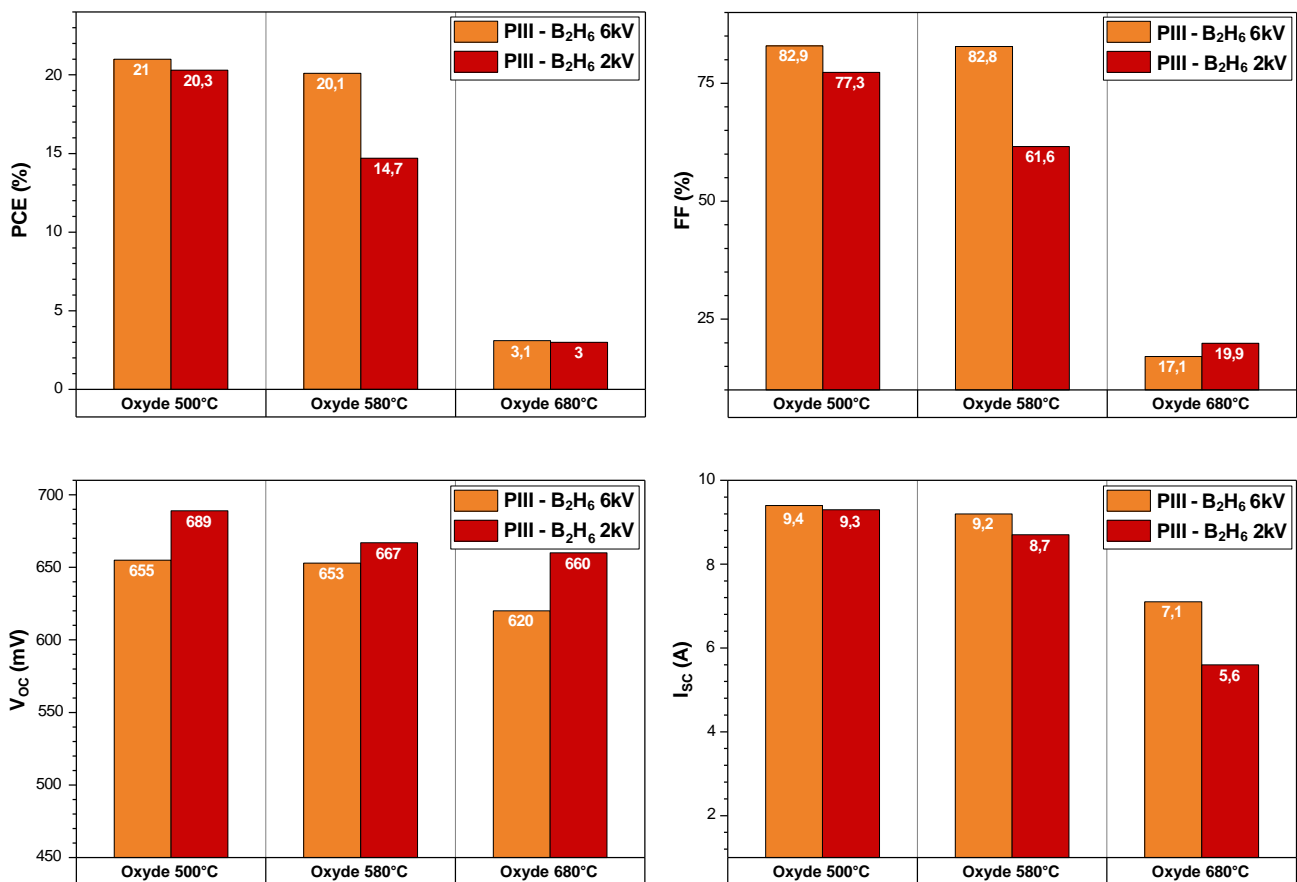


Figure I.28. Paramètres J-V sous éclairciment AM 1.5 de cellules TOPCon² activées par recuit rapide (2s)

pour des cellules TOPCon² intégrant une étape de RTP, pour des contacts passivés de type p implantés à 2 kV et intégrant des oxydes densifiés à 500°C. Cela souligne la compatibilité des cellules TOPCon² avec une activation par RTP et la possibilité d'atteindre alors d'excellentes propriétés de passivation. Et l'intégration d'une solution d'hydrogénation plus efficace que ITO:H devrait permettre ici aussi l'obtention de V_{OC} plus élevés.

Finalement, les meilleures cellules TOPCon² intégrant l'étape RTP sont celles dont le bore est implanté à 6 kV et les oxydes densifiés 500°C (PCE = 21%). Une perte de rendement de 0,6 %_{abs} est alors relevée par rapport aux cellules activées uniquement avec des recuits longs de 30 minutes. Limitées par des valeurs de FF plus basses, les cellules implantées à 2 kV présentent quant à elles des rendements légèrement inférieurs (PCE = 20,3%), soit une perte de 1,3%_{abs} par rapport aux performances records obtenues avec des recuits longs. D'excellentes valeurs de V_{OC} ($V_{OC\ max} = 689\ mV$) témoignent de la possibilité d'atteindre d'excellents niveaux de passivation pour des cellules TOPCon² fabriquées avec des procédés intégrant une étape de RTP. Bien qu'étudié de manière non-optimale en raison de la problématique de double recuit, une activation des contacts passivés par RTP semble envisageable pour la fabrication de cellules TOPCon² de hautes performances. Néanmoins, une solution d'hydrogénation serait ici aussi nécessaire pour rattraper les valeurs de V_{OC} limitées.

Conclusions du chapitre I

Cette étude porte sur l'influence des différents paramètres intervenant lors des procédés de fabrication sur les performances (passivation et conductivité) du contact passivé formé. Les paramètres étudiés sont la température du recuit d'activation (800°C – 950°C), la température de densification de l'oxyde tunnel SiO_x (500°C – 680°C), l'énergie d'implantation des dopants bore (2 kV – 6 kV), et la durée de recuit (2 s – 30 min). La variation croisée de ces paramètres sur des échantillons de tests symétriques puis sur des cellules TOPCon² fonctionnelles montre que, pour le procédé de fabrication (voie LPCVD et dopage *ex-situ* par PIII), les conditions optimales semblent être les suivantes :

- Localisation de l'implantation des dopants dans la couche de poly-Si afin de pouvoir contrôler le profil de la queue de diffusion dans le c-Si, et ne pas endommager ni le film SiO_x ni le substrat c-Si,
- Conception d'un film SiO_x permettant le transport efficace des porteurs de charge par effet tunnel et / ou pinhole,
- Intégration d'une solution d'hydrogénation des empilements fabriqués.

Les propriétés finales de l'oxyde tunnel (après recuit) semblent donc déterminantes pour les performances (passivation et conductivité) du contact passivé poly-Si (p^+). Les pinhole (nano-trous dans SiO_x formés lors du recuit) sont l'amorce des mécanismes de rupture du film SiO_x . Il convient alors

d'obtenir la densité de pinhole (nombre et taille) associée au compromis idéal permettant l'obtention d'une bonne conductivité (\nearrow densité) et d'une bonne qualité de passivation (\searrow densité).

L'optimisation de cellules TOPCon² s'avère complexe puisque la variation de chaque paramètre (densité du film SiO_x, épaisseur de la couche poly-Si, profil d'implantation des dopants, budget thermique...) influence directement l'optimum de chaque autre paramètre. De plus, certains aspects comme le budget thermique sont imposés et doivent être identiques pour les faces n et p, qui nécessitent pourtant des optimums différents.

Dans un premier temps, ces travaux montrent que le budget thermique permettant l'activation optimale (qualité de passivation) des contacts passivés diffère en fonction du type de dopants. Cet état de performance maximal est associé à un profil de diffusion optimal et peut également être obtenu en faisant varier les propriétés du film d'oxyde tunnel SiO_x. L'utilisation de SiO_x de densités différenciées permet alors l'obtention de cellule TOPCon² avec des contacts passivés de type n et p optimisés et activés par un même recuit. L'utilisation de méthodes de croissance / densification de l'oxyde tunnel simple face est alors requise, et la méthode UV-Ozone a ici été investiguée. D'un point de vue industriel, cette nécessité de couches différenciées pour chaque face en fonction du type de dopants semble favoriser la voie « PECVD (simple face) - dopage *in-situ* » par rapport à la voie « LPCVD (double face) - dopage *ex-situ* ».

Dans un second temps, les contacts passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x qui s'avèrent être la principale limitation de la qualité de passivation des cellules TOPCon² sont étudiés. L'utilisation de tensions d'accélération de 2 kV lors de l'implantation des dopants permet d'augmenter la fraction de bore implanté dans la couche poly-Si de 15 nm (93%) par rapport à ceux implantés à 6 kV (73%). Pour des échantillons fabriqués avec le procédé de référence (oxyde densifié à 580°C - recuit 30 min à 875°C), cela conduit à l'obtention d'empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x avec (i) des qualités de passivation similaires après recuit ($iV_{OC, 2kV} \approx iV_{OC, 6kV} \approx 680$ mV), (ii) une meilleure réponse à l'hydrogénation par une couche SiN_x:H ($\Delta iV_{OC, 2kV} = +21$ mV, $\Delta iV_{OC, 6kV} = -15$ mV) mais (iii) une forte dégradation du FF une fois intégrés en cellule ($FF_{2kV} = 58,3\%$, $FF_{6kV} = 81,8\%$). Avec une solution d'hydrogénation (nécessaire à la fabrication de cellules TOPCon² optimisées) l'implantation du bore à 2 kV devrait donc permettre l'obtention de meilleures valeurs de V_{OC} que le procédé référence (6 kV). Cela n'a pu être démontré ici en raison du caractère isolant des couches SiN_x:H qui ne sont donc pas utilisables avec les structures de cellules TOPCon². La dégradation de FF observée lors de l'utilisation de tensions d'accélération de 2 kV peut être limitée en utilisant des couches d'oxyde moins denses / épaisses (densifiée à 500°C) qui présentent alors un transport des porteurs de charge amélioré.

Finalement, les contacts passivés semblent compatibles avec l'utilisation de RTP. Sur les cellules TOPCon² fabriquées, des pertes de rendement de seulement 0,6 %_{abs} sont alors relevées comparativement à des cellules activées par un recuit standard de 30 minutes. Les contacts passivés activés par RTP pâtissent cependant d'une qualité de passivation dégradée, probablement en raison d'effets de trempe importants. Une étape d'hydrogénation permet toutefois une récupération efficace de

ces propriétés de passivation. Si l'intégration d'une telle solution d'hydrogénation apparaît comme cruciale pour la fabrication de cellules TOPCon² optimisées activées par des recuits longs standards, elle semble l'être encore d'avantage lorsqu'une étape de RTP est intégrée au procédé de fabrication.

Pour conclure, les contacts passivés de type p et n possèdent des propriétés de passivation et de transport suffisante pour être intégrée dans les sous-cellules inférieures de dispositifs tandem (chapitre III). De plus les empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x sont caractérisés par de forts taux de dopants actifs et devraient être un substrat idéal pour la formation de diode tunnel n⁺ / p⁺ *in-situ* dans le chapitre II. Ensuite, un procédé de fabrication alternatif des contacts passivés de type p répondant favorablement à l'hydrogénation (contrairement au procédé de référence) est développé en implantant les dopants bore à 2 kV. Ces empilements pourront être utilisés pour l'évaluation ultérieure de méthodes d'hydrogénation (diode tunnel hydrogénante dans le chapitre II). Finalement, ces travaux montrent que l'application de traitements RTP sur des contacts passivés mène à une dégradation de la qualité de passivation, toutefois guérissable par hydrogénation. Ces RTP pourront donc être utilisés dans le chapitre II pour l'activation des diodes tunnel en silicium.

Chapitre II : Fabrication et caractérisation de diodes tunnel en silicium n^+ / p^+ 96

1. Diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+)	97
a. Qualité des couches déposées.....	97
i. Procédés de fabrication.....	97
ii. Structure cristallographique	98
iii. Taux de dopants actifs.....	100
iv. Qualité de la passivation.....	101
b. Caractérisation de la résistivité.....	102
i. Application de la méthode Cox and Strack.....	102
ii. Caractéristiques J-V à l’obscurité des structures métallisées en pleine plaque.....	106
iii. Mesure J-V à l’obscurité en fonction de la température	108
c. Conclusions du sous-chapitre.....	109
2. Etude des recuits de la diode tunnel	110
a. Cristallinité des couches de silicium constituant la diode tunnel.....	110
b. Profils de dopage actif	112
c. Qualité de la passivation	114
d. Résistivité des empilements	116
e. Conclusions du sous-chapitre	118
3. Co-recuit du contact passivé et de la diode tunnel.....	119
a. Cristallinité des couches de silicium constituant la diode tunnel.....	121
b. Profils de dopants actifs	122
c. Qualité de la passivation	123
d. Résistivité des empilements	125
e. Conclusions du sous-chapitre	126
Conclusions du chapitre II.....	127

Chapitre II : Fabrication et caractérisation de diodes tunnel en silicium n^+ / p^+

L'objectif de ce chapitre est la fabrication de diodes tunnel sur les contacts passivés TOPCon (poly-Si (p^+) / SiO_x) développés dans le chapitre I. Ces diodes tunnel ont vocation à être utilisées ultérieurement en tant qu'empilement d'interface lors de l'intégration des cellules TOPCon² dans des dispositifs tandem (chapitre III). Elles devront alors notamment assurer la recombinaison efficace des porteurs provenant des deux sous-cellules.

Le dépôt par PECVD d'une couche de silicium nanocristallin dopée n (*in-situ*) sur les contacts passivés de type p est étudié dans l'objectif de former une diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) avec des procédés industriels. Dans un premier temps, il s'agit ici de caractériser la structure cristalline et les taux de dopants actifs dans les couches déposées, afin d'évaluer le potentiel comportement tunnel des empilements n^+ / p^+ fabriqués. Ensuite, la qualité de la passivation et la conductivité de ces empilements sont étudiées pour confirmer la compatibilité de ces diodes tunnel avec la fabrication de cellules solaires de hautes performances.

Le recuit de ces diodes tunnel pourrait potentiellement permettre une meilleure activation des empilements et donc la diminution de leur résistivité [70], [106]. Cependant les températures de recuit nécessaires mènent également à la diffusion des dopants bore et phosphore, ce qui peut conduire à des problématiques de contre-dopage entre les couches n^+ et p^+ [68]. Les recuits des diodes tunnel sont donc effectués avec des méthodes qualifiées de longues (5 minutes) pour les basses températures ($\leq 600^\circ\text{C}$), alors que des traitements thermiques rapides (RTP) courts (2 secondes) sont utilisés pour les hautes températures ($\geq 700^\circ\text{C}$).

Dans le secteur photovoltaïque, pour qu'une technologie puisse espérer s'imposer elle doit proposer de hauts rendements mais également des coûts de fabrication réduits. Dans cette objectif, l'activation par un unique co-recuit de la diode tunnel et des contacts passivés poly-Si / SiO_x de la cellule TOPCon² est envisagée. Cela permettrait de réduire le nombre d'étapes du procédé de fabrication pour le rendre industriellement plus attractif [68].

1. Diodes tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺)

a. Qualité des couches déposées

i. Procédés de fabrication

Des contacts passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x sont déposés sur les deux faces de plaquettes polies chimiques (la majorité des études) ou polies miroir (les premières études, chronologiquement) de silicium cristallin de type p avec le procédé de référence (figure I.3). Les surfaces sont ensuite nettoyées par immersion dans un bain HF / HCl, puis rincées à l'eau ozonée pour former une fine couche de SiO_x chimique (≈1,3 nm). Cette oxyde a pour vocation de servir de couche barrière contre la diffusion des dopants bore et phosphore afin de permettre une meilleure séparation des couches n et p et d'améliorer la résistance au RTP des empilements [72]. S'ensuit le dépôt sur la face avant des plaquettes d'une couche de silicium nanocristallin dopée n⁺ *in-situ*, permettant de former la diode nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺). Une étape de recuit de la diode tunnel est ensuite effectuée afin d'optimiser la cristallisation et l'activation des dopants. Dans cette première partie, des recuits de 5 minutes sur la gamme de température 230°C (température de dépôt) – 600°C sont étudiés. Afin d'obtenir des surfaces de silicium parfaitement désoxydées, une dernière étape de nettoyage dans une solution HF / HCl est réalisée. Ce procédé de fabrication des diodes tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) ainsi que les structures associées sont illustrés en figure II.1.a et b.

Les échantillons fabriqués (figure II.1.b) permettent la caractérisation des couches et de la qualité de la passivation. Après ajout d'électrodes de contact, ces échantillons sont également adaptés à la mesure de la résistivité de contact de la diode nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺), puisqu'ils ne possèdent pas de jonction p-n parasite qui pourrait masquer le signal de l'empilement caractérisé lors des mesures J-V à l'obscurité (jonction p-n bloquante). Afin de caractériser plus finement la résistivité de la diode tunnel il est souhaitable d'utiliser des contacts passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x les plus conducteurs possibles. Certains échantillons intègrent donc une étape de recuit rapide de 2s à 950°C notée « RTP contacts passivés » intervenant avant le dépôt de la couche nc-Si (n⁺) (figure II.1.a). La température de recuit élevée (950°C) permet l'augmentation importante de la conductivité du contact passivé, probablement

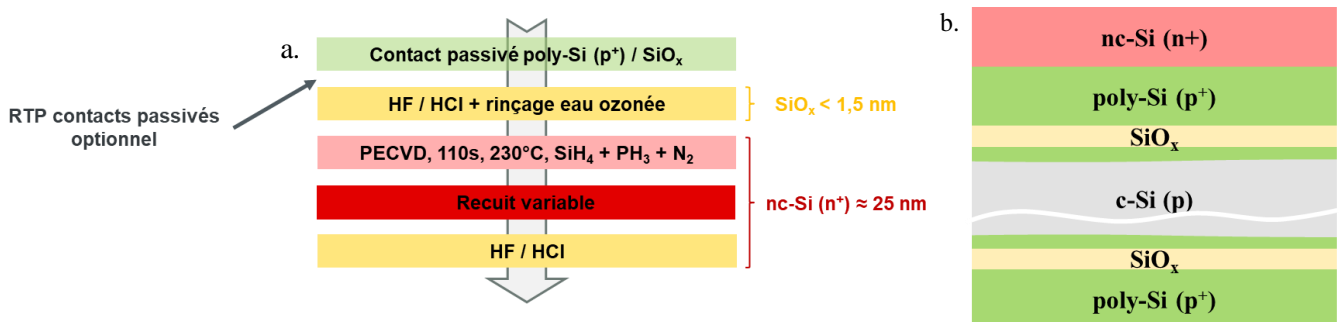


Figure II.1. a. Procédé de fabrication de la diode nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) et
b. Structure des échantillons de caractérisation

à cause de la formation de pinhole dans le film d'oxyde tunnel SiO_x [107], [108]. La faible durée de recuit (< 2 s) permet de minimiser l'influence de ce traitement thermique sur les profils de dopants actifs l'empilement poly-Si (p^+) / SiO_x .

ii. Structure cristallographique

La figure II.2 présente des images des diodes nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) formées avec le procédé détaillé en figure II.1, sans recuit effectué après le dépôt de nc-Si (n^+). Les échantillons caractérisés sur cette figure proviennent de cellules solaires tandem fabriquées dans le chapitre III, d'où la présence d'une couche de SnO_2 provenant de la sous-cellule supérieure en pérovskite. Cependant, seules les couches en silicium de la diode n^+ / p^+ sont analysées dans cette partie. L'image obtenue par microscopie électronique en transmission (MET, figure II.2.a) de la diode n^+ / p^+ confirme la croissance homogène de couches de poly-Si (p^+) de 15 nm et nc-Si (n^+) de 25 nm. La couche poly-Si (p^+), activée à 875°C , présente de larges domaines cristallins associés à une taille de grain de 15 nm (l'épaisseur de la couche). La couche nc-Si (n^+), déposée à 230°C , est constituée d'une phase amorphe incluant des grains de tailles disparates allant de 2 nm à 10 nm. L'analyse par transformation de Fourier rapide (FFT, figure II.2.d) montre des anneaux et des pics de diffraction ce qui confirme la présence respectivement de phases amorphes et cristallines entrelacées. Les clichés de spectroscopie de rayon-X à dispersion d'énergie (EDX, figure II.2. b) imagent des couches d'oxyde SiO_x de 1,5 nm pour le contact passivé, et de 1,3 nm à l'interface des couches n^+ et p^+ de la diode tunnel. La couche SiO_x du contact passivé, densifiée à

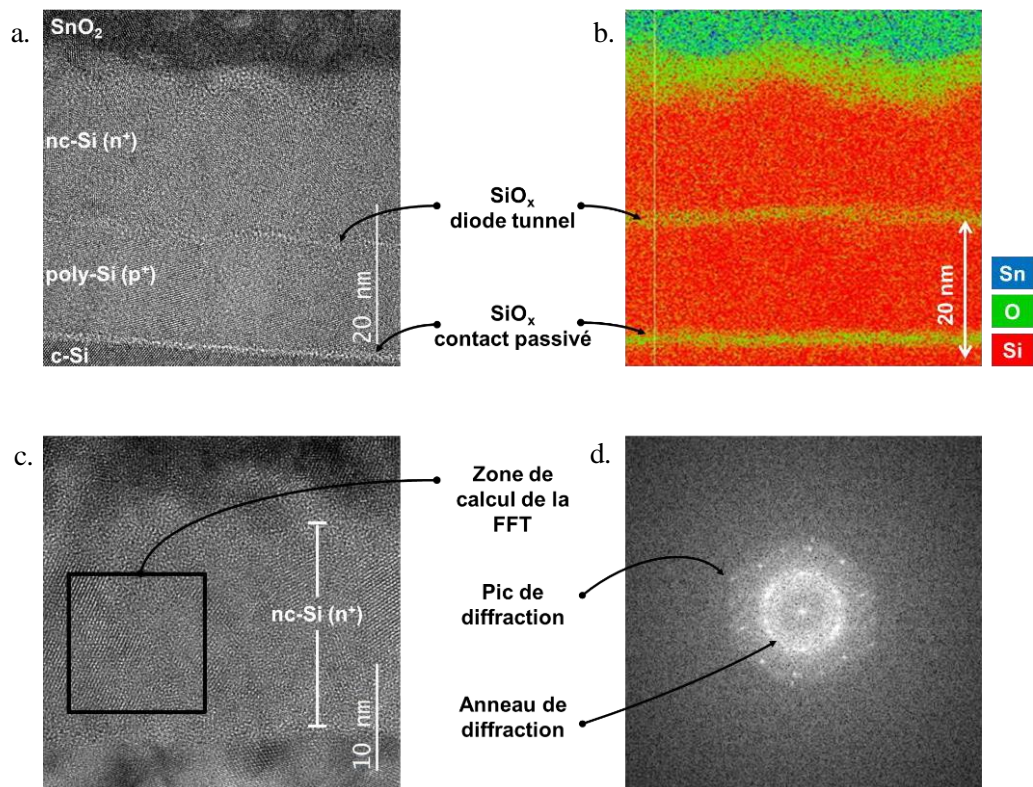


Figure II.2. Imagerie a. MET et b. EDX de la diode tunnel. Et, c. Analyse de diffraction (FFT) de la couche nc-Si (n^+) (zone encadrée sur c.).

580°C sous flux de O₂, semble également plus riche en oxygène que la couche SiO_x de la diode tunnel.

Des analyses semblables ont été réalisées pour des échantillons présentant des diodes tunnel recuites 5 minutes à 400°C ou 600°C (atmosphère N₂). Des résultats similaires à ceux présentés en figure II.2 ont été obtenus et aucune variation notable de la structure cristallographique des couches n'a été observée pour des recuits dans cette gamme de température.

La figure II.3 présente les valeurs de résistance par carré (R_{\square}) pour des couches nc-Si (n⁺) déposées sur des substrats en verre et recuites jusqu'à 600°C (5 minutes). Premièrement, la couche nc-Si (n⁺) non recuite ($\rho_{\square, \text{sans recuit}} = 26\ 000\ \Omega/\square$) est beaucoup plus résistive que la couche poly-Si (p⁺) ($\rho_{\square, \text{poly-Si (p)}} = 7\ 500\ \Omega/\square$, figure I.9). Cela concorde avec la meilleure cristallinité de la couche poly-Si (p⁺) observée sur la figure II.2. Ensuite, on remarque que le recuit de la couche nc-Si (n⁺) entraîne une augmentation de la résistance par carré jusqu'à 450°C ($\rho_{\square, 450^{\circ}\text{C}} = 32\ 000\ \Omega/\square$) puis une diminution jusqu'à 600°C ($\rho_{\square, 600^{\circ}\text{C}} = 17\ 000\ \Omega/\square$). Il est étonnant de constater des variations de R_{\square} aussi importantes, alors que les images MET ne révèlent pas de variation significative de la taille de grains dans les couches nc-Si (n⁺) recuite entre 230°C et 600°C [109], [110]. Il peut être envisageable que le recuit de la couche nc-Si (n⁺) engendre une modification de la fraction cristalline sans variation notable de la taille maximale des grains ($\leq 10\ \text{nm}$) [111]. Il est également possible que les couches nc-Si (n⁺) déposées sur les contacts passivés (figure II.2) diffèrent de celles déposées sur du verre (figure II.3). Une amélioration de la cristallinité et une diminution de R_{\square} serait plutôt attendue lors du recuit des couches. L'augmentation des valeurs de R_{\square} sur la gamme 300°C – 450°C, températures de diffusion de l'hydrogène, pourrait éventuellement être liée à des effets de « blister » (endommagement local lié à une accumulation d'hydrogène) non visibles sur les images MET réalisées localement.

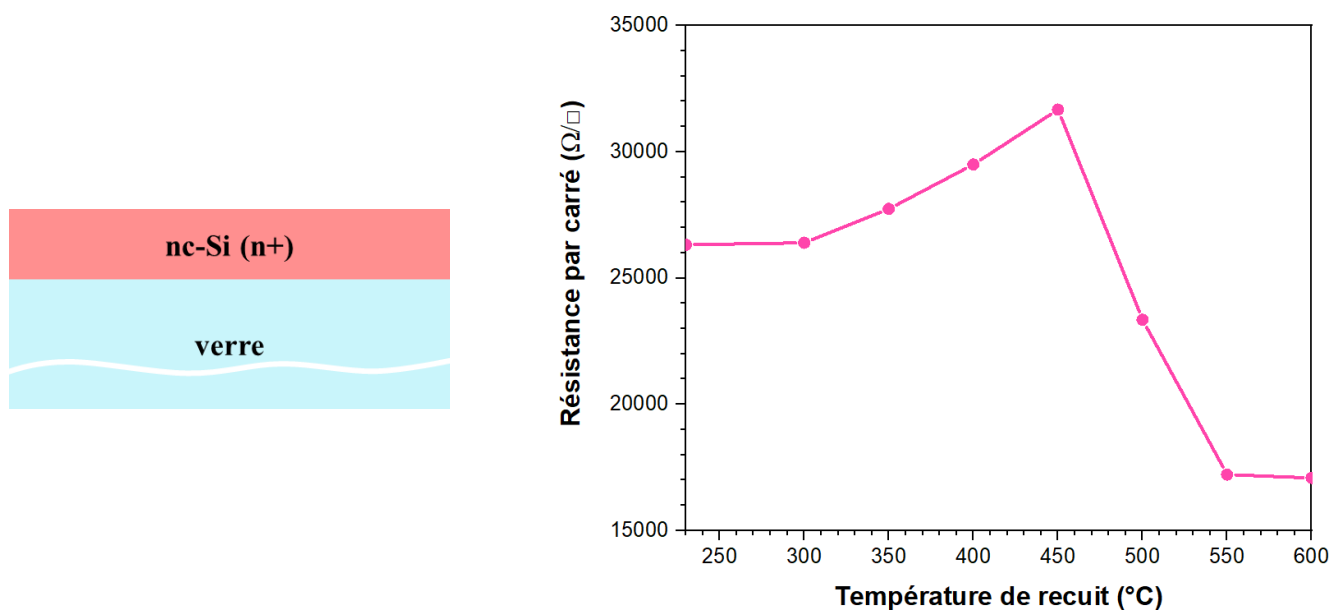


Figure II.3. Influence du recuit sur la résistance par carré (méthode 4 points) de couches nc-Si (n⁺) déposées sur substrat verre

La mesure de la résistance par carré des couches nc-Si (n^+) déposées sur les empilements poly-Si (p^+) / SiO_x est trop imprécise pour être exploitée. Des valeurs de R_{\square} inférieures à $200 \Omega/\square$ et supérieures à $30\,000 \Omega/\square$ peuvent être mesurées sur une même plaque avec la méthode 4 pointes. Au vu de la finesse des couches ($\approx 25 \text{ nm}$), il semblerait que la mesure caractérise aléatoirement la valeur de R_{\square} du contact passivé (poly-Si (p^+) / SiO_x) ou celle de la couche nc-Si (n^+).

iii. Taux de dopants actifs

La figure II.4 présente les profils de dopants actifs mesurés par ECV (ElectroChemical Capacitance-Voltage) dans les empilements nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) recuits 5 minutes à 600°C (structure figure II.1.b). Des concentrations de porteurs de charge maximales sont mesurées supérieures à $3.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dans la couche de poly-Si (p^+) et $2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dans la couche nc-Si (n^+). De plus, des concentrations de porteurs de charge supérieures à $1.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sont mesurées à l'interface de la jonction entre les couches n^+ et p^+ . La jonction est donc étroite et sa largeur est inférieure à la précision de l'équipements de mesure ECV ($\approx 5 \text{ nm}$). L'empilement nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) remplit donc les 2 prérequis pour la formation d'une diode tunnel ESAKI efficace : des couches de silicium dégénérées et une jonction abrupte [25]. Le diagramme de bande tracé avec le logiciel SCAPS à partir des profils de dopant expérimentaux mesurés (approximation de couches cristallines) confirme l'activation de l'effet tunnel bande à bande (BTBT) entre la bande de valence de la couche p^+ et la bande de conduction de la couche n^+ [112]. Une largeur de jonction n^+ / p^+ inférieure à 4 nm est alors calculée. Pour les échantillons mesurés après dépôt (230°C) ou recuits à 400°C , des valeurs de résistance par carré de la couche nc-Si (n^+) plus importantes (mesurées sur substrat verre, figure II.3) augmentent les incertitudes sur la mesure ECV qui est alors jugée trop peu significative pour être exploitée.

La figure II.15 présente les profils du bore et du phosphore mesurés par SIMS sur des diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) recuite jusqu'à 600°C . A l'interface entre les couches n et p, de fortes concentrations de dopants bore et phosphore sont mesurées simultanément sur une profondeur de 10 nm . Il semble peu probable que le dépôt de nc-Si (n^+) à 230°C ait pu conduire à une telle inter-diffusion de

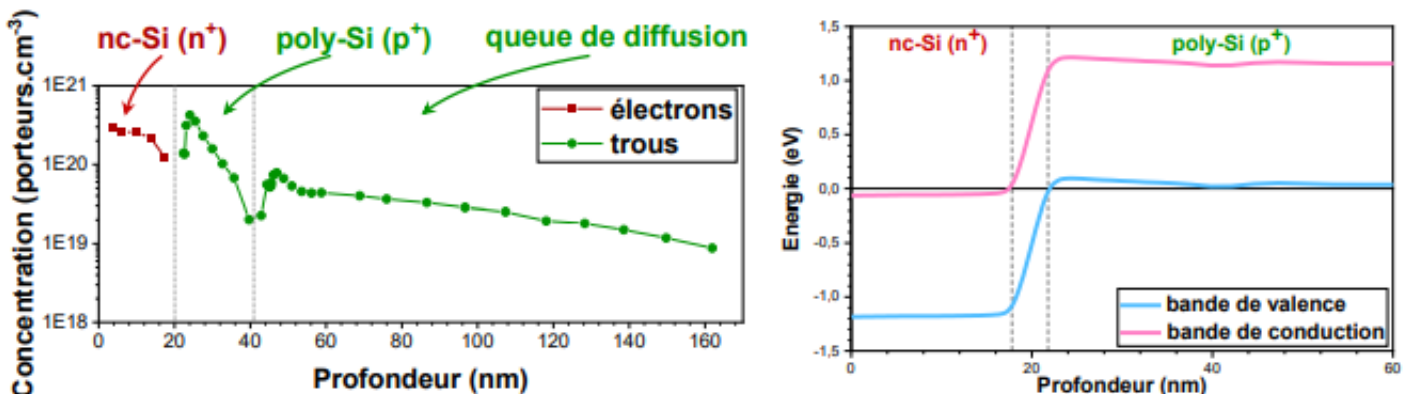


Figure II.4. Profil de dopants actifs dans une diode tunnel recuite à 600°C , et diagramme de bande associé, calculé avec SCAPS en considérant des couches de silicium cristallin

dopants. Cet effet serait donc plus probablement un artéfact de mesure liée à la caractérisation de l'interface, qui pourrait être intensifié par l'utilisation d'échantillons présentant des surfaces polies chimique. Des profils de dopants très similaires sont cependant obtenus pour des recuits de la diode tunnel dans la gamme de température 230°C – 600°C. Le recuit ne semble donc pas provoquer d'interdiffusion de dopants bore et phosphore dans cette gamme de température.

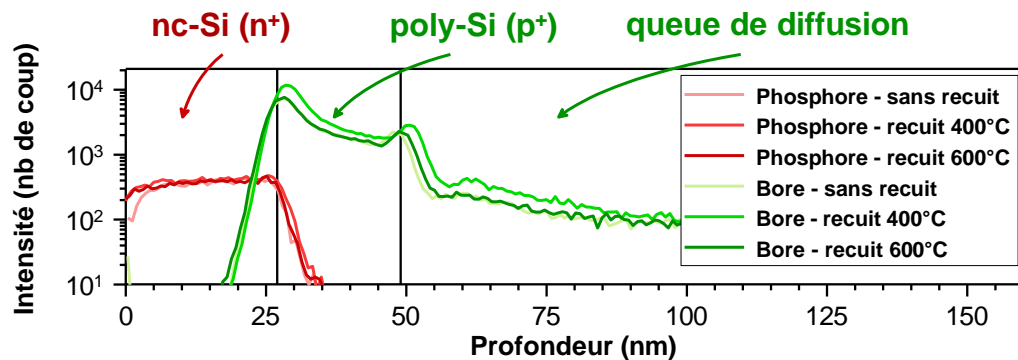


Figure II.5. Influence du recuit sur le profil d'atome dopant dans la diode tunnel (SIMS)

iv. Qualité de la passivation

Le tableau II.1 résume les valeurs de iV_{OC} mesurées sur les échantillons de la figure II.1.b après fabrication des contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x , dépôt de la couche nc-Si (n^+), et pour différents recuits de la diode tunnel. Les variations ΔiV_{OC} présentées sont calculées en mesurant iV_{OC} avant et après le recuit pour chaque échantillon. La couche nc-Si (n^+) étant déposée à basse température (230°C), il est probable qu'elle contienne de l'hydrogène. Un des objectifs de cette étude consiste à explorer la possibilité d'hydrogéner le contact passivé poly-Si (p^+) lors du dépôt de la couche nc-Si (n^+). Pour cette étude, des tensions d'accélération de 2 kV (et non pas 6 kV) sont donc spécialement utilisées lors de l'implantation des dopants bore, afin d'obtenir des empilements poly-Si (p^+) / SiO_x répondant favorablement à l'hydrogénation (figure I.19). De plus, des substrats c-Si (n) présentant des surfaces polies miroir sont sélectionnés pour leurs durées de vie des porteurs de charge.

Tableau II.1. Valeurs de iV_{OC} des échantillons en fonction du recuit de la diode tunnel (surfaces polies miroir).

Etape	poly-Si (p^+) (double face)	nc-Si (n^+) (face avant)	Recuit 400°C (N_2)	Recuit 600°C (N_2)	Recuit 400°C ($N_2 + O_2$)
iV_{OC} (mV)	691.3 (± 3.7)	680.1 (± 10.4)	681.7 (± 1.0)	671.7 (± 3.6)	688.7 (± 3.4)
			$\Delta iV_{OC} = +7.3$	$\Delta iV_{OC} = -8.4$	$\Delta iV_{OC} = +8.0$

Premièrement, après le dépôt des contacts passivés les précurseurs possèdent de bonnes qualités de passivation et des iV_{OC} supérieurs à 690 mV. Le dépôt de la couche nc-Si (n^+) sur la face avant des échantillons conduit à une perte moyenne de -11,2 mV de iV_{OC} et à une augmentation de la dispersion des mesures. Cette dégradation de la passivation reste suffisamment faible pour permettre aux diodes tunnel d'être potentiellement intégrées dans des dispositifs tandem efficaces. De plus, une étape de recuit

à 400°C permet de récupérer environ +8 mV de iV_{OC} . En revanche, le recuit de la diode tunnel à 600°C conduit à une perte de -8,4 mV d' iV_{OC} supplémentaire. L'analyse SIMS présentée en figure II.6 confirme la présence d'hydrogène dans la couche nc-Si (n^+) après dépôt. Le recuit active la diffusion et / ou l'exo-diffusion de l'hydrogène puisqu'après un recuit à 400°C (N_2), la concentration en hydrogène mesurée dans la couche nc-Si (n^+) est réduite. Il est donc supposable que les gains de passivation observés après ce recuit soient liés à l'hydrogénation du contact passivé. L'analyse SIMS n'a cependant pas permis de mettre en évidence la migration de l'hydrogène vers l'interface c-Si – SiO_x pour confirmer cette hydrogénation. Après un recuit à 600°C, la couche nc-Si (n^+) est déplétée en hydrogène ($[H]/4$). L'intensité du signal de l'hydrogène dans les couches de silicium actives est alors identique à celui dans le substrat c-Si, et n'est plus significatif. On peut donc supposer que l'absence de regain de passivation après recuit à 600°C s'explique par une exo-diffusion complète de l'hydrogène initialement présent dans la couche nc-Si (n^+) [113], [114], [115].

Le dépôt de la couche nc-Si (n^+) sur les contacts passivés poly-Si (p^+) permet donc la formation *in-situ* de diodes tunnel fortement dopées sans dégradations majeures de la qualité de passivation. Les empilements nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) / SiO_x ainsi formés bénéficient des attributs de la diode tunnel (recombinaison BTBT) et du contact passivé (hautes valeurs d' iV_{OC}). Ils peuvent donc être qualifiés de diodes tunnel passivantes. En plus d'assurer la formation de la diode tunnel, le dépôt de la couche nc-Si (n^+) associé à un recuit à 400°C permet également l'hydrogénation du contact passivé et une légère amélioration de ses propriétés passivantes.

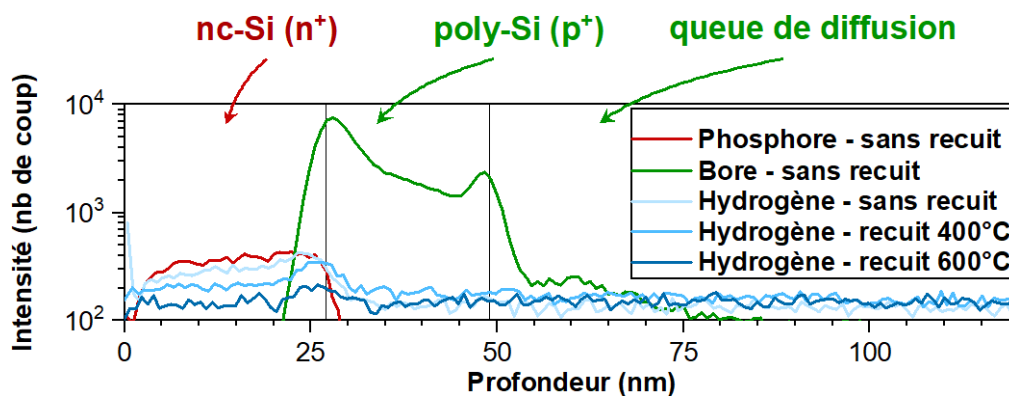


Figure II.6. Profils de concentration en hydrogène dans la diode tunnel en fonction du recuit (mesures SIMS)

b. Caractérisation de la résistivité

i. Application de la méthode Cox and Strack

Pour cette étude, des plaquettes de c-Si de type p présentant des surfaces polies miroir sont utilisées. Les structures illustrées en figure II.7.b sont fabriquées en déposant des électrodes sur les échantillons précédemment caractérisés (structure « diode tunnel »). Ces électrodes consistent en un dépôt PVD d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain de 100 nm ($ITO_{contact}$) suivi de l'évaporation d'une couche d'argent (Ag) de 200 nm. Afin de pouvoir appliquer la méthode Cox & Strack, les électrodes sont déposées sur toute la face arrière (pleine plaque) et de manière localisée pour la face avant avec des

plots circulaires de différents diamètres ($\varnothing = 1, 2, \dots, 10 \text{ mm}$) à l'aide de masques [116].

D'autres échantillons (figure II.7.a) sont également fabriqués en intégrant une couche ITO de 12 nm (ITO_{rec}) à la place de la couche nc-Si (n^+) (structure « référence »). La jonction de recombinaison poly-Si (p^+) – ITO_{rec} ainsi formée constitue le procédé de référence lors de l'intégration ultérieure des cellules TOPCon² dans des dispositifs tandem étudiée dans chapitre III.

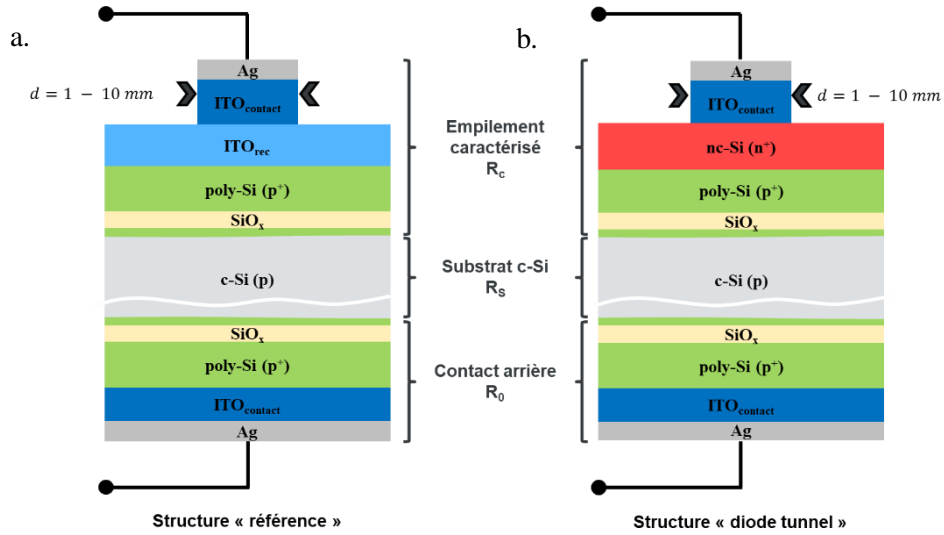


Figure II.7. Structures des échantillons dédiés à l'extraction de la résistivité spécifique de contact de l'empilement en face avant avec la méthode Cox & Strack (surfaces polies « miroir »)

Les courbes J-V à l'obscurité des structures présentées en figure II.7 sont mesurées, et pour chaque taille de plot une valeur de résistance transversale totale (R_T) est extraite à partir de la pente de la droite. Cette résistance R_T est alors assimilée comme étant la somme de trois contributions résistives : l'empilement caractérisé en face avant (R_C), le substrat (R_S), et le contact en face arrière (R_0). R_T s'exprime donc par :

$$R_T = R_C + R_S + R_0 \quad (1)$$

Les couches nc-Si (n^+), poly-Si (p^+) et ITO_{rec} sont supposées assez résistives pour considérer un courant uniquement transversal dans l'empilement caractérisé (transport latéral négligeable). Une résistance spécifique de contact (R_C) est associée à cet empilement. Comme le courant circule alors sur une surface égale à la surface (S) du plot de contact, une valeur de résistivité spécifique de contact (ρ_c) peut donc être calculée par :

$$R_C = \frac{\rho_c}{S} \quad (2)$$

Ensuite, le courant circule dans le substrat c-Si et est associé à une résistance R_S . Une contribution latérale doit alors être prise en compte et R_S peut-être exprimée et calculée en fonction de la résistivité (ρ_{Si}) et de l'épaisseur (t_{Si}) du substrat c-Si, et du diamètre d du plot par [117]:

$$R_S = \frac{\rho_{Si}}{d\pi} \arctan \frac{4t_{Si}}{d} \quad (3)$$

Finalement le courant traverse le contact passivé de la face arrière et la métallisation. Il est alors associé à une résistance résiduelle du contact arrière (R_0). La conduction latérale dans le substrat c-Si est supposée suffisante pour que R_0 soit indépendante de la surface du plot.

La figure II.8.a trace $R_T - R_S = f\left(\frac{1}{S}\right) = \frac{\rho_c}{S} + R_S$, pour des plots allant de 1 mm à 10 mm de diamètre. La résistivité R_0 du contact arrière est assimilée indépendante de la surface de contact S . Et la résistance R_S est calculée avec l'équation (3). La résistivité spécifique de contact (ρ_c) caractérisant l'empilement présent sur la face avant des échantillons est alors obtenue d'après la pente des droites.

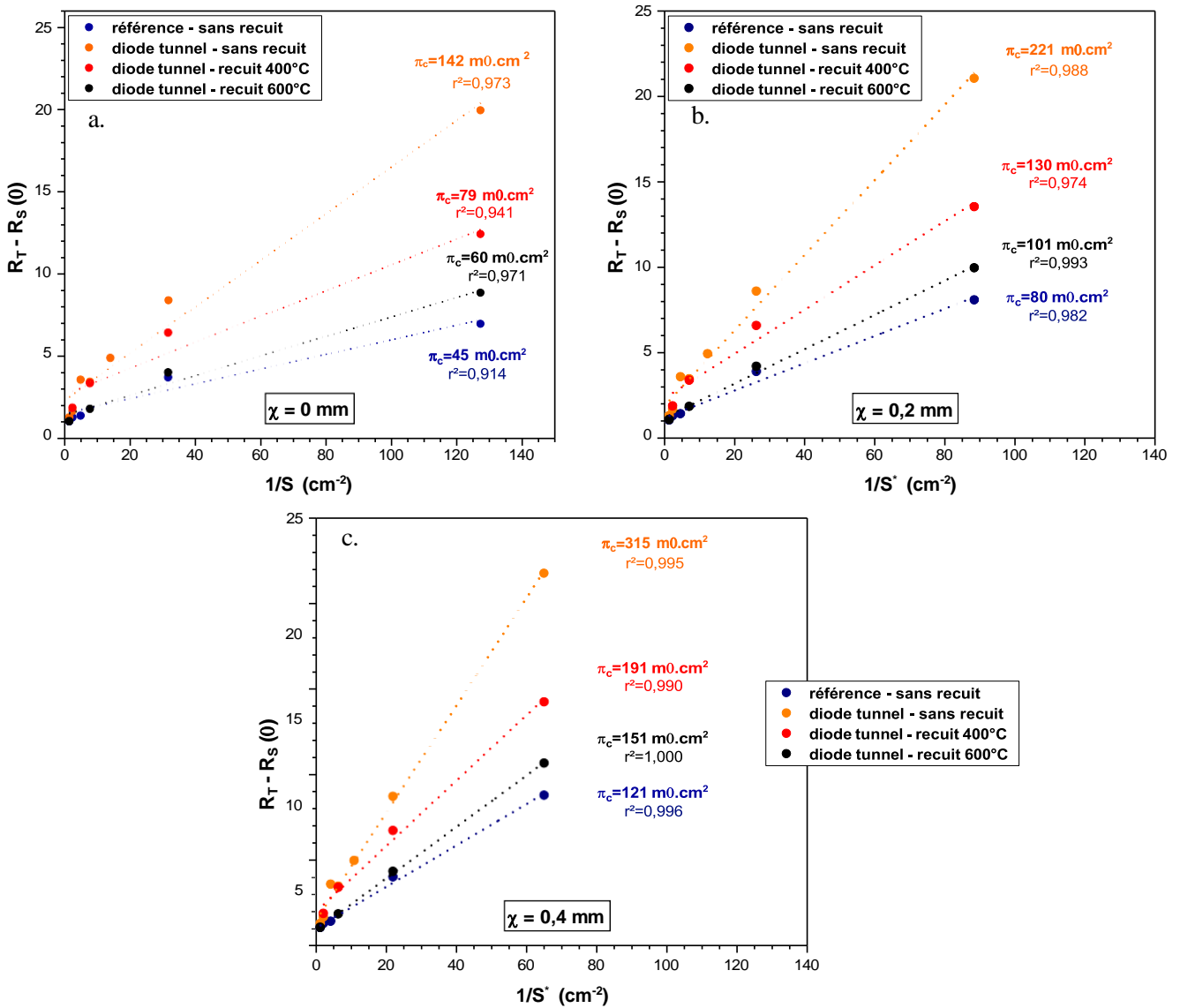


Figure II.8. a, b, et c Extraction de la résistivité spécifique de contact (ρ_c) par la méthode Cock & Strax pour différents facteurs correctifs de la surface des électrodes Ag

Une résistivité spécifique de contact de $142 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ est mesurée pour l'empilement « électrode de contact - diode tunnel - contact passivé ». Le recuit de la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) permet la réduction progressive de la résistivité spécifique de contact de l'empilement, jusqu'à $\rho_c = 60 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour des recuits à 600°C . Les valeurs obtenues sont alors très proches de celles mesurées sur les échantillons de références ($\rho_c = 45 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) intégrant la couche ITO_{rec} à la place de la couche nc-Si (n^+). Toutefois, contrairement au résultat attendu, l'application de la méthode Cox & Strack ne mène pas ici à des tracés parfaitement linéaires [118].

La microscopie optique du plot de 1 mm présenté en figure II.9 montre un plot d'argent de diamètre 1,046 mm ce qui confirme la conformité de l'étape d'évaporation. On remarque cependant que la couche ITO_{contact} située en dessous forme un halo diffus. Cela semble révéler un dépôt de ITO_{contact} sous le masque de protection conduisant à la formation de plots plus larges que l'ouverture du masque (figure II.10). Un débordement de 0,1 mm est alors mesuré pour la zone bien marquée (partie sombre du halo), et jusqu'à 0,25 mm pour l'extrémité du halo. Des images réalisées sur les autres plots ont permis de confirmer cet effet quelle que soit la surface de l'électrode Ag. La surface de contact du plot est donc sous-estimée lors de l'application de la méthode Cox & Strack (figure II.8.a), et ce tout particulièrement pour les petits diamètres.

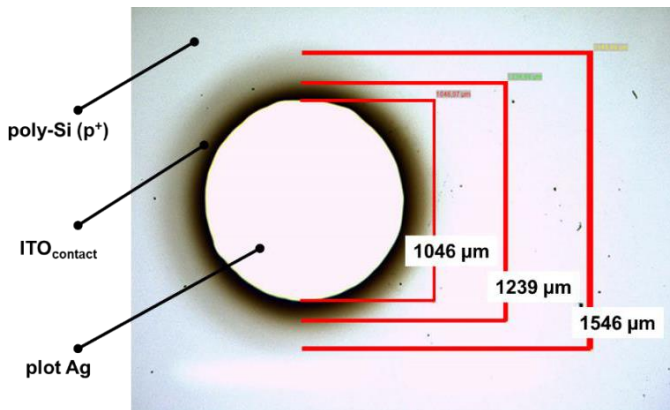


Figure II.9. Image en vue de dessus d'un plot de mesure de diamètre 1 mm (microscopie optique)

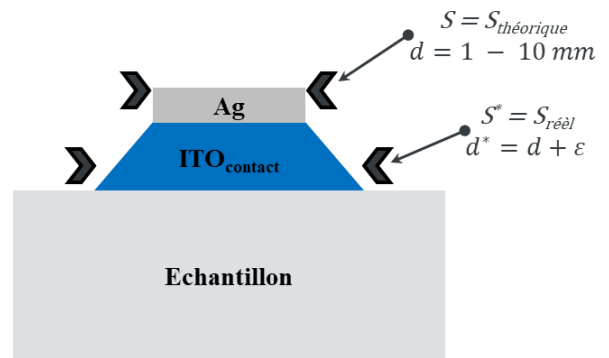


Figure II.10. Représentation schématique d'une électrode vue en coupe

Les figures II.8.b et c présentent les résultats obtenus avec la méthode Cox & Strack pour les mêmes mesures, mais en appliquant un facteur correctif ε au diamètre des plots. Ce facteur correctif est implémenté pour tenir compte de l'élargissement de la surface de contact ITO_{contact} – échantillon liée au dépôt PVD de ITO sous le masque. La surface corrigée S^* de contact est alors donnée par :

$$S^* = \pi \left(\frac{d+\varepsilon}{2} \right)^2 \quad (4)$$

L'implémentation d'un facteur correctif $\varepsilon = +0,2 \text{ mm}$ (halo bien défini, figure II.9) puis $\varepsilon = +0,4 \text{ mm}$ (halo diffus) permet l'amélioration de la qualité de la régression linéaire et l'obtention de coefficients de détermination (r^2) supérieurs à 0,99 (figure II.8.b et.c). Elle mène également à une

augmentation des valeurs de ρ_c qui serait donc initialement (sans facteur correctif ε) largement sous-estimées. Le dépôt de ITO_{contact} sous le masque lors de l'étape de PVD semble donc être le facteur expliquant les mauvaises régressions linéaires obtenues lors de l'application de la méthode de Cox & Strack. Et la valeur de ε permettant d'obtenir la surface réelle du plot serait comprise entre 0 mm (ouverture dans le masque) et 0,4 mm (excellente régression linéaire). Malgré une mauvaise définition de la surface réelle des plots de contacts, l'application de la méthode de Cox & Strack permet d'établir :

- L'intégration de la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) sans recuit provoque une augmentation de la résistivité spécifique de contact (ρ_c) comprise entre +100 m Ω .cm² et +200 m Ω .cm².
- Le recuit de la diode tunnel sur la gamme de température 400°C – 600°C permet une réduction progressive des valeurs de ρ_c .
- La diode recuite à 600°C provoque une augmentation de ρ_c comprise entre +15 m Ω .cm² et +30 m Ω .cm². Les valeurs de ρ_c extraites sont alors proches de celles obtenues pour les empilements de référence ($\rho_{c\text{ ref}} \approx 45 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2 - 121 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$).

Les diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) fabriquées sont donc relativement résistives. Cependant, les valeurs de ρ_c extraites diminuent avec la température de recuit. Ce dernier semble donc améliorer la conductivité verticale de la diode tunnel. Finalement, des ρ_c proches sont extraites pour des empilements intégrant la jonction de recombinaison de référence ITO_{rec} – poly-Si (p^+) et ceux intégrant la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+). La diode tunnel en silicium posséderait alors des propriétés de conduction proches de celles du procédé de référence, et donc suffisantes pour être intégrée en tant que jonction de recombinaison dans les dispositifs tandem Pk / TOPCon² (chapitre III).

ii. Caractéristiques J-V à l'obscurité des structures métallisées en pleine plaque

Les structures illustrées en figure II.11 dédiées aux mesures J-V et intégrant des électrodes pleines plaques sont maintenant fabriquées. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus ici avec ceux obtenus en appliquant la méthode Cox & Strack, des procédés identiques sont utilisés pour la fabrication des contacts passivés, de la diode tunnel et des électrodes de contact (figures I.3.a et II.1.a). Cependant, pour cette étude (et pour toutes celles présentées par la suite dans ce chapitre) des plaquettes de c-Si présentant des surfaces polies chimique sont utilisées. La méthode Cox & Strack permet l'extraction de résistivités spécifiques de contact (ρ_c) associées à l'empilement en face avant : contact – diode tunnel – contact passivé. Les échantillons fabriqués pour cette partie permettent quant à eux l'extraction de valeurs de résistivité spécifique (ρ_s) associées à l'empilement intégral. Ces valeurs de ρ_s incluent donc des contributions liées au : contact avant – diode tunnel – contact passivé – substrat c-Si – contact passivé – contact arrière.

La figure II.12 présente les courbes J-V à l'obscurité obtenues pour ces structures d'échantillons

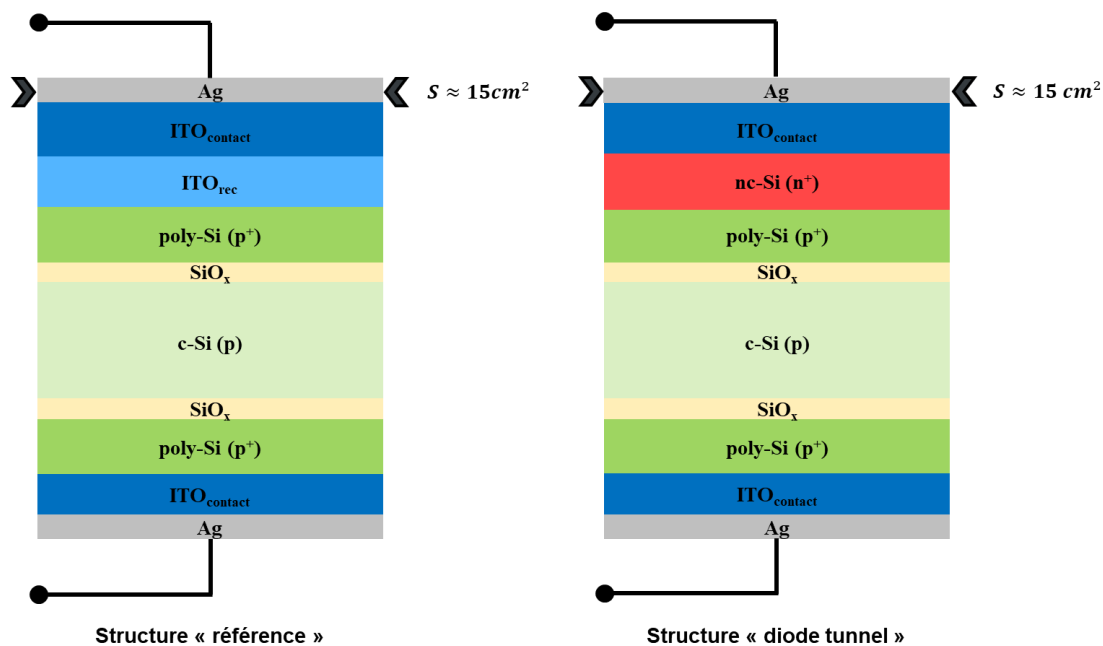


Figure II.11. Structure des échantillons métallisés en pleine plaque dédiés aux caractérisations J-V à l'obscurité

et révèle des comportements non ohmiques. A titre purement indicatif au vu des comportements déviant fortement de la linéarité, des valeurs de résistivité spécifique importantes ($\rho_s \approx 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$) sont extraites. Cela rend compte d'échantillons beaucoup plus résistifs que ceux caractérisés précédemment avec la méthode Cox & Strack ($\rho_c < 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Cette différence s'explique par des contacts passivés poly-Si (p⁺) / SiO_x beaucoup plus résistifs, alors que des procédés de fabrication identiques ont été utilisés. Une divergence du procédé, non identifiée, a donc probablement eu lieu lors de la fabrication

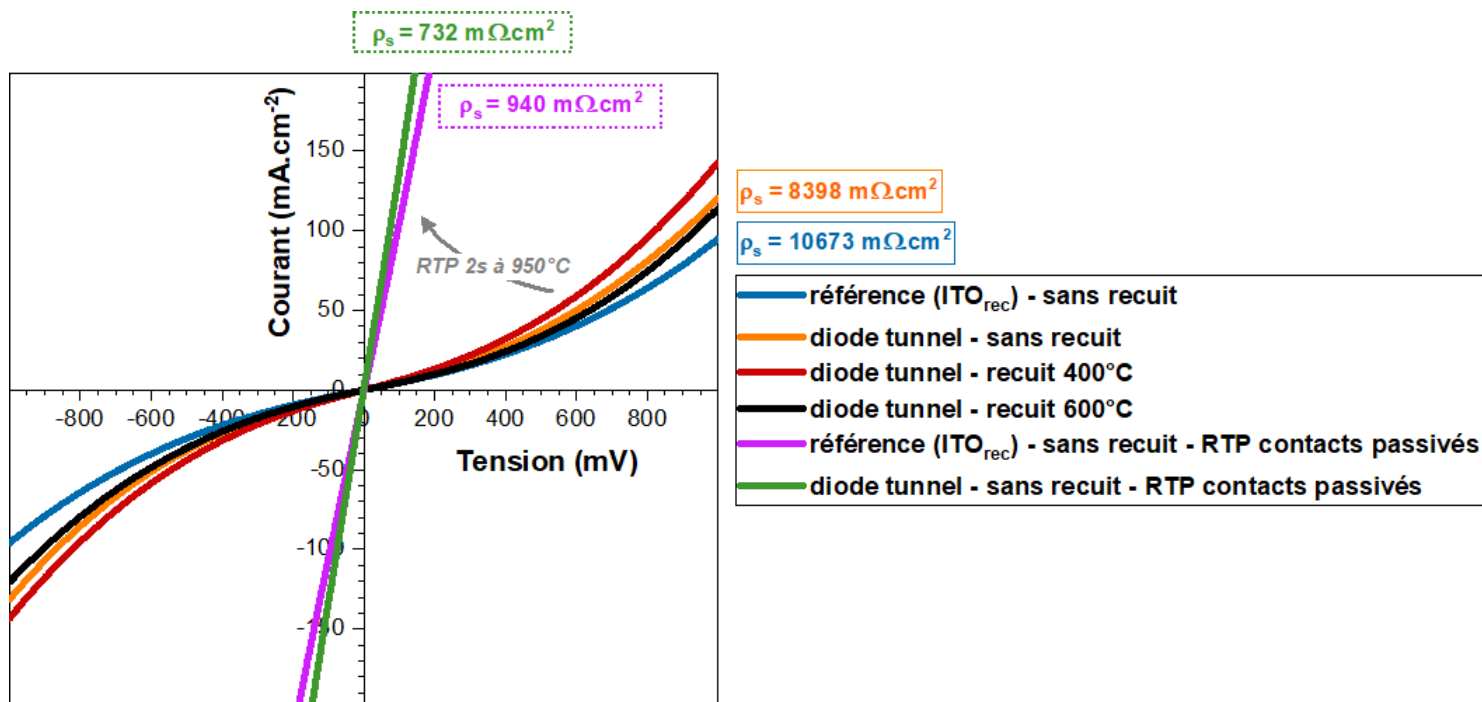


Figure II.12. Caractéristiques J-V à l'obscurité des échantillons présentant des électrodes en pleine plaque de ces échantillons conduisant à des empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x particulièrement résistifs. Il est tout de même possible de remarquer que l'intégration de la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) mène à des

échantillons légèrement plus conducteurs que ceux intégrant la jonction de recombinaison de référence ITO_{rec} – poly-Si (p⁺). Ensuite, le recuit de la diode tunnel ne semble pas influencer les valeurs de ρ_s . Il est toutefois possible que ces observations soient masquées par la présence de contacts passivés très résistifs, limitant le courant lors de la mesure J-V.

Le traitement RTP de 2s à 950°C (notée « RTP contact passivé » sur la figure II.1) des échantillons avant le dépôt de la couche nc-Si (n⁺) modifie complètement les caractéristiques J-V à l'obscurité obtenues. Des comportements ohmiques et des valeurs de ρ_s inférieures à 1 Ω .cm² sont alors mesurés. Une telle diminution de la résistivité des échantillons avec le RTP des contacts passivés permet de confirmer que les films d'oxyde tunnel limitent le courant des échantillons standards (sans RTP des contacts passivés) sur cette étude. Les échantillons intégrant les diodes tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) présentent alors des résistivités spécifiques ($\rho_s \approx 700 \text{ m}\Omega$.cm²) similaires à celles obtenues pour les échantillons de référence intégrant la jonction de recombinaison ITO_{rec} – poly-Si (p⁺). Les échantillons de référence avec RTP présentent quant à eux des valeurs de ρ_s proche de 900 $\text{m}\Omega$.cm² (contributions des deux contacts passivés en face avant et arrière). Ces valeurs sont largement plus de deux fois supérieures à celles obtenues lors de l'application de la méthode Cox & Strack ($\rho_{c \text{ max}} = 121 \text{ m}\Omega$.cm²), prenant en compte seulement le contact passivé présent en face avant. Il semblerait donc que malgré le traitement RTP, les contacts poly-Si (p⁺) / SiO_x soient tout de même très résistifs.

En considérant uniquement cette étude, les diodes tunnel en silicium semblent donc aussi conductrices que le procédé de référence, même sans recuit d'activation. Cependant, les contributions anormalement résistives des contacts poly-Si (p⁺) / SiO_x pourrait masquer d'éventuels effets résistifs liés à la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺).

iii. Mesure J-V à l'obscurité en fonction de la température

Les échantillons (15 cm²) intégrant la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) non recuite (avec RTP des contacts passivés) précédemment caractérisés en figure II.12 sont découpés pour obtenir une surface de 9 mm². Les figures II.13.a et b présentent les caractéristiques J-V à l'obscurité obtenues pour des températures de mesure allant de 183K à 283K. A 250 mV, une baisse de courant de 5%_{rel} (15 mA.cm²) est relevée pour une variation de la température de mesure de 100°C. Le courant présente donc une très faible dépendance à la température. La figure II.13.c montre l'énergie d'activation du courant obtenue par l'équation suivante :

$$E_a = \frac{d(\ln I)}{d\left(\frac{q}{k_b T}\right)} \quad (5)$$

Avec, E_a l'énergie d'activation, I le courant, q la valeur absolue de la charge électronique, k_b la constante

de Boltzmann et T la température absolue. Les énergies d'activation du courant obtenues sont inférieures à 10 meV ce qui confirme la présence de fort courant tunnel bande à bande [119], [120]. L'analyse d'échantillons intégrant des diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) recuites à 400°C et 600°C ou des jonction ITO_{rec} – poly-Si (p^+) conduit à des énergies d'activation similaires (< 10 meV).

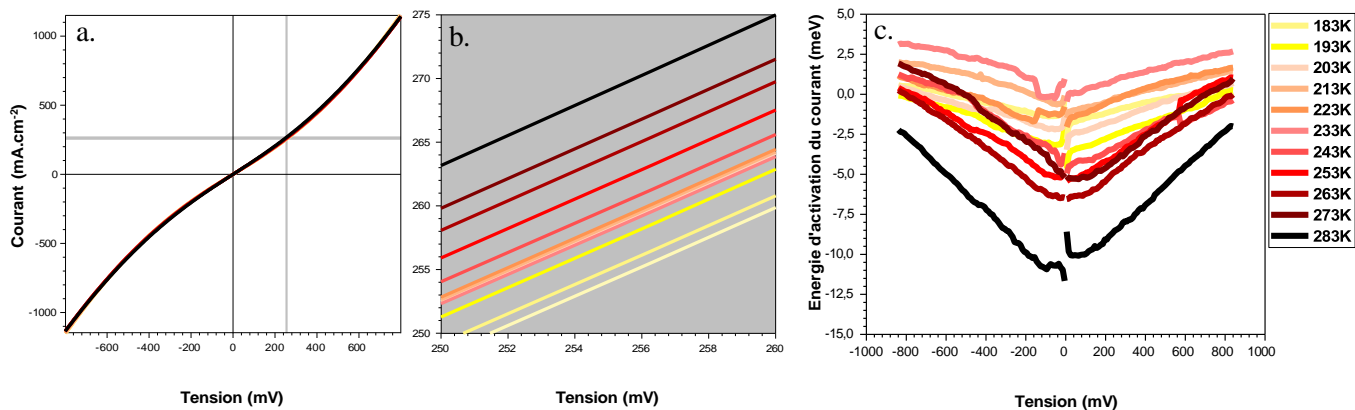


Figure II.13. a. et b. caractéristiques J-V en température de la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) non recuite et c. extraction de l'énergie d'activation du courant.

c. Conclusions du sous-chapitre

Cette première partie concerne la caractérisation des propriétés des diodes tunnel passivantes nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) / SiO_x fabriquées avec des procédés basses température. La couche nc-Si (n^+) est déposée à 230°C, puis recuite 5 minutes dans la gamme de température 230°C – 600°C.

Des caractérisations par ECV révèlent des jonctions p-n fortement dopées ($> 2.10^{20}$ at.cm⁻³ aux abords de la jonction) pour les diodes tunnel recuites à 600°C (mesure impossible pour les échantillons 230°C et 400°C en raison de films nc-Si (n^+) trop résistifs). De tels taux de dopants actifs permettent l'obtention de couches de silicium dégénérées et la formation d'une diode tunnel ESAKI avec une largeur de jonction inférieure à 4 nm. Des valeurs d'énergie d'activation du courant inférieures à 10 meV, calculées à partir de caractéristiques J-V mesurées à l'obscurité à différentes températures confirment le caractère « tunnel » de ces jonctions $n^+ - p^+$, et ce quel que soit le recuit (230°C – 600°C).

Le procédé de fabrication de la diode tunnel sur le contact passivé, par dépôt PECVD de nc-Si (n^+), conduit à une perte de -11,2 mV en iV_{OC} . Cependant, une étape de recuit de 5 minutes à 400°C de la diode tunnel permet un regain de +7,3 mV de iV_{OC} , attribué à l'hydrogénation du contact passivé poly-Si (p^+) / SiO_x. Ce procédé permet donc la fabrication de diodes tunnel présentant d'excellentes valeurs de passivation ($iV_{OC} \approx 680$ mV).

La résistivité de contact de ces diodes tunnel (sans recuit) est estimée entre 100 mΩ.cm² et 200 mΩ.cm² par la méthode de Cox & Strack. Un recuit de 5 minutes à 400°C ou 600°C semble permettre l'abaissement progressif de la résistivité de la diode tunnel (15 mΩ.cm² – 30 mΩ.cm² pour un recuit à 600°C). A titre de comparaison, des valeurs de ρ_c entre 45 mΩ.cm² et 121 mΩ.cm² sont mesurées pour les contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x fabriqués avec le procédé de référence. Les diodes tunnel

nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) fabriquées semblent provoquer une augmentation de résistivité non négligeable des échantillons. Cependant le recuit permet une amélioration significative de leur conduction.

Le procédé de fabrication étudié permet donc la formation de diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) possédant à la fois de bonnes propriétés de passivation et de conduction. Un recuit de 5 minutes à 400°C permet l'optimisation des propriétés de passivation tandis qu'un recuit à 600°C permet d'atteindre les meilleures propriétés de conduction.

2. Etude des recuits de la diode tunnel

Pour cette partie une nouvelle série d'échantillons est fabriquée sur des plaquettes c-Si (p) polies. Les procédés et structures d'échantillons sont identiques à ceux utilisés précédemment dans ce chapitre et rappelés en figure II.1. Les échantillons standards sont fabriqués sans l'étape de RTP additionnelle des contacts passivés. Seuls certains échantillons spécifiques dédiés aux caractérisations de résistivité par J-V à l'obscurité intègrent cette étape de RTP des contacts passivés (figure II.1.a).

L'objectif de cette partie consiste à étudier l'influence d'un recuit sur les propriétés des diodes tunnel en silicium nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+). Les échantillons sont recuits (étape notée « recuit variable » en figure II.1.a) entre 230°C, la température de dépôt de la couche nc-Si (n^+), et 950°C dans un four à chauffe par lampe UV. Comme dans la partie précédente, pour les températures de recuit basses ($\leq 600^\circ\text{C}$) des recuits longs de 5 minutes sont utilisés. En revanche, pour les températures de recuit hautes ($\geq 700^\circ\text{C}$) des recuits rapides RTP de 2 secondes sont utilisés pour réduire les phénomènes d'inter-diffusion de dopants entre les couches n^+ et p^+ [68], [72].

a. Cristallinité des couches de silicium constituant la diode tunnel

La figure II.14 présente les parties réelle et imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique mesurées sur les empilements nc-Si (n^+) – SiO_x – poly-Si (p^+) – SiO_x – c-Si (p) présents en face avant des échantillons décrits en figure II.1.b (mesures réalisées après désoxydation par HF). Les courbes obtenues pour les échantillons présentant des diodes tunnel non recuites (230°C) montrent un large pic situé entre 3,5 eV et 4,2 eV pour la partie imaginaire et un autre situé entre 2,3 eV et 3,4 eV pour la partie réelle. Ces pics sont caractéristiques de la présence d'une couche nanocristalline, composée d'une fraction amorphe et de petits nanocristaux. Les pseudo-fonctions diélectriques de ces deux phases (amorphe et polycristalline à petits grains) mesurées par G. E. Jellison sont reportées en figure II.16.a [121].

Le recuit de la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) influence fortement les mesures de ϵ_i et ϵ_r par ellipsométrie. Il semble donc modifier la cristallinité des couches de silicium intervenant dans l'empilement caractérisé. Précédemment, des images MET (figure II.2) ont confirmé la présence de larges domaines cristallins sur toute l'épaisseur des couches dans les films poly-Si (p^+), activés par un recuit de 30 minutes à 875°C. On suppose donc que ces couches de poly-Si (p^+) déjà cristallisées

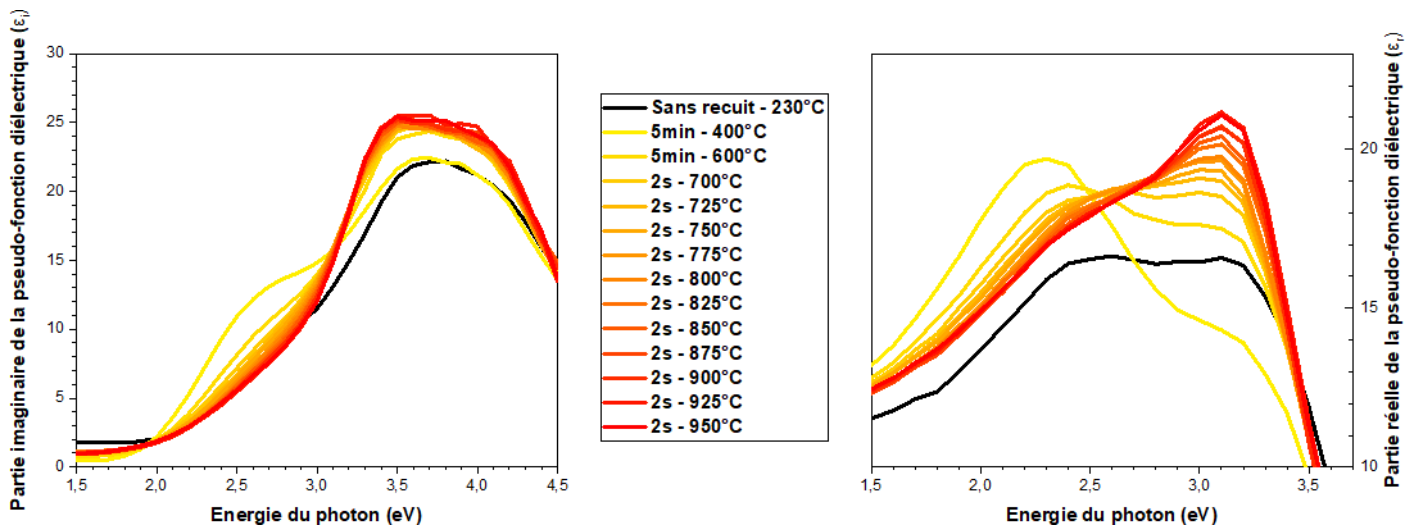


Figure II.14. Influence du recuit d'activation de la diode tunnel sur la pseudo-fonction diélectrique mesurée par ellipsométrie

s'avèrent relativement stables dans la gamme de température de recuit étudié 230°C – 950°C. Les variations observées avec le recuit par caractérisation d'ellipsométrie seraient donc plus probablement attribuées à la modification de la cristallinité de la couche nc-Si (n^+). En effet cette dernière est déposée à basse température (230°C) et présente une phase amorphe importante. La simulation de manière fiable des propriétés optiques des empilements sur toute la gamme de température étudiée à partir des mesures d'ellipsométrie s'avère complexe, probablement en raison d'échantillons polis chimique (et non polis miroir) et du nombre important de couches présentes.

Le modèle de couche décrit en figure II.15 permet de représenter de manière simplifiée l'empilement caractérisé en fonction de matériaux mesurés par G. E. Jellison. La couche de poly-Si (p^+) est considérée comme un mélange de poly-Si à petits et gros grains, et de vide. Sa composition a pu être déterminée en analysant des échantillons de référence présentant uniquement des contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x déposés sur des substrats c-Si présentant des surfaces polies miroir. La couche nc-Si (n^+) est ici considérée comme le mélange d'une phase amorphe et de poly-Si à petits grains. Les figures II.16.b et c présentent les parties réelle (ϵ_r) et imaginaire (ϵ_i) de la pseudo-fonction diélectrique,

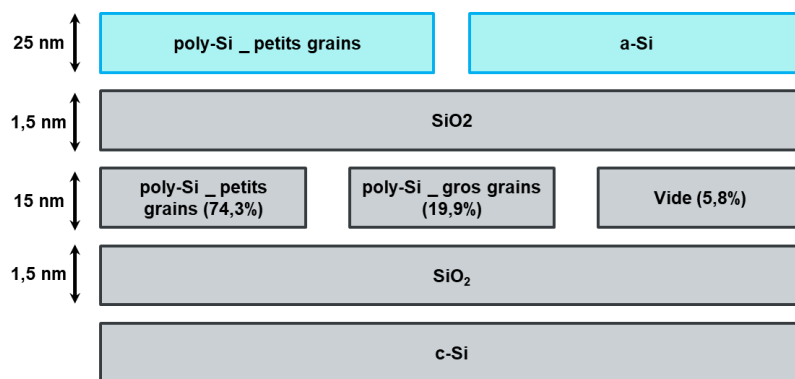


Figure II.15. Structure de couche utilisée pour simuler les courbes obtenues par ellipsométrie

simulée avec la structure de couche présentée en figure II.15 et pour différentes compositions de la couche nc-Si (n^+). La simulation est réalisée avec DeltaPsi2 en utilisant les pseudo-fonctions diélectriques mesurées par G. E. Jellison pour les différents matériaux. Etant donné que des modèles d'ellipsométrie complexes n'ont pas permis de déterminer de manière fiable l'évolution de la cristallinité de nc-Si (n^+) avec le recuit, ces courbes simulées permettent de proposer une explication pour les variations constatées sur les mesures expérimentales.

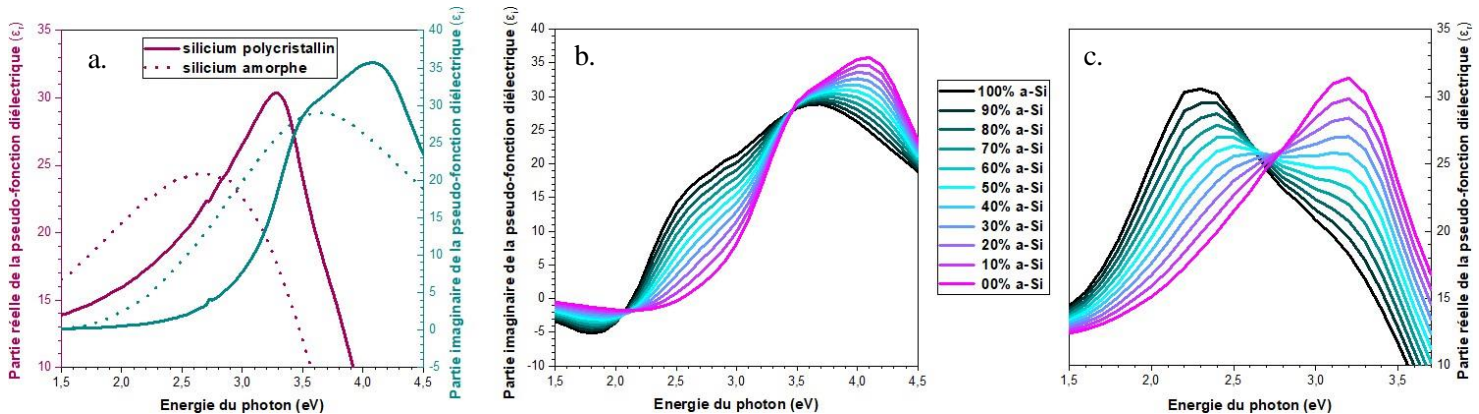


Figure II.16. La pseudo-fonction diélectrique a. du silicium amorphe et polycristallin à petits grains mesurées par G. E. Jellison, et b. et c. simulées pour différentes compositions de la couche nc-Si (n^+)

Le recuit à 400°C de la diode tunnel conduit à l'apparition d'une bosse à 2,6 eV sur le spectre de ϵ_i . Sur celui de ϵ_r il engendre l'apparition d'un pic à 2,3 eV et une diminution de l'intensité sur la gamme 3 eV – 3,5 eV. D'après les courbes simulées, de telles variations pourraient s'expliquer par une fraction amorphe plus importante pour ces échantillons. L'amorphisation de la couche nc-Si (n^+) lors du recuit thermique semble cependant contre intuitive. Toutefois, c'est également dans cette gamme de températures de recuit que l'exo/diffusion de l'hydrogène de nc-Si (n^+) a été relevée (figure II.6). Une hypothèse consiste donc à supposer que la diffusion d'hydrogène pourrait engendrer l'amorphisation et / ou l'augmentation de la porosité de la couche. Cette hypothèse coïncide également avec l'augmentation des valeurs de résistance par carré pour des recuits de nc-Si (n^+) sur la gamme de température 300°C – 450°C (figure II.3), alors attribuée à de potentiels effets de « blister » non visibles.

Pour des recuits à des températures supérieures à 400°C, les spectres de ϵ_i présentent une diminution progressive d'intensité pour le pic à 2,6 eV et une augmentation pour celui à 3,5 – 4 eV. Et pour ϵ_r , une diminution progressive du pic à 2,3 eV et une augmentation de celui à 3,2 eV sont constatées. La comparaison avec les courbes simulées semble donc mettre en évidence une amélioration de la cristallinité de la couche nc-Si (n^+) pour des températures de recuit croissantes dans la gamme 600 °C – 950°C.

b. Profils de dopants actifs

La figure II.17 reporte les profils de concentration des porteurs de charge mesurés par ECV dans les diodes nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) recuites à différentes températures (procédés et échantillons en

figure II.1). Les fortes résistivités de contacts induites par des couches nc-Si (n^+) résistives engendrent un fonctionnement dégradé de la mesure, et ce tout particulièrement pour les échantillons recuits à 400°C ou moins (les plus résistifs, figure II.3). La mesure met par exemple en évidence des concentrations de bore actif proches de $6^{E20} \text{ at.cm}^{-3}$, soit presque 2 fois la limite de solubilité du bore dans le silicium cristallin pour ces températures d'activation [99]. De plus, les épaisseurs de couches nc-Si et poly-Si ici caractérisées (15 nm et 25 nm) ne correspondent pas à celles réelles confirmées par imagerie MET en figure II.2 (25 nm et 15 nm). Cette erreur provient très probablement d'une différence de cinétique de gravure entre les couches nc-Si et poly-Si par rapport au c-Si (nc-Si et poly-Si assimilé comme c-Si lors du calcul de la vitesse de gravure). L'objectif réside ici dans l'observation de l'influence du recuit de la diode tunnel sur les profils de dopants actifs. En raison des incertitudes sur les profondeurs (cinétique de gravure) et des taux de dopage mesurés (couches résistives) cette étude se veut principalement comparative et les valeurs mesurées sont à prendre avec réserve.

Premièrement, des taux de dopants actifs très faibles sont mesurés dans la couche poly-Si (p^+) pour les échantillons sans recuit, jusqu'à 6 fois inférieurs à ceux recuits dans la gamme $600^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$. Il est possible que le dépôt de la couche nc-Si (n^+) conduise à une désactivation des dopants bore dans la couche poly-Si (p^+) du contact passivé, par exemple en favorisant la formation de paires bore – hydrogène [122], [123], [124]. Cependant, le fonctionnement particulièrement dégradé de la mesure ECV pour ces échantillons dont l'empilement nc-Si (n^+) / SiO_x est particulièrement résistif ne permet pas de déterminer s'il s'agit d'un artéfact de mesure ou d'un effet réel.

Ensuite, les mesures d'ellipsométrie précédentes (figure II.14) semblent révéler une amélioration de la cristallinité de la couche nc-Si (n^+) pour des recuits à des températures supérieures à

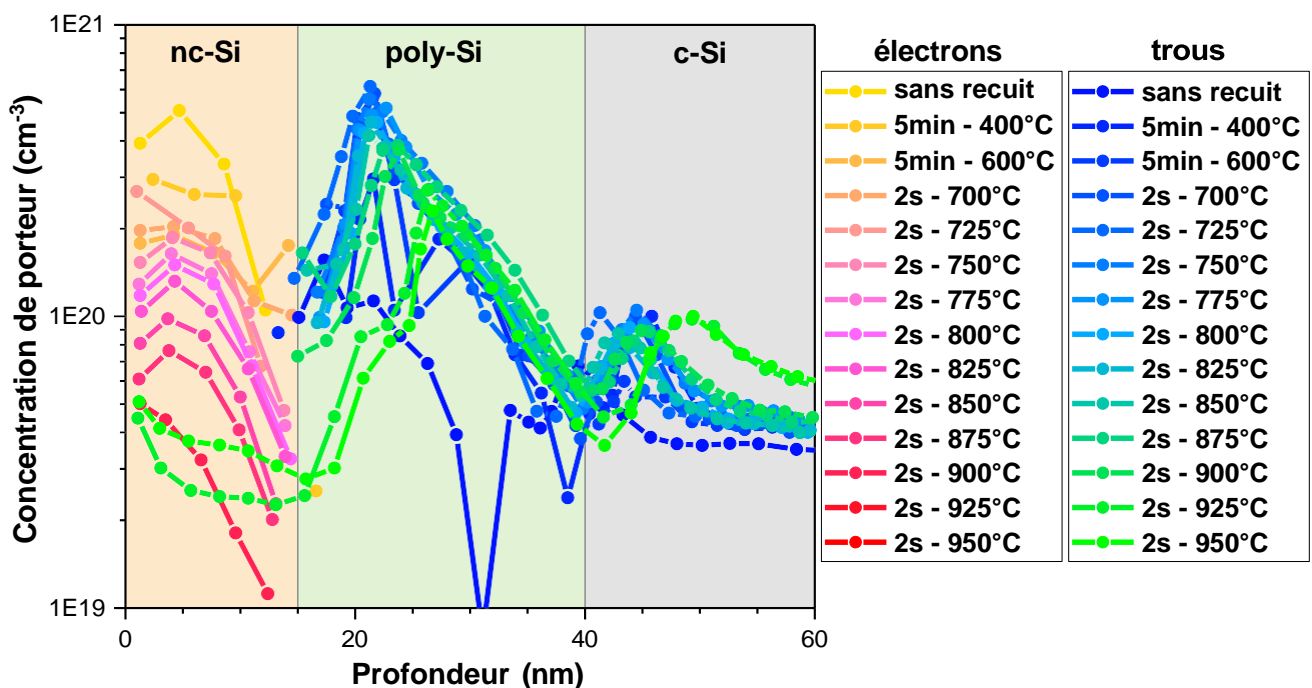


Figure II.17. Influence du recuit sur le profil de dopants actifs dans la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+)

600°C. Ces analyses ECV (figure II.17) ne montrent cependant pas d'influence positive du recuit sur les taux de dopants actifs mesurés dans le nc-Si (n^+). Au contraire, le recuit de la diode tunnel conduit à une diminution progressive de la concentration de porteurs de charge dans la couche nc-Si (n^+) lorsque la température augmente. Après un recuit de 2 secondes à 925°C ou 950°C, la couche initialement nc-Si (n^+) est contre dopée de type p et devient alors nc-Si (p). Le recuit de la diode tunnel engendre également une diminution de la concentration en bore actif dans la couche poly-Si (p^+), principalement aux abords de la jonction $p^+ - n^+$. Malgré les faibles durées de recuit (2 secondes) et la présence d'une couche SiO_x (barrière contre la diffusion) à l'interface de la diode $p^+ - n^+$, le recuit de la diode tunnel entraîne une forte inter-diffusion de dopants phosphore et bore entre les couches nc-Si (n^+) et poly-Si (p^+). Ces phénomènes d'inter-diffusion semblent devenir problématiques (forte diminution des taux de dopants actifs) pour des températures de recuit supérieures à 825°C.

c. Qualité de la passivation

La figure II.18 présente les valeurs de iV_{OC} mesurées par PCD sur les échantillons (structure en figure II.1) recuits jusqu'à 950°C. Les valeurs de ΔiV_{OC} sont également calculées pour évaluer la variation de iV_{OC} lors du recuit, comparativement à la référence notée (-).

Des gains de passivation sont observés lors de recuits des échantillons de 5 minutes à 400°C ($\Delta iV_{OC} = +16$ mV) ou à 600°C ($\Delta iV_{OC} = +29$ mV). Pour cette étude, les contacts passivés poly-Si (p^+) sont implantés à 6 kV et ne sont donc pas compatibles avec l'hydrogénation. Les gains observés lors des recuits à 400°C et 600°C ne sont donc pas imputable à l'hydrogénation de l'interface c-Si – SiO_x . Cela pourrait indiquer que le dépôt de la couche nc-Si (n^+) provoque effectivement une diminution de la concentration de dopants bore actifs dans la couche poly-Si (p^+) (ECV figure II.17), expliquant alors les

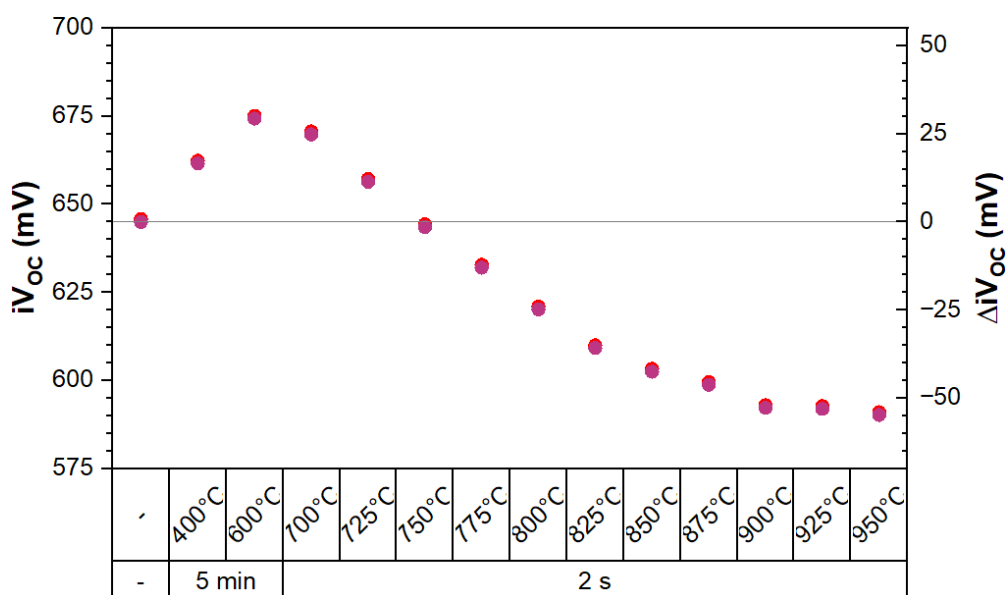


Figure II.18. Influence du recuit sur la qualité de passivation de la diode tunnel

faibles niveaux de passivation mesurés pour les échantillons non recuit. Un mécanisme envisageable réside dans la désactivation des dopants bore par l'hydrogène à cause de la formation de paires B – H. Les gains de iV_{OC} observés lors des recuits à 400°C et 600°C sur cette étude pourraient alors éventuellement être expliqués par la dissociation de ces paires B – H [124], [125].

Des qualités de passivation particulièrement basses ($iV_{OC} = 646$ mV) sont ici mesurées pour les échantillons sans recuit, alors que des iV_{OC} de 680 mV ont été obtenus lors de précédentes études de passivation (figure II.19). Les faibles qualités de passivation obtenues pour cette étude seraient attribuées à la qualité des plaquettes de c-Si utilisées. En effet, cette série d'échantillons a pour objectif la caractérisation des couches et de la résistivité de la diode tunnel sans objectif de performance, et des plaquettes de qualité moindre sont utilisées. D'excellents niveaux de passivation ($iV_{OC} > 680$ mV) ont été obtenus pour des cellules TOPCon² fabriquées sur des substrats polis miroir de type n avec une tension d'accélération des dopants bore de 6 kV (non présenté ici). L'énergie d'implantation du bore ne semble donc pas être le facteur expliquant les différences de passivation entre ces deux études. Cependant, il n'est pas à exclure que l'utilisation de plaquettes de type p polies chimique (figure II.18) au lieu de plaquettes de type n polies miroir (tableau II.1) puisse influencer les propriétés de passivation de la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+). Un mécanisme pourrait alors être une action différente de l'hydrogène lors du dépôt de la couche nc-Si (n^+) selon l'état de surface.

Les recuits RTP de 2 secondes à des températures plus élevées mènent à une dégradation progressive de la qualité de passivation de échantillons, et des iV_{OC} inférieurs à 600 mV sont mesurés pour des RTP supérieurs à 850°C. Sur la gamme de température 700°C – 850°C, les mesures ECV ne montrent pas de variation significative de la concentration de porteurs dans la couche poly-Si (p^+) du

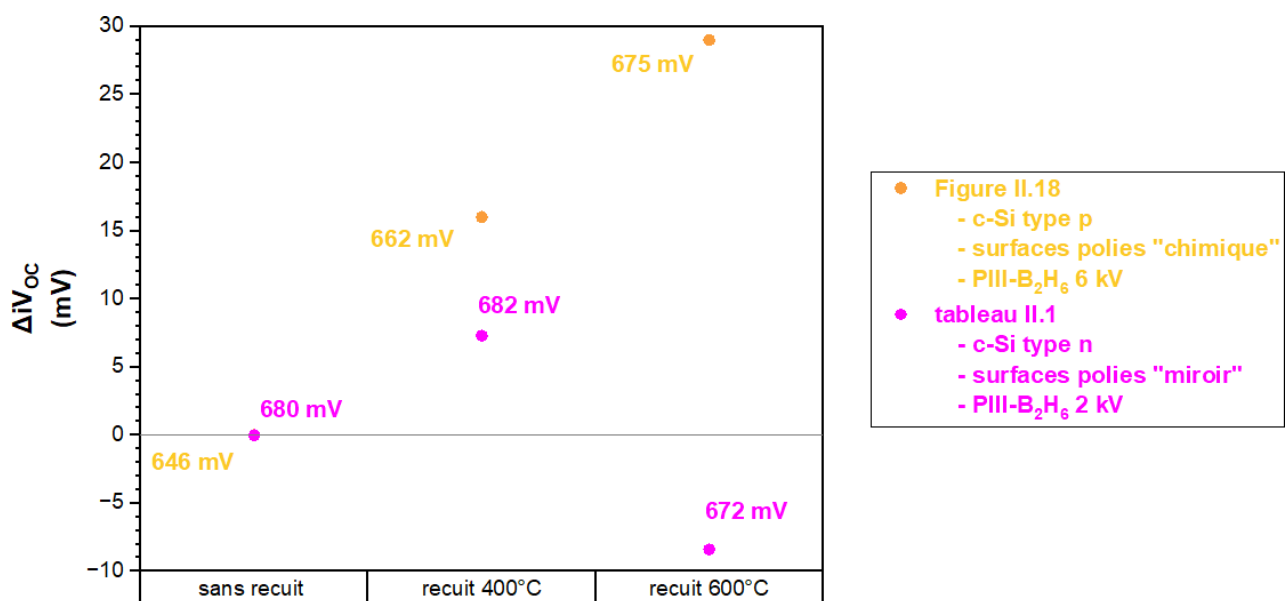


Figure II.19. Influence du recuit sur la passivation (valeurs de iV_{OC} , et la variation ΔiV_{OC} lors du recuit) d'après la figure II.18 et le tableau II.1

contact passivé. Les dégradations de la qualité de passivation pour ces recuits sont donc probablement liées à des effets de trempe, impliquant une perte de passivation chimique de l'interface c-Si – SiO_x [126], [127]. Sur la gamme de température 875°C – 950°C, les mesures ECV révèlent une diminution de la concentration de porteurs dans la couche poly-Si (p⁺) après recuit. La dégradation de la qualité de passivation serait alors causée par une perte de passivation chimique (effets de trempe) et de passivation par effet de champ (diminution des taux de dopants actifs).

d. Résistivité des empilements

Cette étude consiste à évaluer l'influence du recuit sur la résistivité de la diode tunnel. Une nouvelle série d'échantillon est préparée en suivant le procédé détaillé en figure II.1.a pour la fabrication des diodes tunnel, et en déposant des électrodes (Ag – ITO_{contact}) pleine plaque sur les faces avant et arrière. Afin de minimiser les résistances parasites (contributions non liées à la diode tunnel) sur les mesures J-V à l'obscurité, une étape de RTP des contacts passivés est utilisée spécifiquement pour ces échantillons dédiés aux mesures de résistivité. Ce traitement RTP des contacts passivés

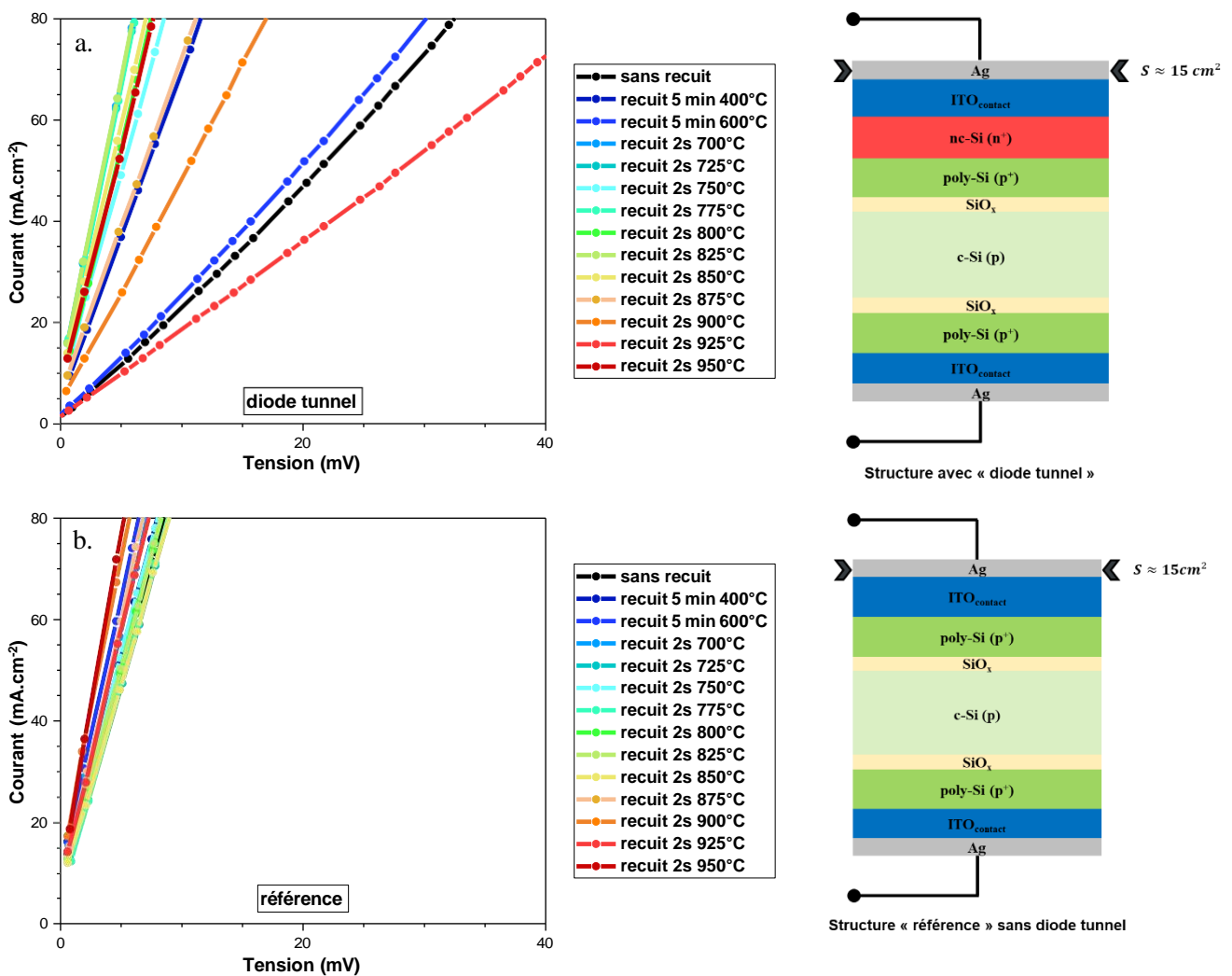


Figure II.20. Influence du recuit sur les courbes J-V à l'obscurité des échantillons a. avec et b. sans diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺)

poly-Si (p⁺) / SiO_x avant dépôt de la couche nc-Si (n⁺) n'a pas d'influence significative sur le profil de la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) ultérieurement fabriquée (ECV figure II.21 avec traitement RTP des contacts passivés et figure II.17 sans).

Les figures II.20.a et b présentent respectivement les caractéristiques J-V à l'obscurité obtenues pour des échantillons intégrant ou non la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺). Les valeurs de résistivité spécifiques extraites à partir de la pente de ces courbes sont reportées dans le tableau II.2.

Tout d'abord, les échantillons sans diode tunnel se révèlent très conducteurs et caractérisés par une valeur de résistivité spécifique moyenne de 50 mΩ.cm². Une déviation standard de 9 mΩ.cm² calculée pour ces échantillons rend compte de la reproductibilité (procédés de fabrication et de caractérisation) des valeurs de résistivité extraites. Les contacts passivés de ces structures sont recuits par un RTP de 2s à 950°C lors de leur fabrication. Le recuit final de la diode tunnel (qui n'est pas présente sur ces échantillons sans nc-Si (n⁺)) étudié dans la gamme 230°C – 950°C n'influence alors pas les valeurs de ρ_S mesurées pour ces échantillons de référence.

Tableau II.2. Résistivités spécifiques (en mΩ.cm²) extraites d'après les figure II.19.a et .b

T _{recuit} (°C)	--	400	600	700	725	750	775	800	825	850	875	900	925	950
Référence	66	63	52	56	70	62	68	65	65	70	53	44	57	42
Diode tunnel	234	89	218	48	48	66	48	59	48	55	77	131	333	60

Ensuite, une valeur de ρ_S de 234 mΩ.cm² est mesurée pour l'échantillon intégrant la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) sans recuit. On peut supposer que la résistivité de contact ITO_{contact} – nc-Si (n⁺) est négligeable devant la résistivité de l'empilement et / ou proche de la résistivité de contact ITO_{contact} – poly-Si (p⁺). La contribution résistive de la diode tunnel est donc ici estimée à ρ_{S, nc-Si (n) – poly-Si (p)} ≈ 178 mΩ.cm² (soustraction ρ_S mesurée avec et sans nc-Si (n⁺)). Précédemment, l'application de la méthode de Cox & Strack (figure II.8) a révélé une augmentation de résistivité de contact associée à la contribution résistive de la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) de 100 mΩ.cm² à 200 mΩ.cm² (selon la valeur du paramètre ε). Ces deux études menées avec des structures métallisées pleine plaque (ρ_S, figure II.20) ou par des plots (ρ_C, figure II.8) mènent donc à une estimation proche de la résistivité de la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) n'ayant pas subi de recuit.

Similairement aux résultats obtenus avec la méthode de Cox & Strack (figure II.8), une diminution de résistivité spécifique (ρ_{S, 400°C} = 89 mΩ.cm²) est observée avec le recuit à 400°C de la diode tunnel. Cependant, un recuit à 600°C conduit ici à une augmentation de la résistivité spécifique (ρ_{S, 600°C} = 218 mΩ.cm²) contrairement aux précédents résultats obtenus avec la méthode Cox & Strack. Cette différence, qui rappelle cependant le phénomène similaire observé lors de l'étude précédente

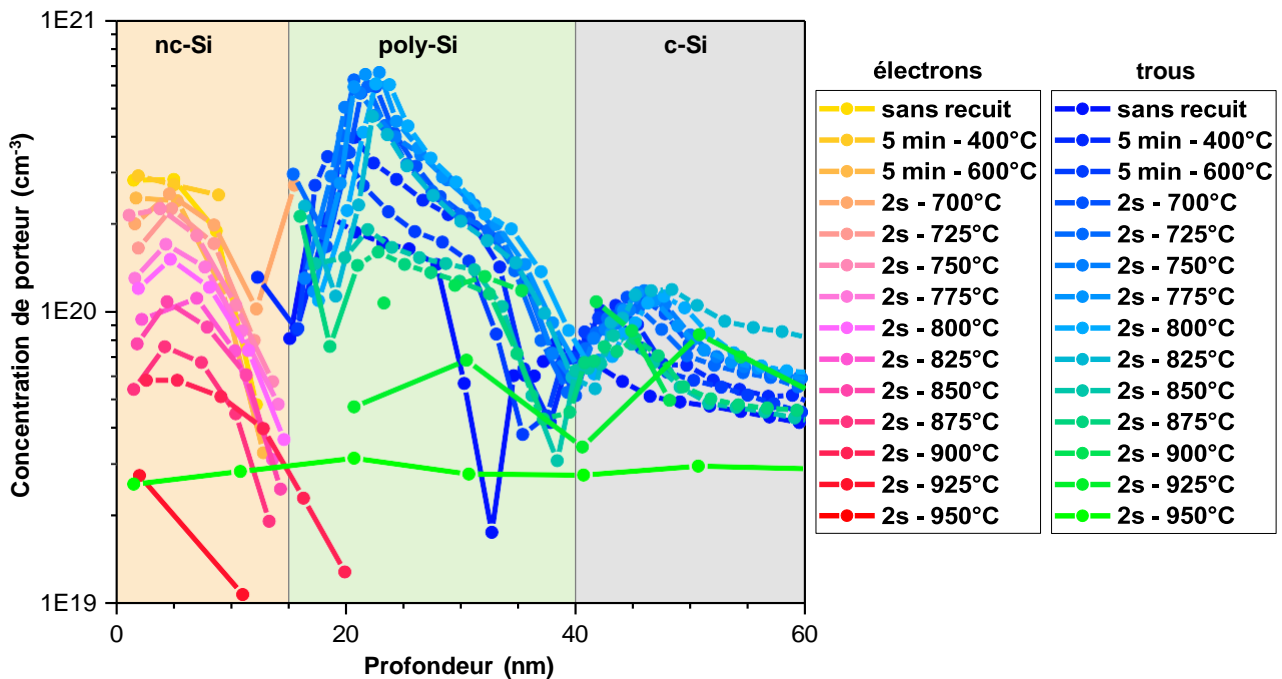


Figure II.21. Caractérisation des profils de dopants pour les échantillons dédiés aux caractérisation J-V (étape de RTP de 2s à 950°C avant dépôt nc-Si (n⁺))

présentée en figure II.12, pourrait être due à une légère déviation du procédé de fabrication ou de mesure pour cet échantillon.

Finalement, des recuits de la diode tunnel sur la plage de température 700°C – 850°C permettent l’obtention de faibles valeurs de résistivité spécifique (ρ_s , moy = 53 mΩ.cm²). Les valeurs de ρ_s identiques pour les échantillons intégrant ou non la couche nc-Si (n⁺) révèlent des diodes tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) très conductrices, et dont la contribution résistive apparaît comme négligeable sur les caractéristiques J-V à l’obscurité. Le recuit à des températures plus élevées (875°C – 925°C) mène à une augmentation de ρ_s de 53 mΩ.cm² à 333 mΩ.cm². Pour ces températures, l’inter-diffusion de dopants entre les couches nc-Si (n⁺) et poly-Si (p⁺) conduit à une baisse significative des taux de dopants actifs aux abords de la jonction p-n (figure II.21). La zone de charge d’espace s’en trouve élargie, et sa résistivité est alors augmentée. L’échantillon recuit à 950°C présente quant à lui une résistivité spécifique proche de celle obtenue sans nc-Si (n⁺) ($\rho_s = 60$ mΩ.cm²). En effet, pour cette température de recuit la couche nc-Si (n⁺) est totalement contre-dopée et devient de type p, les échantillons ne présentent alors plus de diodes n / p mais des empilements nc-Si (p) – poly-Si (p⁺).

e. Conclusions du sous-chapitre

Dans cette seconde partie, le recuit de la diode tunnel est étudié de manière approfondie. Les empilements nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) / SiO_x sont maintenant recuits sur la gamme de température 230°C – 950°C. Pour les basses températures (≤ 600°C) des recuits longs de 5 minutes sont utilisés alors que pour les hautes températures (> 600°C) des recuits courts de 2 secondes sont utilisés.

L'analyse des empilements par ellipsométrie montre une légère amélioration de la cristallinité des empilements avec l'augmentation du budget thermique lors du recuit. Cette meilleure cristallisation serait plutôt associée à la couche nc-Si (n^+) déposée à 230°C qu'à la couche poly-Si (p^+) déjà activée à 875°C et qui possède donc une meilleure stabilité thermique. Cependant, l'augmentation de la température de recuit entraîne également une diminution progressive des concentrations de porteurs dans nc-Si (n^+) et poly-Si (p^+). Ces effets sont liés à l'inter-diffusion de dopants entre les couches n^+ et p^+ et leur influence semble s'intensifier pour des températures supérieures à 825°C.

Une influence néfaste des recuits à haute température ($> 600^\circ\text{C}$) sur la qualité de passivation est mise en évidence. Pour les plus hautes températures (950°C) une perte en iV_{OC} de 50 mV est ainsi reportée. Ces dégradations seraient associées à des effets de trempe intervenant lors du recuit RTP de 2 secondes (perte de passivation chimique à l'interface c-Si – SiO_x). Des études menées dans le chapitre I montrent que la dégradation des contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x par ces effets de trempe est récupérable avec un procédé d'hydrogénation. Pour les recuits à des températures supérieures à 825°C, l'inter-diffusion excessive de dopants mène à une diminution des taux de dopants actifs dans le contact passivé. Les pertes en iV_{OC} sont alors également probablement liées à une perte de passivation par effet de champ.

Ces recuits RTP à hautes températures permettent une baisse significative de la résistivité de la diode tunnel sur la gamme 700°C – 825°C. Des résistivités spécifiques similaires sont alors obtenues pour des échantillons avec ou sans diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) ($\rho_s \approx 50 \Omega \cdot \text{cm}^2$), ce qui témoigne de diodes tunnel très conductrices. Pour les températures engendrant l'inter-diffusion excessive de dopants ($> 825^\circ\text{C}$) des valeurs de ρ_s plus importantes sont obtenues, en raison de zones de charge d'espace élargies par la diminution des taux de dopants actifs.

L'utilisation de recuits RTP à trop hautes températures ($> 825^\circ\text{C}$) engendre une problématique d'inter-diffusion de dopants entre nc-Si (n^+) et poly-Si (p^+) et doit être évitée. Des RTP à 700°C permettent en revanche d'optimiser la conductivité de la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) sans problématique d'inter-diffusion. Cependant l'application de ce RTP implique alors une perte importante des propriétés de passivation et une solution d'hydrogénation doit être envisagée.

3. Co-recuit du contact passivé et de la diode tunnel

L'objectif de cette partie consiste à évaluer la possibilité d'activer par une seule étape de recuit, alors appelée co-recuit, à la fois le contact passivé poly-Si (p^+) / SiO_x et la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+). Cette méthode de fabrication permet de réduire le nombre d'étapes du procédé, et donc son coût, pour le rendre industriellement plus attractif.

Pour cette partie des échantillons présentant des contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x double

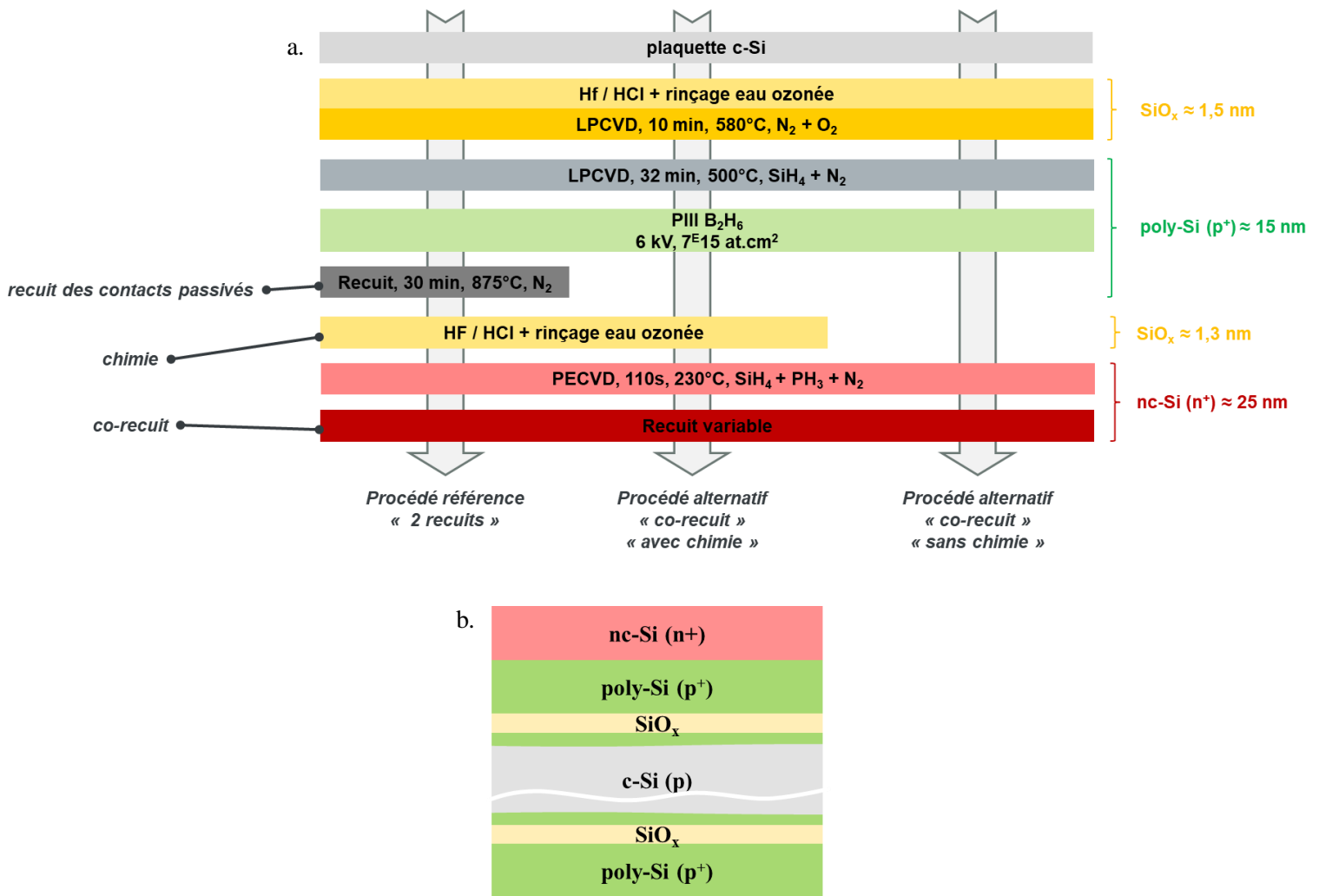


Figure II.22. a. Procédé de fabrication de la diode nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) et b. Structure des échantillons de caractérisation

face et une couche nc-Si (n⁺) en face avant sont fabriqués et caractérisés (figure II.22.b). Les échantillons de référence sont fabriqués avec le procédé standard incluant deux recuits : un premier pour activer le contact passivé et un second pour activer la diode tunnel. D'autres échantillons sont fabriqués avec un procédé alternatif ne présentant qu'une seule étape de recuit. Ces échantillons ne présentent alors pas d'étape de « recuit des contacts passivés » et sont activés par un seul « co-recuit » final (figure II.22). Pour permettre l'activation des dopants tout en minimisant les problématiques d'inter-diffusion entre les couches n⁺ et p⁺, des co-recuits rapides de 2 secondes par RTP dans la gamme de température 800°C – 950°C sont utilisés.

Le procédé de fabrication consiste à doper les couches de poly-Si par l'implantation *ex-situ* de bore par PIII. Après implantation (sans recuit), une grande partie de la dose implantée se situe à la surface de la couche poly-Si. Pour les échantillons activés par un seul co-recuit final, l'étape (« chimie » en figure II.22.a) permettant de garantir l'état souhaité d'oxydation de la couche poly-Si avant le dépôt de la couche nc-Si (n⁺) pourrait conduire à une perte importante de la dose de bore implantée en surface.

Pour évaluer cette problématique, deux séries d'échantillons co-recuits sont donc fabriqués : « avec chimie » et « sans chimie ».

a. Cristallinité des couches de silicium constituant la diode tunnel

La figure II.23 présente les pseudo-fonctions diélectriques obtenues par ellipsométrie sur des échantillons activés par un seul co-recuit ou 2 recuits. Les mesures présentées sont réalisées sur des échantillons fabriqués avec l'étape de « chimie » intervenant entre l'implantation des dopants bore dans la couche poly-Si et le dépôt de nc-Si (n^+).

La partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique est similaire quelles que soient le / les recuits utilisés. L'activation des empilements nc-Si (n^+) – SiO_x – poly-Si (p^+) – SiO_x – c-Si par deux recuits (procédé référence) ou un seul co-recuit (procédé alternatif) semble donc permettre une cristallisation similaire des couches de silicium actives. De même, la température du / des recuits dans la gamme 800°C – 950°C n'a pas d'influence majeure sur les mesures d'ellipsométrie. Les diodes tunnel activées dans cette gamme de température semblent donc montrer des cristallinités similaires.

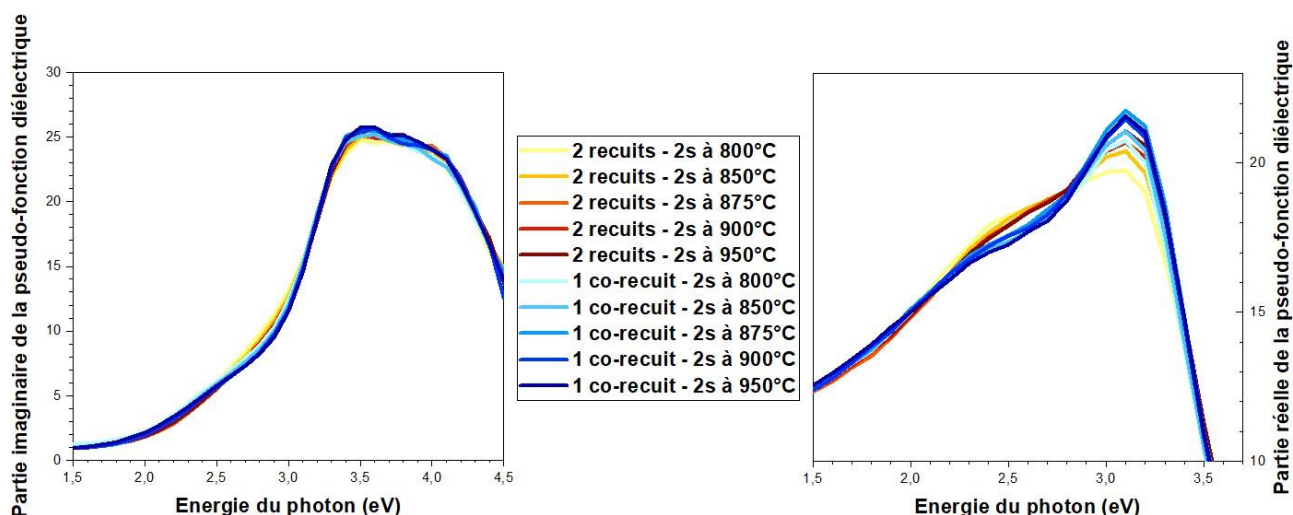


Figure II.23. Influence des recuits sur la mesure d'ellipsométrie des échantillons

Concernant la partie réelle de la pseudo-fonction diélectrique, l'intensité du signal est légèrement plus faible à 2,4 eV et plus importante pour le pic à 3,2 eV pour les échantillons co-recuits. D'après les courbes de ϵ_r simulées présentées en figure II.16, ces effets semblent caractériser une réduction de la phase amorphe dans les empilements des échantillons co-recuits. Ces mesures ne permettent cependant pas de déterminer si cela provient d'une modification du poly-Si (p^+) qui est alors activé par un bilan thermique différent (1 recuit au lieu de 2), ou du nc-Si (n^+) qui est alors déposé sur un substrat légèrement différent (a-Si au lieu de poly-Si (p^+)). Les spectres de ϵ_r montrent également une intensité croissante du pic à 3,2 eV avec l'augmentation de la température du recuit. L'application d'un budget thermique plus important (dans la gamme 800°C – 950 °C) conduirait donc à des empilements légèrement mieux cristallisés.

Les pseudo-fonctions diélectriques (parties réelles et imaginaires) mesurées sur des diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) activées par le procédé de référence (2 recuits) ou par celui alternatif

(1 co-recuit) ne donnent ici pas d'informations quantitatives sur la cristallinité des couches actives de silicium. Cependant, des courbes de permittivité proches sont obtenues pour les deux procédés étudiés. L'activation des diodes tunnel par un unique co-recuit semble donc permettre une cristallisation de l'empilement similaire au procédé de référence (2 recuits).

b. Profils de dopants actifs

Les figures II.24.a et .b présentent les profils de dopants actifs obtenus pour des empilements nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) / SiO_x activés par un unique co-recuit. Comme précédemment, les fortes résistivités du contact lors de la mesure de ces empilements par ECV conduisent à un fonctionnement dégradé. Ici encore, l'objectif réside dans l'évaluation de l'influence du budget thermique d'activation par une étude comparative, et les valeurs de taux de dopage mesurées sont à prendre avec réserve.

Pour le procédé « avec chimie » (figure II.24.a), des concentrations de porteurs de $6.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sont mesurées dans les couches de poly-Si (p^+). Ces valeurs sont similaires à celles mesurées dans les couches de poly-Si (p^+) lorsque les échantillons sont activés par le procédé de référence intégrant deux étapes de recuit (figure II.17). Le co-recuit de 2 secondes semble donc permettre une activation efficace des contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x , et ce dès 800°C . Ces taux de dopants élevés mesurés dans le poly-Si (p^+) indiquent que l'étape de chimie (HF/HCl + rinçage eau ozonée) effectuée après implantation n'engendre pas de pertes trop importantes de la dose de bore implantée. L'augmentation de la température de recuit de 800°C à 950°C conduit aux mêmes observations que pour le procédé de référence (2 recuits, figure II.18). Lorsque la température du co-recuit augmente, les concentrations de porteurs mesurées dans le nc-Si (n^+) diminuent progressivement. De même, les concentrations de porteurs mesurées dans le poly-Si (p^+) aux abords de la jonction $n^+ - p^+$ diminuent également. Il y a

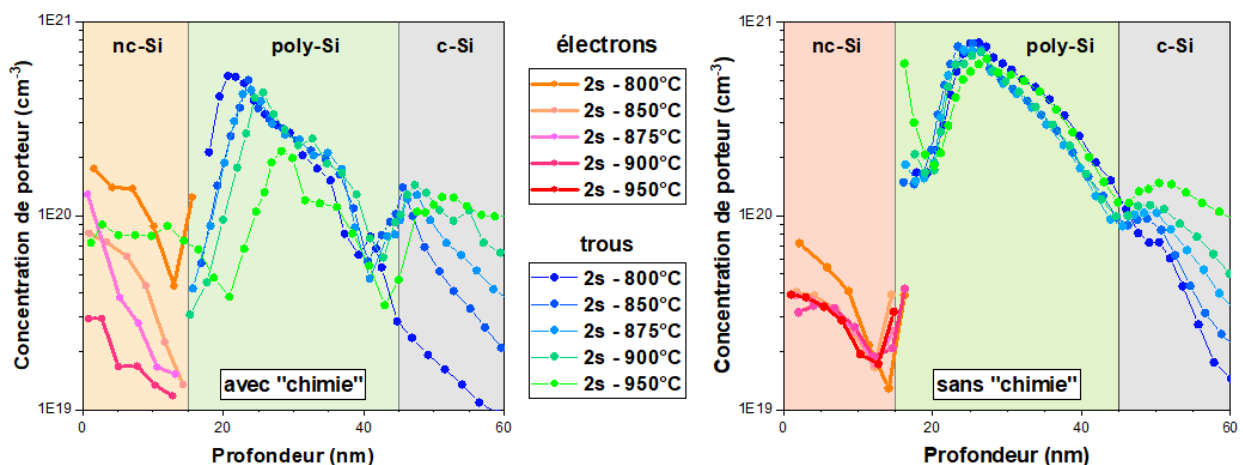


Figure II.24. Influence de la température de co-recuit sur les profils de dopants actifs pour des échantillons fabriqués avec les procédés « avec chimie » ou « sans chimie »

donc une inter-diffusion importante de dopants entre les couches nc-Si (n^+) et poly-Si (p^+) dans cette gamme de température. Cette inter-diffusion s'avère d'autant plus problématique que le budget thermique du RTP augmente. Finalement, pour un co-recuit à 950°C, la couche nc-Si (n^+) est complètement contre dopée de type p et les échantillons ne présentent plus de jonction p-n.

Pour le procédé « sans chimie » (figure II.24.b), des concentrations de porteur de $8.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sont mesurées dans les couches de poly-Si (p^+). L'obtention de taux de dopants actifs supérieurs à ceux mesurés pour le procédé « avec chimie » confirme la présence d'un réservoir de bore en surface de poly-Si après implantation, qui serait retiré lors de l'étape de chimie HF / HCl. Ce réservoir de bore créé en surface de poly-Si lors de l'étape PIII pourrait être une couche SiO_xB_y d'environ 5 nm, la profondeur faiblement dopée en surface de poly-Si (p^+). Ces taux de dopants actifs sont également supérieurs à ceux obtenus avec le procédé de référence (2 recuits, figure II.17). Le recuit des empilements par un unique co-recuit permet donc une activation efficace des couches de poly-Si (p^+) des contacts passivés. De manière surprenante, pour ces échantillons les profils de dopants actifs mesurés dans la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) sont presque identiques quelle que soit la température du co-recuit d'activation. Cependant, les concentrations de dopants mesurées dans nc-Si (n^+) sont alors anormalement basse comparativement à celles obtenues pour le procédé « avec chimie ». Le procédé « sans chimie » paraît permettre d'éviter la problématique d'inter-diffusion de dopants entre les couches n^+ et p^+ lors du recuit. La couche créée en surface de poly-Si (p^+) lors de l'implantation semble donc posséder des propriétés de barrière contre la diffusion efficace.

Pour conclure, l'activation de la diode tunnel et du contact passivé par un unique co-recuit permet une activation efficace des dopants dans les couches actives pour les deux procédés étudiés, avec ou sans chimie HF / HCl après implantation du bore. Le procédé « sans chimie » permet de s'affranchir des effets d'inter-diffusion de dopants intervenant lors du recuit de la diode tunnel. L'empilement présente alors une excellente stabilité thermique et des recuits de 800°C à 950°C peuvent être utilisés. Pour le procédé « avec chimie », la présence importante d'effet d'inter-diffusion de dopants lors du recuit limite la stabilité thermique de l'empilement. Il semble alors préférable d'employer un RTP de 2s à 800°C, la température qui permet une activation efficace des dopants dans poly-Si (p^+) sans engendrer d'inter-diffusion trop importante.

c. Qualité de la passivation

La figure II.25 présente les valeurs de iV_{OC} mesurées sur les empilements activés par un seul co-recuit ou par le procédé de référence intégrant deux recuits (figure II.22). Comme pour l'étude précédente (partie 2, figure II.18) réalisée sur des substrats c-Si de type p, des valeurs de iV_{OC} faibles sont obtenues en comparaison avec celles (autour de 680 mV) obtenues lors des études initiales de passivation (partie 1, tableau II.1). La qualité moindre des plaquettes de type p utilisées pour cette étude et / ou la désactivation de dopants bore pourraient expliquer ces performances variables.

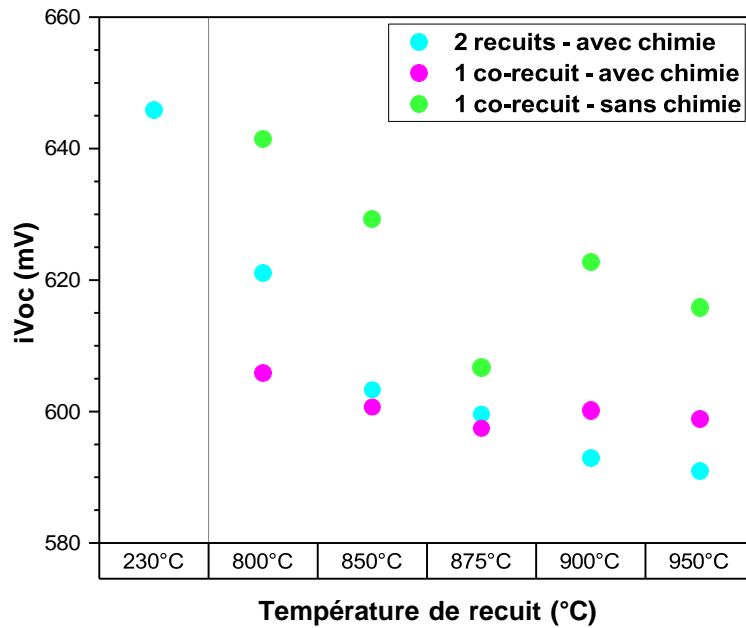


Figure II.25. Influence des recuits sur la passivation des empilements

Les valeurs de iV_{OC} des échantillons fabriqués avec le procédé « sans chimie » sont très basses ($iV_{OC} \approx 600$ mV) sur toute la gamme de co-recuit étudiée (800°C – 950°C). Ces valeurs sont toutefois du même ordre de grandeur pour ce procédé alternatif « co-recuit » que pour le procédé de référence « 2 recuits ». De plus, la température du co-recuit ne semble pas avoir d'influence significative sur iV_{OC} pour ces échantillons « avec chimie ». Une telle stabilité est surprenante étant donné que ces recuits impliquent pourtant une baisse significative des taux de dopants actifs dans le contact passivé poly-Si (p^+) / SiO_x , comme mesuré par ECV en figure II.24.a. Une réduction des effets des champ résultant dans la diminution de la qualité de la passivation serait donc plutôt attendue.

Les échantillons fabriqués avec le procédé « sans chimie » permettent l'obtention de plus hautes valeurs de iV_{OC} , jusqu'à 641 mV pour une activation à 800°C. Des concentrations de porteurs plus importantes sont présentes dans ces couches de poly-Si (p^+), comme indiqué par les mesures ECV en figure II.24.b. La passivation par effet de champ résultante serait donc meilleure ce qui pourrait expliquer en partie les meilleures valeurs de iV_{OC} obtenues.

En conclusion, des qualités de passivation très faibles ($iV_{OC} \approx 600 - 640$ mV) sont obtenues pour ces échantillons ayant subi un recuit RTP. Ces faibles iV_{OC} sont cependant attendues puisque des valeurs de 640 mV sont obtenues dans le chapitre I (figure I.23) pour une activation des empilements poly-Si(p^+) / SiO_x par des RTP de 2 secondes à 875°C. Pour des températures de recuit de 800°C, les caractérisations ECV montrent des taux de dopants actifs conséquents dans les contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x . Les faibles niveaux de passivation obtenus dans cette partie seraient donc principalement liés à une dégradation de l'interface c-Si – SiO_x , probablement par des effets de trempe. Bien que non évalué en intégrant la diode tunnel, les études menées dans le chapitre I sur des contacts passivés montrent qu'une étape d'hydrogénation permet la guérison efficace de ces effets de trempe.

d. Résistivité des empilements

La figure II.26 présente les courbes J-V à l'obscurité obtenues sur les échantillons pour différentes températures de co-recuit. Les valeurs de résistivité spécifique extraites à partir de la pente de ces courbes sont présentées dans le tableau II.3.

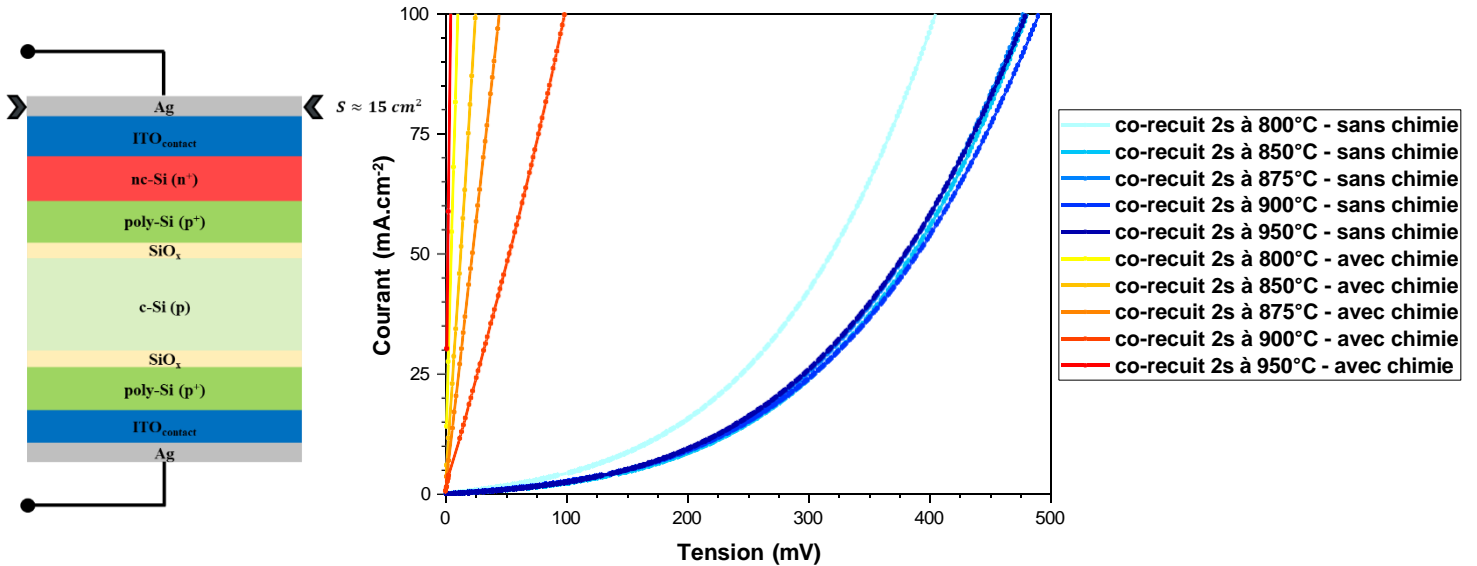


Figure II.26. Influence de la température de co-recuit sur la résistivité

Les échantillons fabriqués avec le procédé « sans chimie » sont très résistifs et leurs caractéristiques J-V ne suivent pas un comportement ohmique. Des valeurs de résistivité spécifique, extraites sur la partie la plus linéaire de ces courbes (0 mV – 100 mV), supérieures à $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sont ainsi obtenues. L'absence d'inter-diffusion de dopants illustrée sur les analyses ECV de la figure II.24 établit de manière indirecte la présence d'une couche barrière, probablement SiO_xB_y , entre les couches nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) pour ces échantillons. Bien que difficile à définir précisément avec les mesures ECV, l'épaisseur de cette couche SiO_xB_y semble supérieure à 5 nm. Cette couche isolante et trop épaisse pour permettre un effet tunnel efficace explique donc les fortes résistivités spécifiques mesurées pour les échantillons co-recuits « sans chimie ».

Les échantillons fabriqués avec le procédé « avec chimie » présentent des résistivités spécifiques dans la gamme de valeurs attendues et inférieures à $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ainsi, le bain de HF / HCl permet de retirer correctement la couche de SiO_xB_y présente à la surface du poly-Si (p^+) après implantation. Pour les empilements activés par un co-recuit à 800°C , une résistance de $44 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ est obtenue. Cette valeur est identique à la résistivité spécifique moyenne ($\rho_{\text{moy, ref}} = 50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) mesurée sur des échantillons sans nc-Si (n^+) et présentant une étape de RTP des contacts passivés (tableau II.2). La contribution résistive de la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) semble donc négligeable pour ces échantillons activés par un co-recuit à 800°C . L'augmentation de la température de co-recuit de 800°C à 900°C mène à l'augmentation progressive de ρ_s de $44 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $996 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Pour ces températures, l'inter-diffusion de dopants entre nc-Si (n^+) et poly-Si (p^+) conduit à une diminution importante des taux

de dopants actifs aux abords de la jonction (figure II.24.a). La zone de charge d'espace s'élargit ce qui conduit à une augmentation de la résistivité de la diode tunnel. Le recuit à 950°C mène au contre-dopage complet de la couche nc-Si (n⁺) qui devient nc-Si (p). L'échantillon ne présente alors plus de jonction p-n, et des valeurs de résistivité spécifique proches de la référence sont obtenues ($\rho_s = 63 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$).

Tableau II.3. Résistivité spécifique ($\text{m}\Omega.\text{cm}^2$) des empilements

$T_{\text{recuit}} (\text{°C})$	800	850	875	900	950
Avec chimie	44	247	444	996	63
Sans chimie	23720	42300	10288	38392	39600

Pour conclure, les échantillons co-recuit fabriqués avec le procédé « sans chimie » présentent des résistivités spécifiques très importantes ($> 10 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$) en raison de la présence d'une couche isolante dégradant le contact nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺). Il semble préférable de privilégier le procédé de fabrication « avec chimie » qui permet l'obtention de diodes tunnel peu résistives. Des ρ_s similaires sont alors obtenues pour des échantillons co-recuit à 800°C et pour des échantillons référence sans nc-Si (n⁺) ($\rho_s \approx 50 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$). Une activation par un co-recuit à 800°C permet donc la formation de diodes tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) très conductrices. L'augmentation de la température de co-recuit ($> 800^\circ\text{C}$) implique une augmentation de la résistivité de la diode tunnel et n'est donc pas souhaitable.

e. Conclusions du sous-chapitre

Cette troisième partie explore la possibilité d'activer à la fois la diode tunnel et les contacts passivés par un unique co-recuit afin d'obtenir un procédé industriellement plus attractif. Les diodes tunnel passivantes nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) / SiO_x sont alors activées par un unique co-recuit RTP de 2 secondes dans la gamme de température 800°C – 950°C.

Premièrement, le procédé de dopage des couches poly-Si (p⁺) par implantation PIII conduit à la formation d'une couche SiO_xB_y à la surface de poly-Si. Cette couche s'avère trop isolante et doit être retirée par une étape de chimie HF / HCL.

Dans la gamme de température étudiée (800°C – 950°C), le co-recuit semble permettre une cristallisation des empilements similaire à celle obtenue avec le procédé de référence comportant 2 recuits. De plus, les caractérisations ECV révèlent des taux de dopants actifs similaires dans les empilements activés par un co-recuit ou par les deux recuits du procédé de référence. Ce procédé alternatif « co-recuit » semble donc permettre une activation idéale des diodes tunnel passivantes nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) / SiO_x dès 800°C. Ici également, l'augmentation de la température de recuit ($> 800^\circ\text{C}$) conduit à une intensification des effets d'inter-diffusion de dopants.

Des valeurs de iV_{OC} extrêmement faibles sont cependant obtenues pour les échantillons activés

par un co-recuit. Ces qualités de passivation anormalement basses seraient attribuées à une moindre qualité des substrats utilisés, à des effets de trempe importants du fait de l'utilisation de RTP, ainsi qu'à une perte de passivation par effet de champ pour les conditions de recuits induisant une inter-diffusion excessive de dopants ($> 800^\circ\text{C}$).

Un co-recuit RTP à 800°C permet une activation de la diode tunnel passivante nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) / SiO_x sans engendrer de problématique d'inter-diffusion significative. Les diodes tunnel possèdent alors une résistivité optimale, négligeable devant celle des échantillons. Cependant, de faibles valeurs de iV_{OC} sont obtenus et une solution d'hydrogénation devrait donc être mise en place pour obtenir une meilleure qualité de passivation.

Conclusions du chapitre II

Ce chapitre explore la fabrication *in-situ* de diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) passivantes par dépôt PECVD d'une couche nc-Si (n^+) sur les contacts passivés poly-Si (p^+) / SiO_x développés précédemment dans le chapitre I.

Des analyses MET et ECV montrent que les couches de silicium présentes dans les empilements nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) fabriqués sont homogènes, bien cristallisées, et fortement dopées. Les comportements « tunnel » des diodes formées est confirmé puisque :

- Les diagrammes de bande simulés avec SCAPS en utilisant les taux de dopants mesurés par ECV révèlent des couches de silicium dégénérées, et une largeur de jonction inférieure à 4 nm. Les deux prérequis Esaki sont donc remplis.
- Les mesures J-V à l'obscurité montrent des droites (ou pseudo-droites pour les échantillons les plus résistifs) en non pas des caractéristiques de jonctions pn classiques (comportement bloquant jusqu'à V_{OC}).
- Des valeurs d'énergie d'activation du courant inférieures à 10 meV sont calculées à partir de mesures J-V en température.

Concernant les propriétés de passivation, d'excellents niveaux de passivation sont obtenus lorsque la diode tunnel passivante nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) / SiO_x est fabriquées sur un substrat c-Si (n) poli miroir (≈ 680 mV). En revanche, des qualités de passivation dégradées sont observées lorsqu'elle est déposée sur un substrat c-Si (p) poli chimique. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par une différence de qualité (durée de vie des porteurs) des plaquettes et / ou une influence forte du substrat sur la désactivation des dopants bore dans poly-Si (p^+) lors du dépôt de nc-Si (n^+). Ces études de passivation semblent montrer que :

- Le recuit à 400°C d'échantillons possédant des iV_{OC} supérieurs à 680 mV

(probablement sans désactivation des dopants bore) permet un gain de iV_{OC} de +7 mV. Le dépôt puis recuit de la couche nc-Si (n^+) semble alors permettre conjointement la fabrication de la diode tunnel et l'hydrogénation du contact passivé.

- Les recuits jusqu'à 600°C d'échantillons possédant des iV_{OC} inférieurs à 650 mV (probable désactivation du bore) permettent des gains de iV_{OC} jusqu'à +29 mV. Le recuit permet alors une augmentation des taux de dopants dans poly-Si (p^+) et un mécanisme envisagé réside dans la dissociation de paires B – H.
- Les recuits rapides RTP supérieurs à 600°C provoquent une perte de passivation augmentant avec la température du recuit (-50 mV de iV_{OC} pour $T_{recuit} > 900^\circ C$). Ces pertes de passivation sont assimilées à des effets de trempe (effet récupérable par hydrogénation, chapitre I). Pour des températures supérieures à 825°C, la désactivation importante de dopants (inter-diffusion) provoque également probablement une perte de passivation par effet de champ.

Concernant les propriétés de conduction, les diodes tunnel fabriquées sans recuit sont caractérisées par une résistance de contact comprises entre 100 $m\Omega.cm^2$ et 200 $m\Omega.cm^2$. Pour des recuits à basse température ($< 600^\circ C$), la résistivité de la diode tunnel caractérisée par la méthode Cox & Strack (surfaces polies miroir) semble diminuer progressivement lorsque la température de recuit augmente. En revanche, la caractérisation sur des structures pleine plaque (surfaces polies chimique) conduit à une diminution de la résistivité pour un recuit à 400°C, puis une augmentation pour un recuit à 600°C. Cet effet pourrait provenir d'une incertitude de mesure et / ou indiquer une influence de l'état de surface sur les propriétés de conduction de diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) recuites à basse température ($< 600^\circ C$). Pour les recuits RTP à haute température ($\geq 700^\circ C$) ces travaux montrent que :

- Des propriétés de conduction optimale sont atteintes ($\rho_s \text{ diode tunnel} \ll \rho_s \text{ échantillon}$) pour des recuits entre 700°C et 825°C.
- Les recuits RTP à des températures supérieures à 825°C induisent une augmentation de ρ_s à cause de l'élargissement de la jonction provoqué par l'inter-diffusion de dopants.
- Pour des températures de RTP supérieures à 900°C, la couche initialement nc-Si (n^+) est intégralement contre dopée par le bore. De faibles valeurs de ρ_s sont alors obtenues, caractéristiques de l'empilement nc-Si (p) – poly-Si (p^+) / SiO_x (absence de jonction p-n).

En conclusion :

- Les diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) fabriquées avec une activation à basse température ($\leq 600^\circ C$) possèdent de bonnes propriétés électriques ($\rho_c < 200 m\Omega.cm^2$) et de passivation ($iV_{OC} > 680 mV$). Elles seront donc intégrées en tant que jonction de recombinaison dans les dispositifs tandem fabriqués lors du chapitre III.

- Un recuit RTP de 2 secondes à 700°C permet l'obtention de propriétés de conduction optimales (ρ_c négligeable) pour ces diodes tunnel. Des qualités de passivation dégradées par les effets de trempe sont cependant obtenues. Une solution d'hydrogénation devrait alors être développée afin de pouvoir intégrer ces diodes tunnel dans des dispositifs tandem.
- La diode tunnel passivante nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) / SiO_x peut être activée par un unique co-recuit à 800°C. Les taux de dopants dans les couches de silicium et la résistivité de la diode tunnel sont alors optimales. De faibles niveaux de passivation sont cependant atteints dans ce cas, probablement en raison de forts effets de trempe. Ce procédé alternatif semble prometteur, mais nécessite toutefois le développement d'une solution d'hydrogénation efficace pour être intégré dans des cellules tandem.

Chapitre III : Intégration des cellules TOPCon² dans des dispositifs tandem 132

1. Cellules tandem pérovskite sur TOPCon ²	133
a. Structures et procédés de fabrication.....	133
b. Procédé de référence (ITO _{rec})	134
c. Approche sans couche spécifique d'interface	137
d. Conclusions.....	142
2. Intégration des diodes tunnel en silicium	142
a. Diode tunnel silicium combinée à ITO _{rec}	142
b. Diode tunnel en silicium seule	145
c. Influence de la technologie d'interface sur les shunt.....	148
d. Influence de la technologie d'interface sur la stabilité des cellules tandem Pk / TOPCon ²	151
3. Résistances série dans les cellules tandem sans ITO _{rec}	153
a. Résistance de l'interface impliquant ESL SnO ₂	153
b. Caractérisation de l'interface SnO ₂ – couche d'interface.....	155
i. Microscopie électronique en transmission	155
ii. Microscopie à force atomique	157
c. Stabilisation de l'interface SnO ₂ - silicium	158
i. Méthode de dépôt de la couche SnO ₂	158
ii. Couches d'interface barrières contre l'oxydation.....	159
iii. Traitement plasma NH ₃	163
Conclusions du chapitre III.....	165

Chapitre III : Intégration des cellules TOPCon² dans des dispositifs tandem

Ce chapitre présente l'intégration des cellules à contacts passivés TOPCon² étudiées dans les chapitres I et II en tant que sous-cellule inférieure dans des dispositifs tandem 2-terminaux. Le choix de la sous-cellule supérieure s'est porté sur la technologie pérovskite, qui permet la conversion optimale des photons dans une gamme d'énergie complémentaire aux cellules en silicium cristallin tout en bénéficiant de faibles coûts de production. De plus, les cellules tandem Pk / c-Si sont ainsi entièrement fabriquées sur le site de l'INES, et les étapes de production sont complètement maîtrisées.

Un des principaux défis intervenant dans la fabrication de tels dispositifs tandem réside dans le développement d'une technologie d'interface conductrice, optiquement transparente et permettant la recombinaison efficace des porteurs de charge des deux sous-cellules. L'objectif principal de ce chapitre III consiste à évaluer le potentiel de différentes technologies d'interface. La jonction de recombinaison est alors assurée par (figure III.1) :

- ITO_{rec} – poly-Si (p⁺) : le procédé de référence actuel,
- SnO₂ – poly-Si (p⁺) : une jonction directe sans indium et sans couche d'interface supplémentaire,
- nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) : la diode tunnel silicium sans indium développée dans le chapitre II qui devrait permettre un courant de recombinaison tunnel optimal [128], [129], [130], [131].

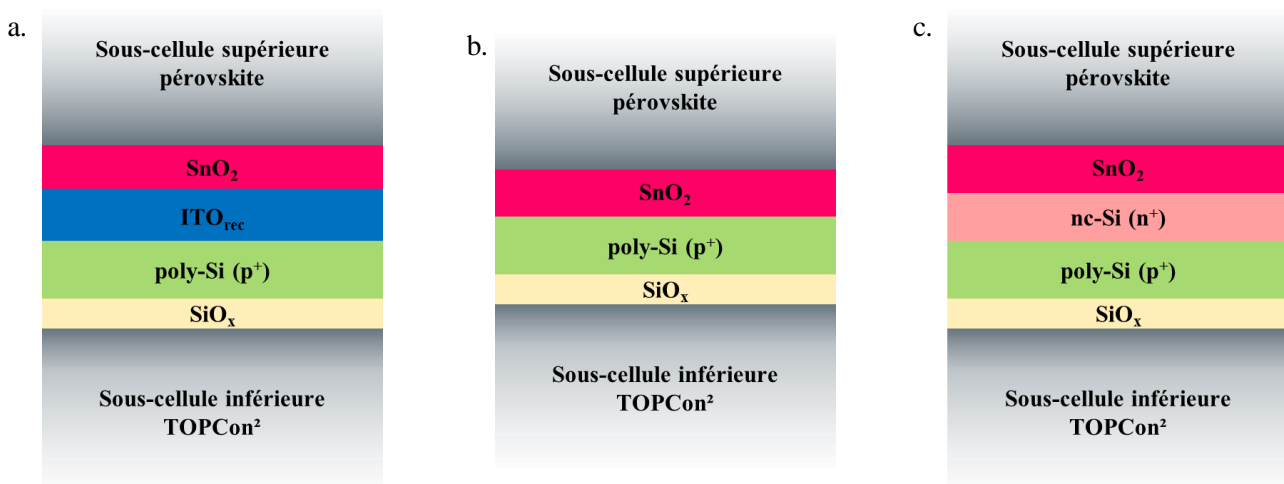


Figure III.1. Schéma des technologies d'interface des procédés a. Référence (ITO_{rec}) b. Sans couche d'interface et c. Intégrant une diode tunnel en silicium.

Pour étudier ces technologies d'interface, des séries de 12 cellules tandem Pk / c-Si de polarité n-i-p sont fabriquées en intégrant les différentes jonctions de recombinaison. Les cellules tandem sont obtenues en déposant une cellule pérovskite de 9 cm² sur une cellule TOPCon², fabriquée sur des plaquettes de diamètre 100 mm ou 150 mm polies miroir. Les résultats présentés dans ce chapitre III proviennent de 5 séries d'intégration (5*12 cellules) notées 88, 105, 118, 119 et 120. Les performances de ces dispositifs tandem sont ensuite étudiées et comparées grâce à des analyses J-V sous éclaircissement. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux présentés dans la littérature, les performances de certains dispositifs sont présentées en recalculant le courant pour tenir compte de l'ombrage lié à la métallisation en face avant, et après le dépôt d'une couche MgF_x permettant d'améliorer le chemin optique des photons incidents.

1. Cellules tandem pérovskite sur TOPCon²

a. Structures et procédés de fabrication

La figure III.2 présente le procédé de fabrication des dispositifs tandem 2-terminaux pérovskite sur TOPCon² caractérisés dans ce chapitre.

(1) Dans un premier temps, la sous-cellule inférieure TOPCon² est fabriquée sur des plaquettes de type n en déposant les contacts passivés avec le procédé de référence (figure I.3). Alors que les cellules TOPCon² simple jonction précédemment fabriquées intégraient des contacts passivés de

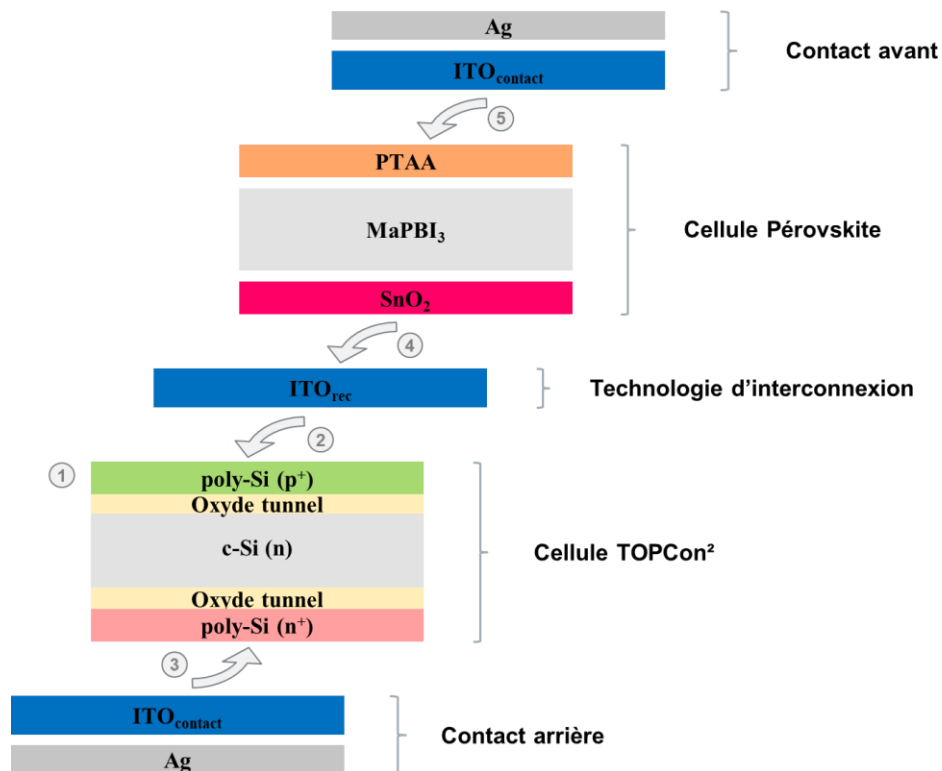


Figure III.2. Procédé de fabrication d'une cellule tandem 2-terminaux pérovskite / TOPCon²

type n en face avant et p en face arrière (structure p-i-n), on retrouve ici les contacts passivés de type n en face arrière et ceux de type p en face avant (structure n-i-p). Afin de permettre un dépôt homogène des couches de la sous-cellule supérieure, des plaquettes de silicium présentant des surfaces polies miroir (CMP) sont ici utilisées, à la place des plaquettes texturées (KOH) en face avant (type n) et polies chimiques (KOH) précédemment utilisées pour la fabrication des cellules simple jonction (figure I.1).

(2) Ensuite, les couches d'interface permettant l'interconnexion des deux sous-cellules sont déposées sur la face avant (contact passivé de type p). Sur la figure III.2 cette étape est illustrée par le dépôt d'une couche ITO_{rec} , qui constitue le procédé de référence (technologie d'interface illustrée en figure III.1.a). Les procédés de fabrication des technologies d'interface alternatives (figure III.1.b et .c) sont traités ultérieurement dans des parties dédiées.

(3) Les contacts en face arrière sont ensuite fabriqués en déposant sur les contacts passivés de type n une couche $ITO_{contact}$ de 100 nm par PVD. Les plaquettes sont ensuite découpées en carrés de 5 cm de côté. Cette découpe est effectuée en réalisant une amorce par LASER sur la face de type n puis en clivant les cellules manuellement. Enfin une couche d'argent de 200 nm est déposée par évaporation.

(4) La sous-cellule supérieure est maintenant déposée par spin-coating successivement de 30 nm de SnO_2 (ESL), de 300 nm de $MaPBI_3$ (iodure de plomb méthylammonium, absorbeur pérovskite) et de 50 nm de PTAA (poly[bis(4-phényl)(2,4,6-triméthylphényl)amine, HSL).

(5) Finalement, les cellules tandem sont complétées avec la fabrication du contact avant. Une couche $ITO_{contact}$ de 100 nm est déposée, puis une grille d'argent de 200 nm d'épaisseur est évaporée (figure III.3).

Les étapes (1), (3), (4), et (5) sont identiques pour toutes les cellules tandem fabriquées dans ce chapitre. Seule l'étape (2) qui constitue l'objet d'étude est ici modifiée.

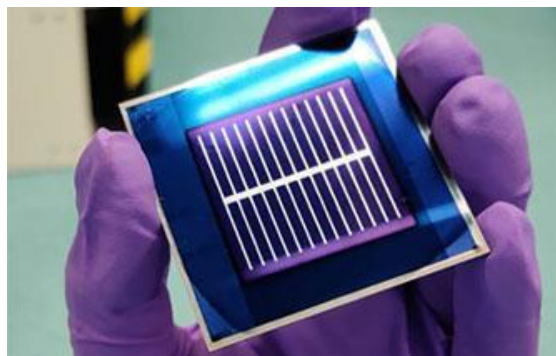


Figure III.3. Face avant d'une cellule tandem pk / c-Si

b. Procédé de référence (ITO_{rec})

Dans un premier temps, les cellules TOPCon² sont intégrées dans des dispositifs tandem Pk / c-Si en utilisant des couches ITO_{rec} pour connecter électriquement et optiquement les deux

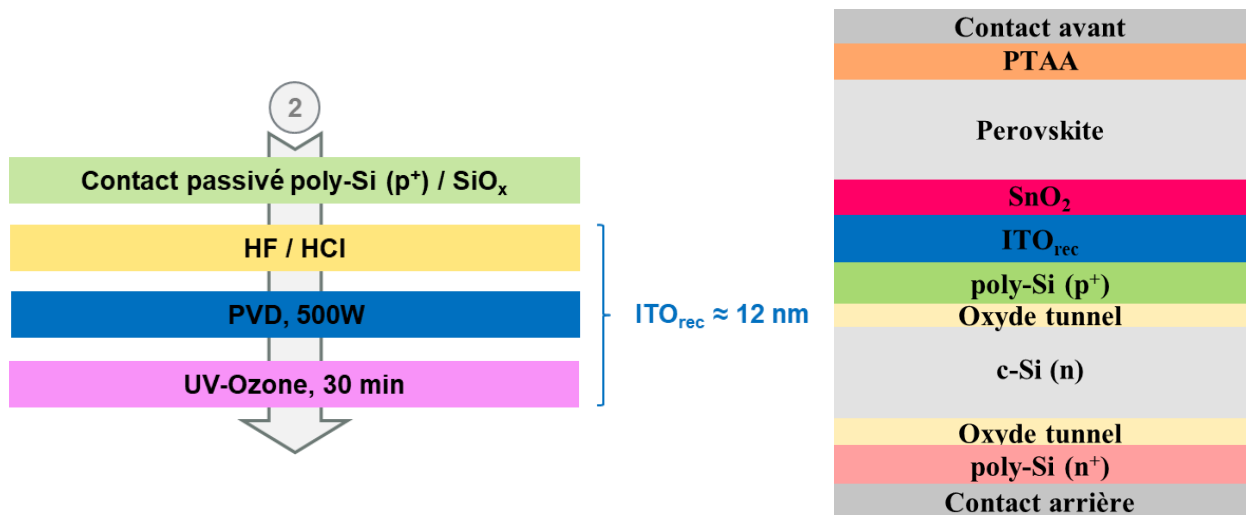


Figure III.4. Procédé référence (2) de fabrication de l'interface entre les sous-cellules pérovskite et silicium et schéma des dispositifs

sous-cellules. L'interface est ici fabriquée en suivant le procédé de référence (figure III.4). Les plaquettes sont immergées dans un bain de HF / HCl afin de désoxyder les surfaces après la fabrication des contacts passivés poly-Si / SiO_x. Ensuite, la couche d'interface ITO_{rec} de 12 nm est déposée par PVD à basse puissance (500 W). Un traitement par UV-Ozone de cette couche pendant 30 minutes permet d'obtenir un état de surface et une mouillabilité optimale pour le dépôt ultérieur de ESL SnO₂ par voie liquide (spin-coating).

La figure III.5 présente les caractéristiques J-V sous éclairement AM 1.5 et IR obtenues pour les dispositifs tandem Pk / TOPCon² de référence (avec ITO_{rec}) dans les différentes 5 campagnes d'intégration réalisées au cours de ces travaux de thèse. Des procédés de fabrication identiques sont

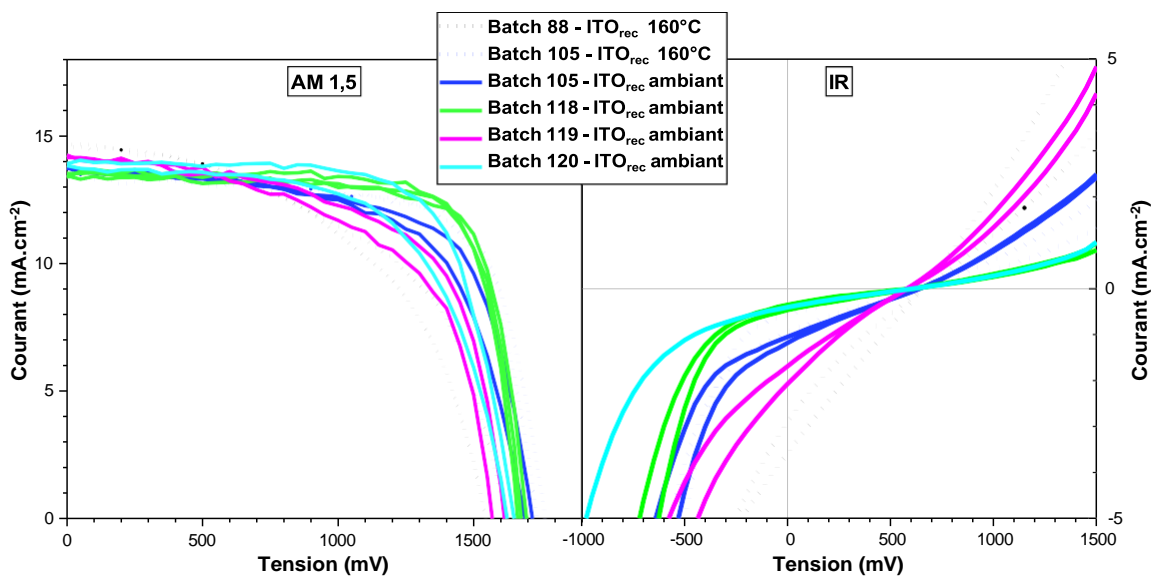


Figure III.5. Caractéristiques J-V sous éclairement AM 1.5 et infrarouge (IR) obtenues pour les cellules tandem de référence

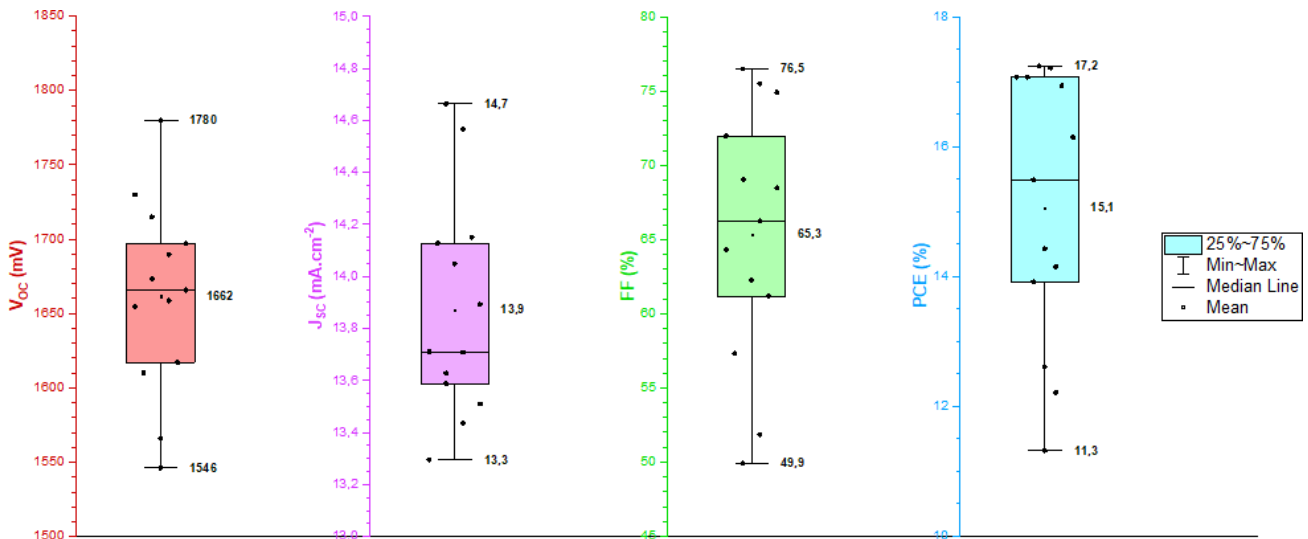


Figure III.6. Dispersion (valeurs minimales, moyennes, et maximales) des paramètres J-V sous éclairage AM 1.5 des cellules de référence

utilisés pour la fabrication des différentes séries d'intégration (88, 105, 118, 119 et 120). L'unique paramètre variable de cette étude est la couche ITO_{rec} qui est déposée à 160°C pour les premières intégrations (88, 105) (« $\text{ITO}_{\text{rec}} 160^\circ\text{C}$ »). Des développements menés en internes ont ensuite montré de meilleures performances pour des couches ITO_{rec} déposées à température ambiante (« $\text{ITO}_{\text{rec}} \text{ambiant}$ ») qui sont utilisées pour les dernières intégrations (105, 118, 119, et 120).

Les mesures sous éclairage AM 1.5 révèlent une grande dispersion des caractéristiques J-V que ce soit entre des cellules (i) intégrant des couches ITO_{rec} déposées à 160°C ou à température ambiante, (ii) provenant de différentes séries d'intégration, ou même (iii) venant de la même série d'intégration. L'analyse statistique (figure III.6) des paramètres de performances sous éclairage AM 1.5 des cellules références donne : $\text{PCE}_{\text{Ref}} = 16,1\% \pm 13\%_{\text{rel}}$, $V_{OC, \text{Ref}} = 1662 \text{ mV} \pm 4\%_{\text{rel}}$, $J_{SC, \text{Ref}} = 13,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2} \pm 3\%_{\text{rel}}$ et $\text{FF}_{\text{Ref}} = 65,3\% \pm 13\%_{\text{rel}}$. Elle révèle ainsi une corrélation forte entre dispersion de PCE et dispersion de FF, qui serait le paramètre expliquant le fonctionnement dégradé d'une partie des dispositifs fabriqués.

Les mesures sous éclairage IR montrent de fortes pentes autour des tensions équivalentes au V_{OC} si ($\approx 700\text{mV}$) sous éclairage, ce qui est caractéristique de forts courants de shunt dans la sous-cellule supérieure du dispositif tandem [132], [133], [134], [135], [136]. Les résistances de shunt calculées depuis ces pentes ($550 \text{ mV} - 750 \text{ mV}$) sont reportées en figure III.7. Des valeurs très basses et dispersées sont obtenues ($R_{\text{Sh}} = 832 \pm 602 \Omega\cdot\text{cm}^2$) ce qui confirme la problématique de shunt dans les sous-cellules supérieures pérovskite. Ces shunt impactent alors directement les valeurs de FF et donc de PCE des dispositifs tandem. L'utilisation de couches ITO_{rec} plus minces, non étudiée ici, pourrait cependant éventuellement permettre de diminuer l'influence des shunt [137], [19]. L'origine des shunt dans les dispositifs tandem fabriqués et de leur dispersion est discutée ultérieurement dans le chapitre III.2.c.

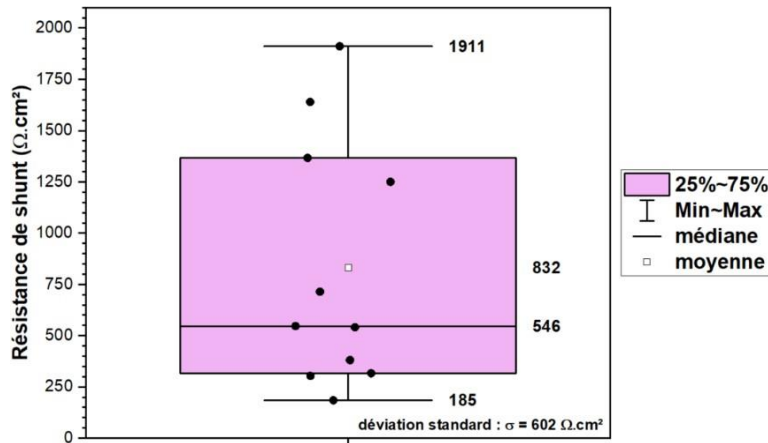


Figure III.7. Résistances de shunt dans la sous-cellule supérieure pérovskite, calculées d'après les mesures J-V sous éclairement IR.

Pour conclure, l'utilisation de couches ITO_{rec} pour réaliser l'interface entre les sous-cellules conduit ici à des dispositifs tandem dont les performances sont limitées par la présence de forts shunt dans la pérovskite. Une dispersion importante de R_{Sh} calculées pour cette sous-cellule induit alors une dispersion importante sur les performances des dispositifs tandem pérovskite / TOPCon². Cette étude met ainsi en évidence une problématique de reproductibilité pour le procédé de fabrication des cellules tandem. Les shunt limitent au premier ordre les performances des cellules tandem fabriquées, et cette étude ne permet donc pas d'évaluer la présence d'autres facteurs influençant également la reproductibilité du procédé (second ordre). La reproductibilité des performances des sous-cellules pérovskites fabriquées lors des différentes séries d'intégration n'est donc pas mesurée.

c. Approche sans couche spécifique d'interface

Des cellules tandem pérovskite sur TOPCon² sans couche spécifique d'interface sont maintenant fabriquées (figure III.8). Le procédé consiste alors simplement à immerger les plaquettes dans un bain de HF / HCl afin de désoxyder les surfaces après la fabrication des contacts passivés poly-Si / SiO_x de

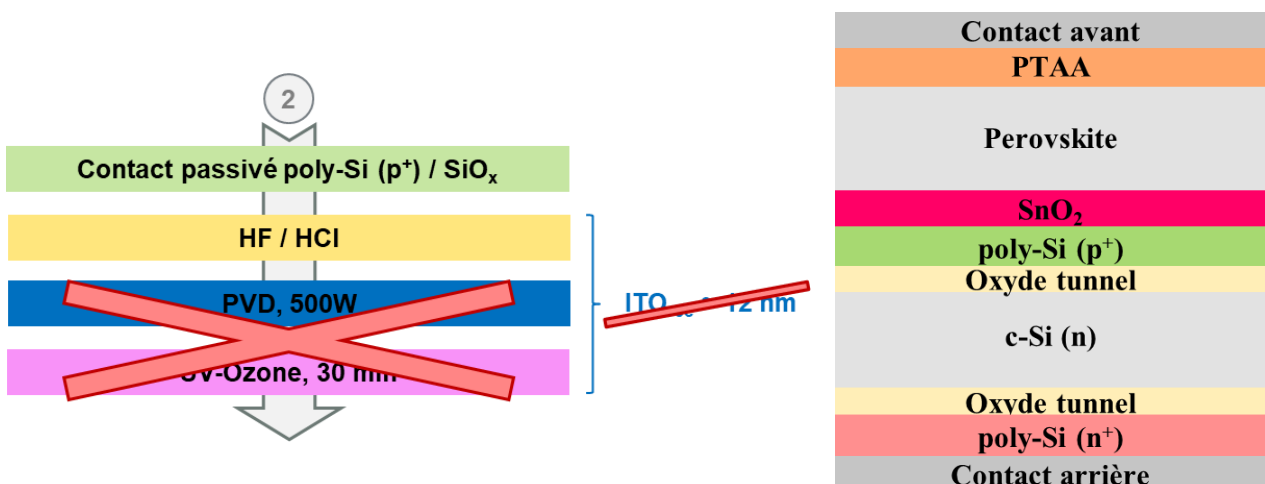


Figure III.8. Procédé (2) de fabrication de l'interface entre les sous-cellules pérovskite et TOPCon² et schéma, pour des dispositifs sans couches spécifiques d'interface

la sous-cellule inférieure TOPCon². ESL SnO₂ est ensuite directement déposé sur le contact passivé poly-Si (p⁺) / SiO_x sans étape additionnelle. La mouillabilité de la couche poly-Si (p⁺) est suffisante pour déposer par voie liquide (spin-coating) ESL SnO₂. Le traitement UV-Ozone n'est donc pas nécessaire, et n'a pas été effectué ici car il pourrait dégrader la couche de silicium (phénomène mis en évidence dans la partie III.2.b).

Les caractéristiques J-V sous éclairage AM 1.5 (figure III.9) révèlent des cellules tandem sans couche d'interface fonctionnelle et dont les performances sont comparables avec celles des cellules de référence (ITO_{rec}). Les jonctions directes SnO₂ – poly-Si (p⁺) formées sur les contacts passivés permettent donc la recombinaison efficace des porteurs de charge provenant des deux sous-cellules. La moins bonne cellule « sans couche d'interface » fabriquée présente un FF légèrement dégradé. Une déviation dans la quantité de SnO₂ utilisée, reportée lors de sa fabrication, pourrait expliquer cette variation.

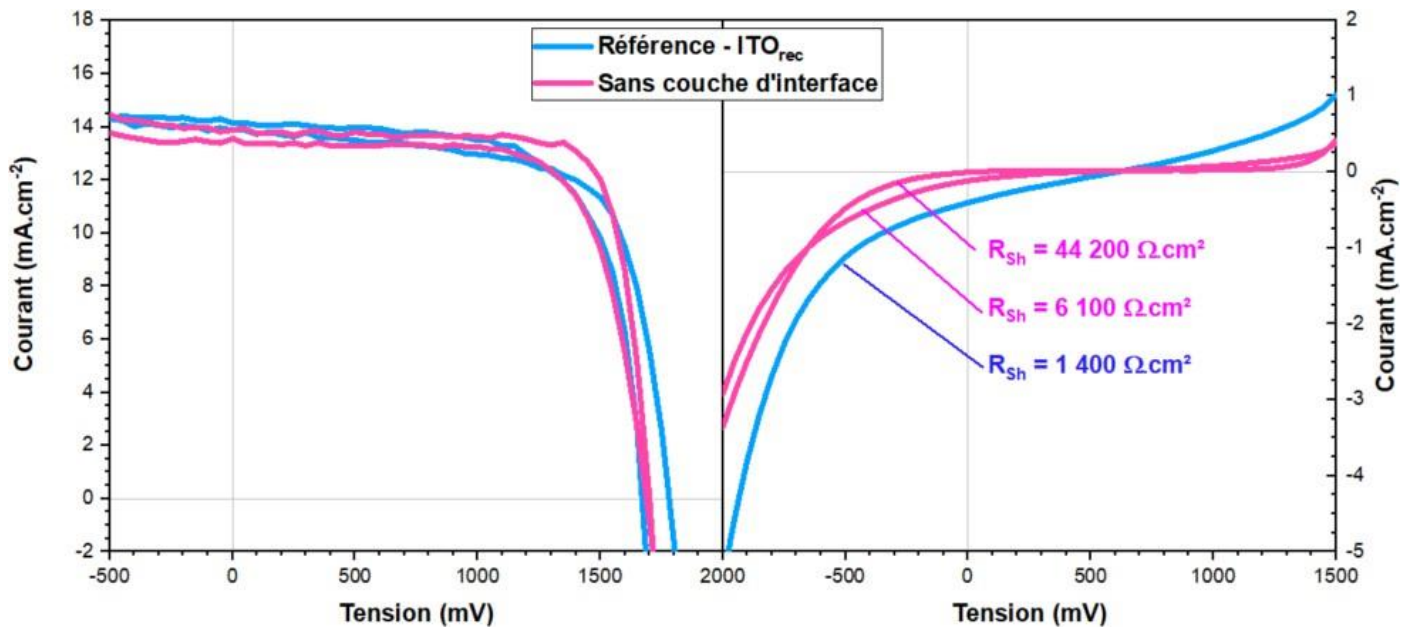


Figure III.9. Caractéristiques J-V sous éclairage AM 1.5 et IR obtenues pour des cellules tandem de référence et sans couche d'interface

Les caractéristiques J-V sous éclairage IR montrent des plateaux de courant quasi-nul sur une large plage de tension (0 mV – 1000 mV) pour les cellules tandem sans couche d'interface additionnelle. Des valeurs de R_{sh} de 44200 $\Omega.cm^2$ pour la meilleure cellule et 6100 $\Omega.cm^2$ pour celle dégradée (manque de SnO₂ lors du dépôt) sont alors obtenues. La cellule de référence intégrant ITO_{rec} présente une pente beaucoup plus importante autour de V_{OC} si, et la valeur de R_{sh} est alors calculée à 1400 $\Omega.cm^2$. La technologie d'interface alternative explorée, sans couche spécifique d'interface, permet donc de s'affranchir de la problématique de shunt dans la sous-cellule supérieure pérovskite.

Une couche MgF_x est maintenant déposée sur les meilleures cellules obtenues avec le procédé

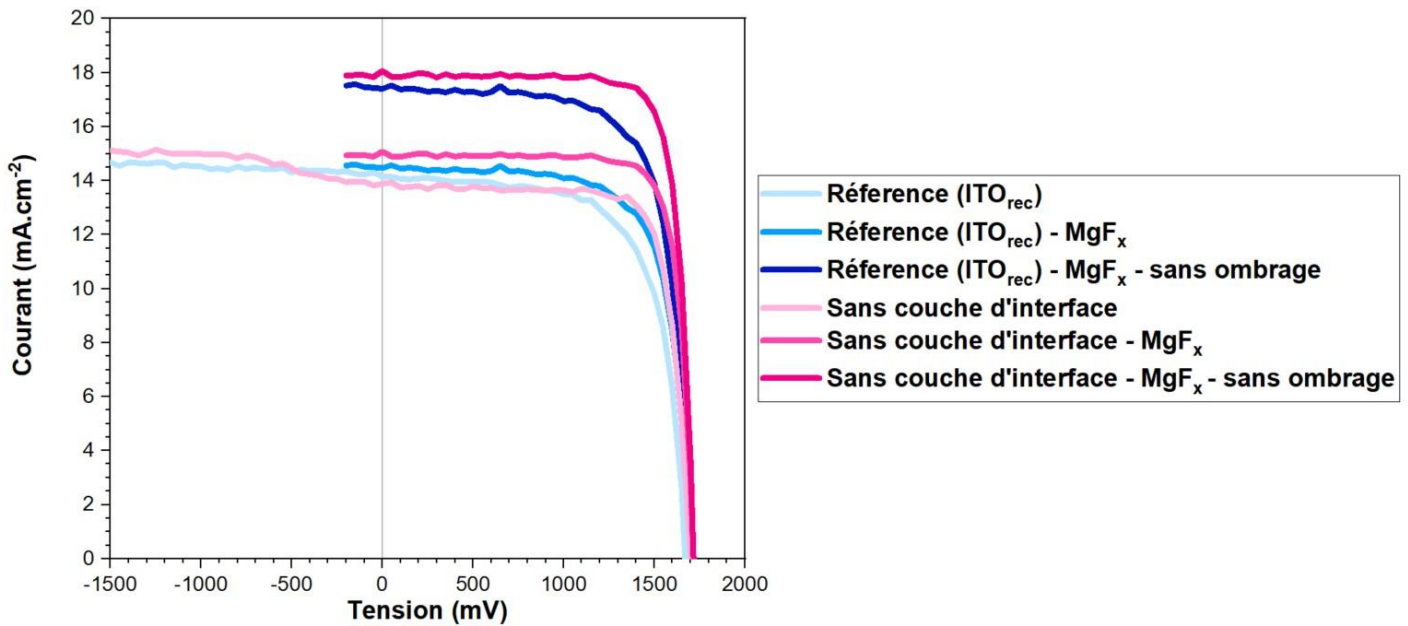


Figure III.10. Caractéristiques J-V sous éclairage AM 1.5 des dispositifs records avant / après dépôt de MgF_x et avec retrait de l'ombrage induit par la métallisation

de référence (ITO_{rec}) et le procédé alternatif (sans couche d'interface). Les caractéristiques J-V sous éclairage AM 1,5 et les paramètres cellules associés sont reportés respectivement sur la figure III.10 et dans le tableau III.1. La couche MgF_x permet de réduire les réflexions de manière efficace pour les photons ultraviolets [138], [139]. Son dépôt conduit donc à une augmentation du courant généré dans la sous-cellule supérieure pérovskite (qui converti les photons ultraviolets).

Avant MgF_x , la cellule tandem « sans couche d'interface » présente un « saut » de courant pour de fortes tensions négatives (≈ -500 mV), ce qui marque un courant particulièrement limité par la sous-cellule supérieure pérovskite (Matériels et Méthodes .2.b.iii, figure 38). L'augmentation du courant photogénéré dans la sous-cellule pérovskite (sous-cellule limitante) avec le dépôt de la couche MgF_x permet alors une augmentation de J_{SC} de $1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le dispositif tandem. Cette forte augmentation de J_{SC} montre que le dépôt de MgF_x permet une amélioration efficace de l'équilibre des courants entre les sous-cellules des dispositifs tandem sans couche d'interface.

La caractéristique J-V de la cellule tandem de référence intégrant ITO_{rec} est plus complexe à analyser du fait de la présence de shunt dans la pérovskite. Avant dépôt MgF_x , le courant mesuré à -1500 mV est plus faible avec ITO_{rec} que sans, alors que le J_{SC} est plus grand avec ITO_{rec} . Cela pourrait marquer la présence de réflexions parasites importantes à l'interface entre les sous-cellules lorsque la couche ITO_{rec} est présente. Ces réflexions parasites entraînent une augmentation du courant photogénéré dans la sous-cellule supérieure pérovskite et une baisse de celui photogénéré dans la sous-cellule inférieure silicium. A 0 mV, la sous-cellule pérovskite limite le courant et les réflexions permettent une augmentation du courant dans la cellule tandem. A -1500 mV, la sous-cellule silicium limite le courant et les réflexions engendrent une baisse du courant dans la cellule tandem. Le courant des cellules tandem

intégrant ITO_{rec} serait donc moins limité par la sous-cellule pérovskite que celui des dispositifs sans couche d'interface. Le dépôt de MgF_x mène à une moindre augmentation de J_{SC} pour les dispositifs intégrant ITO_{rec} (+0,4 mA.cm⁻²) ce qui semble confirmer l'augmentation des réflexions parasites à l'interface des sous-cellules dues à la couche ITO_{rec}.

En plus des gains optiques précédemment discutés, le dépôt de MgF_x conduit également à une amélioration des paramètres V_{OC} et FF pour les dispositifs intégrant ou non ITO_{rec}. Ces gains pourraient être attribués au meilleur équilibre des courants entre les sous-cellules.

Tableau III.1. Paramètres J-V sous éclairement AM 1,5 des dispositifs records avant / après dépôt de MgF_x et avec retrait de l'ombrage induit par la métallisation

	Couche d'interface	V _{OC} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
	ITO _{rec}	1666	14,1	68,5	16,1
Sans MgF ₂	Sans ITO _{rec}	1695	13,9	78,3	18,4
	ITO _{rec}	1705	14,5	72,3	17,9
Avec MgF ₂	Sans ITO _{rec}	1712	14,9	81,1	20,7
	ITO _{rec}	1705	17,4	72,3	21,5
Sans ombrage	Sans ITO _{rec}	1712	17,9	81,1	24,8

Pour comparer les résultats avec ceux de la littérature, le courant est recalculé en retirant la contribution surfacique liée à l'ombrage de la métallisation. Le dispositif record présente alors un rendement de 24,8% ce qui pourrait être le record du monde pour une cellule tandem pérovskite sur silicium sans couche spécifique d'interface [130]. La figure III.11 présente la position des cellules par rapport à l'état de l'art publié par Fu & al en 2022 [140]. Premièrement, si les cellules tandem sont limitées par de faibles valeurs de V_{OC} et J_{SC}, les valeurs de FF (81,3%) obtenues font partie des meilleures publiées pour des cellules tandem 2-terminaux. L'optimisation des sous-cellules et leur adaptation à une application en dispositifs tandem pourrait permettre l'amélioration du V_{OC} des dispositifs tandem. Et le développement de procédés de fabrication compatibles avec l'utilisation de surfaces texturées, et non plus polies miroir, devrait permettre des gains en J_{SC}. Les rendements obtenus pour ces dispositifs non optimisés sont malgré tout parmi les meilleurs de l'état de l'art pour cette taille de cellules (9 cm²). Même si les paramètres V_{OC} et J_{SC} limitent actuellement les rendements des cellules, les hautes valeurs de FF témoignent d'un excellent transport des charges dans les dispositifs tandem. Elles indiquent donc un excellent potentiel des contacts passivés TOPCon poly-Si / SiO_x pour la réalisation de jonctions de recombinaison directes dans des cellules tandem de très hautes efficacités sans couche spécifique d'interface additionnelle.

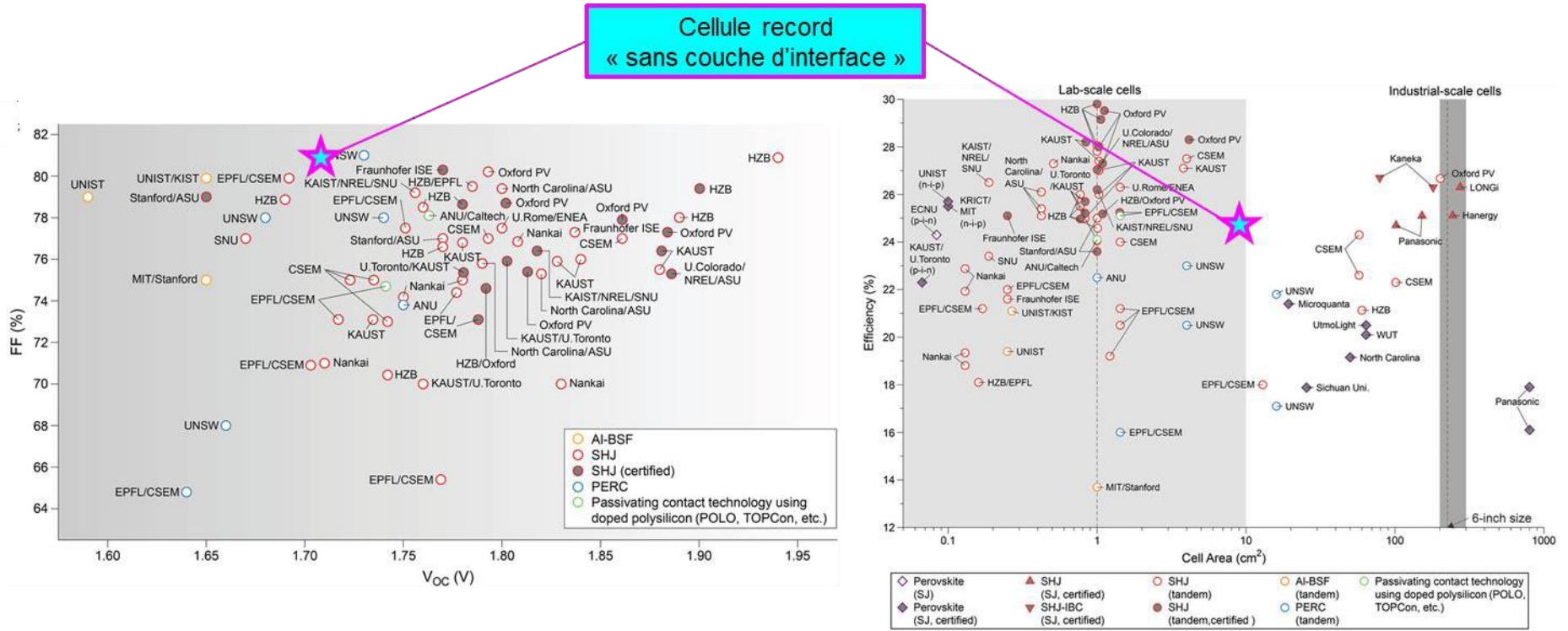


Figure III.11. Position des cellules « sans couche d'interface » par rapport à l'état de l'art (tandem 2T).

Images tirées de la synthèse réalisée par Fu & al en 2022

d. Conclusions

Les dispositifs tandem fabriqués avec le procédé de référence (ITO_{rec}) sont limités par de faibles valeurs de FF en raison de shunt dans la sous-cellule supérieure pérovskite. Et une forte dispersion des résistances de shunt associées aux sous-cellules pérovskite induit une dispersion importante des performances des dispositifs tandem.

La fabrication de cellules tandem sans couche d'interface (sans ITO_{rec}) conduit à des dispositifs fonctionnels et permet de s'affranchir de cette problématique de shunt. Des rendements records de 24,8% sont alors obtenus. Les excellentes valeurs de FF obtenues (81,1%) sont similaires à celle atteintes par les meilleures cellules tandem pérovskite sur silicium (PCE = 33,7% et FF = 81,3%) ce qui révèle un transport des charges optimal dans ces dispositifs. Les contacts passivés TOPCon semblent donc particulièrement adaptés à la formation de jonctions de recombinaison directes avec la couche ESL (vérifié avec SnO_2) des cellules pérovskite, même pour des cellules tandem de hautes performances.

2. Intégration des diodes tunnel en silicium

Des diodes tunnel en silicium nc-Si (n^+) - poly-Si (p^+) possédant d'excellentes propriétés de passivation et électrique sont issues des travaux décrits dans le chapitre II. Grâce à de forts courants tunnel bande à bande, ces diodes tunnel en silicium devraient permettre la formation de jonctions de recombinaison idéales dans des dispositifs tandem intégrant des sous-cellules inférieures TOPCon².

Dans un premier temps cette partie consiste à fabriquer des dispositifs tandem pérovskite sur TOPCon² intégrant les diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) comme jonction de recombinaison. L'objectif consiste alors à valider le potentiel de ces diodes tunnel pour remplacer ITO_{rec} du procédé de référence et assurer la recombinaison des porteurs à l'interface entre les sous-cellules.

Le second objectif de cette partie consiste à comparer les trois technologies d'interface explorées : ITO_{rec} , sans couche d'interface, et diode tunnel en silicium. Premièrement, il s'agit de détailler l'influence de la jonction de recombinaison sur la sensibilité du dispositif tandem aux shunt dans la sous-cellule supérieure. Ensuite, une étude de vieillissement permet de discuter de l'influence de la stratégie d'interface sur la stabilité des cellules tandem fabriquées.

a. Diode tunnel silicium combinée à ITO_{rec}

Des cellules tandem pérovskite sur TOPCon² sont maintenant fabriquées en intégrant les diodes tunnel en silicium fabriquées dans le chapitre II comme jonction de recombinaison. Dans un premier temps, ces jonctions nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) sont couplées avec une couche ITO_{rec} . Cela permet de valider le caractère conducteur de la diode tunnel silicium, tout en gardant un substrat identique au procédé de référence (ITO_{rec}) pour le dépôt de la sous-cellule supérieure pérovskite. La figure III.12

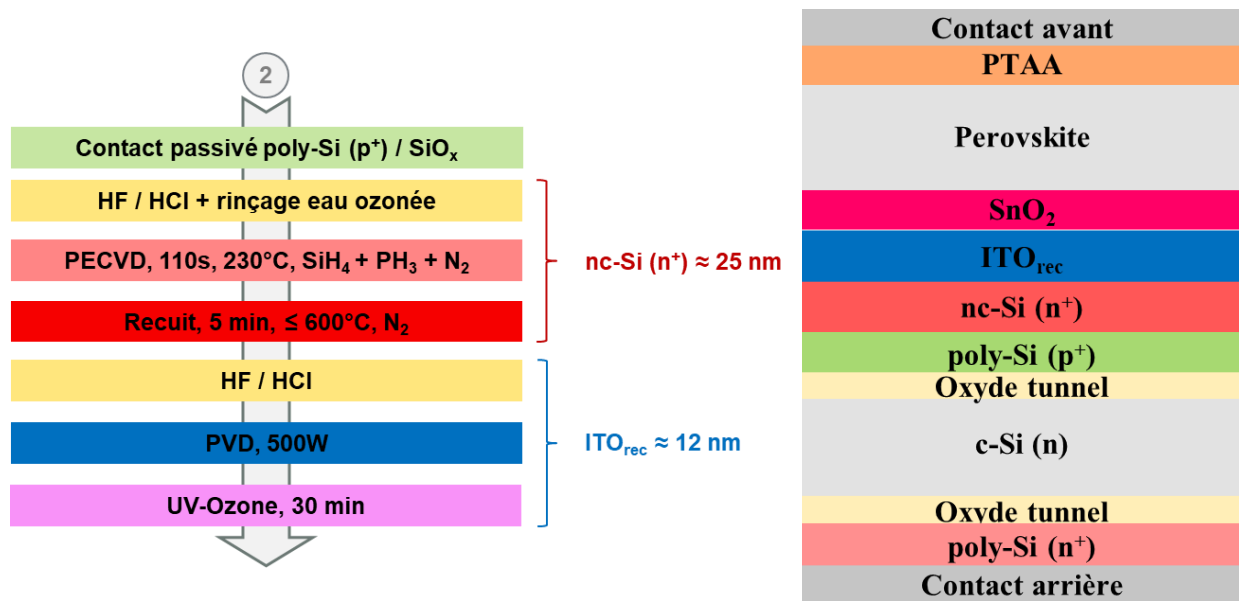


Figure III.12. Procédé (2) de fabrication de l'interface entre les sous-cellules pérovskite et silicium et schéma des structures, pour des dispositifs combinant la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) et la couche ITO_{rec} présente le schéma des structures fabriquées ainsi que le procédé utilisé. La fabrication de l'interface est alors réalisée par le dépôt de la diode tunnel silicium (procédé développé dans le chapitre II) suivi du dépôt de la couche ITO_{rec} avec le procédé utilisé pour la fabrication des cellules tandem de référence.

La figure III.13 présente les caractéristiques J-V sous éclaircissement AM 1,5 et IR obtenues pour ces cellules tandem. Les courbes sous éclaircissement AM 1,5 révèlent des cellules tandem pérovskite sur TOPCon² fonctionnelles. Les forts courants tunnel bande à bande caractérisés pour les jonctions nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) dans le chapitre II permettent donc la recombinaison efficace des porteurs de charge provenant des deux sous-cellules. Ces diodes tunnel en silicium semblent donc compatibles avec une application en tant que jonction de recombinaison dans des dispositifs tandem Pk / TOPCon².

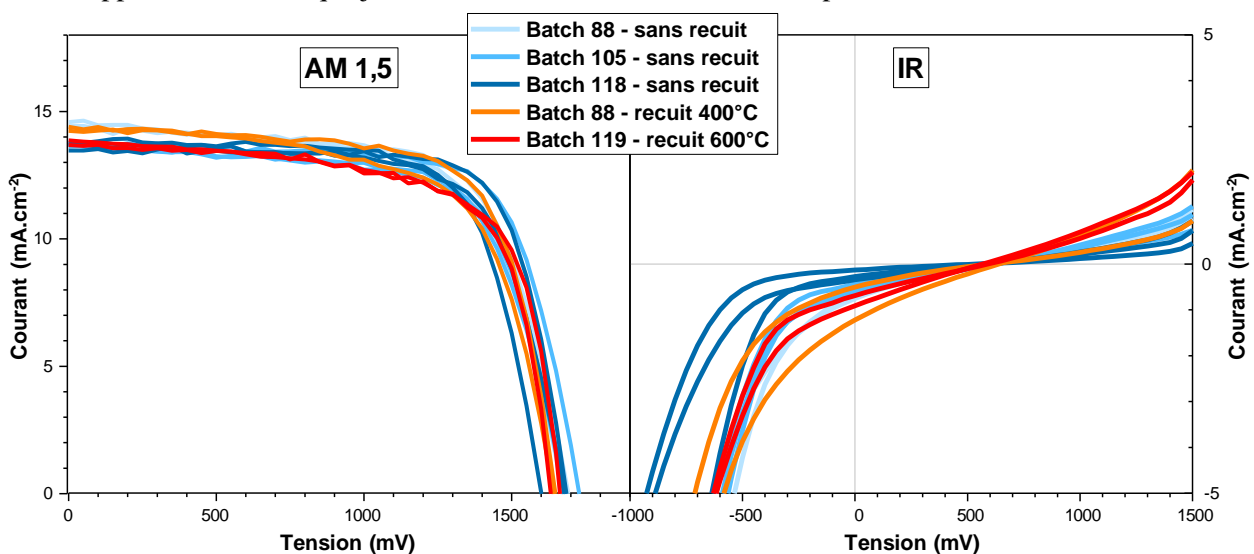


Figure III.13. Caractéristiques J-V sous éclaircissement AM 1,5 et infrarouge (IR) obtenues pour les cellules tandem intégrant les diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) combinées à des couches ITO_{rec}

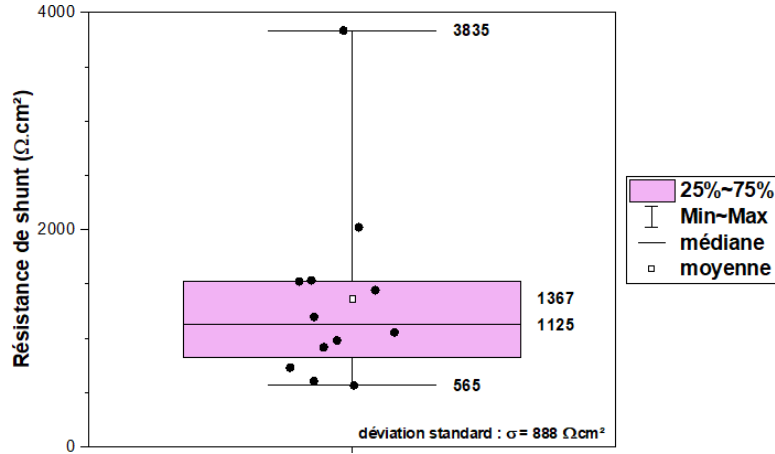


Figure III.14. Résistances de shunt dans la sous-cellule supérieure pérovskite, calculées d’après les mesures J-V sous éclairement IR.

Les caractéristiques sous éclairement IR présentent des pentes non négligeables autour de $V_{OC\ Si}$, témoignant de la présence de shunt dans la sous-cellule supérieure. Les valeurs basses de R_{Sh} extraites depuis ces pentes confirment cette problématique de shunt dans la pérovskite. La dispersion des valeurs de résistance de shunt est importante ($R_{Sh} = 1367 \pm 888 \Omega.cm^2$) et est corrélée à la dispersion des caractéristiques J-V sous éclairement AM 1.5.

L’analyse statistique (figure III.15) des cellules intégrant l’empilement d’interface $ITO_{rec} - nc-Si (n^+) - poly-Si (p^+)$ reporte des performances comparables à celle obtenues pour les dispositifs de référence sans $nc-Si (n^+)$ (tableau III.2). Les paramètres J-V indicateurs de performance suivants sont alors extraits des mesures J-V sous éclairement AM 1.5 : $PCE = 16,0\% \pm 4\%_{rel}$, $V_{OC} = 1666\ mV \pm 2\%_{rel}$, $J_{SC} = 13,9\ mA.cm^{-2} \pm 3\%_{rel}$, et $FF = 69,0\% \pm 4\%_{rel}$. L’intégration de $nc-Si (n^+)$

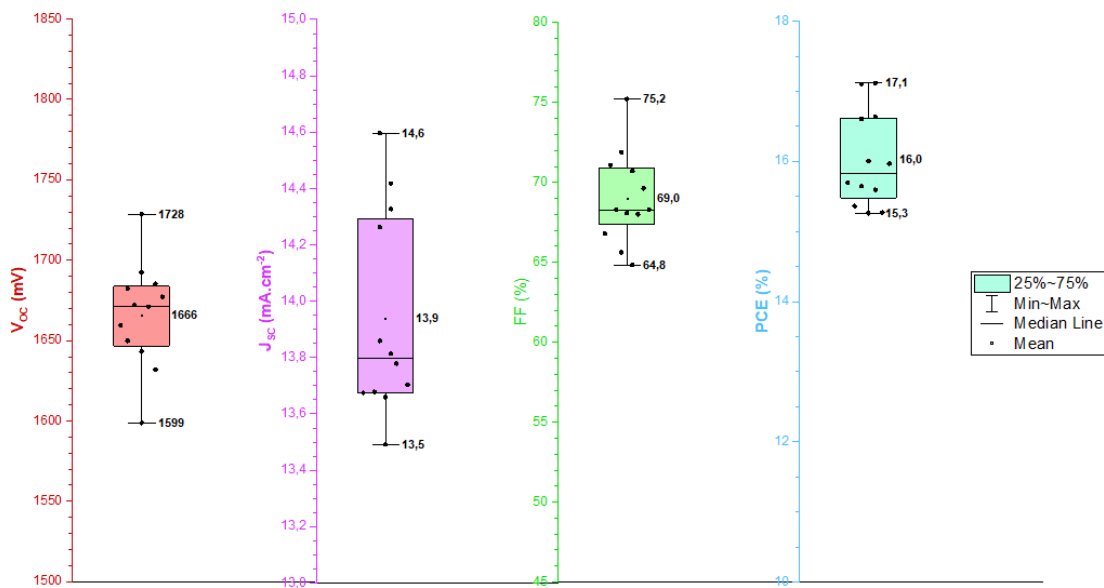


Figure III.15. Dispersion (valeurs minimales, moyennes, et maximales) des paramètres J-V sous éclairement AM 1.5 des cellules combinant diodes tunnel silicium et ITO_{rec}

avec ITO_{rec} pour former une diode tunnel en silicium nc-Si (p⁺) – poly-Si (p⁺) permet l'obtention de valeurs meilleures et moins dispersées par rapport au procédé de référence (tableau III.2). En effet un FF de 65,3% ± 13%_{rel} est obtenu pour les dispositifs avec ITO_{rec} et sans nc-Si (n⁺). Cette moindre dispersion des valeurs de FF pour les cellules tandem intégrant nc-Si (n⁺) semble s'expliquer par des R_{Sh} supérieures, et permet la réduction de la dispersion sur les rendements.

Tableau III.2. Valeurs moyennes et écarts type des paramètres J-V sous éclairement AM 1.5 des cellules tandem avec / sans intégration de la diode tunnel en silicium

	V _{OC} (mV)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
Référence ITO _{rec} – poly-Si (p ⁺)	1662 ± 4% _{rel}	13,9 ± 3% _{rel}	65,3 ± 13% _{rel}	16,1% ± 13% _{rel}
Diode tunnel silicium ITO _{rec} – nc-Si (n ⁺) – poly-Si (p ⁺)	1666 ± 2% _{rel}	13,9 ± 3% _{rel}	69,0 ± 4% _{rel}	16,0 ± 4% _{rel}

L'intégration des diodes tunnel en silicium conduit donc à (i) la formation d'une jonction de recombinaison efficace, (ii) une réduction des shunt dans la sous-cellule supérieure pérovskite et (iii) l'obtention de rendements similaires au procédé de référence (ITO_{rec}). Le recuit de la diode tunnel en silicium nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) est étudié entre 230°C (Température de dépôt du nc-Si) et 600°C. Les résultats obtenus ne témoignent pas d'influence significative de ce recuit. Il est toutefois possible que la problématique de shunt dans la cellule pérovskite, limitant les performances des dispositifs au premier ordre, puisse masquer une éventuelle influence de ce recuit.

b. Diode tunnel en silicium seule

Des cellules tandem pérovskite sur TOPCon² sont maintenant fabriquées en intégrant les diodes tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) comme jonction de recombinaison. L'interface entre les deux sous-cellules est ici assurée uniquement par la diode tunnel silicium, et sans l'assistance d'une couche ITO_{rec}. Le procédé de fabrication de l'interface entre les sous-cellule est détaillé en figure III.16, ainsi que la structure des dispositifs tandem fabriqués. Pour le procédé de référence, ITO_{rec} est traitée par UV-Ozone pour permettre l'obtention d'une mouillabilité optimale des surfaces avant le dépôt par spin-coating de ESL SnO₂. Afin d'étudier la compatibilité d'un tel traitement lors du dépôt de SnO₂ sur des couches de silicium (et non pas ITO_{rec}), des cellules tandem sont fabriquées avec et sans traitement UV-Ozone.

Les caractéristiques J-V sous éclairement AM 1.5 présentées en figure III.17 révèlent des cellules tandem fonctionnelles. Les diodes tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) assurent donc une recombinaison efficace des porteurs de charge provenant des deux sous-cellules, même sans la présence d'une couche ITO_{rec}. Les dispositifs semblent cependant limités par la présence de résistances série

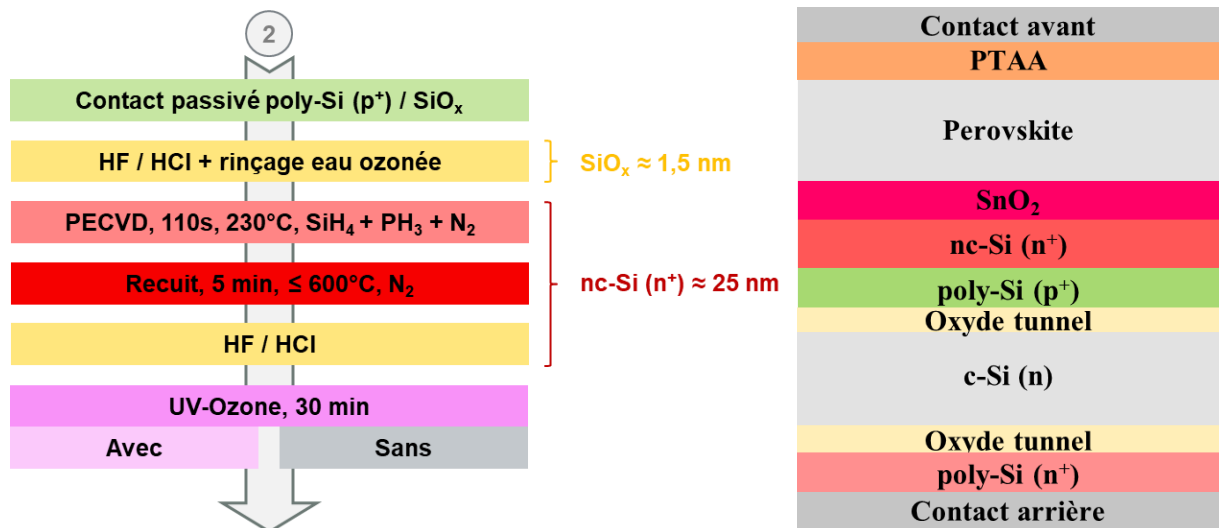


Figure III.16. Schéma et procédé (2) de fabrication de l'interface entre les sous-cellules pérovskite et silicium pour des dispositifs intégrant la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) comme jonction de recombinaison

révélées par les courbes en « s » (avec UV-Ozone) et les fortes pentes autour de $V_{OC\ Si}$ (sans UV-Ozone). Les cellules intégrant le traitement UV-Ozone de la couche nc-Si (n⁺) semblent donc tout particulièrement impactés. Les courbes J-V sous éclairment AM 1.5 obtenue avec l'approche combinant diode tunnel silicium et ITO_{rec} (figure III.13) ne semblent cependant pas présenter de résistances série aussi importantes. Ces résistances série ne seraient donc pas liées aux propriétés électriques intrinsèques à la diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺). Il s'agirait donc plutôt d'une problématique de résistance de contact importante à l'interface SnO₂ – nc-Si (n⁺) [141], [26], [142].

Les caractéristiques J-V obtenues sous éclairment IR mettent en évidence des plateaux de courant quasi-nul entre 0 mV et 1200 mV, ce qui est caractéristique d'une absence totale de shunt dans la sous-cellule supérieure. L'extraction de R_{Sh} associées à la sous-cellule pérovskite mène à des valeurs de R_{Sh} de plusieurs $k\Omega.cm^2$ et supérieures à $R_{Sh\ min} = 5674\ \Omega.cm^2$. L'utilisation de diodes tunnel en silicium permet donc de s'affranchir de la problématique de shunt dans la sous-cellule supérieure.

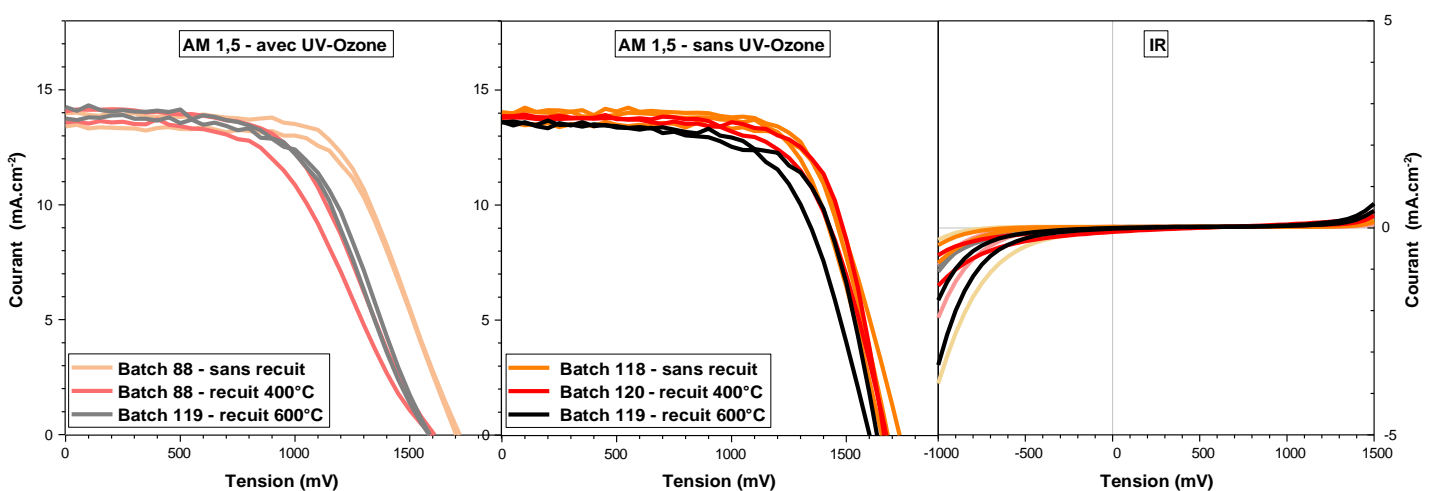


Figure III.17. Caractéristiques I-V sous éclairment AM 1.5 et IR des cellules tandem intégrant les diodes tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) comme jonction de recombinaison

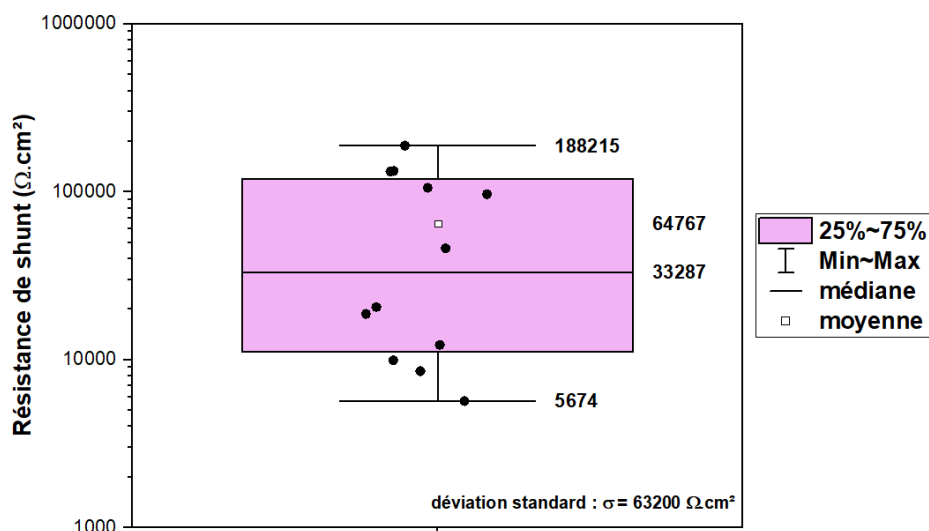


Figure III.18. Résistances de shunt dans la sous-cellule supérieure pérovskite, calculées d'après les mesures J-V sous éclairément IR.

Le tableau III.3 présente les paramètres de performance obtenus sous éclairément AM 1.5 pour la meilleure cellule de chaque condition. Les faibles valeurs de FF obtenues avec UV-Ozone confirment qu'il semble être préférable de se passer de ce traitement lors de la fabrication de dispositifs tandem intégrant des technologies d'interface basées sur des couches de silicium. Les faibles valeurs de FF et fortes résistances série (figure III.17) obtenues pourraient indiquer une oxydation importante des surfaces de nc-Si (n^+) par le traitement UV-Ozone.

Tableau III.3. Paramètres J-V sous éclairément AM 1.5 des dispositifs records

	Recuit	V_{OC} (mV)	I_{SC} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)
Avec UV-Ozone	Sans recuit	1718	13,9	61,7	14,8
	400°C	1607	14,1	54,0	12,2
	600°C	1587	13,8	57,4	12,6
Sans UV-Ozone	Sans recuit	1680	14,0	70,1	16,5
	400°C	1664	13,9	70,7	16,3
	600°C	1647	13,6	68,2	15,3

Pour les dispositifs fabriqués sans traitement UV-Ozone de la couche nc-Si (n^+) on relève également des valeurs de FF limitées ($\approx 70\%$) en raison de résistances série qui restent importantes. Ces valeurs sont toutefois supérieures à celles obtenues pour les dispositifs références (ITO_{rec}) qui eux sont limités par des shunt dans la sous-cellule supérieure pérovskite. Dans le chapitre II, l'impact positif du recuit sur la passivation et la conduction de la diode tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) a été démontré, notamment pour des recuits à 400°C. On n'observe cependant pas de gain en V_{OC} ou en FF sur les cellules tandem ayant subi ces traitements thermiques. Au contraire, le recuit de la diode tunnel silicium

semble mener à une perte de performances. On peut supposer que les effets bénéfiques apportés par le recuit de la diode tunnel soient de second ordre et masqués par les pertes importantes liées aux résistances série, et / ou que la comparaison de résultats provenant de différentes séries d'intégration ne soit pas fiable en raison de procédés trop peu reproductibles.

Après dépôt d'une couche anti réfléchive MgF_x et retrait des pertes de courant liées à l'ombrage des cellules par la métallisation, une efficacité record de 19,4% est obtenue (tableau III.4). Cela confirme la capacité des diodes tunnel nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) à jouer le rôle de jonction de recombinaison dans des dispositifs tandem pérovskite sur TOPCon². Ces rendements sont cependant limités par des résistances série provenant probablement de l'interface nc-Si (n^+) – SnO_2 (ESL). En configuration p-i-n, des rendements supérieures à 25% ont été publiés pour des dispositifs intégrant des diodes tunnel p^+ / n^+ comme jonction de recombinaison, avec des sous-cellules silicium à contacts passivés fabriqués à basse (a-Si:H) et haute (TOPCon²) température [29], [28]. L'interface entre les sous-cellules est alors constituée de C_{60} ou de spiro-TTB en contact avec le nc-Si (p^+) et les cellules tandem ne semblent pas présenter de problématiques majeures de résistances série.

Tableau III.4. Paramètres J-V sous éclairement AM 1,5 du dispositif tandem record avant / après dépôt de MgF_2 et avec retrait de l'ombrage induit par la métallisation

	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
Sans MgF_2	1664	13,9	70,7	16,3
Avec MgF_2	1 641	14,4	70,4	16,6
Avec MgF_2 Sans ombrage	1 641	17.0	70,4	19,4

c. Influence de la technologie d'interface sur les shunt

Les performances des cellules tandem pérovskite sur TOPCon² fabriquées dépendent de courants de shunt parasites dans la sous-cellule supérieure. Ces shunt dans les cellules pérovskite sont connus et généralement attribués aux couches sélectives de porteurs de charge et / ou à la présence de pinhole dans la pérovskite [143], [144], [145], [146].

Des images MET menées au cours de ces travaux de thèse révèlent le dépôt homogène et totalement couvrant des couches de la sous-cellule pérovskite (SnO_2 , $MaPbI_3$, PTAA) qui ne présentent donc pas de pinhole, quelle que soit la technologie d'interface utilisée. La figure III.19 met en évidence une influence forte de la stratégie d'interface sur la présence de shunt dans la cellule tandem. L'origine des shunt provient donc probablement de la couche sélective de porteur de charge au contact de ces couches d'interface : ESL SnO_2 . Cependant, des facteurs de forme supérieurs à 81% (tableau III.1) sont obtenus pour des cellules tandem sans couche d'interface, ce qui témoigne d'un excellent transport des charges dans l'ensemble du dispositif. Cela semble donc indiquer une sélectivité des porteurs suffisante du matériau SnO_2 utilisés en tant que ESL dans ces travaux de thèse.

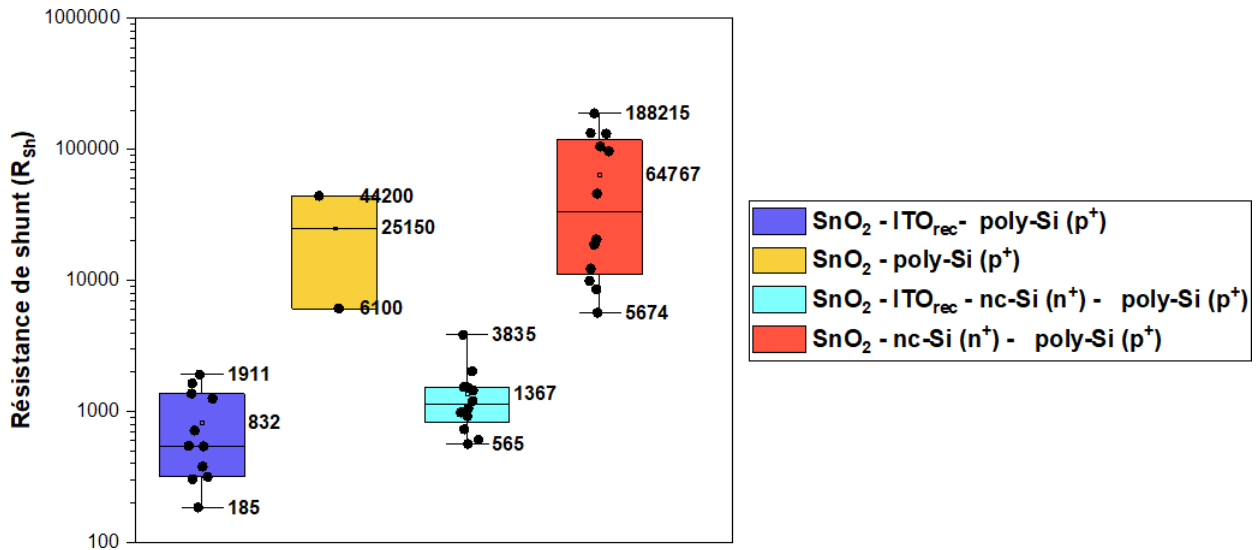


Figure III.19. Influence de la technologie d'interface sur R_{sh} de la sous-cellule pérovskite

La figure III.20 présente des profils EDX mesurés dans le cadre des travaux de thèse de F. Gayot [147]. Elle révèle la présence de pérovskite dans les couches de SnO₂ déposées par spin-coating (SnO₂^{NP}), les mêmes que celles utilisées lors de ces travaux de thèse. En comparaison, les profils des couches SnO₂ plus denses fabriquées par dépôt par couche atomique (SnO₂^{ALD}) montrent une séparation distincte entre les différentes couches de l'empilement pérovskite – SnO₂ – ITO. Cette étude indique

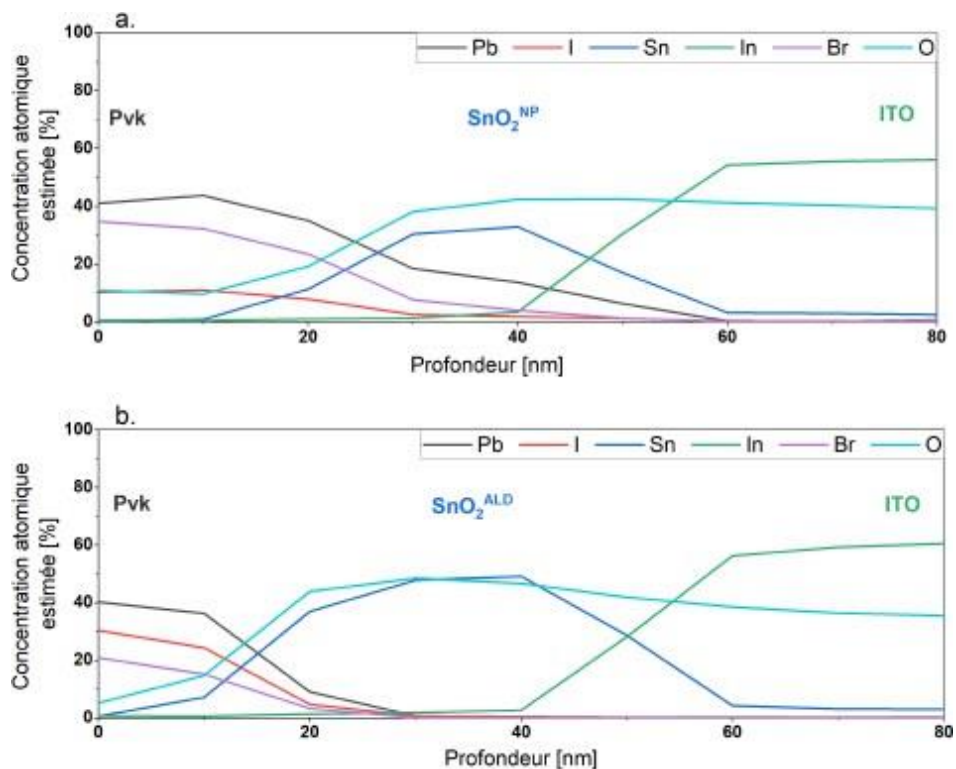


Figure III.20. Profil EDX imageant l'empilement pérovskite – SnO₂ – ITO pour une couche de SnO₂ a. nanoparticulaire déposée par spin-coating et b. dense déposée par ALD.

Image tirée des travaux de F. Gayot

donc une pénétration de la pérovskite dans les couches SnO₂ ici utilisées, probablement en raison de l'importante porosité associée à leur caractère nanoparticulaire. L'hypothèse la plus probable pour expliquer les shunt dans SnO₂ consiste donc à envisager la présence de contacts localisés entre l'absorbeur pérovskite et la couche sous-jacente au SnO₂. En fonctionnement sous éclairage AM 1.5, cela pourrait permettre le transport de trous photogénérés dans l'absorbeur de la sous-cellule pérovskite vers la couche supérieure de l'empilement d'interface (*ie* ITO_{rec} pour le procédé de référence). Cette mauvaise séparation des charges mènerait à des recombinaisons parasites et à une perte de courant photogénéré dans la sous-cellule supérieure pérovskite.

Comme mentionné précédemment, les valeurs de R_{Sh} associées à la sous-cellule pérovskite dépendent fortement de la technologie d'interface utilisée. Pour des dispositifs tandem Pk / c-Si intégrant des films ITO_{rec} en tant que couche de recombinaison et d'interface, la littérature montre un lien fort entre résistivité latérale du film ITO_{rec} et sensibilité aux shunt dans la couche sélective de porteur de la sous-cellule pérovskite [148], [149], [150], [151], [152]. Plus la couche ITO_{rec} est conductrice et plus l'influence des shunt localisés dans ESL est importante. Pour ces travaux de thèse, la résistivité des films ITO_{rec} (mesurée sur échantillons de verre) est de l'ordre 200 Ω/□ – 10 000 Ω/□. Cette large plage de valeurs s'explique par des problématiques de reproductibilité du procédé de dépôt de ITO_{rec}, et de stabilité des propriétés de ce matériau au cours du temps. Les cellules tandem intégrant ces films ITO_{rec} présentent des valeurs de R_{Sh} moyennes faibles, 832 Ω.cm² pour celles sans nc-Si (n⁺) et 1367 Ω.cm² pour celles avec nc-Si (n⁺). Les cellules tandem présentant l'empilement d'interface SnO₂ – nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) possèdent des valeurs de R_{Sh} largement supérieures (R_{Sh} moy = 64 767 Ω.cm²). La non-sensibilité de ces dispositifs tandem aux shunt à travers le SnO₂ peut s'expliquer par des films nc-Si (n⁺) latéralement résistifs [19], [153]. En effet, les résultats présentés en figure II.3 montrent des valeurs de résistance latérale plus importante que pour les films ITO_{rec} (R_□ = 17000 Ω/□ – 32000 Ω/□). Les valeurs de R_{Sh} plus importante obtenues pour les dispositifs avec ITO_{rec} et nc-Si (n⁺) (1367 Ω.cm²) comparativement à ceux intégrant uniquement ITO_{rec} (832 Ω.cm²) pourrait s'expliquer par une compétition entre transport horizontal et vertical des porteurs de charge dans ITO_{rec}. En effet, la présence d'une couche de silicium nc-Si (n⁺) dégénérée pourrait contribuer à attirer les électrons et repousser les trous de ITO_{rec} (meilleure sélectivité), ce qui pourrait provoquer une diminution de l'influence des shunt dans SnO₂.

L'approche sans couche d'interface « SnO₂ – poly-Si (p⁺) » permet également l'obtention de hautes valeurs de R_{Sh} et une prévention efficace des problèmes de shunt. Le chapitre I révèle pourtant des films poly-Si (p⁺) beaucoup plus conducteurs latéralement que nc-Si (n⁺) (figure I.9). Des valeurs de résistance par carré inférieures à 400 Ω/□ sont en effet mesurées sur les contacts passivés poly-Si (p⁺) activés à 875°C (7500 Ω/□ sans la contribution de la queue de diffusion). Pour cette approche, les shunt dans ESL SnO₂ mènent au contact entre la pérovskite et une couche de type p (et non pas de type n comme nc-Si (n⁺) et ITO_{rec}). La résistance latérale du film poly-Si (p⁺) ne semble alors pas être le

paramètre permettant d'expliquer la non-sensibilité aux shunt. Une hypothèse consiste à supposer que les porteurs injectés par les shunt à l'interface de la jonction de recombinaison (poly-Si (p⁺) – SnO₂) recombinent immédiatement, sans influence de la résistivité du film poly-Si (p⁺).

Pour conclure, les cellules tandem pérovskite sur TOPCon² présentent d'importants courants de shunt à travers la couche ESL en SnO₂. Ces derniers semblent causés par des contacts localisés entre l'absorbeur pérovskite et la couche supérieure de l'empilement d'interface, à travers SnO₂. La technologie d'interface possède alors une influence forte sur la sensibilité du dispositif tandem à ces shunt. Les cellules fabriquées avec l'approche de référence (ITO_{rec}) sont fortement limitées par les shunt dans SnO₂. En revanche les deux approches alternatives explorées, sans couche d'interface et faisant intervenir une diode tunnel en silicium, permettent de s'affranchir de cette problématique de shunt.

d. Influence de la technologie d'interface sur la stabilité des cellules tandem Pk / TOPCon²

La figure III.21 présente l'influence des différentes technologies d'interface (ITO_{rec}, sans couche d'interface et diode tunnel en silicium) étudiées dans ce chapitre sur le vieillissement des cellules tandem pérovskite sur TOPCon². Les caractéristiques J-V sous éclairage AM 1.5 des dispositifs tandem sont mesurées pour différentes durées de vieillissement (0 heure correspondant à la fabrication des cellules). Entre les mesures, les cellules sont stockées à l'obscurité et à l'atmosphère ambiante de la salle blanche. Les résultats présentés ici concernent des cellules tandem fabriquées ensemble lors d'une même série d'intégration.

Quelle que soit la technologie d'interface utilisée, le vieillissement semble influencer principalement le facteur de forme des cellules tandem. Des variations de V_{OC} et de J_{SC} sont également observées, mais semblent être engendrées par les variations majeures des valeurs de FF. La figure III.22 présente les valeurs de FF et PCE mesurées sous-éclairage AM 1.5 lors du vieillissement des cellules tandem. Elle illustre la forte corrélation entre efficacité de conversion et facteur de forme, qui semble être le principal paramètre responsable de la dégradation des cellules tandem.

Pour les cellules tandem de référence intégrant une couche ITO_{rec} à l'interface entre les deux sous-cellules, deux régimes sont visibles pendant le vieillissement. Pendant les 96 premières heures, il conduit à un gain de performance (FF et PCE) marquant une stabilisation de la pérovskite d'origine indéterminée. Pour des durées plus importantes (> 96h), il mène à la dégradation progressive des dispositifs, attribuée à l'instabilité de la sous-cellule pérovskite.

Pour les cellules tandem sans couche d'interface, les gains associés à la stabilisation de la pérovskite sont visibles seulement jusqu'à 24h de vieillissement. Sur la plage 24h - 96h, un plateau de performance est obtenu au lieu des gains attendus. Cela pourrait révéler la présence d'un mécanisme de dégradation contrebalançant les gains attendus du fait de la stabilisation de la pérovskite. Ensuite, les

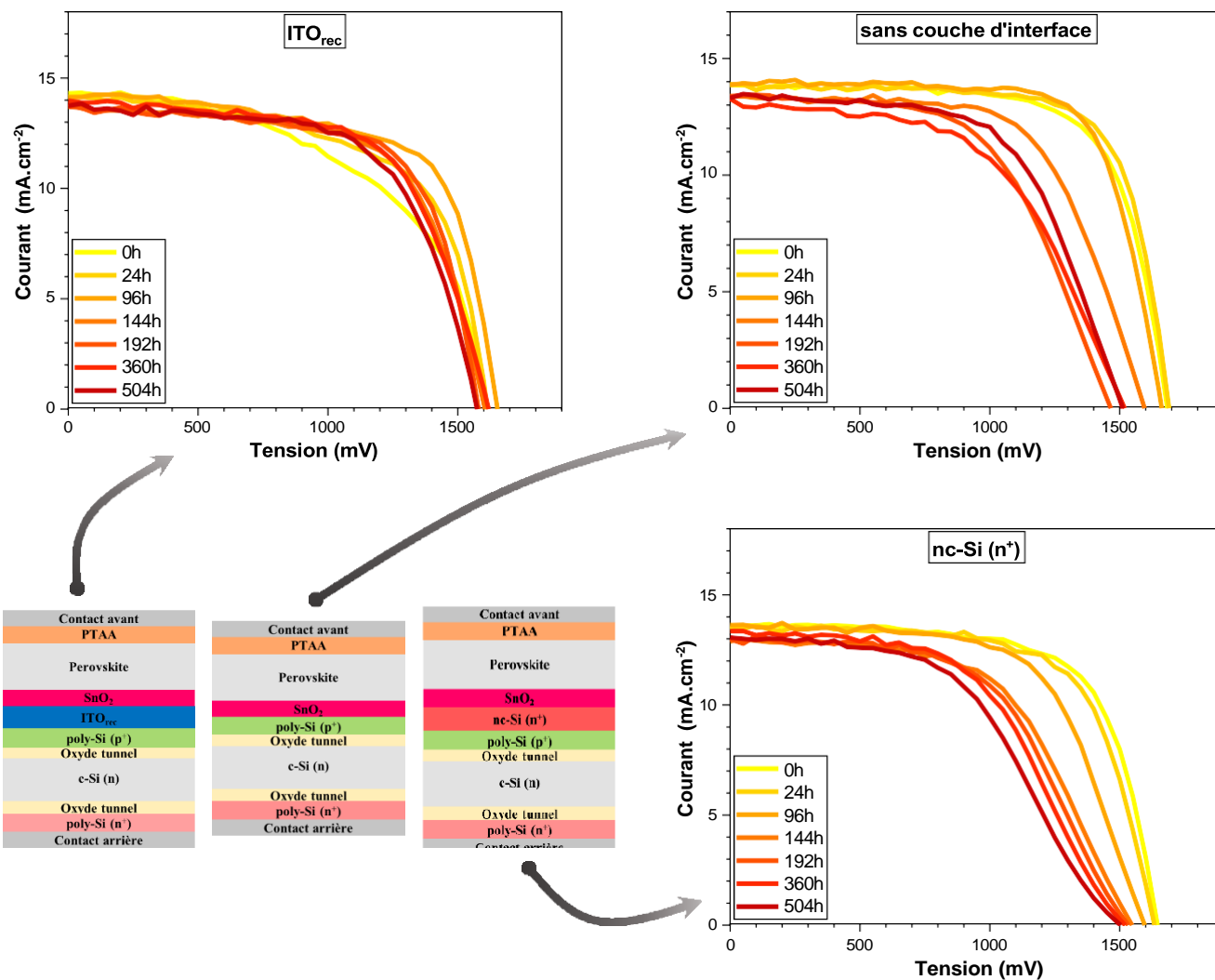


Figure III.21. Influence de la technologie d'interface sur le vieillissement des dispositifs tandem

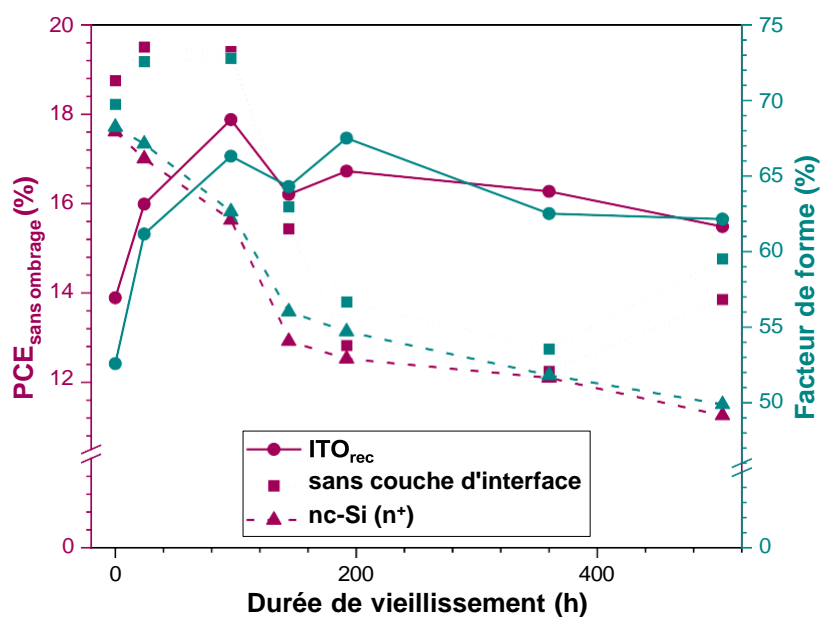


Figure III.22. Variation du facteur de forme et du rendement de conversion des cellules tandem en fonction du temps pour différentes couches d'interface

valeurs de FF et PCE décroissent rapidement de manière inattendue pour des vieillissement jusqu'à 192h, confirmant l'existence d'un régime de forte dégradation pour ces cellules tandem sans ITO_{rec}. Finalement, pour les durées de vieillissement supérieures à 192 heures les dégradations sont plus lentes et comparables à celles engendrées par l'instabilité de la pérovskite pour les dispositifs de référence intégrant ITO_{rec}.

Pour les cellules tandem intégrant une diode tunnel nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺), ici recuite à 600°C, de fortes dégradations sont reportées jusqu'à 144 heures de vieillissement sans aucun gain pourtant attendu du fait de la stabilisation de la pérovskite. Pour des durées de vieillissement supérieure à 144h, le régime de dégradation attribué à l'instabilité de la sous-cellule pérovskite est observé.

En conclusion, les variations de performance observées lors du vieillissement des cellules tandem sur la gamme 0h – 504h sont principalement attribuées à des variations de facteur de forme. Plusieurs régimes de variation de FF différents semblent être en compétition :

- Amélioration du FF (0h – 96h) : stabilisation de la sous-cellule pérovskite.
- Dégradation modérée (> 96h) : instabilité et vieillissement de la sous-cellule pérovskite.
- Dégradation importante (24h – 192h pour l'approche « sans couche d'interface » et 0h – 144h pour l'approche diode tunnel) : un régime de dégradation spécifiques aux cellules tandem sans ITO_{rec}, et apparaissant très rapidement pour celles intégrant la diode tunnel.

Les approches alternatives sans ITO_{rec} explorées présentent d'excellentes performances initiales et semblent très prometteuses. De fortes dégradations sont cependant observées au cours du temps, ce qui pourrait limiter leur potentiel. Ces dégradations de FF importantes interviennent seulement pour les dispositifs tandem sans ITO_{rec}. Elles pourraient donc révéler une instabilité de l'interface SnO₂ – silicium.

3. Résistances série dans les cellules tandem sans ITO_{rec}

Cette partie vise dans un premier temps à identifier l'origine et la cause des phénomènes de résistance série observés dans les cellules tandem faisant intervenir une interface SnO₂ – silicium. Un second objectif consiste à explorer des solutions pour répondre à cette problématique.

a. Résistance de l'interface impliquant ESL SnO₂

Deux technologies d'interface sont ici étudiées et comparées : celle de référence (contact SnO₂ – ITO_{rec}) et celle intégrant une diode tunnel en silicium (contact SnO₂ – nc-Si (n⁺)) pour laquelle les cellules tandem présentent de fortes résistances série après vieillissement. Des structures test pour mesures J-V sont fabriquées afin d'extraire la résistivité spécifique des interfaces SnO₂ – ITO_{rec} et SnO₂ – nc-Si (n⁺), comme illustré en figure III.23. Ces structures J-V présentent des contacts « pleine plaque » en face arrière et sous forme de « plots » en face avant. Les échantillons sont stockés à

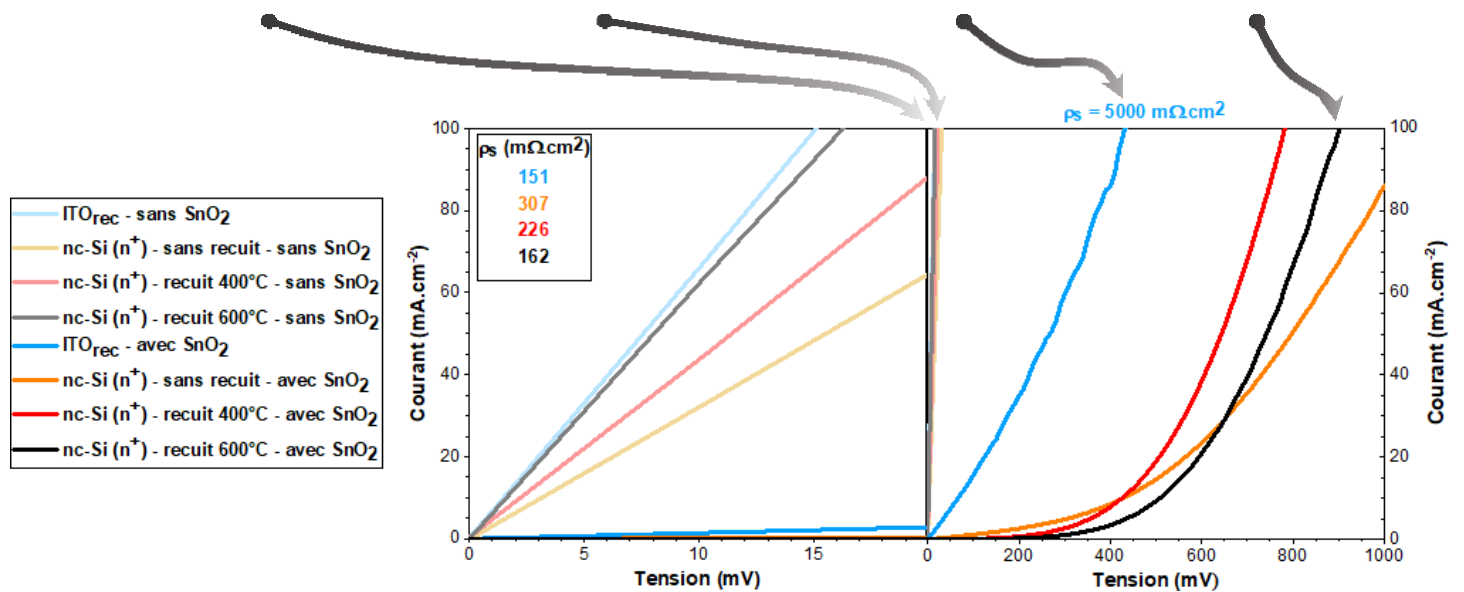
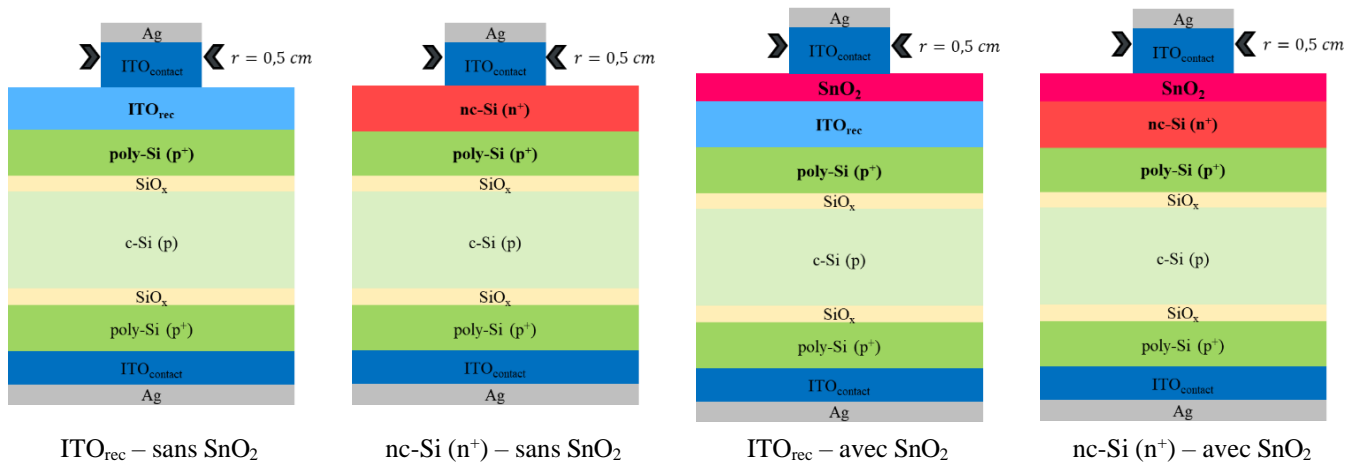


Figure III.23. Mesures J-V et résistivité spécifique de l'interface entre les sous-cellules pérovskite et TOPCon²

l'obscurité en salle blanche pour une durée très supérieure à 240 heures, afin de mesurer la résistivité des interfaces après vieillissement.

Pour les échantillons sans SnO₂, les caractéristiques J-V à l'obscurité montrent des tendances ohmiques. Conformément aux résultats précédemment présentés dans le chapitre II (figure II.7), la résistivité spécifique des échantillons intégrant la couche nc-Si (n⁺) est légèrement plus importante que celle de ceux intégrant la couche ITO_{rec} de référence. De plus, sur cette étude le recuit de la couche nc-Si (n⁺) mène également à une réduction progressive de la résistivité spécifique des échantillons, jusqu'à l'obtention de valeurs proches de celles mesurées sur les références (pour des recuits à 600°C).

Pour les échantillons de référence (ITO_{rec}), l'ajout de la couche de SnO₂ conduit à une augmentation de la résistivité spécifique mesurée de 151 mΩ.cm² à 5000 mΩ.cm². Cette augmentation peut s'expliquer par la structure nanoparticulaire de la couche SnO₂ qui semble très résistive. Les cellules tandem intégrant ces empilements SnO₂ – ITO_{rec} ne semblent pas limitées au premier ordre par des résistances série. Bien qu'élevées et non optimales, ces valeurs de résistivités spécifiques (5000 mΩ.cm²) semblent donc suffisantes pour la fabrication de dispositifs tandem fonctionnels.

Pour les échantillons intégrant les couches nc-Si (n^+) à la place des couches ITO_{rec} de référence, l'ajout de ESL SnO₂ conduit à une augmentation drastique de ρ_S et les caractéristiques J-V à l'obscurité ne sont plus ohmiques. Ces valeurs de résistivité spécifiques très élevées indiquent un passage des charges déficient pour ces interfaces SnO₂ – nc-Si (n^+). Le vieillissement des interfaces de ESL SnO₂ avec les couches de silicium semble donc responsable de l'apparition de résistances série importantes dans les dispositifs tandem pérovskite sur TOPCon². Bien que non étudié en détail dans cette partie, les résistances observées pour les cellules tandem fabriquées avec l'approche « sans couches d'interface » proviennent probablement également de l'interface SnO₂ – poly-Si (p^+).

b. Caractérisation de l'interface SnO₂ – couche d'interface

iv. Microscopie électronique en transmission

L'interface inférieure du contact avec le SnO₂ est caractérisée pour des cellules tandem comportant les trois technologies d'interface étudiées dans ces travaux de thèse : ITO_{rec}, sans couche d'interface, et diode tunnel en silicium. La figure III.24 présente les cartographies de ces interfaces obtenues par microscopie électronique en transmission (MET) couplée à des analyses de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et de spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS). Les résultats présentés sont obtenus sur les cellules tandem précédemment utilisées pour l'étude de vieillissement (figure III.21 et .22). Les images MET permettent de caractériser la cristallinité des couches de silicium et ont été précédemment discutées en figure II.2. Elles confirment également la structure nanoparticulaire des couches de SnO₂. Les cartographies EDX identifient la position des différentes couches. On peut notamment y voir (en vert) les couches de SiO_x du contact passivé (interface poly-Si (p^+) – c-Si) et de la diode tunnel (interface nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+)). On semble également y déceler la présence de films minces SiO_x à l'interface entre le SnO₂ et la couche de silicium sous-jacente.

Les travaux de Kissinger & al montrent qu'il est possible d'identifier sur le signal du spectre EELS du silicium des pics associés à la variation de l'état d'oxydation du silicium [154]. La figure III.25 tirée de ces travaux met en évidence un pic à 102 eV caractéristique des liaisons silicium – silicium et un autre à 108 eV caractéristique des liaisons silicium – oxygène. Sur la figure III.24, des cartographies

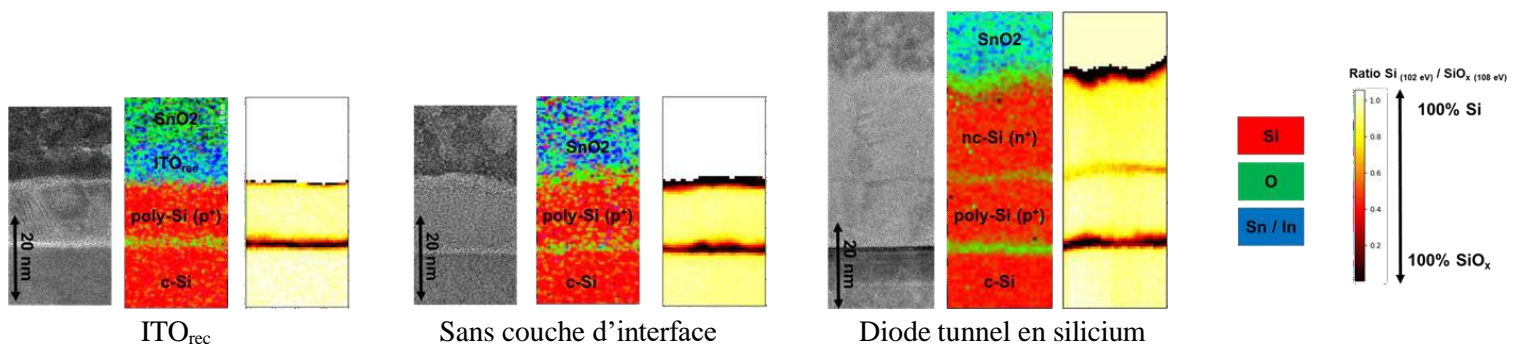


Figure III.24. Caractérisation de l'interface entre les sous-cellules pérovskite et TOPCon²

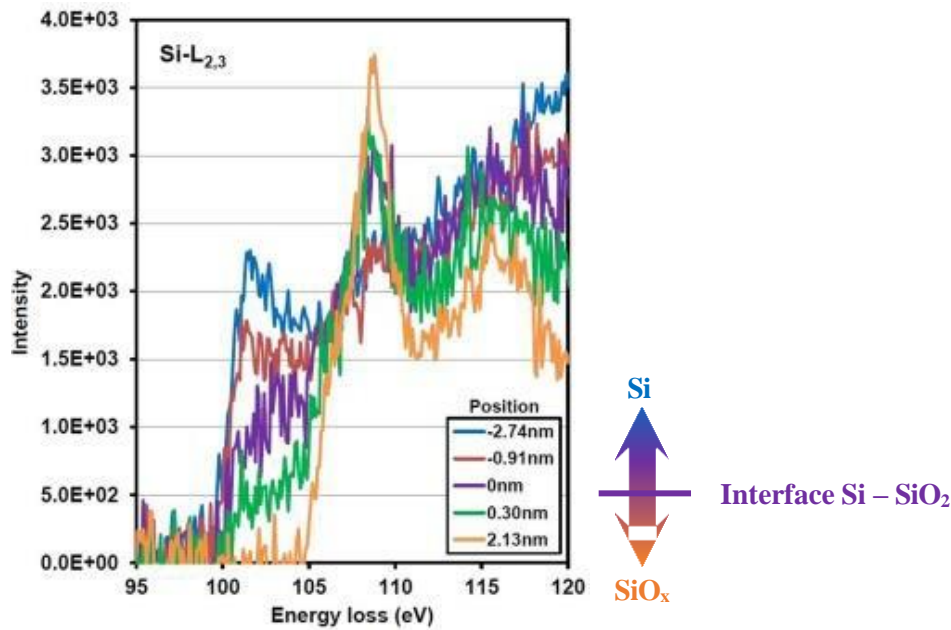


Figure III.25. Spectre EELS de l'interface Si – SiO_x

Image tirée des travaux de Kissinger & al

EELS sont réalisées en traçant le ratio entre les pics à 102 eV et à 108 eV pour chaque pixel. On parvient ainsi à imager de manière sub-nanométrique des couches de SiO_x à l'interface entre des couches de silicium et d'oxydes métalliques. L'application de cette méthode confirme la présence de couches SiO_x sur la couche supérieure de silicium (poly-Si (p⁺) ou nc-Si (n⁺)). Dans le cas où cette couche de silicium est en contact avec une couche ITO_{rec}, une épaisseur de SiO_x inférieure à 1 nm est mesurée. Dans le cas où la couche de silicium est contactée par une couche SnO₂, une épaisseur de SiO_x supérieure à 3 nm est mesurée.

Les couches de SiO_x étant électriquement isolantes, le transport des porteurs de charge doit s'effectuer par effet tunnel. L'augmentation de l'épaisseur d'une couche SiO_x de 1 nm à 3 nm engendre une réduction exponentielle du courant tunnel. Les couches de SiO_x intervenant aux interfaces SnO₂ – nc-Si (n⁺) et SnO₂ – poly-Si (p⁺) présentent des épaisseurs suffisantes pour limiter drastiquement le courant tunnel. Ces films SiO_x parasites expliquent donc les fortes résistances série observées sur les cellules tandem faisant intervenir ces interfaces (figure III.21).

Les cellules tandem faisant intervenir l'interface limitante SnO₂ – poly-Si (p⁺) ou SnO₂ – nc-Si (n⁺) montrent des vitesses de dégradation différentes pour des durées de vieillissement comprises entre 0 et 200 heures (figures III.21 et III.22). Cela semble traduire une différence de cinétique d'oxydation pour ces deux approches. Cependant, après vieillissement on observe des résistances série similaires sur les cellules tandem (FF_{200h} ≈ 50 – 55%) et des épaisseurs de SiO_x parasites similaires à l'interface SnO₂ – silicium par MET (SiO_x ≈ 3 – 4 nm). La couche poly-Si (p⁺) semble donc permettre de retarder légèrement l'oxydation par rapport à la couche nc-Si (n⁺), mais sans toutefois pouvoir l'empêcher [155], [156], [157].

v. Microscopie à force atomique

La figure III.26 présente des caractérisations par SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy) menées sur les différentes surfaces de silicium impliquées dans des contacts avec le SnO₂. Les mesures sont réalisées environ 2 semaines après désoxydation dans un bain HF et les échantillons sont stockés à l'obscurité à l'atmosphère de la salle blanche. Les figures III.26.a, b, c et d montrent les cartographies SSRM obtenues en utilisant un AFM (microscope à force atomique) en mode contact avec une force d'appui de 300 nN sur des couches respectivement de poly-Si (p⁺), et de nc-Si (n⁺) recuites à 230°C, 400°C et 600°C. Les distributions de résistance associées, tracées en figure III.26.e, mettent en évidence une couche poly-Si (p⁺) homogène présentant un profil en forme de pic. Pour les couches nc-Si (n⁺) un pic de résistance est également observé, mais celui-ci semble décalé vers des valeurs de résistance plus importantes témoignant du caractère plus résistif de la couche nc-Si (n⁺) ($R_{\square, \text{poly-Si (p)}} \approx 7500 \Omega/\square$ et $R_{\square, \text{nc-Si (n)}} > 15000 \Omega/\square$). Si pour les couches poly-Si (p⁺) le pic de résistance est bien défini, pour les couches nc-Si (n⁺) il est élargi sur un large domaine vers les valeurs de résistance élevées. Cela témoigne de la présence d'une phase de faible résistance (en violet sur les cartographies) et d'une autre phase de forte résistance (en blanc).

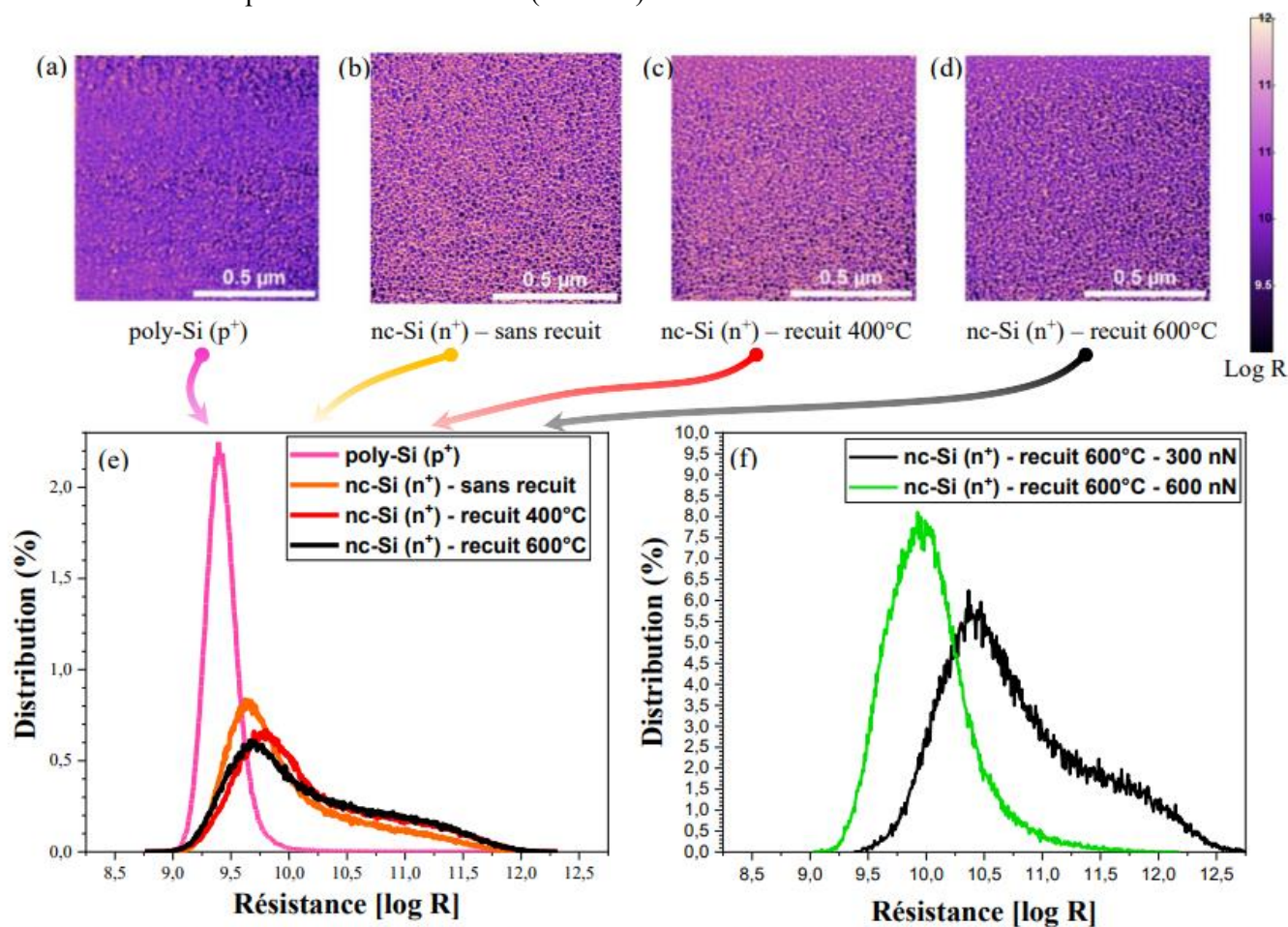


Figure III.26. Cartographies SSRM (AFM 300 nN) des surfaces (a) de poly-Si (p⁺) et (b), (c) et (d) de nc-Si (n⁺) recuit à respectivement 230°C, 400°C et 600°C, et (e) les profils de distribution de résistance associés. (f) les distributions obtenues pour des surfaces de nc-Si (n⁺) recuites à 600°C pour différentes forces d'appui

La figure III.26.f présente les distributions de résistance obtenues pour la couche nc-Si (n^+) recuite à 600°C avec une force d'appui de la pointe de l'AFM de 300 nN puis 600 nN (mesures réalisées successivement au même endroit). Étonnamment, des distributions différentes sont obtenues pour les mesures à 300 nN de la couche nc-Si (n^+) recuite à 600°C entre les figures III.26.e et .f. Ces différences peuvent être attribuées à des paramètres d'acquisition différents entre ces deux études (surface scannée, taille de pixel, ...) et / ou à la reproductibilité de la mesure (évolution contact pointe – échantillon, ...). L'augmentation de la force d'appui de 300 nN à 600 nN implique la diminution globale des résistances mesurées (amélioration du contact pointe – échantillon) et la disparition de la phase de résistance élevée (obtention d'une distribution de résistance présentant un pic bien défini). Le retrait de cette phase avec l'augmentation de la force d'appui semble suggérer la présence d'une couche d'oxyde de silicium SiO_x natif, qui serait alors traversé par la pointe de AFM lors d'une mesure à 600 nN. Pour les mesures à 300 nN, l'élargissement du pic vers les fortes valeurs de résistance (associé à la présence de SiO_x) est visible seulement pour les échantillons avec nc-Si (n^+). La couche poly-Si (p^+) semble donc présenter un film de SiO_x plus mince que la couche nc-Si (n^+), et donc une meilleure résistance à l'oxydation. Cela semble concorder avec les cinétiques d'apparition du film SiO_x parasite plus rapides pour les contacts SnO_2 – nc-Si (n^+) que pour ceux SnO_2 – poly-Si (p^+).

c. Stabilisation de l'interface SnO_2 - silicium

i. Méthode de dépôt de la couche SnO_2

Les cellules tandem intégrant des technologies d'interface sans ITO_{rec} sont limitées par la croissance spontanée au cours du temps d'une couche de SiO_x parasite à l'interface SnO_2 – silicium. La couche de SnO_2 est nanoparticulaire (nano-billes de SnO_2 agrégées) et présente une porosité importante. Cette porosité pourrait contribuer à catalyser la réaction de formation de la couche de SiO_x parasite. Une nouvelle série d'échantillons dédiés à la caractérisation J-V est ici fabriquée avec des couches de SnO_2 denses déposées par PVD. Les caractéristiques J-V à l'obscurité obtenues avec ces couches de SnO_2 denses sont comparées avec celles précédemment obtenues pour des couches nanoparticulaires déposées par spin-coating sur la figure III.27.

Les échantillons de référence (ITO_{rec}) présentent un comportement ohmique. Des résistances spécifiques plus importantes sont mesurées pour des couches de SnO_2 déposées par spin-coating ($\rho_s \approx 5000 \text{ m}\Omega$) que pour celles déposées par PVD ($\rho_s \approx 1300 \text{ m}\Omega$). Cela confirme le caractère très résistif des couches SnO_2 nanoparticulaires (spin-coating) par rapport aux couches denses (PVD). Les caractéristiques J-V des échantillons intégrant les couches nc-Si (n^+) ne sont pas ohmiques et montrent des tendances exponentielles. Le comportement quasi linéaire obtenu pour ces échantillons entre 0 mV et 400 mV sur les représentations en échelle logarithmique confirme ce comportement, caractéristique du transport par effet tunnel à travers une couche d'oxyde isolant. On remarque que pour l'échantillon

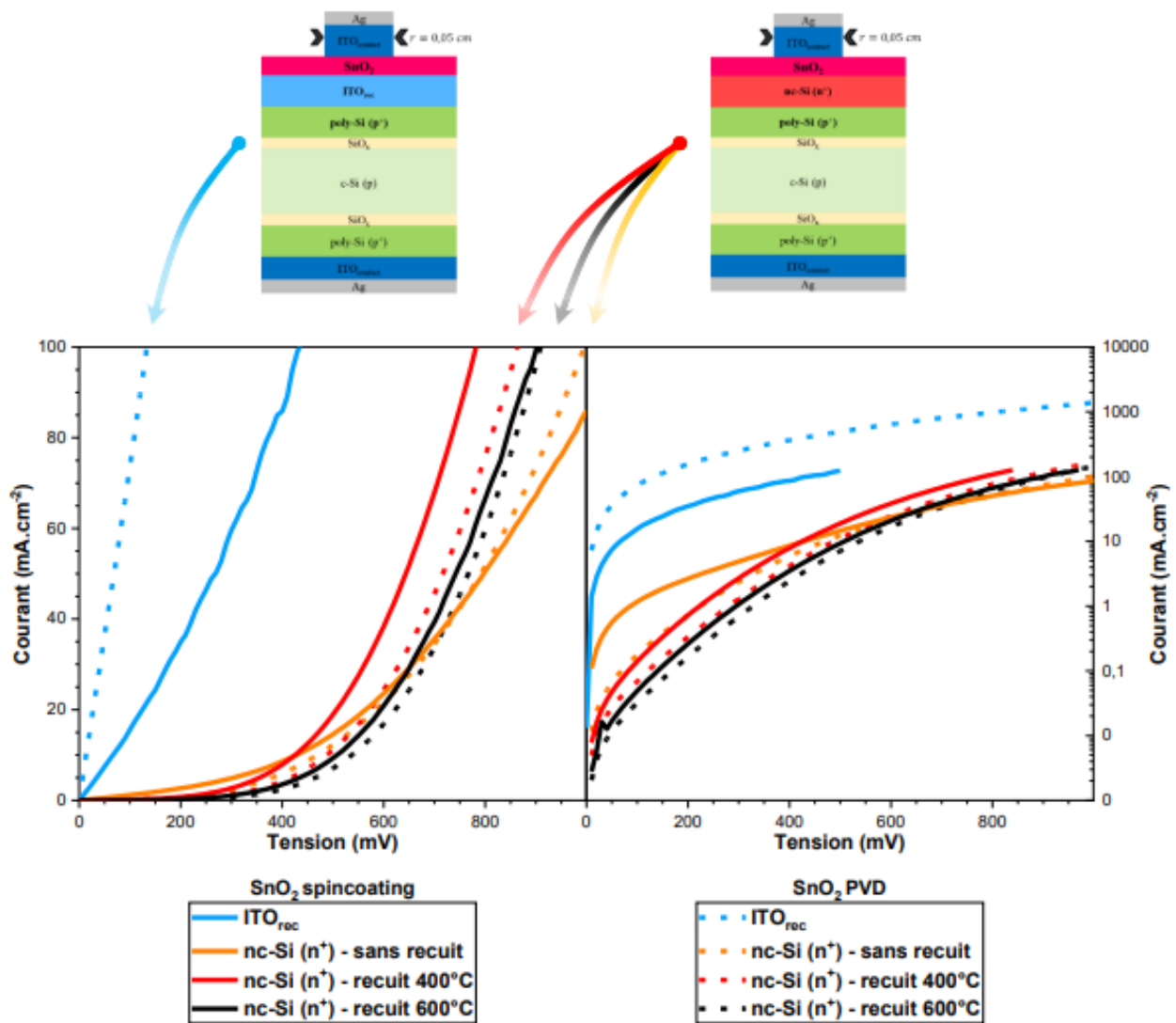


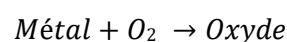
Figure III.27. Influence de la méthode de dépôt sur la résistivité de l'interface $\text{SnO}_2 - \text{nc-Si}(n^+)$

sans recuit intégrant une couche SnO_2 déposée par spin-coating le domaine linéaire intervient pour une plage de tension plus réduite. Le courant pourrait alors être limité à la fois par le transport tunnel à travers l'oxyde SiO_x parasite mais aussi par une diode tunnel $\text{nc-Si}(n^+) - \text{poly-Si}(p^+)$ résistive. En effet, les études menées dans le chapitre II (figure II.8) révèlent des résistivités de contact plus importantes pour les diodes tunnel fabriquées sans recuit.

Des tendances similaires sont donc obtenues pour des dépôts effectués par PVD et spin-coating. La porosité de la couche ne semble donc pas être le principal facteur menant à la croissance de SiO_x parasite.

ii. Couches barrières contre l'oxydation

L'oxydation du silicium constatée suit une réaction du type :



Pour que la réaction puisse se produire il faut que la variation de l'énergie libre ΔG soit négative.

Et, on peut évaluer l'affinité du métal pour l'oxygène à partir de l'enthalpie standard de formation ΔH_f^0 du composé. Une valeur plus négative correspond alors à une plus grande affinité du métal pour l'oxygène. Les valeurs extraites de la littérature pour les composés mis en jeu dans ce chapitre sont regroupées dans le tableau III.4 [158]. Les valeurs d'enthalpie libre de formation des couches ITO_{rec} (In₂O₃ dopée Sn) et SiO₂ sont proches, témoignant d'affinités similaires pour l'oxygène. Cela pourrait expliquer l'absence de croissance de films SiO_x parasites importants entre les couches ITO_{rec} et de silicium à température ambiante. En revanche, l'enthalpie libre de formation de SnO₂ est très largement inférieure à celle de SiO₂, qui serait ainsi plus stable. SnO₂ est donc un matériau oxydant pour le silicium, ce qui peut expliquer la croissance de films SiO_x parasites à l'interface entre ESL SnO₂ et les couches de silicium.

Tableau III.5. Enthalpie molaire de formation ΔH_f^0 à 25°C et 1013,25 hPa

Composé	ΔH_f^0 kJ.mol ⁻¹
SnO ₂	-581
MgO	-602
SiO ₂	-911
In ₂ O ₃	-926
TiO ₂	-940
Al ₂ O ₃	-1676

Des échantillons dédiés à la caractérisation J-V (figure III.28) à l'obscurité sont fabriqués pour évaluer l'évolution de la résistivité de l'interface SnO₂–nc-Si (n⁺) au cours du temps (figure III.29). Les échantillons sont vieillies à l'obscurité en salle blanche entre chaque mesure, et la durée reportée comme « 0 heure » correspond à la première mesure effectuée juste après la fabrication des structures. Le temps mentionné comme « 0 heure » lors de l'étude de vieillissement des cellules tandem

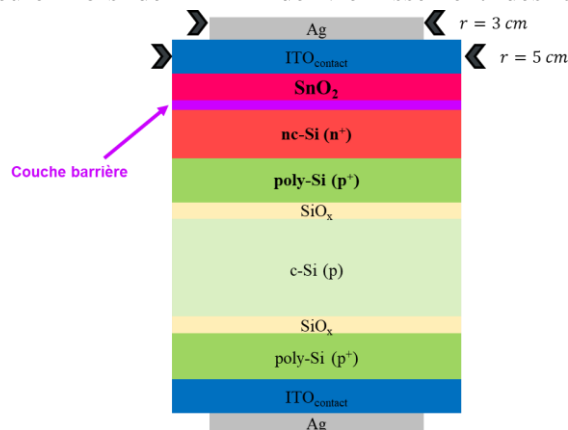


Figure III.28. Structure d'échantillons présentant différentes couches barrières à l'interface pour la caractérisation J-V à l'obscurité

(figure III.21) correspond également à la fin de la fabrication des dispositifs. Cela implique un décalage de vieillissement de l'interface $\text{SnO}_2 - \text{nc-Si} (n^+)$ de 48 heures à 72 heures (la durée de la fabrication de la sous-cellule supérieure pérovskite) entre les échantillons dédiés à la caractérisation J-V à l'obscurité (sans sous-cellule pérovskite) et les cellules tandem pk / TOPCon² (avec sous-cellule pérovskite).

La figure III.29.a présente une caractéristique J-V à l'obscurité déviant fortement du caractère ohmique dès 0 heure pour les échantillons de référence (sans couche d'interface entre SnO_2 et $\text{nc-Si} (n^+)$). Pour ces échantillons la mesure à 0 heure correspond au jour de dépôt de SnO_2 sur des couches $\text{nc-Si} (n^+)$ désoxydée. La non-ohmicité des courbes J-V pourrait donc indiquer une diode tunnel $\text{nc-Si} (n^+) - \text{poly-Si} (p^+)$ résistive (étude menée sur des diodes tunnels non recuites) et / ou l'oxydation spontanée des surfaces de silicium. Avec le vieillissement, les échantillons sont de plus en plus résistifs et les caractéristiques J-V de moins en moins ohmiques. Cette augmentation progressive de la résistance des structures témoigne de la croissance de la couche SiO_x à l'interface $\text{SnO}_2 - \text{nc-Si} (n^+)$.

Afin d'empêcher la croissance de cette couche de SiO_x parasite, une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_x de 1 nm est déposée par ALD à l'interface $\text{SnO}_2 - \text{nc-Si} (n^+)$. Le matériau Al_2O_x étant en théorie beaucoup plus stable que la couche SiO_x (tableau III.5), il pourrait donc éviter la

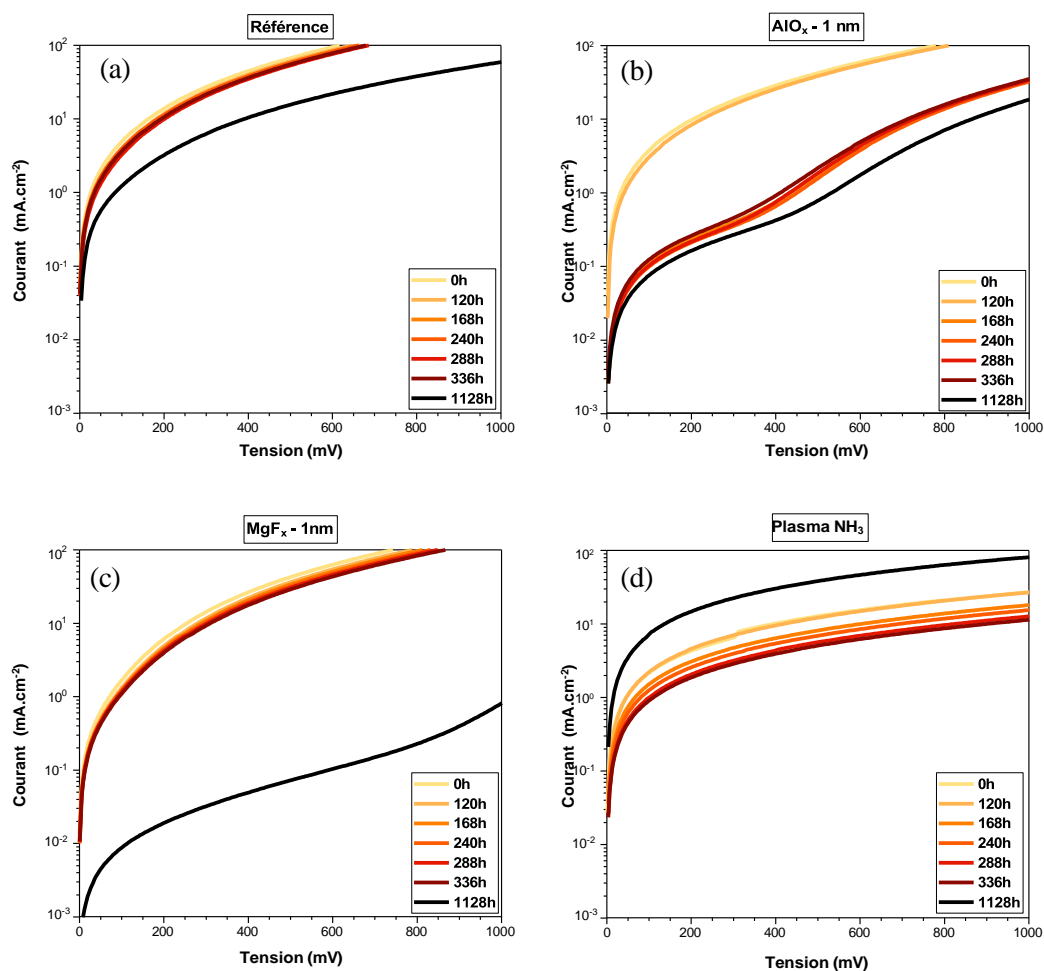


Figure III.29. Caractéristiques J-V à l'obscurité pour différents traitements de l'interface $\text{SnO}_2 - \text{nc-Si} (n^+)$

diffusion de l'oxygène vers le silicium et ainsi contribuer à empêcher la formation d'une couche SiO_x parasite à l'interface. Les caractéristiques J-V à l'obscurité présentées en figure III.29.b montrent cependant une augmentation importante de la résistivité des échantillons dans le temps. De plus cette dégradation intervient plus rapidement que pour les échantillons référence sans Al_2O_x . On obtient donc l'empilement suivant $\text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_x - \text{SiO}_x - \text{nc-Si} (n^+)$, pour lequel le transport des charges n'est pas amélioré. Une couche d'oxyde d'interface très stable (ici Al_2O_x) ne suffit donc pas à la formation d'une barrière efficace pour prévenir de l'oxydation de la couche de silicium par la couche SnO_2 . Cette couche d'interface devrait aussi proposer une faible diffusivité de l'oxygène, une propriété non renseignée par les enthalpies de formation. Deux options peuvent donc être envisagées : l'utilisation d'une couche barrière bloquant la diffusion de l'oxygène et l'utilisation pour ESL de la sous-cellule pérovskite d'un oxyde métallique plus stable que le SiO_x , par exemple du TiO_2 .

Ensuite, une couche de MgF_x de 1 nm a été évaporée à l'interface $\text{SnO}_2 - \text{nc-Si} (n^+)$. Cette couche est déjà utilisée en tant que couche anti-reflet pour des cellules solaires, et son intégration sur des contacts passivés poly-Si / SiO_x pourrait permettre des gains de passivation par fluorination (migration de F vers l'oxyde tunnel SiO_x du contact passivé) [159]. On se propose ici d'évaluer son potentiel comme barrière contre la diffusion de l'oxygène. Les caractéristiques J-V à l'obscurité des échantillons intégrant ces couches barrières MgF_x (figure III.31.c) présentent des comportements similaires aux références à 0 heure. La couche MgF_x n'engendre donc pas de résistance série importante dans les échantillons. Le vieillissement de ces échantillons conduit dans un premier temps à l'augmentation progressive de la résistance mesurée de manière similaire aux échantillons référence sans MgF_x . De manière surprenante, après un vieillissement de 1128 heures, les échantillons intégrant la couche MgF_x présentent un caractère isolant très marqué. Cela marque un mécanisme puissant de dégradation de l'interface qui n'a pas été identifié. Les couches MgF_x de 1 nm ne semblent donc pas empêcher l'oxydation de la couche nc-Si (n^+) par le SnO_2 . L'utilisation de couches MgF_x plus épaisses pourraient mener à une conclusion différente mais n'ont pu être étudiées.

Enfin, une dernière approche a été testée, où les couches nc-Si (n^+) sont traitées par un plasma NH_3 de 10 minutes à 2500 W et à 450°C avant le dépôt de la couche SnO_2 . La réduction de la cinétique d'oxydation du silicium est constatée dans la littérature pour des concentrations en azote suffisantes [160], [161]. On espère ainsi incorporer de l'azote en surface de la couche nc-Si (n^+) sans l'endommager, et en quantité suffisante pour bloquer son oxydation par le SnO_2 . Les caractéristiques J-V à l'obscurité associées à ces échantillons (figure III.29.d) suivent des comportements ohmiques contrairement à celles des échantillons de référence sans traitement plasma NH_3 . Le traitement plasma NH_3 de nc-Si (n^+) engendre cependant une augmentation de la résistance des échantillons. Le vieillissement conduit dans un premier temps (jusqu'à 336 heures) à l'augmentation de la résistance des échantillons, mais les caractéristiques J-V mesurées restent toutefois ohmiques. Étonnamment, le vieillissement des échantillons pendant 1128 heures conduit ensuite à une diminution importante des résistances mesurées.

Les mécanismes associés à ces effets de vieillissement ne sont pas identifiés mais permettent (i) l'obtention de caractéristiques J-V ohmiques, (ii) une diminution de la résistance de l'empilement après vieillissement, mais sont toutefois associés à (iii) une résistance augmentée pour l'empilement après traitement plasma NH_3 .

iii. Traitement plasma NH_3

Afin d'approfondir les effets du plasma NH_3 sur les couches de silicium une nouvelle série d'échantillons est fabriquée en faisant varier la durée et la puissance du traitement. La structure d'échantillon est identique à celle utilisée pour l'étude précédente.

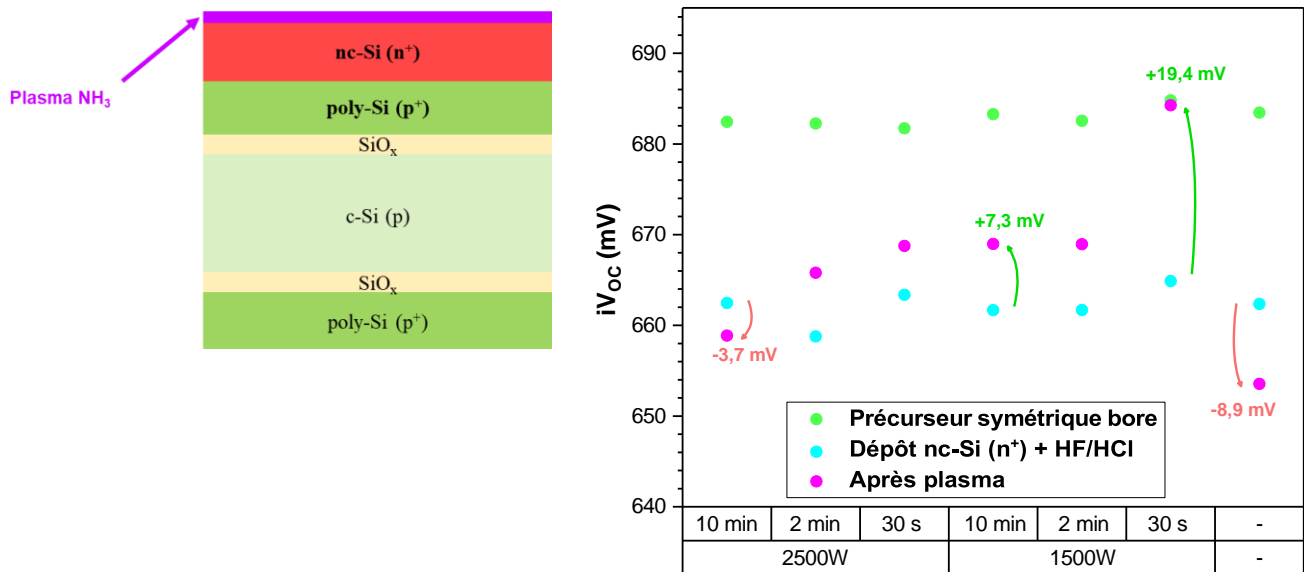


Figure III.30. Influence du traitement plasma sur les valeurs de iV_{OC}

La figure III.30 reporte les valeurs de iV_{OC} mesurées sur les échantillons lors des différentes étapes de fabrication des échantillons. Des valeurs moyennes de iV_{OC} de 682 mV sont mesurées après fabrication des contacts passivés poly-Si (p^+) et de 662 mV après fabrication de la diode tunnel en silicium sur la face avant. Comme constaté dans le chapitre II (tableau II.1), le dépôt de la couche nc-Si (n^+) engendre une dégradation de la qualité de passivation. Le traitement plasma permet une augmentation des valeurs de iV_{OC} des échantillons d'environ +7 mV. La condition de plasma 30 secondes à 1500 W semble permettre un regain en iV_{OC} beaucoup plus intéressant (+19,4 mV), mais devrait être confirmée par une étude statistique plus importante. On remarque également une dégradation non négligeable de la passivation des échantillons de référence sans plasma NH_3 (noté « - ») lors du stockage des plaquettes pendant la durée des traitements plasma (≈ 48 heures). Cette dégradation pourrait être associée à la contamination des plaquettes par des impuretés lors du stockage et / ou à une divergence de l'équipement de mesure (non constatée). Les gains de passivation observés après traitement plasma NH_3 pourrait donc être réduits par cette contamination des plaquettes.

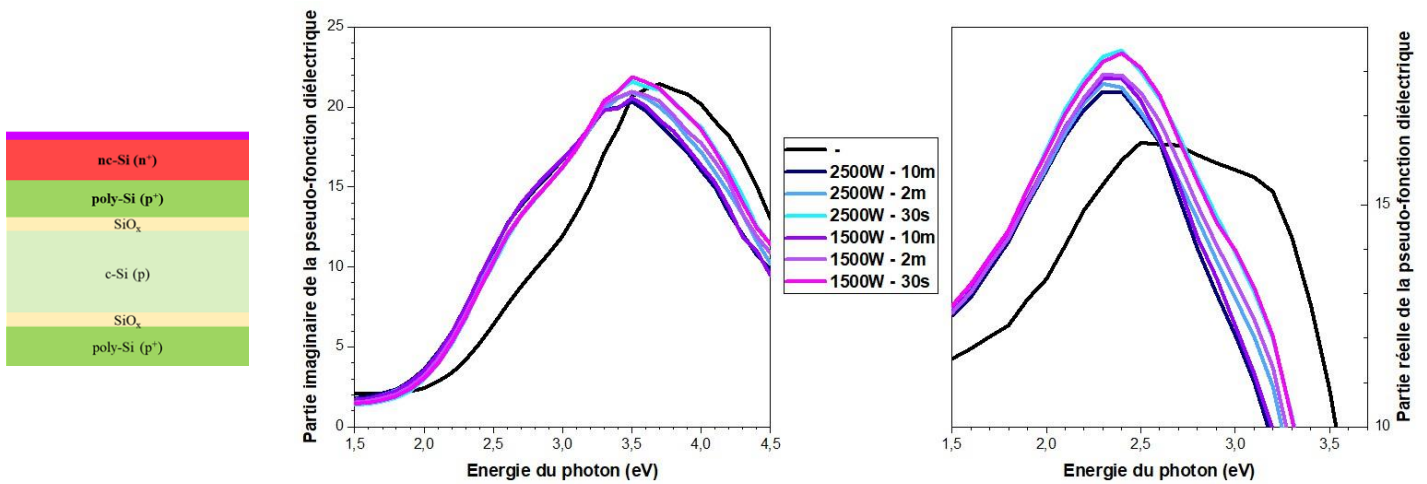


Figure III.31. Influence du traitement plasma sur les mesures d'ellipsométrie de l'empilement nc-Si (n⁺) / poly-Si (p⁺)

Les mesures d'ellipsométrie des échantillons, présentées en figure III.31, montrent l'apparition de pics à 2,7 eV sur la partie imaginaire de la pseudo-fonction diélectrique et à 2,4 eV sur la partie réelle après traitement plasma. L'apparition de ces pics a été discutée sur la figure II.16 et marque une amorphisation de la couche nc-Si (n⁺) qui semble être plus importante pour des temps de traitement plus longs, et indépendante de la puissance du plasma. Cette amorphisation de la couche nc-Si (n⁺) pourrait être causée par le bombardement et / ou le traitement thermique à 450°C (figure II.14) intervenant lors de l'application du plasma. La mesure d'ellipsométrie ne permet cependant pas d'établir si l'amorphisation constatée provient d'un effet volumique ou surfacique.

Les structures sont complétées en déposant des électrodes de contact sur les faces avant et arrière pour réaliser les mesures J-V à l'obscurité présentées en figure III.32. Comme précédemment, le traitement plasma de la couche nc-Si (n⁺) pendant 10 minutes à 2500 W conduit à une augmentation importante de la résistance des échantillons. La figure III.32 montre cependant que cette augmentation de résistance peut être minimisée en réduisant la durée de traitement de 10 minutes à 30 secondes. II

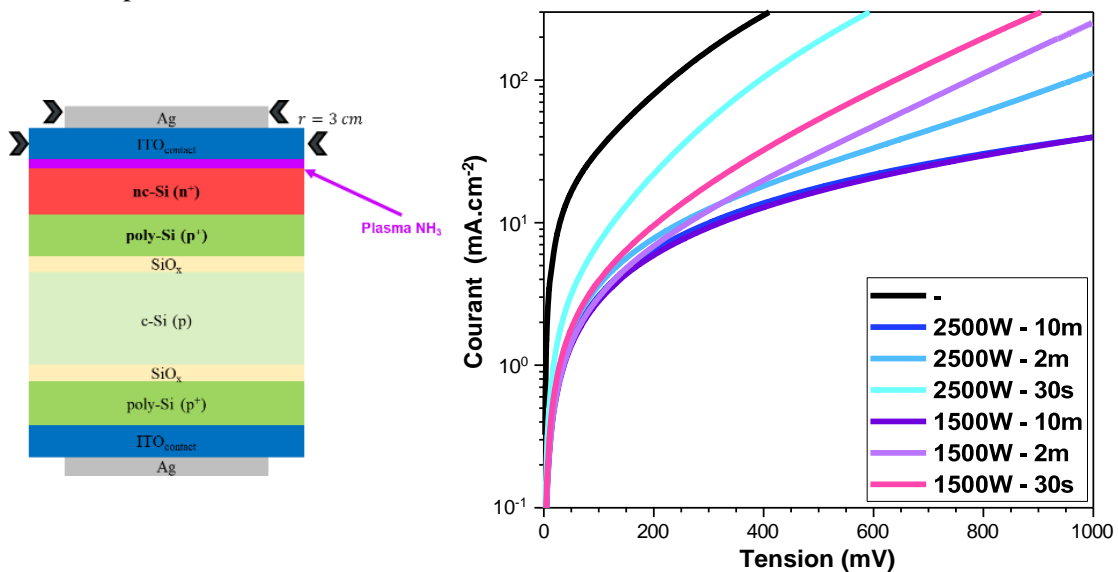


Figure III.32. Influence du plasma sur la résistivité de l'empilement

existe donc une corrélation entre l'augmentation avec la durée de traitement de l'amorphisation et de la résistance de l'empilement. Des mesures complémentaires de microscopie en transmission de ces échantillons sont en cours et devraient permettre de déterminer l'origine de ces effets, à savoir l'amorphisation de la couche nc-Si (n^+) dans son volume ou la formation d'une couche a-SiN en surface.

Des structures J-V sont également réalisées avec intégration de la couche SnO₂ pour chacune des conditions de plasma NH₃ étudiées. L'influence du traitement plasma sur l'interface SnO₂ – nc-Si (n^+) est ainsi évaluée. La figure III.33 présente les caractéristiques J-V à l'obscurité obtenues lors du vieillissement des échantillons présentant des traitements plasma NH₃ de 30 secondes à 1500 W, la condition qui permettrait l'obtention du meilleur compromis entre passivation (figure III.30) et conductivité (figure III.32). Lors du vieillissement, la résistance des échantillons diminue jusqu'à 168 heures avant de réaugmenter. Les échantillons sans SnO₂ et avec le même traitement plasma sont quant à eux stables, ces variations proviennent donc d'une interface SnO₂ – nc-Si (n^+) instable. Il y a probablement une compétition entre un mécanisme améliorant la conduction de l'empilement et un autre la dégradant, probablement en raison de diffusion d'oxygène depuis la couche SnO₂ vers la couche nc-Si (n^+). Le traitement plasma pourrait entraîner la formation des empilements suivants : SnO₂ – SiO_x – SiN – nc-Si (n^+) ou SnO₂ – SiON – nc-Si (n^+). Le traitement plasma NH₃ des couches nc-Si (n^+) ne semble donc pas permettre de bloquer la diffusion d'oxygène depuis la couche SnO₂ vers la couche nc-Si (n^+).

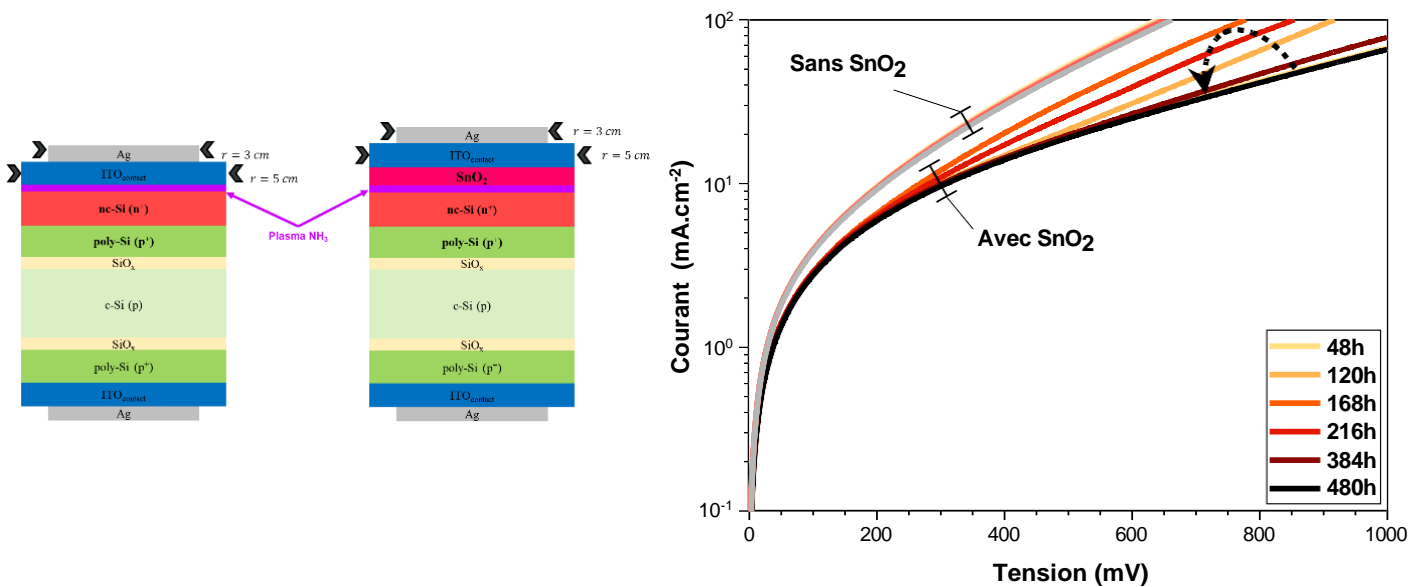


Figure III.33. Influence du plasma NH₃ de l'interface SnO₂ – nc-Si (n^+) sur les mesures J-V à l'obscurité

Conclusions du chapitre III

Dans ce chapitre, des cellules tandem 2-terminaux pérovskite / TOPCon² sont fabriquées avec différentes technologies d'interface : (i) couche d'ITO_{rec} (référence), (ii) sans couche d'interface (jonction de recombinaison directe) et (iii) nc-Si (n^+) (diode tunnel en silicium développée dans le chapitre II).

Les dispositifs tandem fabriqués avec le procédé « référence » (ITO_{rec}) pendant cette thèse font preuve de performances limitées ($\text{PCE}_{\text{sans ombrage}} = 21,5\%$) en raison de forts courants de shunt dans ESL en SnO_2 de la sous-cellule supérieure pérovskite. Ces shunt sont attribués à des contacts localisés entre l'absorbeur pérovskite et la couche d'interface supérieure, en raison d'une porosité importante du SnO_2 .

Les approches alternatives sans ITO_{rec} permettent de s'affranchir de cette problématique de shunt dans ESL SnO_2 . Pour les cellules tandem « sans couche d'interface », de meilleurs rendements ($\text{PCE}_{\text{sans ombrage}} = 24,8\%$) sont alors obtenus, principalement en raison de meilleurs facteurs de forme. Ces valeurs sont équivalentes à celles obtenues pour les dispositifs records ($\text{FF}=81,3\%$ et $\text{PCE}=33,7\%$) [20] et confirment donc le fort potentiel des cellules TOPCon² pour la formation de jonctions de recombinaison directes : ici $\text{SnO}_2 - \text{poly-Si} (\text{p}^+)$.

Pour les cellules tandem intégrant les « diodes tunnel en silicium », des rendements moindres ($\text{PCE}_{\text{sans ombrage}} = 19,4\%$) sont obtenus. Cette approche sans ITO_{rec} permet également de se prémunir de la sensibilité aux shunt dans SnO_2 . Cependant, les valeurs de facteurs de forme obtenues sont alors limitées par la présence de résistances série importantes.

Le vieillissement des cellules tandem fabriquées dans ces travaux de thèse révèle une dégradation rapide et importante pour des technologies d'interface sans ITO_{rec} . Ces dégradations sont liées au premier ordre à des pertes de facteur de forme liées à l'apparition progressive de résistances série. Ces dégradations de facteur de forme sont observées à partir de 96h de vieillissement pour les cellules « sans couche d'interface ». Cependant, les cellules intégrant les « diode tunnel en silicium » présentent une dégradation rapide dès la première mesure et sont probablement déjà dégradées dès la fabrication des structures. De moindres performances initiales sont mesurées pour les cellules avec $\text{nc-Si} (\text{n}^+)$ (« diode tunnel en silicium ») par rapport à celles sans $\text{nc-Si} (\text{n}^+)$ (« sans couche d'interface »). Cet effet serait donc expliqué non pas par de moindres performances des diodes tunnel $\text{nc-Si} (\text{n}^+) - \text{poly-Si} (\text{p}^+)$ mais plutôt par une sensibilité accrue aux mécanismes de dégradation de l'interface formée avec le SnO_2 .

Des caractérisations avancées de cette interface entre le SnO_2 et la couche supérieure de la sous-cellule en silicium sont effectuées. La croissance de films minces SiO_x parasites est alors mise en évidence pour les interfaces $\text{SnO}_2 - \text{poly-Si} (\text{p}^+)$ et $\text{SnO}_2 - \text{nc-Si} (\text{n}^+)$. Ces films SiO_x observés sur des cellules dégradées sont épais ($> 3 \text{ nm}$) et expliquent les fortes résistances série observées. L'instabilité des cellules sans ITO_{rec} est donc associée à l'oxydation des surfaces de silicium par ESL en SnO_2 de la sous-cellule pérovskite. La dégradation anticipée des cellules intégrant les diodes tunnel en silicium par rapport à celles sans couche d'interface s'explique alors par une sensibilité à l'oxydation plus importante de $\text{nc-Si} (\text{n}^+)$ par rapport à $\text{poly-Si} (\text{p}^+)$. Cette différence de cinétique d'oxydation est confirmée grâce à des mesures SSRM effectuées avec différentes forces d'appui.

Des couches barrières contre la diffusion d'oxygène sont testées (Al_2O_x , MgF_x), jusqu'ici sans

succès. La littérature fait cependant part de résultats prometteurs pour empêcher l'oxydation (SiO_x) par fonctionnalisation des surfaces de silicium (Si-H , Si-Cl , Si-N , $\text{Si-CH}_3\dots$) [162], [163]. La fonctionnalisation des surfaces des couches nc-Si (n^+) pour former une couche Si-N par plasma NH_3 ne semble pas, à ce jour, permettre de bloquer efficacement la croissance d'une couche SiO_x parasite à l'interface avec le SnO_2 .

Pour conclure, les deux technologies d'interface alternative permettent de s'affranchir des problématiques de shunt dans la cellule pérovskite observées pour les cellules de référence intégrant ITO_{rec} . Les performances de ces cellules sont alors limitées par une dégradation importante associée à l'oxydation des surfaces de silicium par ESL en SnO_2 . Les excellentes performances initiales ($\text{PCE} = 24,8\%$ et $\text{FF} = 81,3\%$) obtenues pour l'approche sans couche d'interface révèle cependant le fort potentiel des contacts passivés TOPCon pour la formation de jonctions de recombinaison appliquées aux dispositifs tandem. De plus, les gains en J_{SC} ($+0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) observés pour les cellules sans ITO_{rec} (tableau III.1, avec MgF_x) témoignent de meilleures propriétés optiques. L'intégration de contacts passivés dans des dispositifs tandem sans couche spécifique d'interface semblent permettre :

- Un transport de charge efficace : $\text{FF} = 81,1\%$ mesuré sur les cellules tandem.
- Des propriétés optiques optimale : gain de $+0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en J_{SC} mesuré par rapport à la référence ITO_{rec} .
- Un procédé de fabrication optimisé sans étape additionnelle.

Une limitation de cette approche réside dans la nécessité de former une jonction de recombinaison *in-situ* entre le contact passivé poly-Si / SiO_x et la couche sélective de charge de la cellule pérovskite, ce qui implique des contraintes sur les matériaux utilisables. L'intégration d'une diode tunnel en silicium, ici nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+), permet de mieux contrôler les phénomènes de recombinaison et donc une meilleure versatilité concernant le choix de la couche sélective de charge de la sous-cellule pérovskite. Les cellules tandem pérovskite sur TOPCon² fabriquées montrent que de telles diodes tunnel en silicium permettent la recombinaison effective des porteurs de charge au sein du dispositif tandem.

Les stratégies d'interface sans ITO_{rec} basées sur des couches de silicium sont adaptées pour la fabrication de dispositif tandem pérovskite sur TOPCon² de hautes performances. Toutefois, une limitation importante réside dans l'oxydation des surfaces de silicium par les couches sélectives de charge utilisées pour la passivation de la sous-cellule pérovskite. En fonction de la polarité n-i-p (ou p-i-n), il convient alors de trouver parmi les différents ESL (ou HSL) disponibles un matériau permettant de former un contact peu résistif et stable avec des couches de silicium. Le choix devrait s'orienter vers des matériaux sans oxygène et / ou des oxydes métalliques possédant une affinité pour l'oxygène plus forte que le silicium.

Conclusions et perspectives

Contexte et des objectifs

L'intégration de contacts passivés fabriqués avec des procédés hautes températures (TOPCon) permet une amélioration significative des performances des cellules en silicium cristallin. Des rendements records de 26,2% ont ainsi été obtenus avec des cellules simple jonction intégrant ces contacts passivés TOPCon (poly-Si / SiO_x) en face arrière. Ces structures permettent d'importants gains de performance tout en maintenant des coûts de fabrication réduits, et devraient dominer rapidement la production des cellules photovoltaïques (60% des parts de marché en 2030 selon ITRPV). Afin de continuer à améliorer le rendement de ces dispositifs, de nombreux acteurs de la recherche couplent ces structures TOPCon avec des cellules solaires pérovskite dans des dispositifs tandem monolithiques à deux terminaux. La cellule c-Si ($E_{GAP} = 1,12$ eV) convertit alors les photons infrarouges du spectre solaire tandis que la cellule pérovskite ($E_{GAP} = 1,6$ eV) convertit de manière optimale les photons visibles et ultraviolets. La fabrication de dispositifs tandem pérovskite sur silicium industrialisables implique cependant de nombreux défis techniques. Ces travaux de thèse proposent de répondre à l'un d'entre eux, à savoir : le développement d'une technologie d'interface multifonctionnelle permettant une connexion optique et électrique optimale entre la cellule c-Si TOPCon et celle en pérovskite. Les contacts passivés poly-Si / SiO_x semblent particulièrement adaptés à la formation des jonctions de recombinaison (stabilité thermique et couches fortement dopées), nécessaires pour assurer la continuité du courant dans les dispositifs tandem. Les développements menés au cours de cette thèse portent donc sur des cellules silicium présentant des contacts passivés poly-Si / SiO_x sur les deux faces (cellule TOPCon²). Trois approches sont investiguées pour réaliser l'interface entre la cellule TOPCon² et celle en pérovskite :

- (i) Intégration de couches d'Oxydes d'Indium Etain (« ITO_{rec} ») pour former l'empilement d'interface : SnO₂ – ITO_{rec} – poly-Si (p⁺) / SiO_x.
- (ii) Réalisation de l'interconnexion « sans couche d'interface » additionnelle pour former une jonction directe : SnO₂ – poly-Si (p⁺) / SiO_x.
- (iii) Implémentation d'une « diode tunnel en silicium » Esaki sur le contact passivé TOPCon pour assister le courant de recombinaison : SnO₂ – nc-Si (n⁺) – poly-Si (p⁺) / SiO_x.

Étude des contacts passivés TOPCon

La passivation de notre cellule silicium TOPCon² est assurée par des empilements poly-Si / SiO_x dopés au bore en face avant et au phosphore en face arrière. Notre procédé de référence consiste en un dépôt double face de films minces d'oxydes tunnel et de couches de silicium amorphes intrinsèques, effectué en une seule étape par voie LPCVD. L'implantation ionique par immersion plasma de dopants *ex-situ* associée à une étape de recuit permet d'obtenir des films poly-Si fortement dopés. Les cellules

fabriquées montrent des passivations efficaces ($V_{oc} \approx 700\text{mV}$) et d'excellentes propriétés de transport des charges ($FF \approx 82\%$). Les performances des cellules TOPCon² sont donc suffisantes pour les intégrer dans des dispositifs tandem, et étudier de manière fiable les différentes technologies d'interface.

L'influence des différents paramètres de fabrication (propriétés de l'oxyde tunnel, paramètres d'implantation, budget thermique d'activation, ...) a été étudiée par le biais d'échantillons de caractérisation et la fabrication de cellules simple jonction TOPCon². Les empilements poly-Si / SiO_x présentent un transport des charges optimal pour des films SiO_x soit très minces (fort effet tunnel) soit très dégradés (forte densité de pinhole). Les meilleures passivations sont cependant obtenues avec des films SiO_x intègres (denses et avec peu de pinhole), et nécessitent également un profil de diffusion optimal des dopants dans le substrat c-Si (qui dépend du film SiO_x et du budget thermique). Il en résulte un couple de paramètres, propriétés du SiO_x – budget thermique, qui permet d'obtenir le meilleur compromis associé à un transport des charges efficace à travers le SiO_x (assez de pinhole et / ou film suffisamment mince) et une qualité de passivation optimale (pas trop de pinhole et diffusion limitée de dopants). Ce couple de paramètres varie cependant en fonction du type de dopants (ici bore ou phosphore). Pour les cellules TOPCon² le budget thermique est identique pour les deux faces, et un compromis entre les propriétés optimales de chaque polarité est nécessaire. Des méthodes de dépôt simple face (voie PECVD) pourraient être particulièrement adaptées pour optimiser les propriétés des deux films SiO_x de manière différenciée.

Quelle que soit la technologie d'interface envisagée pour les dispositifs tandem pérovskite sur TOPCon², le contact passivé poly-Si (p⁺) / SiO_x constitue le socle de la jonction de recombinaison. Des couches de poly-Si (p⁺) d'épaisseur homogène (15 nm), bien cristallisées (grains jusqu'à 15 nm), et fortement dopées ($> 2.10^{20} \text{ at.cm}^{-3}$) sont caractérisées. Les contacts TOPCon sont donc, en théorie, compatibles avec la formation de jonctions de recombinaison. De plus, un procédé alternatif basé sur des implantations à faibles tensions d'accélération des dopants est développé. Il permet l'obtention d'empilements poly-Si (p⁺) / SiO_x répondant favorablement à l'hydrogénation (contrairement au procédé de référence) afin d'étudier ultérieurement le potentiel hydrogénant des technologies d'interface.

Finalement, des recuits rapides à haute température (RTP 2s $> 800^\circ\text{C}$) sont appliqués à les contacts passivés TOPCon² soit en complément du recuit long standard (30 min 875°C) soit seuls. Ces RTP mènent à l'obtention de contacts passivés bien activés et cristallisés, mais devraient toutefois être couplés à une solution d'hydrogénation permettant de récupérer la qualité de passivation alors dégradée par des effets de trempe. Moyennant l'utilisation de cette hydrogénation, les cellules TOPCon² sont donc compatibles avec des traitements de recuits rapides à hautes températures ce qui permet d'envisager une grande versatilité de procédés pour la technologie d'interface des dispositifs tandem.

Développement de diode tunnel Esaki en silicium

Un procédé de fabrication de « diode tunnel en silicium » Esaki est développé pour évaluer le

potentiel de l'approche (ii). Ces diodes sont fabriquées en déposant par PECVD une couche de silicium nanocristalline dopée *in-situ* phosphore sur les contacts passivés TOPCon de type p. Les diodes nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) ainsi formées remplissent les deux prérequis nécessaires à l'obtention de diodes tunnel Esaki : des couches semi-conductrices dégénérées et fortement dopées ($> 2.10^{20}$ at.cm⁻³) et une jonction étroite (< 4 nm). Le comportement tunnel de ces diodes est également confirmé par l'obtention de caractéristiques I-V ohmiques (et non pas exponentielles) à l'obscurité ainsi que de faibles énergies d'activation du courant ($E_a < 10$ meV). Les empilements nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) permettent donc un courant tunnel bande à bande optimal et sont adaptés à une intégration en tant que jonction de recombinaison dans des dispositifs tandem.

La fabrication de ces diodes tunnel en silicium induit cependant une perte de passivation ($\Delta_{iVoc} = -11,2$ mV) pour les cellules TOPCon². Le recuit à 400°C de ces diodes tunnel permet cependant un regain de passivation ($\Delta_{iVoc} = +7,3$ mV) associé à l'hydrogénation de l'interface SiO_x – c-Si par l'hydrogène provenant de la couche nc-Si (n^+). Le dépôt à basse température d'une couche de silicium fortement dopée sur un contact passivé TOPCon permet donc de jouer un double rôle : fabrication d'une jonction de recombinaison efficace et hydrogénation de la cellule TOPCon².

L'influence de recuits à hautes températures (RTP 2s) sur les propriétés des diodes tunnel a été investiguée dans la gamme 700°C – 950°C. Des pertes de passivation sont obtenues et peuvent être expliquées par la dégradation de l'interface SiO_x – c-Si à cause d'effets de trempé. Ces dégradations peuvent être réparées avec une solution d'hydrogénation visant à récupérer une bonne passivation chimique de l'interface SiO_x – c-Si. Pour des températures de recuits supérieures à 850°C, l'inter-diffusion de dopants entre les couches nc-Si (n^+) et poly-Si (p^+) conduit à la diminution des taux de dopants actifs dans le contact passivé. Cela conduit à une perte de passivation supplémentaire alors non récupérable par un procédé d'hydrogénation. Le recuit (RTP) des diodes tunnel dans la gamme 700°C – 850°C permet l'obtention de conductivités optimales et des résistivités spécifiques moyennes de 53 m Ω .cm² sont alors mesurées pour l'empilement « cellule TOPCon² - diode tunnel ». Pour des températures de RTP supérieures à 850°C, l'inter-diffusion excessive de dopants conduit à un élargissement de la ZCE et une augmentation des valeurs de résistivités spécifiques mesurées.

La possibilité d'activer avec une seule étape de co-recuit RTP à la fois les contacts passivés de la cellule TOPCon² et la diode tunnel en silicium est étudiée sur la gamme de température 800°C – 950°C. Dès 800°C, des couches de silicium actives cristallisées et fortement dopées ($> 1.10^{20}$ at.cm²), sont obtenues. L'augmentation de la température de recuit engendre des problématiques d'inter-diffusion de dopants importantes, menant également ici à l'augmentation de la résistivité spécifique des empilements et à des pertes de passivation non récupérables par hydrogénation.

Deux approches semblent alors à privilégier pour fabriquer les empilements constitués d'une diode tunnel silicium sur un contact passivé TOPCon, nc-Si (n^+) – poly-Si (p^+) / SiO_x :

- Fabrication du contact passivé poly-Si (p⁺) / SiO_x activé par le recuit long de référence, puis dépôt et recuit basse température (≈ 400°C) de la couche nc-Si (n⁺) pour réaliser la jonction de recombinaison et l'hydrogénation du contact passivé TOPCon.
- Fabrication du contact passivé poly-Si (p⁺) / SiO_x sans activation, puis dépôt et co-recuit RTP de 2 secondes à 800°C de la couche nc-Si (n⁺). On bénéficie ainsi d'un procédé simplifié (plus besoin du recuit d'activation du contact passivé) et d'empilements présentant des conductivités optimales (≈ 53 mΩ.cm²). Une étape d'hydrogénation est alors cependant nécessaire pour récupérer la passivation chimique endommagée par les effets de trempe.

Fabrication de cellules tandem pérovskite sur silicium

Des cellules tandem pérovskite sur TOPCon² sont fabriquées pour évaluer le potentiel des trois approches d'interface explorées. Pour les dispositifs réalisés avec le procédé de référence (i) intégrant des couches ITO_{rec}, des rendements de 21,5% sont obtenus témoignant de dispositifs tandem fonctionnels. Les performances sont notamment limitées par de faibles valeurs de FF en raison de forts courants de shunt parasites au travers de la couche SnO₂, ESL de la cellule pérovskite. La faible résistivité latérale de la couche ITO_{rec} utilisée ici semble entraîner ces forts courants parasites. Une variabilité importante de la résistance par carré ($R_{\square, \text{ITOrec}} \approx 200 - 10\,000 \Omega/\square$) de ces couches dans les développements induit de fortes variabilités de performance ($\text{FF}_{\text{ITOrec}} \approx 65,3\% \pm 13\%_{\text{rel}}$).

Tableau 1. Performances records obtenues pour les dispositifs tandem pérovskite sur TOPCon² en fonction de la technologie d'interface

		V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
(i)	ITO _{rec}	1705	17,4	72,3	21,5
(ii)	Sans couche d'interface	1712	17,9	81,1	24,8
(iii)	Diode tunnel en silicium	1641	17,0	70,4	19,4

Les deux approches alternatives sans indium (ii) et (iii) font intervenir des couches de silicium pour réaliser l'interface entre les cellules pérovskite et TOPCon². Ces couches présentent une conduction latérale limitée ($R_{\square} > 7500 \Omega/\square$) et des propriétés de recombinaison optimales permettant de s'affranchir de la problématique de courants de shunt observée avec le procédé de référence. Cependant, ces dispositifs font alors intervenir une interface entre le silicium et le SnO₂ qui s'avère instable en raison de la croissance d'un film SiO_x parasite au cours du temps qui se stabilise vers une épaisseur comprise entre 3 nm et 4 nm. Cette croissance de SiO_x parasite due à l'oxydation du silicium par ESL SnO₂ provoque l'apparition de fortes résistances série sur les dispositifs tandem, limitant alors les valeurs de FF et les rendements mesurés. La cinétique de croissance est plus prononcée pour l'approche (iii) que pour (ii) en raison d'une sensibilité à l'oxydation plus importante pour la couche nc-Si (n⁺) que pour celle poly-Si (p⁺).

Des rendements de conversion records (avant vieillissement) de 24,8% sont obtenus pour l'approche (ii) « sans couche d'interface » additionnelle entre les cellules pérovskite et TOPCon². Ce résultat témoigne de dispositifs fonctionnels qui sont toutefois limités par les valeurs de V_{OC} et J_{SC} encore faibles dues principalement aux sous-cellules c-Si non optimisées. En effet l'utilisation de cellules c-Si avec des surfaces polies et issues d'un procédé développé initialement pour les cellules simple jonction ne permet pas pour le moment d'améliorer ces valeurs. L'obtention de très hautes valeurs de FF (81,1 %), proches de celles obtenues par les dispositifs records ($FF_{WR} = 81,3\%$ et $PCE_{WR} = 33,7\%$), témoigne cependant d'un excellent transport des charges dans les dispositifs tandem. Le contact passivé TOPCon de type p permet donc la formation d'une jonction de recombinaison efficace avec ESL SnO₂ de la cellule pérovskite. Un gain en J_{SC} de 0,5 mA.cm⁻² pour les dispositifs sans couche d'interface par rapport à ceux intégrant ITO_{rec} témoigne de propriétés optiques améliorées (diminution de l'absorption et des réflexions parasites) pour des interfaces sans TCO. L'approche (iii) intégrant les diodes tunnel en silicium à l'interface entre les deux sous-cellules a ici mené à des rendements de conversion moindres (19,4%). En raison de couches nc-Si (n⁺) particulièrement sensibles à l'oxydation, un film SiO_x parasite apparaît à l'interface nc-Si (n⁺) – SnO₂ après la fabrication des cellules (en 48 – 72h). Il en résulte des dispositifs tandem rapidement dégradés par des résistances séries internes importantes. Les facteurs de formes obtenus sont alors limités par ces résistances séries, ce qui ne nous permet pas d'évaluer l'influence des propriétés électriques de la diode tunnel sur les performances des cellules tandem.

Les approches alternatives sans OTC testées ici sont limitées par l'oxydation des surfaces de silicium par le SnO₂, ESL de la cellule pérovskite. Pour répondre à cette problématique, différents traitements de surface ont été explorés (Al₂O_x, MgF_x, Si – N), jusqu'ici sans succès. D'autres groupes reportent cependant de résultats prometteurs pour limiter l'oxydation des surfaces de silicium par fonctionnalisation avec : Si-H, Si-Cl, Si-N, Si-CH₃, ... Ces solutions pourraient permettre d'intégrer les approches (ii) et (iii) faisant intervenir des couches de silicium dans des dispositifs tandem avec une grande variété de ESL en configuration n-i-p, ou HSL en configuration p-i-n. Le cas échéant, le choix des matériaux pour la fabrication des ESL ou HSL au contact du silicium devrait se porter soit vers des matériaux non oxydants soit vers des oxydes métalliques plus stables que le SiO_x.

Perspectives : tandem pérovskite sur TOPCon² sans indium

De nombreuses améliorations sont encore à mener pour réaliser des dispositifs tandem optimisés avec les sous-cellules inférieures TOPCon².

Le premier axe d'optimisation concerne la cellule TOPCon² en elle-même. Pour ces travaux de thèse, des cellules développées pour une application en tant que simple jonction sont utilisées. Une utilisation de cette technologie pour une application en tant que sous-cellule inférieure dans un dispositif tandem implique des contraintes différentes. Les points suivants devraient permettre l'amélioration des sous-cellules inférieures TOPCon² :

- Optimisation différenciée des contacts passivés TOPCon présents en face avant et arrière:

Ces travaux de thèse montrent l'importance d'utiliser des procédés de fabrication différents (notamment pour l'oxyde tunnel SiO_x) pour les faces dopées au bore et au phosphore lors de la fabrication de cellules TOPCon². Cette optimisation différenciée devrait donc permettre des gains de V_{OC} pour la cellule TOPCon² (ici $V_{OC} \approx 700\text{mV}$).

- Evaluation de la possibilité d'épaississement des couches de poly-Si des contacts passivés TOPCon présents en face avant de 15 nm à 20 nm – 30 nm :

Les couches de 15 nm utilisées pour ces études sont optimisées pour une application simple jonction. Elles sont donc aussi fines que possible pour réduire au maximum les absorptions parasites. Pour des applications tandem, le spectre d'illumination est composé de photons IR moins énergétiques. L'utilisation de couches de poly-Si légèrement plus épaisses pourrait alors permettre une forte augmentation de V_{OC} tout en ne provoquant qu'une baisse minimale de J_{SC} [164], [165].

- Intégration des couches de poly-Si épaisses (150 nm) en face arrière :

Ces couches épaisses et latéralement conductrices permettraient alors la fabrication du contact arrière des cellules TOPCon² avec le procédé de référence des cellules TOPCon (métallisation par sérigraphie Ag traversante, sur une couche $\text{SiN}_x\text{:H}$). Il en résulterait (i) une amélioration significative de la qualité de passivation (hydrogénation par $\text{SiN}_x\text{:H}$) et donc de V_{OC} de la cellule TOPCon², (ii) la possibilité de se passer de ITO et donc d'indium, et (iii) l'utilisation de pâtes de métallisation hautes températures moins riches en Ag (matériau critique) [166].

- Développement d'une solution d'hydrogénation :

Pour des applications tandem, l'hydrogénation de la face avant ne peut se faire avec les couches diélectriques habituelles (AlO_x , $\text{SiN}_x\text{:H}$, ...) qui sont isolantes et devraient être retirées. Il est donc nécessaire de développer une solution d'hydrogénation spécifique sans dépôt (FGA, recuit sous H_2) ou avec un dépôt en face arrière ($\text{SiN}_x\text{:H}$) [167], [168].

Ces différents points semblent souligner l'intérêt potentiel de l'utilisation de méthodes de dépôt simple face comme la PECVD pour la fabrication des contacts passivés.

Le deuxième axe d'optimisation réside dans l'optimisation de l'interface entre les cellules. Les diodes tunnel en silicium de type Esaki pourrait potentiellement permettre la formation de jonctions de recombinaison efficace avec un plus grand nombre de ESL ou de HSL que l'approche sans couche d'interface. Il conviendrait de :

- Trouver un ESL moins oxydant (par exemple TiO_2) pour confirmer le potentiel de cette approche en fabriquant des dispositifs tandem stables,
- Développer une diode p^+ / n^+ pour une intégration en tant que jonction de recombinaison dans des dispositifs tandem p-i-n,

- Etudier la possibilité de déposer des couches plus riches en H pour améliorer l'hydrogénation des contacts TOPCon lors de la fabrication de la diode,
- Développer des couches de silicium fortement dopées et alliées avec O ou C pour optimiser les propriétés optiques des dispositifs tandem.

Finalement, le dernier axe d'amélioration consiste à optimiser le dispositif tandem en lui-même par différentes voies :

- Le développement de solutions pour rendre les surfaces de silicium résistantes à l'oxydation (Si-N, Si-CH₃, ...),
- La recherche de ESL et de HSL passivant efficacement la sous-cellule pérovskite et non oxydants pour les couches de silicium,
- L'intégration de texturation en face avant et arrière des dispositifs pour améliorer J_{SC},

Ces travaux de thèse ont permis de révéler le potentiel des contacts passivés TOPCon pour la fabrication de jonctions de recombinaison sans indium dans des dispositifs tandem pérovskite sur TOPCon². Le transport de charge dans les meilleurs dispositifs fabriqués permet d'atteindre des valeurs de FF similaires à celui des meilleures cellules tandem Pk / c-Si au niveau mondial. Le verrou technologique principal de cette approche a été identifié : l'oxydation des surfaces de silicium par les ESL / HSL menant à des cellules tandem instables dans le temps. La poursuite de l'étude devra en premier lieu permettre de trouver des matériaux non oxydants pour le silicium et compatibles avec une utilisation comme ESL (*ie* TiO₂) ou HSL (*ie* spiro-TTB) [26], [31].

Références

- [1] H.-O. Pörtner et al., Eds., *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2022.
- [2] ‘International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - vdma.org - VDMA’. Accessed: Oct. 16, 2023. [Online]. Available: <https://www.vdma.org/international-technology-roadmap-photovoltaic>
- [3] C. Ballif, F.-J. Haug, M. Boccard, P. J. Verlinden, and G. Hahn, ‘Status and perspectives of crystalline silicon photovoltaics in research and industry’, *Nat. Rev. Mater.*, vol. 7, no. 8, Art. no. 8, Aug. 2022, doi: 10.1038/s41578-022-00423-2.
- [4] ‘A closer look at Longi’s world record-breaking, 26.81%-efficient heterojunction solar cell’, *pv magazine International*. Accessed: Oct. 16, 2023. [Online]. Available: <https://www.pv-magazine.com/2023/05/08/a-closer-look-at-longis-world-record-breaking-26-81-efficient-heterojunction-solar-cell/>
- [5] ‘“New World Record” For Highest Voc Of TOPCon Cells - TaiyangNews’. Accessed: Oct. 16, 2023. [Online]. Available: <https://taiyangnews.info/new-world-record-for-highest-voc-of-topcon-cells/>
- [6] ‘Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells | IEEE Journals & Magazine | IEEE Xplore’. Accessed: Oct. 16, 2023. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/6557081>
- [7] M. Hossain, W. Qarony, S. Ma, L. Zeng, D. Knipp, and Y. Tsang, ‘Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: From Detailed Balance Limit Calculations to Photon Management’, *Nano-Micro Lett.*, vol. 11, p. 58, Dec. 2019, doi: 10.1007/s40820-019-0287-8.
- [8] S. Mack & al, ‘STATUS AND PERSPECTIVE OF INDUSTRIAL TOPCON SOLAR CELL DEVELOPMENT AT FRAUNHOFER ISE’, WCPEC-8 Milan Italy 2022 .
- [9] « Best Research-Cell Efficiency Chart ». Consulté le: 23 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [10] ‘International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - vdma.org - VDMA’. Accessed: Feb. 23, 2023. [Online]. Available: <https://www.vdma.org/international-technology-roadmap-photovoltaic>
- [11] ‘A closer look at Longi’s world record-breaking, 26.81%-efficient heterojunction solar cell’, *pv magazine International*. Accessed: Sep. 08, 2023. [Online]. Available: <https://www.pv-magazine.com/2023/05/08/a-closer-look-at-longis-world-record-breaking-26-81-efficient-heterojunction-solar-cell/>
- [12] A. Bhambhani, ‘“New World Record” For Highest Voc Of TOPCon Cells’, *TaiyangNews*. Accessed: Sep. 08, 2023. [Online]. Available: <https://taiyangnews.info/technology/new-world-record-for-highest-voc-of-topcon-cells/>
- [13] T. Desrues et al., ‘Poly-Si/SiO_x Passivating Contacts on Both Sides: A Versatile Technology For High Efficiency Solar Cells’, in *2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Jun. 2021, pp. 1069–1072. doi: 10.1109/PVSC43889.2021.9518773.
- [14] W. Shockley and H. J. Queisser, ‘Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells’, *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [15] A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, ‘Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline

- Silicon Solar Cells', *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, no. 4, pp. 1184–1191, Oct. 2013, doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2270351.
- [16] M. I. Hossain, W. Qarony, S. Ma, L. Zeng, D. Knipp, and Y. H. Tsang, 'Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: From Detailed Balance Limit Calculations to Photon Management', *Nano-Micro Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 58, Dec. 2019, doi: 10.1007/s40820-019-0287-8.
- [17] A. D. Vos, 'Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells', *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 5, pp. 839–846, May 1980, doi: 10.1088/0022-3727/13/5/018.
- [18] F. Gota, M. Langenhorst, R. Schmager, J. Lehr, and U. W. Paetzold, 'Energy Yield Advantages of Three-Terminal Perovskite-Silicon Tandem Photovoltaics', *Joule*, vol. 4, no. 11, pp. 2387–2403, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.08.021.
- [19] M. D. Bastiani, A. S. Subbiah, E. Aydin, F. H. Isikgor, T. G. Allen, and S. D. Wolf, 'Recombination junctions for efficient monolithic perovskite-based tandem solar cells: physical principles, properties, processing and prospects', *Mater. Horiz.*, vol. 7, no. 11, pp. 2791–2809, 2020, doi: 10.1039/D0MH00990C.
- [20] M. SOW, 'L'université saoudienne obtient un rendement de 33,7 % pour sa cellule solaire tandem pérovskite/silicium', *pv magazine France*. Accessed: Sep. 07, 2023. [Online]. Available: <https://www.pv-magazine.fr/2023/06/06/luniversite-saoudienne-obtient-un-rendement-de-337-pour-sa-cellule-solaire-tandem-perovskite-silicium/>
- [21] M. Morales-Masis, S. De Wolf, R. Woods-Robinson, J. W. Ager, and C. Ballif, 'Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics', *Adv. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 5, p. 1600529, 2017, doi: 10.1002/aelm.201600529.
- [22] Z. C. Holman et al., 'Current Losses at the Front of Silicon Heterojunction Solar Cells', *IEEE J. Photovolt.*, vol. 2, no. 1, pp. 7–15, Jan. 2012, doi: 10.1109/JPHOTOV.2011.2174967.
- [23] D. T. Grant, K. R. Catchpole, K. J. Weber, and T. P. White, 'Design guidelines for perovskite/silicon 2-terminal tandem solar cells: an optical study', *Opt. Express*, vol. 24, no. 22, pp. A1454–A1470, Oct. 2016, doi: 10.1364/OE.24.0A1454.
- [24] 'Full Text PDF'. Accessed: Sep. 12, 2023. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdfdirect/10.1002/aenm.202200821>
- [25] L. Esaki, 'New Phenomenon in Narrow Germanium p – n Junctions', *Phys. Rev.*, vol. 109, no. 2, pp. 603–604, Jan. 1958, doi: 10.1103/PhysRev.109.603.
- [26] F. Sahli et al., 'Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency', *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0115-4.
- [27] S. Akhil et al., 'Review on perovskite silicon tandem solar cells: Status and prospects 2T, 3T and 4T for real world conditions', *Mater. Des.*, vol. 211, p. 110138, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.110138.
- [28] F. Sahli et al., 'Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency', *Nat. Mater.*, vol. 17, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0115-4.
- [29] G. Nogay et al., '25.1%-Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell Based on a p-type Monocrystalline Textured Silicon Wafer and High-Temperature Passivating Contacts', *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 844–845, Apr. 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b00377.
- [30] J. Zheng et al., '21.8% Efficient Monolithic Perovskite/Homo-Junction-Silicon Tandem Solar Cell on 16 cm²', *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 9, pp. 2299–2300, Sep. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b01382.

- [31] H. Shen et al., ‘In situ recombination junction between p-Si and TiO₂ enables high-efficiency monolithic perovskite/Si tandem cells’, *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 12, p. eaau9711, Dec. 2018, doi: 10.1126/sciadv.aau9711.
- [32] U. Wurfel, A. Cuevas, and P. Wurfel, ‘Charge Carrier Separation in Solar Cells’, *IEEE J. Photovolt.*, vol. 5, no. 1, pp. 461–469, Jan. 2015, doi: 10.1109/JPHOTOV.2014.2363550.
- [33] S. W. Glunz and F. Feldmann, ‘SiO₂ surface passivation layers – a key technology for silicon solar cells’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 185, pp. 260–269, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.04.029.
- [34] H. Steinkemper, F. Feldmann, M. Bivour, and M. Hermle, ‘Numerical Simulation of Carrier-Selective Electron Contacts Featuring Tunnel Oxides’, *IEEE J. Photovolt.*, vol. 5, no. 5, pp. 1348–1356, Sep. 2015, doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2455346.
- [35] R. Peibst et al., ‘A Simple Model Describing the Symmetric I–V Characteristics of Polycrystalline Si/ Monocrystalline Si, and Polycrystalline Si/ Polycrystalline Si Junctions’, *IEEE J. Photovolt.*, vol. 4, no. 3, pp. 841–850, May 2014, doi: 10.1109/JPHOTOV.2014.2310740.
- [36] R. Peibst et al., ‘Working principle of carrier selective poly-Si/c-Si junctions: Is tunnelling the whole story?’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 60–67, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.05.045.
- [37] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S. W. Glunz, ‘Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 270–274, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.09.017.
- [38] A. Moldovan et al., ‘Tunnel oxide passivated carrier-selective contacts based on ultra-thin SiO₂ layers grown by photo-oxidation or wet-chemical oxidation in ozonized water’, in *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Jun. 2015, pp. 1–6. doi: 10.1109/PVSC.2015.7356144.
- [39] U. Römer et al., ‘Recombination behavior and contact resistance of n⁺ and p⁺ poly-crystalline Si/mono-crystalline Si junctions’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 131, pp. 85–91, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.06.003.
- [40] A. Alzahrani et al., ‘In Situ Plasma-Grown Silicon-Oxide for Polysilicon Passivating Contacts’, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 21, p. 2000589, 2020, doi: 10.1002/admi.202000589.
- [41] J. Zhou et al., ‘Recent advancements in poly-Si/SiO_x passivating contacts for high-efficiency silicon solar cells: technology review and perspectives’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 38, pp. 20147–20173, 2022, doi: 10.1039/D2TA04730F.
- [42] D. M. Fischer, ‘ITRPV | ITRPV 2023 | Dr. Markus Fischer | PV CellTech, Berlin, March 15 2023’, 2023.
- [43] M. K. Stodolny et al., ‘Material properties of LPCVD processed n-type polysilicon passivating contacts and its application in PERPoly industrial bifacial solar cells’, *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 635–642, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.250.
- [44] G. Nogay et al., ‘Interplay of annealing temperature and doping in hole selective rear contacts based on silicon-rich silicon-carbide thin films’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 173, pp. 18–24, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.06.039.
- [45] J. Stuckelberger et al., ‘Passivating electron contact based on highly crystalline nanostructured silicon oxide layers for silicon solar cells’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 2–10, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.040.
- [46] Y. Tao et al., ‘730 mV implied Voc enabled by tunnel oxide passivated contact with PECVD

grown and crystallized n+ polycrystalline Si', in 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Jun. 2015, pp. 1–5. doi: 10.1109/PVSC.2015.7356218.

- [47] D. Yan, S. P. Phang, Y. Wan, C. Samundsett, D. Macdonald, and A. Cuevas, 'High efficiency n-type silicon solar cells with passivating contacts based on PECVD silicon films doped by phosphorus diffusion', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 193, pp. 80–84, May 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.01.005.
- [48] D. L. Young et al., 'Low-cost plasma immersion ion implantation doping for Interdigitated back passivated contact (IBPC) solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 68–76, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.05.044.
- [49] A. Morisset et al., 'SiOxNy:B layers for ex-situ doping of hole-selective poly silicon contacts: A passivation study', *AIP Conf. Proc.*, vol. 2147, no. 1, p. 040012, Aug. 2019, doi: 10.1063/1.5123839.
- [50] Y. Larionova et al., 'On the recombination behavior of p+-type polysilicon on oxide junctions deposited by different methods on textured and planar surfaces', *Phys. Status Solidi A*, vol. 214, no. 8, p. 1700058, 2017, doi: 10.1002/pssa.201700058.
- [51] N. Gu and X. Ji, 'Research on optimization of annealing process based on N- type TOPCon solar cell', p. 7, 2021.
- [52] A. Ingenito et al., 'A passivating contact for silicon solar cells formed during a single firing thermal annealing', *Nat. Energy*, vol. 3, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0239-4.
- [53] P. P. Altermatt, 'Fired up for passivated contacts', *Nat. Energy*, vol. 3, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0244-7.
- [54] S. Reiter et al., 'Parasitic Absorption in Polycrystalline Si-layers for Carrier-selective Front Junctions', *Energy Procedia*, vol. 92, pp. 199–204, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.egypro.2016.07.057.
- [55] D. Yan, A. Cuevas, S. P. Phang, Y. Wan, and D. Macdonald, '23% efficient p-type crystalline silicon solar cells with hole-selective passivating contacts based on physical vapor deposition of doped silicon films', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 6, p. 061603, Aug. 2018, doi: 10.1063/1.5037610.
- [56] G. Nogay et al., 'Crystalline Silicon Solar Cells With Coannealed Electron- and Hole-Selective SiCx Passivating Contacts', *IEEE J. Photovolt.*, vol. 8, no. 6, pp. 1478–1485, Nov. 2018, doi: 10.1109/JPHOTOV.2018.2866189.
- [57] D. Yan, S. P. Phang, Y. Wan, C. Samundsett, D. Macdonald, and A. Cuevas, 'High efficiency n-type silicon solar cells with passivating contacts based on PECVD silicon films doped by phosphorus diffusion', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 193, pp. 80–84, May 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.01.005.
- [58] U. Römer et al., 'Ion Implantation for Poly-Si Passivated Back-Junction Back-Contacted Solar Cells', *IEEE J. Photovolt.*, vol. 5, no. 2, pp. 507–514, Mar. 2015, doi: 10.1109/JPHOTOV.2014.2382975.
- [59] S. Mack, J. Schube, T. Fellmeth, F. Feldmann, M. Lenes, and J.-M. Luchies, 'Metallisation of Boron-Doped Polysilicon Layers by Screen Printed Silver Pastes', *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 11, no. 12, p. 1700334, 2017, doi: 10.1002/pssr.201700334.
- [60] F. Feldmann, C. Reichel, R. Müller, and M. Hermle, 'The application of poly-Si/SiOx contacts as passivated top/rear contacts in Si solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 159, pp. 265–271, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.09.015.
- [61] M. Schnabel et al., 'Hydrogen passivation of poly-Si/SiOx contacts for Si solar cells using Al2O3 studied with deuterium', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 20, p. 203901, May 2018, doi: 10.1063/1.5031118.

- [62] D. L. Young et al., ‘Gallium-Doped Poly-Si:Ga/SiO₂ Passivated Emitters to n-Cz Wafers With $iV_{oc} > 730$ mV’, *IEEE J. Photovolt.*, vol. 7, no. 6, pp. 1640–1645, Nov. 2017, doi: 10.1109/JPHOTOV.2017.2748422.
- [63] T. N. Truong et al., ‘Hydrogenation of Phosphorus-Doped Polycrystalline Silicon Films for Passivating Contact Solar Cells’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 5, pp. 5554–5560, Feb. 2019, doi: 10.1021/acsami.8b19989.
- [64] B. W. H. van de Loo et al., ‘On the hydrogenation of Poly-Si passivating contacts by Al₂O₃ and SiN_x thin films’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 215, p. 110592, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110592.
- [65] T. N. Truong et al., ‘Hydrogenation Mechanisms of Poly-Si/SiO_x Passivating Contacts by Different Capping Layers’, *Sol. RRL*, vol. 4, no. 3, p. 1900476, Mar. 2020, doi: 10.1002/solr.201900476.
- [66] A. S. Kale et al., ‘Effect of silicon oxide thickness on polysilicon based passivated contacts for high-efficiency crystalline silicon solar cells’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 185, pp. 270–276, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.05.011.
- [67] J.-I. Polzin, F. Feldmann, B. Steinhauser, M. Hermle, and S. W. Glunz, ‘Study on the interfacial oxide in passivating contacts’, Fes, Morocco, 2019, p. 040016. doi: 10.1063/1.5123843.
- [68] C. Luderer et al., ‘Controlling Diffusion in Poly-Si Tunneling Junctions for Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells’, *IEEE J. Photovolt.*, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1109/JPHOTOV.2021.3101177.
- [69] R. Peibst et al., ‘From PERC to Tandem: POLO- and p^+/n^+ Poly-Si Tunneling Junction as Interface Between Bottom and Top Cell’, *IEEE J. Photovolt.*, vol. 9, no. 1, pp. 49–54, Jan. 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2018.2876999.
- [70] C. Shou et al., ‘Optimization of Tunnel-Junction for Perovskite/Tunnel Oxide Passivated Contact (TOPCon) Tandem Solar Cells’, *Phys. Status Solidi A*, vol. n/a, no. n/a, p. 2100562, doi: 10.1002/pssa.202100562.
- [71] X. R. Ng, D. Lai, P. Wang, A. G. Aberle, R. Stangl, and F. Lin, ‘Thermally stable poly-Si tunnel junctions enabling next-generation high-efficiency Si solar cells’, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. n/a, no. n/a, doi: 10.1002/pip.3462.
- [72] M. Penn et al., ‘Passivating Poly-Si Tunnel Junctions with Oxide-based Diffusion Barriers for Interconnection in Perovskite/Si Tandem Solar Cells’, p. 4.
- [73] W. Kern, ‘The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology’, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 6, p. 1887, Jun. 1990, doi: 10.1149/1.2086825.
- [74] D. Gupta, ‘Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) Process - Physics AND Technology’, vol. 2, no. 4, 2011.
- [75] A. Veau et al., ‘Plasma immersion ion implantation (PIII): New path for optimizing doping profiles of advanced phosphorus emitters’, *AIP Conf. Proc.*, vol. 1999, no. 1, Aug. 2018, doi: 10.1063/1.5049316.
- [76] X. lu et al., ‘Separation of plasma implantation of oxygen to form silicon on insulator’, *Appl. Phys. Lett. - APPL PHYS LETT*, vol. 70, pp. 1748–1750, Mar. 1997, doi: 10.1063/1.118645.
- [77] J. Zheng et al., ‘Efficient monolithic perovskite–Si tandem solar cells enabled by an ultra-thin indium tin oxide interlayer’, *Energy Environ. Sci.*, vol. 16, no. 3, pp. 1223–1233, Mar. 2023, doi: 10.1039/D2EE04007G.
- [78] H. A. M. Mustafa and D. A. Jameel, ‘Modeling and the main stages of spin coating process: A review’, *J. Appl. Sci. Technol. Trends*, vol. 2, no. 03, pp. 91–95, Aug. 2021, doi:

10.38094/jastt203109.

- [79] R. A. Sinton and A. Cuevas, 'Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 17, pp. 2510–2512, Oct. 1996, doi: 10.1063/1.117723.
- [80] A. Richter, M. Hermle, and S. Glunz, 'Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells', *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, pp. 1184–1191, Jul. 2013, doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2270351.
- [81] S. Daliento, V. d'Alessandro, P. Guerriero, et O. Tari, « An approach to the measurement of shunt resistance of individual subcells in thin-film tandem devices », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, n° 2, p. 194-200, févr. 2015, doi: 10.1002/pip.2414.
- [82] A. R. Bowring, L. Bertoluzzi, B. C. O'Regan, and M. D. McGehee, 'Reverse Bias Behavior of Halide Perovskite Solar Cells', *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 8, p. 1702365, Mar. 2018, doi: 10.1002/aenm.201702365.
- [83] J. Linke, J. Hoß, F. Buchholz, J. Lossen, and R. Kopecek, 'Influence of the annealing temperature of (n) poly-Si/SiO_x passivating contacts on their firing stability', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 258, p. 112415, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.solmat.2023.112415.
- [84] M. Schnabel et al., 'Hydrogen passivation of poly-Si/SiO_x contacts for Si solar cells using Al₂O₃ studied with deuterium', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 20, p. 203901, May 2018, doi: 10.1063/1.5031118.
- [85] J.-I. Polzin, B. Hammann, T. Niewelt, W. Kwapil, M. Hermle, and F. Feldmann, 'Thermal activation of hydrogen for defect passivation in poly-Si based passivating contacts', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 230, p. 111267, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111267.
- [86] J.-I. Polzin, F. Feldmann, B. Steinhauser, M. Bivour, and M. Hermle, 'Annealing and firing stability of in situ Boron-doped poly-Si passivating contacts', Konstanz, Germany, 2023, p. 020007. doi: 10.1063/5.0143580.
- [87] A. C. N. Wenham et al., 'Hydrogen-Induced Degradation', in 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), Waikoloa Village, HI: IEEE, Jun. 2018, pp. 0001–0008. doi: 10.1109/PVSC.2018.8548100.
- [88] Z. Yang et al., 'Charge-carrier dynamics for silicon oxide tunneling junctions mediated by local pinhole', *Cell Rep. Phys. Sci.*, vol. 2, no. 12, p. 100667, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100667.
- [89] C.-H. Lin, 'Oxidation (of Silicon)', in *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, D. Li, Ed., Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 1584–1584. doi: 10.1007/978-0-387-48998-8_1173.
- [90] V. Nayar, C. Pickering, and A. M. Hodge, 'Determination of properties of thin thermal SiO₂ on silicon by spectroscopic ellipsometry', *Thin Solid Films*, vol. 195, no. 1, pp. 185–192, Jan. 1991, doi: 10.1016/0040-6090(91)90270-8.
- [91] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam, and W. Paulson, 'Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation', *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 6, pp. 3323–3336, Mar. 1998, doi: 10.1063/1.367101.
- [92] C. Krzeminski, G. Larrieu, J. Penaud, E. Lampin, and E. Dubois, 'Silicon dry oxidation kinetics at low temperature in the nanometric range: Modeling and experiment', *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 064908, pp. 064908-1–8, Mar. 2007, doi: 10.1063/1.2711764.
- [93] G. C. Sarti, F. Santarelli, and G. Camera Roda, 'Kinetics of thermal growth of thin silicon oxide films', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 10, pp. 2699–2705, Jan. 1986, doi: 10.1016/0009-

2509(86)80059-8.

- [94] H. Wang, B. Yu, S. Jiang, L. Jiang, and L. Qian, 'UV/ozone-assisted tribochemistry-induced nanofabrication on Si(100) surfaces', *RSC Adv*, vol. 7, pp. 39651–39656, Aug. 2017, doi: 10.1039/C7RA07198A.
- [95] A. Moldovan et al., 'Simple Cleaning and Conditioning of Silicon Surfaces with UV/Ozone Sources', *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 834–844, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.08.067.
- [96] B. Marteau, T. Desrues, B. Grange : « Cellules PV à contacts passivés (double face) par empilements poly-Si / Oxyde : Optimisation du recuit & sélectivité de l'épaisseur d'oxyde», 2022, n°WO2023094403
- [97] A. Lanterne et al., 'Plasma-immersion ion implantation: A path to lower the annealing temperature of implanted boron emitters and simplify PERT solar cell processing', *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 27, no. 12, pp. 1081–1091, Dec. 2019, doi: 10.1002/pip.3186.
- [98] T. Ratcliff, A. Shalav, K. C. Fong, R. Elliman, and A. Blakers, 'Influence of Implantation Damage on Emitter Recombination', *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 272–279, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.08.080.
- [99] 'F.A. Trumbore, "Solid Solubilities of Impurity Elements in Germanium and Silicon," *Bell Syst. Tech. J.*, 19, 911), 38-43, Nov. 1976'.
- [100] C. Hollemann et al., 'Firing stability of tube furnace-annealed n-type poly-Si on oxide junctions', *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 30, no. 1, pp. 49–64, 2022, doi: 10.1002/pip.3459.
- [101] K. Lancaster, S. Großer, F. Feldmann, V. Naumann, and C. Hagendorf, 'Study of Pinhole Conductivity at Passivated Carrier-selected Contacts of Silicon Solar Cells', *Energy Procedia*, vol. 92, pp. 116–121, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.egypro.2016.07.040.
- [102] Q. Wang, W. Wu, N. Yuan, Y. Li, Y. Zhang, and J. Ding, 'Influence of SiO_x film thickness on electrical performance and efficiency of TOPCon solar cells', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 208, p. 110423, May 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110423.
- [103] G. Yang et al., 'Will SiO_x -pinhole for SiO_x /poly-Si passivating contact enhance the passivation quality?', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 252, p. 112200, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.solmat.2023.112200.
- [104] J. Zhou et al., 'Recent advancements in poly-Si/SiO_x passivating contacts for high-efficiency silicon solar cells: technology review and perspectives', *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 38, pp. 20147–20173, Oct. 2022, doi: 10.1039/D2TA04730F.
- [105] C. L. Anderson et al., 'Understanding SiO_x Layer Breakup in poly-Si/SiO_x Passivating Contacts for Si Solar Cells Using Precisely Engineered Surface Textures', *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 3043–3051, Mar. 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c03676.
- [106] X. R. Ng, D. Lai, P. Wang, A. G. Aberle, R. Stangl, and F. Lin, 'Thermally stable poly-Si tunnel junctions enabling next-generation high-efficiency Si solar cells', *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 30, no. 1, pp. 85–95, 2022, doi: 10.1002/pip.3462.
- [107] F.-J. Haug, S. Libraro, M. Lehmann, A. Morisset, A. Ingenito, and C. Ballif, 'Impact of rapid thermal processing on bulk and surface recombination mechanisms in FZ silicon with fired passivating contacts', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 238, p. 111647, May 2022, doi: 10.1016/j.solmat.2022.111647.
- [108] S. W. Glunz et al., 'Silicon-based passivating contacts: The TOPCon route', *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 31, no. 4, pp. 341–359, Apr. 2023, doi: 10.1002/pip.3522.
- [109] J. Y. W. Seto, 'The electrical properties of polycrystalline silicon films', *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 12, pp. 5247–5254, Sep. 2008, doi: 10.1063/1.321593.

- [110] H. Nussbaumer, F. P. Baumgartner, G. Willeke, and E. Bucher, ‘Hall mobility minimum of temperature dependence in polycrystalline silicon’, *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 1, pp. 292–296, Jan. 1998, doi: 10.1063/1.366682.
- [111] F. Yang et al., ‘The nc-Si films with controlled crystal structure and electrical conductivity via the re-crystallization approach’, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 359, pp. 40–45, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2012.10.006.
- [112] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, ‘Modelling polycrystalline semiconductor solar cells’, *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 527–532, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00825-1.
- [113] A. Hara, ‘Diffusion Coefficient of Hydrogen in Silicon at an Intermediate Temperature’, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 3R, p. 962, Mar. 2007, doi: 10.1143/JJAP.46.962.
- [114] J.-I. Polzin, B. Hammann, T. Niewelt, W. Kwopil, M. Hermle, and F. Feldmann, ‘Thermal activation of hydrogen for defect passivation in poly-Si based passivating contacts’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 230, p. 111267, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111267.
- [115] B. W. H. van de Loo et al., ‘On the hydrogenation of Poly-Si passivating contacts by Al₂O₃ and SiN_x thin films’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 215, p. 110592, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110592.
- [116] R. H. Cox et H. Strack, « Ohmic contacts for GaAs devices », *Solid-State Electron.*, vol. 10, n° 12, p. 1213-1218, déc. 1967, doi: 10.1016/0038-1101(67)90063-9.
- [117] W. Wang et al., ‘An Expanded Cox and Strack Method for Precise Extraction of Specific Contact Resistance of Transition Metal Oxide/n-Silicon Heterojunction’, *IEEE J. Photovolt.*, vol. 9, no. 4, pp. 1113–1120, Jul. 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2019.2917386.
- [118] R. H. Cox and H. Strack, ‘Ohmic contacts for GaAs devices’, *Solid-State Electron.*, vol. 10, no. 12, pp. 1213–1218, Dec. 1967, doi: 10.1016/0038-1101(67)90063-9.
- [119] B. Arunachalam, Q. Raffhay, D. Roy, and A. Kaminski-Cachopo, ‘Simulation Study of High-Speed Ge Photodetector Dark and Light Current Degradation’, *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 22, no. 3, pp. 410–416, Sep. 2022, doi: 10.1109/TDMR.2022.3185671.
- [120] S. M. Sze and M. K. Lee, *Semiconductor devices, physics and technology*, 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2012.
- [121] G. E. Jellison, M. F. Chisholm, and S. M. Gorbalkin, ‘Optical functions of chemical vapor deposited thin-film silicon determined by spectroscopic ellipsometry’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 25, pp. 3348–3350, Jun. 1993, doi: 10.1063/1.109067.
- [122] C. Sah, J. Y. Sun, and J. J. Tzou, ‘Deactivation of the boron acceptor in silicon by hydrogen’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, no. 2, pp. 204–206, Jul. 1983, doi: 10.1063/1.94287.
- [123] D. Madi, P. Prathap, and A. Slaoui, ‘Role of MW-ECR hydrogen plasma on dopant deactivation and open-circuit voltage in crystalline silicon solar cells’, *Appl. Phys. A*, vol. 118, no. 1, pp. 231–237, Jan. 2015, doi: 10.1007/s00339-014-8665-z.
- [124] C. Winter, J. Simon, and A. Herguth, ‘Study on Boron–Hydrogen Pairs in Bare and Passivated Float-Zone Silicon Wafers’, *Phys. Status Solidi A*, vol. 218, no. 23, p. 2100220, 2021, doi: 10.1002/pssa.202100220.
- [125] Y. Acker, J. Simon, and A. Herguth, ‘Formation Dynamics of BH and GaH-Pairs in Crystalline Silicon During Dark Annealing’, *Phys. Status Solidi A*, vol. 219, no. 17, p. 2200142, 2022, doi: 10.1002/pssa.202200142.
- [126] A. Sinha, S. Dasgupta, A. Rohatgi, and M. C. Gupta, ‘Rapid Thermal Annealing of p-Type Polysilicon Passivated Contacts Silicon Solar Cells’, *IEEE J. Photovolt.*, vol. 13, no. 3, pp. 355–364, May 2023, doi: 10.1109/JPHOTOV.2023.3241790.

- [127] M. Feng et al., ‘Rapid-Thermal-Annealing-Induced Passivation Degradation and Recovery of Polysilicon Passivated Contact with Czochralski and Cast Multicrystalline Silicon Substrates’, *Phys. Status Solidi A*, vol. 218, no. 21, p. 2100344, 2021, doi: 10.1002/pssa.202100344.
- [128] M. D. Bastiani, A. S. Subbiah, E. Aydin, F. H. Isikgor, T. G. Allen, and S. D. Wolf, ‘Recombination junctions for efficient monolithic perovskite-based tandem solar cells: physical principles, properties, processing and prospects’, *Mater. Horiz.*, vol. 7, no. 11, pp. 2791–2809, 2020, doi: 10.1039/D0MH00990C.
- [129] H.-Z. B. für M. und Energie, ‘World record back at HZB: Tandem solar cell achieves 32.5 percent efficiency’, HZB Website. Accessed: Feb. 23, 2023. [Online]. Available: https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news_seite?nid=24348;sprache=en
- [130] H. Shen et al., ‘Monolithic Perovskite/Si Tandem Solar Cells: Pathways to Over 30% Efficiency’, *Adv. Energy Mater.*, Dec. 2019, doi: 10.1002/aenm.201902840.
- [131] W. Chi, S. K. Banerjee, K. G. D. I. Jayawardena, S. R. P. Silva, and S. I. Seok, ‘Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Choice of Bottom Devices and Recombination Layers’, *ACS Energy Lett.*, pp. 1535–1550, Feb. 2023, doi: 10.1021/acsenerylett.2c02725.
- [132] S. Daliento, V. d’Alessandro, P. Guerriero, and O. Tari, ‘An approach to the measurement of shunt resistance of individual subcells in thin-film tandem devices’, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, no. 2, pp. 194–200, Feb. 2015, doi: 10.1002/pip.2414.
- [133] I. D. Sara, ‘Effects of shunt and series resistances on the performance of a tandem solar cell’, in *2017 International Conference on Electrical Engineering and Informatics (ICELTICS)*, Banda Aceh: IEEE, Oct. 2017, pp. 159–162. doi: 10.1109/ICELTICS.2017.8253257.
- [134] F. Oviedo, Z. Liu, Z. Ren, M. Thway, T. Buonassisi, and I. M. Peters, ‘Ohmic shunts in two-terminal dual-junction solar cells with current mismatch’, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 8S2, p. 08MA05, Aug. 2017, doi: 10.7567/JJAP.56.08MA05.
- [135] G. Yang et al., ‘Shunt mitigation toward efficient large-area perovskite-silicon tandem solar cells’, *Cell Rep. Phys. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 101628, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.xcrp.2023.101628.
- [136] I. Lombardero and C. Algora, ‘Understanding the influence of shunts in the I–V curves and electroluminescence of multijunction solar cells’, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 204, p. 110236, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110236.
- [137] J. Zheng et al., ‘Efficient monolithic perovskite–Si tandem solar cells enabled by an ultra-thin indium tin oxide interlayer’, *Energy Environ. Sci.*, vol. 16, no. 3, pp. 1223–1233, Mar. 2023, doi: 10.1039/D2EE04007G.
- [138] SinoCceramics, ‘Single Layer MgF₂ Antireflection Coating’.
- [139] Yang, Hyeon-Hun and Park, Gye-Choon, ‘A Study on the Properties of MgF₂ Antireflection Film for Solar Cells’, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 33–36, Feb. 2010, doi: 10.4313/TEEM.2010.11.1.033.
- [140] F. Fu et al., ‘Monolithic Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells: From the Lab to Fab?’, *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 24, p. 2106540, 2022, doi: 10.1002/adma.202106540.
- [141] E. Aydin et al., ‘Room-Temperature-Sputtered Nanocrystalline Nickel Oxide as Hole Transport Layer for p–i–n Perovskite Solar Cells’, *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 11, pp. 6227–6233, Nov. 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b01263.
- [142] J. Zheng et al., ‘Large area efficient interface layer free monolithic perovskite/homo-junction-silicon tandem solar cell with over 20% efficiency’, *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 9, pp. 2432–2443, 2018, doi: 10.1039/C8EE00689J.
- [143] M. Dkhili et al., ‘Attributes of High-Performance Electron Transport Layers for Perovskite Solar

- Cells on Flexible PET versus on Glass', *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 4096–4107, Apr. 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c03311.
- [144] X. Luo et al., 'Efficient Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells on Industrially Compatible Textured Silicon', *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 9, p. 2207883, 2023, doi: 10.1002/adma.202207883.
- [145] L. Mao et al., 'Fully Textured, Production-Line Compatible Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells Approaching 29% Efficiency', *Adv. Mater.*, vol. 34, no. 40, p. 2206193, 2022, doi: 10.1002/adma.202206193.
- [146] Q. Xu et al., 'Conductive Passivator for Efficient Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell on Commercially Textured Silicon', *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, no. 46, p. 2202404, 2022, doi: 10.1002/aenm.202202404.
- [147] F. Gayot, 'Etude de l'influence d'une intégration par ALD d'une couche sélective d'électrons en SnO₂ dans les cellules photovoltaïques à base de pérovskite', phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2022. Accessed: Oct. 21, 2023. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-04048662>
- [148] A. Al-Ashouri et al., 'Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells', *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 11, pp. 3356–3369, Nov. 2019, doi: 10.1039/C9EE02268F.
- [149] A. F. Palmstrom et al., 'Enabling Flexible All-Perovskite Tandem Solar Cells', *Joule*, vol. 3, no. 9, pp. 2193–2204, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.05.009.
- [150] T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna, and M. D. McGehee, 'Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors', *Nat. Energy*, vol. 3, no. 10, Art. no. 10, Oct. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0190-4.
- [151] S. Ašmontas and M. Mujahid, 'Recent Progress in Perovskite Tandem Solar Cells', *Nanomaterials*, vol. 13, no. 12, Art. no. 12, Jan. 2023, doi: 10.3390/nano13121886.
- [152] K. A. Bush et al., 'Thermal and Environmental Stability of Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems Enabled by a Solution-Processed Nanoparticle Buffer Layer and Sputtered ITO Electrode', *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 20, pp. 3937–3943, 2016, doi: 10.1002/adma.201505279.
- [153] F. Sahli et al., 'Improved Optics in Monolithic Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with a Nanocrystalline Silicon Recombination Junction', *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 6, p. 1701609, Feb. 2018, doi: 10.1002/aenm.201701609.
- [154] G. Kissinger, M. A. Schubert, D. Kot, and T. Grabolla, 'Investigation of the Composition of the Si/SiO₂ Interface in Oxide Precipitates and Oxide Layers on Silicon by STEM/EELS', *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, no. 7, p. N54, May 2017, doi: 10.1149/2.0061707jss.
- [155] A. Wolkenberg, 'A Mechanism for the Effect of Doping on the Silicon Native Oxide Thickness', *Phys. Status Solidi A*, vol. 79, no. 1, pp. 313–322, Sep. 1983, doi: 10.1002/pssa.2210790135.
- [156] B. E. Deal and M. Sklar, 'Thermal Oxidation of Heavily Doped Silicon', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 4, p. 430, 1965, doi: 10.1149/1.2423562.
- [157] A. G. Silva, K. Pedersen, Z. S. Li, and P. Morgen, 'Oxidation of the surface of a thin amorphous silicon film', *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 2, pp. 697–699, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.04.189.
- [158] Jean-Paul Baïlon, Jean-Marie Dorlot, "Des matériaux", ISBN 9782553007705, Presses internationales Polytechnique, 3ème édition 2002.
- [159] H. C. Sio, J. Stuckelberger, R. Basnet, and D. Macdonald, 'Improving doped polycrystalline silicon passivating contacts with magnesium fluoride'.
- [160] D. Skarlatos, C. Tsamis, and D. Tsoukalas, 'Oxidation of nitrogen-implanted silicon: Energy

- dependence of oxide growth and defect characterization of the silicon substrate', *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 3, pp. 1832–1838, Feb. 2003, doi: 10.1063/1.1535260.
- [161] B. H. Vromen, 'Nitrogen-silicon reaction and its influence on the dielectric strength of thermal silicon dioxide', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 27, no. 3, pp. 152–154, Aug. 1975, doi: 10.1063/1.88390.
- [162] 'Organic Grafting on Si for Interfacial SiO₂ Growth Inhibition During Chemical Vapor Deposition of HfO₂'. Accessed: Sep. 08, 2023. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/cm301247v>
- [163] Y. Wang et al., 'Characterization of Ultra-Thin Hafnium Oxide Films Grown on Silicon by Atomic Layer Deposition Using Tetrakis(ethylmethyl-amino) Hafnium and Water Precursors', *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 13, pp. 3127–3138, Jun. 2007, doi: 10.1021/cm061761p.
- [164] D. Yan et al., 'Polysilicon passivated junctions: The next technology for silicon solar cells?', *Joule*, vol. 5, no. 4, pp. 811–828, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.joule.2021.02.013.
- [165] Y. Larionova et al., 'Ultra-Thin Poly-Si Layers: Passivation Quality, Utilization of Charge Carriers Generated in the Poly-Si and Application on Screen-Printed Double-Side Contacted Polycrystalline Si on Oxide Cells', *Sol. RRL*, vol. 4, no. 10, p. 2000177, Oct. 2020, doi: 10.1002/solr.202000177.
- [166] S. W. Glunz et al., 'Silicon-based passivating contacts: The TOPCon route', *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 31, no. 4, pp. 341–359, 2023, doi: 10.1002/pip.3522.
- [167] T. N. Truong et al., 'Hydrogenation Mechanisms of Poly-Si/SiO_x Passivating Contacts by Different Capping Layers', *Sol. RRL*, vol. 4, no. 3, p. 1900476, Mar. 2020, doi: 10.1002/solr.201900476.
- [168] M. Schnabel et al., 'Hydrogen passivation of poly-Si/SiO_x contacts for Si solar cells using Al₂O₃ studied with deuterium', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 20, p. 203901, May 2018, doi: 10.1063/1.5031118.

Listes des contributions

Marteau, B.; Desrues, T.; Rafhay, Q.; Kaminski, A.; Dubois, S. Passivating Silicon Tunnel Diode for Perovskite on Silicon Nip Tandem Solar Cells. *Energies* 2023, 16, 4346. <https://doi.org/10.3390/en16114346> (*article de journal*)

B. Marteau, T. Desrues, B. Grange : « Cellules PV à contacts passivés (double face) par empilements poly-Si / Oxyde : Optimisation du recuit & sélectivité de l'épaisseur d'oxyde», 2022, n°WO2023094403 (*brevet*)

Marteau, B.; Desrues, T.; Rafhay, Q.; Kaminski, A.; Dubois : « Development of high temperature Si-based tunnel recombination junctions for tandem solar cells applications », JNPV 2021 (*présentation orale*)

B. Marteau, T. Desrues, A. Puaud, Q. Rafhay, A. Kaminski, S. Dubois, « Development of high temperature Si-based tunnel recombination junction for tandem solar cells applications », Tandem PV Workshop 2021 (*poster*)

B. Marteau, T. Desrues, J. Ditsougou, Q. Rafhay, A. Kaminski, S. Dubois, « From Silicon Based TRJ Developments on Poly-Si Passivated Contacts to Tandem Integration into Perovskite / Silicon Devices », Tandem PV Workshop 2022 (*poster*)

B. Marteau, T. Desrues, J. Ditsougou, Q. Rafhay, A. Kaminski, S. Dubois, « Si-based Tunnel Recombination Junction for Perovskite / Silicon Tandem Solar Cells » WCPEC-08 2023 (*poster*)

B. Marteau, C. Bal, T. Desrues, Q. Rafhay, A. Kaminski, S. Dubois, « Alternative Silicon-Based Recombination Junctions for Perovskite on Silicon Tandem Solar Cells », Tandem PV 2023, (*poster*)

B. Marteau, C. Bal, T. Desrues, Q. Rafhay, A. Kaminski, S. Dubois, « Passivating Silicon Tunnel Junctions for Pk/Si Tandems: New Insights into the Subcells Interface Properties », Silicon PV 2023 (*poster*)

Abstract

The photovoltaic module market is dominated by technologies based on crystalline silicon (c-Si). The use of low temperature (SHJ) or high temperature (TOPCon) passivated contacts leads to record efficiencies (26.8% and 26.2%) close to the theoretical limit of 29.4%. The option explored by the majority of institutes to overcome this limit is to combine c-Si technology with another wide bandgap (E_{Gap}) semiconductor material to enable optimum conversion of the solar spectrum over the entire energy range. The theoretical maximum efficiency of such tandem devices (2 cells) can then reach 42%. A two-terminal structure enables easiest module processing leading to reduced production costs. However, this places severe constraints on the interface layers between the two cells. These must provide excellent carrier lifetime in each cell, while ensuring optimal optical (minimal parasitic absorption and reflection) and electrical (efficient and highly conductive recombination junction) properties.

For the c-Si cell, this thesis focuses on TOPCon technology, which is expected to become market mainstream by 2030. This approach, based on poly-Si/SiO_x stacks, offers great versatility for the tandem device fabrication processes (stability up to 800°C), and benefits from highly doped layers that are well suited for the formation of recombination junctions. Among the variety of large E_{Gap} materials, perovskite (Pk) technology is the most popular solution as it benefits from both high efficiency potential and low production costs. The interface between the two cells (TOPCon and Pk) of the tandem device is usually formed by transparent conductive oxides layers such as ITO (Indium Tin Oxide), which benefits from excellent electrical and optical properties. However, indium is a critical material that could limit the long-term development of this technology. Therefore, the aim of this thesis is to explore indium-free alternative approaches for the interface of Pk/c-Si tandem cells.

The studies carried out in this work concern Pk/c-Si tandem cells in nip configuration, for which two alternative approaches for interfacial ITO replacing are investigated. The first one uses no additional interface layer, while the second one integrates an nc-Si (n^+) layer to form a silicon tunnel diode, which should provide an optimal recombination tunnel current. These two alternative approaches allowed better initial performance than the reference process, mainly by overcoming the short-circuit issues in the Pk cell. Tandem devices featuring no additional interface layer show fill factors comparable to those of the world's best devices (>81%). This demonstrates the excellent potential of TOPCon passivated contacts to form ITO-free recombination junctions. However, these two alternative approaches were limited by the appearance of internal series resistance over time. Advanced characterisations of the interfacial layers explain these degradations by the appearance of SiO_x between silicon and SnO₂, the electron-selective layer of the Pk cell.

In conclusion, TOPCon passivated contacts are particularly well suited for the formation of efficient recombination junctions (direct or via silicon tunnel diodes), thus eliminating the need to use indium in the interface layers. As silicon is particularly sensitive to oxidation, the choice of ESL (nip) or HSL (pin) should be focused on a material that contains no oxygen or has a stronger affinity for oxygen than silicon.

Résumé

Le marché des modules photovoltaïque est dominé par les technologies basées sur le silicium cristallin (c-Si). L'utilisation de contacts passivés fabriqués à basse température (SHJ) ou haute température (TOPCon) mène à des rendements records (26,8% et 26,2%) proches de la limite théorique de 29,4%. L'option privilégiée par la majorité des acteurs pour dépasser cette limite consiste à associer la technologie c-Si avec un autre matériau semi-conducteur à large bande interdite (E_{Gap}) pour permettre une conversion optimale du spectre solaire sur toute la gamme énergétique. L'efficacité maximale théorique de tels dispositifs tandem (2 cellules) peut alors atteindre 42%. Il semble avantageux de privilégier une structure à deux terminaux pour simplifier la mise en module et réduire les coûts associés. Cependant, cela implique de fortes contraintes sur les couches d'interface situées entre les deux cellules. En effet, ces dernières doivent alors permettre l'obtention d'excellentes durées de vie des porteurs dans chaque cellule, tout en assurant des propriétés optiques (absorption et réflexion parasites minimales) et électriques (jonction de recombinaison efficace et peu résistive) optimales.

Pour la cellule c-Si, cette thèse se concentre sur la technologie TOPCon qui devrait dominer le marché d'ici 2030. De plus cette approche basée sur des empilements poly-Si/SiO_x permet de disposer d'une grande versatilité pour les procédés de fabrication du dispositif tandem (stabilité jusqu'à 800°C), et de bénéficier de couches fortement dopées adaptées à la formation de jonctions de recombinaison. Le choix de l'absorbeur à large E_{Gap} s'est porté sur la technologie pérovskite (Pk) qui semble faire l'unanimité car elle combine potentiellement de faibles coûts de production et de hauts rendements. L'interface entre les deux cellules (TOPCon et Pk) du dispositif tandem est habituellement réalisée avec des couches d'oxydes transparents conducteurs comme l'ITO (Oxyde d'Indium Etain), permettant l'obtention d'excellentes propriétés électriques et optiques. L'indium est cependant un matériau critique qui pourrait limiter le développement de cette technologie à long terme. L'objectif de cette thèse consiste ainsi à explorer des approches alternatives sans indium pour l'interface des cellules tandem Pk/c-Si.

Les études réalisées dans ces travaux concernent des cellules tandem Pk/c-Si en configuration nip, pour lesquelles deux approches alternatives sont étudiées pour remplacer l'ITO d'interface. La première n'utilise aucune couche d'interface additionnelle, et la seconde intègre une couche nc-Si (n^+) pour former une diode tunnel en silicium afin d'obtenir un courant tunnel de recombinaison optimal. Ces deux approches alternatives permettent l'obtention de meilleures performances initiales que le procédé de référence, principalement en s'affranchissant de la problématique de court-circuit dans la cellule Pk. Les dispositifs tandem fabriqués sans couche d'interface possèdent des facteurs de forme comparables à ceux des meilleurs dispositifs mondiaux (> 81%). Cela démontre l'excellent potentiel des contacts passivés TOPCon avec la formation de jonctions de recombinaison sans ITO. Ces deux approches alternatives se sont cependant révélées limitées par l'apparition au cours du temps de résistances série. Des caractérisations avancées des couches d'interface expliquent ces dégradations par l'apparition d'un SiO_x entre silicium et SnO₂, la couche sélective d'électron de la cellule Pk.

En conclusion, les contacts passivés TOPCon sont particulièrement adaptés à la formation de jonctions de recombinaison (directes ou par le biais de diode tunnel en silicium) permettant de s'affranchir d'indium dans les couches d'interconnexion. Le silicium étant particulièrement sensible à l'oxydation, le choix de l'ESL (nip) ou l'HSL (pin) devrait se porter sur un matériau ne comportant pas d'oxygène ou présentant une affinité pour l'oxygène plus forte que le silicium.