

# **Elaboration et caractérisation de solutions dopantes au bore innovantes par voie PECVD: application à la fabrication de cellules solaires à homojonction.**

présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies**

Ecole Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur  
Université Lille Nord-de-France

Doctorat  
Micro et Nano Technologies, Acoustique et Télécommunications

par

**Thomas Blévin**

Soutenue le 15 décembre 2015 devant la Commission d'examen.

- 
- Directeur : Jean-Pierre VILCOT, *Directeur de Recherche CNRS, Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), UMR 8520*
- Encadrant : Raphaël CABAL, *Ingénieur de Recherche, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Institut National de l'Energie Solaire (CEA-INES)*
- Rapporteurs : Anne KAMINSKI-CACHOPO, *Professeur des Universités Grenoble INP, Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique - Laboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation (IMEP-LAHC), UMR 5130*  
Françoise MASSINES, *Directeur de Recherche CNRS, laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES), UPR 8521*
- Examineurs : Mustapha LEMITI, *Professeur des Universités INSA Lyon, Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), UMR 5270*  
Julien PENAUD, *Program manager IPVF & exploratory projects, Total*
- Invités : Thierry GALVEZ, *Directeur technique, EDF ENR Photowatt*  
Andy ZAUNER, *Ingénieur de Recherche, Air Liquide*



Cette thèse a été préparée à l'Institut National de l'Énergie Solaire (INES), au sein du Laboratoire des Technologies Homojonction (LHMJ / SMCP / DTS / Liten / CEA Grenoble).

**Adresse du laboratoire:**

**INES - DTS/SMCP/LHMJ  
50, avenue du Lac Léman  
73375 Le Bourget du Lac  
France**



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) à Chambéry. A ce titre, je remercie Pierre-Jean Ribeyron, chef du Laboratoire des Composants Photovoltaïques (LCP), et Yannick Veschetti, chef du Laboratoire des technologies Homojonction (LHMJ), pour m'avoir accueilli successivement au sein de leur équipe.

Je tiens à remercier Jean-Pierre Vilcot, directeur de cette thèse pour son accompagnement, sa sympathie et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Françoise Massines et Anne Kaminski d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et d'en juger le contenu.

Je veux de même adresser tous mes remerciements à Mustapha Lemiti et Julien Penaud d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Thierry Galvez et Andy Zauner d'avoir participé au jury de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma grande reconnaissance envers Raphaël Cabal pour son encadrement sans faille durant ces trois ans. Sa disponibilité, son exigence et la qualité scientifique de ses conseils m'ont permis d'évoluer sans jamais me sentir perdu. Merci aussi à lui pour la relecture attentive de ce manuscrit et pour son sens de l'humour.

Merci à Thibaut Desrues et Delfina Muñoz qui, pendant mon stage de fin d'études, m'ont apporté les bases solides et la motivation nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Un grand merci à Bernadette Grange pour sa bonne humeur et son implication dans mes expériences (la mesure des  $R_{\text{contact}}$  est devenue sa meilleure amie). Merci à Antoine Barel, le stagiaire de la team passivation-dopage, qui m'a apporté une aide précieuse sur certains sujets dont traite cette thèse.

Je remercie tous les membres de la plateforme RESTAURE et du service SMCP que j'ai eu la chance de côtoyer et avec qui j'ai pu travailler. Merci à Remi Monna, Vincenzo Sanzone, Samuel Gall, Marc Pirot, Julien Diaz, Anthony Valla, Christine Denis, Jordi Veirmann, Benoît Martel, Alexandre Vachez, Florent Souche, Sébastien Gaillard, Adnan Mustapha, Nicolas Enjalbert, Sébastien Dubois et Simon Mialon. Mes excuses à ceux que j'ai pu oublier.

Un grand merci général à toutes les personnes de la plateforme nano-caractérisation du Leti avec qui j'ai pu interagir au cours de ces trois années.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans la bonne ambiance qui règne dans l'open-space d'Alouette 3. Lieu de passage (plus ou moins long), ce grand bureau est propice aux échanges autant professionnels que personnels. Je ne pouvais pas ne pas commencer par remercier mon compère, voisin de bureau, Frédéric Jay, pour tous les bons moments passés ensemble. Merci à Adeline Lanterne pour sa gentillesse, Florent « Monsieur QPUC » Tanay, Sylvain de Vecchi, Wilfried Favre pour ses conseils et ses calembours, Renaud Varache, David Bertrand, Matthieu « Iron man » Tomassini, Miguel Cascant et Raphaël Peyronnet. Merci à Tristan Carrere pour ses discours qui nous ont fait tant rire. Merci à Léo Sillar, Jordan Le Calvez et Romain Champory d'avoir toujours été « chauds ». Merci à Aurélie Fauveau, Eléonore Letty et Médéric Descazeaux de prendre la relève avec entrain. Merci aussi à Lotfi Bounaas pour ses discussions intéressantes et pour avoir réussi l'exploit de me faire jouer au foot plus d'un an.

Je n'oublie pas mes compagnons foteux du jeudi soir au Technolac, ainsi que mes partenaires du club de Volley de Chambéry pour tous ces matchs engagés.

Merci à tous mes amis chambériens et plus particulièrement Emeuuuulyne, Delphine, mon Zinz et ma chère « voisine » Leslie pour tous les bons moments partagés.

J'adresse un grand merci collectif à tous mes amis de l'Ensi que je retrouve à chaque fois avec joie pour les nombreux weekends passés en leur compagnie.

Merci à toute ma famille pour m'avoir toujours encouragé. J'adresse ma plus profonde reconnaissance à ma sœur et à mes parents pour m'avoir soutenu toutes ces années, ainsi qu'à Aude pour son soutien indispensable depuis deux ans déjà.

# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>11</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>16</b>
<b>Chapitre I : Contexte et état de l'art .....</b>	<b>17</b>
<b>I. La cellule photovoltaïque en silicium cristallin aujourd'hui .....</b>	<b>17</b>
I.1 Principe et structure .....	17
I.2 Modélisation électrique et grandeurs caractéristiques essentielles .....	18
I.3 Technologie prédominante .....	21
<b>II. Quelle architecture pour demain .....</b>	<b>24</b>
II.1 Approche très haut rendement .....	24
II.2 Vers des architectures bifaciales .....	26
II.3 Problématiques liées à la structure PERT .....	29
<i>II.3.1 Procédé de fabrication standard encore trop complexe.....</i>	<i>29</i>
<i>II.3.2 Limitation en <math>V_{co}</math>.....</i>	<i>31</i>
<b>III. Solutions pour émetteurs alternatifs.....</b>	<b>34</b>
III.1 Principes de la diffusion et techniques usuelles de dopage .....	34
<i>III.1.1 Sources finie et infinie .....</i>	<i>34</i>
<i>III.1.2 La diffusion gazeuse .....</i>	<i>35</i>
<i>III.1.3 L'implantation ionique.....</i>	<i>36</i>
III.2 Répondre aux problématiques de la PERT .....	38
<i>III.2.1 Simplifier le procédé : principe de co-diffusion.....</i>	<i>38</i>
<i>III.2.2 Investiguer de nouveaux profils de jonction.....</i>	<i>41</i>
<b>IV. Définition des objectifs de la thèse .....</b>	<b>44</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>45</b>
<b>Chapitre II : Méthodes de caractérisation et outil de simulation .....</b>	<b>53</b>
<b>I. Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>53</b>
I.1 Caractérisation des matériaux .....	53

## Table des matières

---

1.1.1 Ellipsométrie .....	53
1.1.2 Effet Hall .....	55
1.1.3 Caractérisations physico-chimiques .....	55
1.2 Caractérisation des émetteurs p <sup>+</sup> .....	58
1.2.1 Mesure de la résistance carrée .....	58
1.2.2 Détermination du profil de concentration .....	59
1.2.3 Mesure des paramètres de passivation: durée de vie effective des porteurs minoritaires, courant de saturation d'émetteur et tension implicite de circuit ouvert .....	61
1.3 Caractérisation des cellules solaires .....	63
<b>II. Simulation PC1D – modélisation 1D de structures symétriques .....</b>	<b>65</b>
II.1. Modèle simplifié : Evaluation du potentiel électrique de la jonction abrupte .....	65
II.2 Vers un modèle avancé .....	66
II.2.1. Travaux préliminaires .....	67
II.2.2. Détermination des paramètres matériaux du substrat et du $\mu\text{-Si:B}$ .....	68
II.2.3 Impact des paramètres variables sur la courbe de durée de vie .....	69
<b>Bibliographie .....</b>	<b>71</b>
<b>Chapitre III : Elaboration, caractérisation et intégration de couches <math>\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}</math> .....</b>	<b>73</b>
<b>I. Développement et caractérisation de couches diélectriques dopées bore.....</b>	<b>73</b>
I.1 Elaboration des couches : considérations expérimentales.....	73
1.1.1 Méthode de dépôt : PECVD-LF.....	73
1.1.2 Composante CVD du dépôt.....	77
1.1.3 Techniques de recuit .....	78
1.1.4 Couche barrière $\text{SiN}_x$ .....	79
I.2 Propriétés structurales de la couche $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$ .....	80
1.2.1 Composition et évolution de la couche au recuit.....	80
1.2.2 Enrichissement de la couche d'interface en bore .....	83
1.2.3 Modification de l'environnement chimique du bore .....	85
<b>II. Qualification électrique des émetteurs bore .....</b>	<b>89</b>
II.1 Dopage issu de la diffusion du bore depuis la couche $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$ .....	89
II.1.1 Epaisseur de la couche et adsorption du bore.....	89
II.1.2 Quantité de bore incorporée.....	91
II.2 Paramètres de recuit .....	92
II.2.1 Influence de la durée .....	92

II.2.2 Influence de la température .....	94
II.3 Performances des structures symétriques .....	95
II.3.1 Qualité électrique de l'émetteur .....	95
II.3.2 Impact du procédé d'élaboration sur les propriétés en volume du substrat .....	98
<b>III. Intégration en cellule photovoltaïque .....</b>	<b>100</b>
III.1 Stabilité des couches avant recuit .....	100
III.2 Co-diffusion mixte : SOLENNA(1) .....	101
III.2.1 Détails du procédé de fabrication .....	101
III.2.2 Diffusion parasite du phosphore .....	102
III.2.3 Influence de la couche SiNx .....	104
III.2.4 Performances et limitations .....	106
III.3 Co-diffusion à partir de deux diélectriques : SOLENNA(2) .....	109
III.3.1 Procédé de fabrication .....	110
III.3.2 Intégration de couches SiNx dopées phosphore .....	111
III.3.3 Résultats et limitations .....	112
III.4 Comportement en inverse des cellules .....	113
<b>IV. Conclusions du chapitre .....</b>	<b>116</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>119</b>
<b>Chapitre IV : Elaboration et caractérisation de couches <math>\mu</math>-Si:B.....</b>	<b>123</b>
<b>I. Développement et caractérisation des couches cristallisées.....</b>	<b>123</b>
I.1 Elaboration des couches : considérations expérimentales.....	123
I.1.1 Méthode de dépôt : PECVD-RF.....	123
I.1.2 Technique de recuit.....	125
I.1.3 Difficultés rencontrées .....	126
I.2 Propriétés structurales et électriques de la couche .....	130
I.2.1 Cristallinité et taille de grains .....	130
I.2.2 Concentration et mobilité des porteurs majoritaires .....	134
I.2.3 Bandgap .....	137
I.2.4 Dopage .....	138
I.3 Impact des paramètres d'interface.....	140
I.3.1 Orientation cristalline du substrat.....	140
I.3.2 Présence d'une couche d'interface .....	142

<b>II. Passivation des émetteurs <math>\mu\text{c-Si:B}</math> : potentiel et limites de l'approche .....</b>	<b>144</b>
II.1. Evaluation préliminaire de la passivation sur structure $p^+/n/p^+$ .....	144
II.1.1 Structures étudiées.....	144
II.1.2 Impact de la présence d'un $\text{SiO}_x$ d'interface .....	145
II.2. Problèmes de cristallisation.....	149
II.2.1 Polissage chimique de la surface du substrat.....	149
II.2.2 Ajout d'une étape de FGA .....	151
II.3. Problèmes d'intégrité de la couche $\mu\text{c-Si:B}$ .....	152
II.3.1 Origine des blisters.....	153
II.3.2 Facteurs favorisant l'apparition du blistering .....	154
II.3.3 Moyens mis en œuvre pour limiter le phénomène .....	159
II.3.4 Evolution du blistering au recuit sur couche fine.....	164
II.4 Bilan .....	166
II.4.1 Passivation.....	166
II.4.2 $R_{\text{carré}}$ et prise de contact.....	169
II.4.3 Vers une intégration en cellule solaire .....	171
<b>III. Conclusions du chapitre .....</b>	<b>172</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>174</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>179</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>184</b>
<b>Contributions de l'auteur .....</b>	<b>185</b>

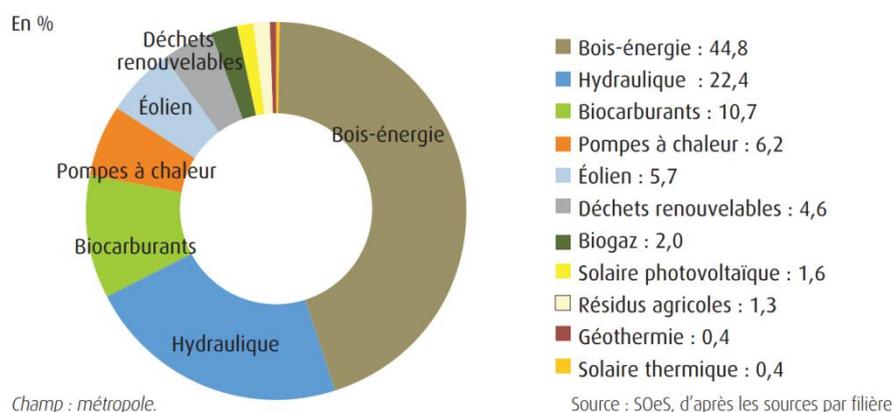
# Introduction

## Un contexte favorable aux énergies renouvelables

Il est de fait établi que l'augmentation exponentielle des besoins énergétiques de l'homme se traduira, dans les décennies à venir, par l'augmentation du prix et la raréfaction des ressources fossiles disponibles sur Terre [4D12]. En outre, les principaux gisements fossiles (pétrole, gaz, charbon) seront alors concentrés dans des régions du monde potentiellement politiquement instables favorisant l'apparition d'un sentiment d'insécurité énergétique de la part des grandes puissances mondiales. A cela s'ajoute l'apparition d'une réelle prise de conscience écologique, populaire et politique, vis-à-vis des changements climatiques de grande ampleur déjà amorcés et à venir. Depuis plusieurs années, ces deux problématiques de taille ont donc fait émerger la nécessité de changer nos modes de consommation et de production d'électricité, signe de l'approche d'une nouvelle révolution industrielle.

Depuis de nombreuses années, l'énergie nucléaire est une alternative possible aux énergies fossiles du fait qu'aucun gaz à effet de serre n'est rejeté pendant la production d'électricité. Cependant, il n'existe à l'heure actuelle aucune solution viable de stockage des déchets radioactifs à long terme. De plus, les différentes failles de sécurité qui ont été mises au grand jour via les catastrophes d'envergure de Tchernobyl et plus récemment de Fukushima ont entraîné une prise de conscience mondiale sur le risque quotidien de cette solution entraînant de nombreuses vagues de contestation et d'opposition populaire.

Le développement de sources d'énergies propres et renouvelables (EnR) apparaît alors comme la voie la plus appropriée. Celles-ci proviennent de sources que la nature renouvelle en permanence et leur exploitation n'engendre que très peu d'émissions polluantes et de déchets. Le panel de sources d'énergies renouvelables existantes est large tel qu'illustré par la Figure 0-1.



**Figure 0-1 : Répartition de la production primaire d'énergies renouvelables par filière en France en 2012 [CGDD14].**

D'après le dernier rapport du réseau REN21, la production mondiale d'électricité à la fin 2014 est issue à hauteur de 22,8% des énergies renouvelables [REN15] alors qu'elle n'était que de 18% en fin d'année 2008 [REN10]. Ce chiffre, en constante croissance, se rapproche du souhait de Ban Ki-moon, secrétaire général des Nations Unies, qui avait exprimé sa volonté de voir le monde atteindre au moins 30% d'énergies renouvelables d'ici 2030 [BERC12]. Dans son dernier rapport, l'Agence Internationale de l'Energie va encore plus loin et prédit que les énergies renouvelables produiront 79% de l'électricité mondial en 2050 [IEA14].

Plus de 160 pays se sont déjà fixés des cibles pour l'intégration des énergies renouvelables. En France notamment, malgré la domination historique du nucléaire, différents acteurs agissent dans ce sens tel qu'en témoigne le dernier rapport de l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie, qui avait pour but d'étudier « *les conditions et les impacts précis qu'aurait la mise en place d'un approvisionnement électrique à haut taux de pénétration des EnR (entre 80% et 100 % en énergie) à l'horizon 2050* » [ADEME15].

De manière générale, la réalisation de ces objectifs, et ce quels qu'ils soient, doit d'abord passer par la réduction des coûts de fabrication, d'installation et de maintenance des énergies renouvelables de manière à les rendre plus compétitives avec les énergies traditionnelles.

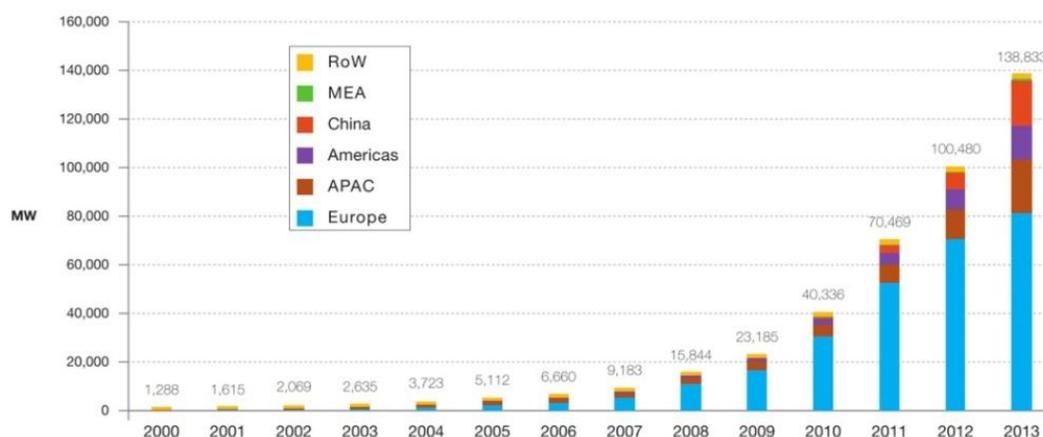
## **Le solaire photovoltaïque**

Parmi toutes les sources d'énergies renouvelables, le solaire photovoltaïque (PV) possède un potentiel incroyable. Le soleil inonde quotidiennement l'ensemble de la Terre de son rayonnement, lui fournissant la source d'énergie la plus abondante sur Terre. En effet, environ 885 millions de térawatts-heure atteignent la surface du globe chaque année, soit 3500 fois l'énergie que l'humanité devrait consommer en 2050 [IEA14] et le recouvrement de 5% des déserts devrait suffire à fournir de l'électricité à toute la planète [Bobin05]. De plus, la source d'énergie est inépuisable puisque le soleil va continuer de briller pendant encore 5 milliard d'années. Malgré son caractère intermittent, l'énergie solaire fait preuve d'une grande fiabilité (longévité des panneaux de l'ordre de 25 ans et faible dégradation du rendement [Goodplanet13]), possède une faible empreinte carbone [Bourdier00] et ne nécessite qu'un entretien limité [PV.info]. Toutes ces qualités ont donc participé à l'augmentation importante du nombre d'installations PV dans le monde en un peu plus d'une décennie.

Depuis les années 2000, la puissance photovoltaïque installée suit une loi exponentielle telle qu'en rend compte la Figure 0-2. En 2012, la barre des 100GW installés a ainsi été dépassée. L'Europe a jusqu'ici été un acteur de premier plan dans cette croissance grâce notamment à la mise en place de tarifs de rachat avantageux de l'électricité solaire, mais les pays asiatiques, avec la Chine en chef de file, commencent à jouer un rôle de plus en plus prépondérant. Cet engouement pour le solaire PV n'est pas prêt de s'arrêter selon l'Agence

Internationale de l'Énergie qui prévoit qu'il contribuera à lui seul à environ 16% de la production mondiale d'électricité en 2050 [IEA14].

Le principal frein au développement du photovoltaïque vient de son coût qui reste encore relativement élevé par rapport à celui des sources conventionnelles. Cependant, on observe dans certains pays européens tels que l'Allemagne, l'Italie, l'Espagne ou encore les Pays-Bas et l'Autriche [PVPARITY], que la parité réseau a déjà été atteinte, c'est-à-dire que le prix de l'électricité produite par un système PV est équivalent au prix du marché de l'électricité (avec sa source nucléaire, la France possède un coût réseau parmi les plus faibles, la parité est donc plus délicate à obtenir). De manière à être compétitif et à atteindre cette parité réseau dans tous les pays, le solaire PV doit chercher, d'une part, à diminuer son coût de fabrication sur toute la chaîne de valeur (en particulier du module et des cellules) et, d'autre part, à améliorer les rendements des cellules et des modules sans surcoût de production.



**Figure 0-2 : Evolution de la puissance PV installée dans le monde entre 2000 et 2013 [EPIA14]**

Le solaire photovoltaïque comporte un grand nombre de technologies plus ou moins matures que l'on distingue généralement en trois générations. La première génération comprend toutes les cellules fabriquées à partir de silicium cristallin (c-Si), la seconde concerne les cellules dont l'architecture est formée à partir de couches minces, et la troisième inclut les cellules organiques, celles à concentration et tous les autres concepts avancés non commercialisés. Malgré cette diversité, le marché actuel est largement dominé par le silicium cristallin qui représente, encore en 2015, plus de 90% de la capacité de production mondiale de modules contre 10% pour les technologies à base de couches minces [SEMI15].

### Pistes de recherche

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans l'objectif double de diminuer le coût de production des cellules solaires en silicium cristallin et d'augmenter leur rendement de conversion. Aujourd'hui, différentes architectures de cellules permettent d'atteindre de très bons rendements grâce à l'amélioration de la qualité électrique de leurs surfaces et de leurs zones dopées. Cependant, la complexité des procédés employés a un prix et contribue grandement à l'augmentation des coûts de production. Il est donc nécessaire de simplifier les procédés de façon à pouvoir envisager un transfert industriel économiquement viable. D'autre part, les performances des cellules sont encore éloignées de leurs limites théoriques (~29% [Kerr02]) et différentes voies de conception et de fabrication restent à explorer.

Cette thèse se propose ainsi d'étudier de nouvelles solutions de dopage pour émetteur bore (cellules de type n) selon deux approches bien distinctes :

- une approche clairement technologique : développement d'une couche diélectrique dopante afin de simplifier le procédé de fabrication des cellules (Problématique n°1);
- une seconde approche plus amont : étude d'une nouvelle méthode d'élaboration de l'émetteur bore afin d'améliorer les performances des cellules (Problématique n°2).

Le manuscrit s'articule autour des quatre chapitres suivants :

Le **chapitre I** dresse le contexte et un état de l'art des cellules solaires en silicium cristallin dans lequel les notions de base sur le fonctionnement d'une cellule solaire et la technologie de cellule prédominante sont introduites. Parmi les pistes pour l'avenir du photovoltaïque c-Si, on s'attarde sur les approches très haut rendement (structures HET, IBC et combinaison des deux) et bifaciale (par le biais de l'architecture n-PERT) Cette dernière semble offrir un potentiel de compromis intéressant entre performance et coût. Néanmoins, les limitations en termes de complexité du procédé et de performances demeurent et doivent être résolues. Après un rappel de la théorie de la diffusion et des techniques usuelles de dopage, deux solutions sont envisagées pour la fabrication d'émetteurs bore alternatifs afin de simplifier le procédé de fabrication des cellules PERT et d'augmenter leur performances (notamment leur tension de circuit ouvert,  $V_{co}$ ).

Les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse sont présentées dans le **chapitre II**. Les techniques permettant de définir les propriétés structurales, optiques et électriques des matériaux sont tout d'abord détaillées. La caractérisation électrique des émetteurs bore est ensuite abordée, avant de traiter des méthodes propres aux cellules solaires. Les travaux de modélisation (PC1D), préalables à la simulation de structures  $p^+/n/p^+$ , sont également décrits en fin de chapitre.

Le **chapitre III** est consacré à la réalisation, à la caractérisation et à l'intégration de couches en oxy-nitride de silicium dopé au bore ( $SiO_xN_y:B$ ) en vue de répondre à la

Problématique n°1. Ces couches diélectriques sont formées par dépôt sous vide puis caractérisées par les techniques mentionnées au chapitre précédent. Un intérêt est porté sur l'évolution de la couche au recuit, et plus particulièrement sur l'apparition d'une interface enrichie en bore. Les influences de la durée et de la température de recuit sont étudiées et la qualité électrique des émetteurs bore, issus des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  après diffusion thermique, est déterminée par la mesure de leur courant de saturation et de leur tension de circuit ouvert implicite. Finalement, l'évaluation des performances électriques des cellules de type n, élaborées par deux procédés simplifiés intégrant les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  et étape de co-diffusion, sera faite ainsi que leur comparaison avec celles de cellules « standard ».

Enfin, le **chapitre IV** est dédié au développement et à la caractérisation de couches en silicium microcristallin dopé au bore ( $\mu\text{c-Si:B}$ ) en réponse à la Problématique n°2. Dans un premier temps, une étude des propriétés structurales et électriques de ces couches, formées par recuit thermique de films en silicium amorphe dopé au bore ( $\text{a-Si:B}$ ), est réalisée. Les performances de passivation des émetteurs  $\mu\text{c-Si:B}$  sont ensuite évaluées et modélisées par PC1D. Un focus est fait sur les phénomènes limitant l'approche (cloquage/délamination observés sur  $\mu\text{c-Si}$ ), qu'il est nécessaire de comprendre afin de conserver l'intégrité mécanique de la couche. Différentes voies de limitation de ce problème sont expérimentées.

### Bibliographie

[4D12] Association 4D :Dossiers et Débats pour le Développement Durable, (2012). "Etat des lieux des controverses sur les ressources naturelles". [Lien](#)

[ADEME15] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), (2015). "Vers un mix électrique 100% renouvelable en 2050". [Lien](#)

[BERC12] Ban Ki-moon calls for 30% renewable energy by 2030. [Lien](#)

[Bobin05] Bobin, L., Huffer, E. & Nifenecker, H., (2005). "L'énergie de demain : techniques - environnement - économie", EDP Sciences.

[Bourdier00] Bourdier, J.P. (2000, May). "Bois, charbon, pétrole, gaz, nucléaire et autres, mêmes problèmes". La Jaune et la Rouge N°555. [Lien](#)

[CGDD14] Commissariat Général au Développement Durable (CGDD), (2014). "Chiffres clés des énergies renouvelables - Édition 2014". [Lien](#)

[EPIA14] European Photovoltaic Industry Association (EPIA), (2014). "Global market outlook: For Photovoltaics 2014-2018". [Lien](#)

[Goodplanet13] Goodplanet.info. (2013). "La fiabilité des panneaux photovoltaïques". [Lien](#)

[IEA14] International Energy Agency (IEA), (2014). "Technology Roadmap - Solar Photovoltaic Energy". [Lien](#)

[Kerr02] Kerr, M.J., Campbell, P. & Cuevas, A. (2002). "Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells". Proceedings 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 438–441. [doi:10.1109/PVSC.2002.1190553](https://doi.org/10.1109/PVSC.2002.1190553)

[SEMI15] SEMI PV Group Europe. (2015). "International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV): Results 2014", (July). [Lien](#)

[PV.info] Photovoltaïque.info. [Lien](#)

[VPPARITY] VPPARITY, Site internet du projet VPPARITY. [Lien](#)

[REN10] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21), (2010). "Renewables 2010 - Global status report". [Lien](#)

[REN15] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21), (2015). "Renewables 2015 - Global status report". [Lien](#)

# Chapitre I : Contexte et état de l'art

Ce premier chapitre a pour but de situer le contexte du travail reporté par la suite. Il présente tout d'abord les principales caractéristiques physiques des cellules photovoltaïques en silicium cristallin actuelles de manière à apporter les bases nécessaires à la bonne compréhension de la problématique traitée. Dans un second temps, cette partie s'intéresse aux voies d'amélioration structurale développées par la communauté photovoltaïque dans la perspective "haut rendement" avec une attention particulière sur les techniques de dopage puisque c'est sur cette thématique que porte plus précisément ce travail de doctorat. Finalement, des solutions alternatives d'élaboration d'émetteurs dopés bore (type p) sont proposées afin de simplifier le procédé de fabrication des cellules et d'en augmenter leurs performances.

## I. La cellule photovoltaïque en silicium cristallin aujourd'hui

### I.1 Principe et structure

La Figure I-1 représente la structure de la cellule photovoltaïque (PV) en silicium cristallin la plus simple possible. Celle-ci est composée des éléments suivants :

- un absorbeur (ou base) en silicium cristallin dopé n ou p ;
- une zone de collecte des porteurs minoritaires<sup>1</sup>, appelée émetteur, de dopage opposé à celui de la base ;
- un contact métallique sur chacune des deux faces.

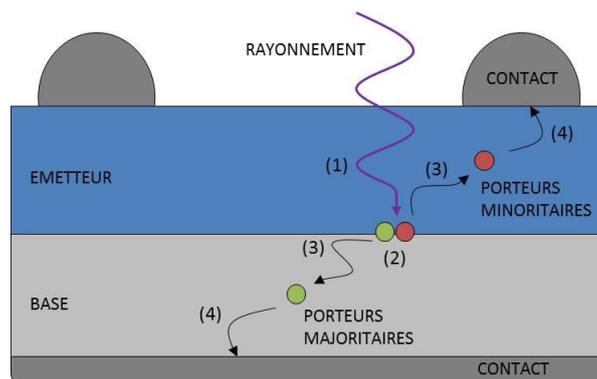


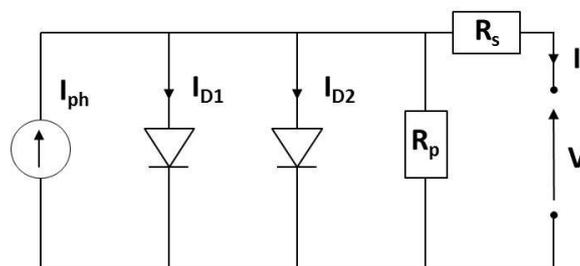
Figure I-1 : Structure d'une cellule en silicium cristallin.

<sup>1</sup> Porteurs minoritaires de la base.

A la jonction métallurgique, les porteurs majoritaires de chacune des deux zones diffusent vers l'autre zone. La diffusion de ces porteurs libres de part et d'autre de la jonction métallurgique fait apparaître une zone de charge d'espace (ZCE) engendrée par la présence des atomes ionisés. Un champ électrique apparaît alors, s'opposant à cette diffusion des porteurs majoritaires de chacune des deux zones de manière à ce que la force électrique apportée par ce champ compense la force de diffusion liée aux gradients de concentration des porteurs libres et ainsi à obtenir l'équilibre thermodynamique. Lorsque la structure est exposée à un rayonnement lumineux, le processus de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est amorcé. Ce dernier se compose de quatre étapes indiquées sur la Figure I-1. Premièrement, les photons du rayonnement incident possédant une énergie supérieure à  $E_g$ <sup>2</sup> sont absorbés dans la structure (1) selon un gradient d'absorption dépendant de leur longueur d'onde. Cette absorption entraîne la création d'une paire électron-trou (2). Une fois dissociées, les deux charges diffusent dans la structure (3) : les porteurs majoritaires (resp. minoritaires) se déplacent vers et dans la base (resp. l'émetteur) jusqu'à atteindre le contact associé où ils sont collectés (4).

## I.2 Modélisation électrique et grandeurs caractéristiques essentielles

Une cellule solaire sous éclairage peut être modélisée par un circuit électrique équivalent (Figure I-2) comprenant deux diodes D1 et D2 en parallèle.



**Figure I-2 : Circuit électrique équivalent de la cellule solaire sous éclairage (modèle à 2 diodes).**

Dans ce modèle, le générateur représente le courant photogénéré  $I_{ph}$  et la résistance série  $R_s$  modélise les pertes résistives des différents composants de la cellule<sup>3</sup>. La résistance parallèle  $R_p$  traduit, quant à elle, l'existence de courants de fuite qui peuvent traverser la structure.

Les deux diodes modélisent le fonctionnement de la cellule sous obscurité et sous éclairage et traduisent principalement la prédominance d'un processus de recombinaison.

<sup>2</sup> Dans le silicium cristallin, la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ) vaut 1,12eV à température ambiante

<sup>3</sup> Notamment, les résistances de la base, de l'émetteur, des lignes métalliques et des différents contacts métal/semi-conducteur.

La diode D1 modélise les phénomènes de diffusion/recombinaisons dans les zones neutres (base et émetteur), alors que la diode D2 représente les phénomènes de génération/recombinaison et les effets tunnels dans la ZCE. Les deux densités de courant<sup>4</sup> associées à ces diodes sont définies comme suit :

$$J_{D1} = J_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV}{n_1 k_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{et} \quad J_{D2} = J_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV}{n_2 k_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{I-1})$$

Avec :  $J_{01}$  et  $J_{02}$  : densités de courant de saturation (en  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

$n_1$  et  $n_2$  : facteurs d'idéalité des deux diodes (en première approximation, ils sont généralement voisins, respectivement de 1 et 2)

$q$  : charge élémentaire (en C)

$k_B$  : constante de Boltzmann (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (en K)

Dans ces deux expressions, les densités de courant de saturation  $J_{01}$  et  $J_{02}$  traduisent les recombinaisons des porteurs minoritaires. Pour  $J_{01}$ , elles ont lieu dans l'émetteur et aux surfaces, alors que pour  $J_{02}$  elles apparaissent principalement dans la ZCE. Ces paramètres sont donc inversement reliés à la qualité électrique de ces différentes régions.

La densité de courant sous éclaircissement,  $J$ , s'exprime alors en fonction du courant d'obscurité,  $J_{\text{obs}}$  (3 premiers termes), du photocourant,  $J_{\text{ph}}$  et des deux résistances  $R_p$  et  $R_s$  par (I-2) [Chan87]:

$$J = J_{\text{ph}} - J_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV + JR_s}{n_1 k_B T}\right) - 1 \right] - J_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV + JR_s}{n_2 k_B T}\right) - 1 \right] - \frac{qV + JR_s}{R_p} \quad (\text{I-2})$$

Pour évaluer leur comportement et leur efficacité, les cellules PV peuvent être caractérisées par différents paramètres essentiels. Ces paramètres sont visualisés sur la caractéristiques  $J(V)$  des cellules sous éclaircissement (Figure I-3).

- La densité de courant de court-circuit  $J_{\text{cc}}$  correspond à la densité de courant qui traverse la cellule pour une tension nulle (cellule court-circuitée). Elle dépend, d'une part, de paramètres optiques tels que l'intensité du rayonnement incident, l'épaisseur de la cellule associée à ses propriétés d'absorption et de réflexion et d'autre part, de paramètres électriques liés à la probabilité de collecte des porteurs photocréés comme la durée de vie des porteurs minoritaires dans la base et la passivation de surface. Lorsque la cellule est idéale (sans résistances parasites ni recombinaisons), celle-ci est identique à la densité de courant photogénéré  $J_{\text{ph}}$ .

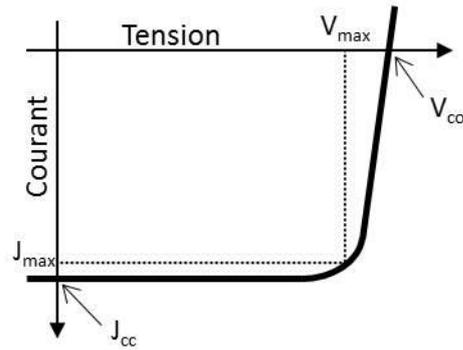
<sup>4</sup> Afin de pouvoir comparer des cellules de taille différente, on utilisera dans la suite la densité de courant  $J$  exprimée en  $\text{mA}/\text{cm}^2$  à la place du courant (en mA).

$J_{cc}$  : densité de courant de court-circuit

$V_{co}$  : tension de circuit ouvert

$J_{max}$  : densité de courant au point de puissance maximale

$V_{max}$  : tension au point de puissance maximale



**Figure I-3 : Caractéristique  $J(V)$  d'une cellule sous éclairement.**

▪ La tension de circuit ouvert  $V_{co}$  est la tension maximale aux bornes d'une cellule (i.e., lorsque le courant est nul, cellule en circuit ouvert). Elle est liée au rapport entre  $J_{cc}$  et la densité de courant de saturation  $J_0$  comme indiqué dans la Relation (I-3). Cette densité de courant de saturation  $J_0$  est la somme des contributions des densités de courant de saturation de la base,  $J_{0b}$ , et de l'émetteur,  $J_{0e}$ . Les recombinaisons de charges volumiques et surfaciques auront donc un impact néfaste sur la valeur de la  $V_{co}$ .

$$V_{co} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{J_{cc}}{J_0} + 1 \right) \quad (I-3)$$

▪ On détermine le Facteur de Forme  $FF$  (ou Fill Factor) comme le rapport de la puissance électrique générée maximale  $P_{max}$  sur le produit  $J_{cc} V_{co}$  qui serait obtenu dans le cas d'une cellule idéale. Son expression est donnée par la Relation (I-4). Ce  $FF$  est donc un indicatif de l'écart de la cellule à l'idéalité (courbe  $I(V)$  rectangulaire) et sera maximal pour de faibles résistances séries et de hautes résistances parallèles.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{co} \cdot J_{cc}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{co} \cdot J_{cc}} \quad (I-4)$$

▪ Enfin, on définit le rendement de conversion  $\eta$  par le rapport entre  $P_{max}$  et la puissance optique incidente,  $P_{in}$ . Ce paramètre clé des cellules PV reflète leur efficacité<sup>5</sup>, suivant la formule ci-dessous.

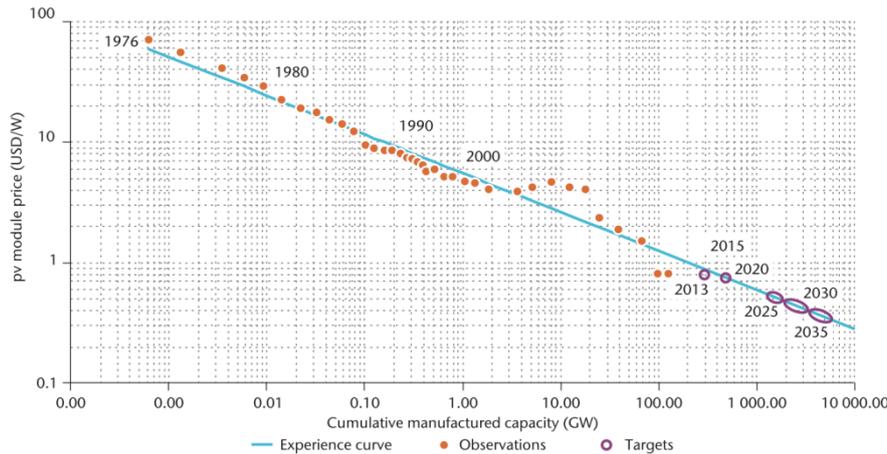
$$\eta = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{co} \cdot J_{cc}}{P_{in}} \quad (I-5)$$

L'optimisation de la performance des cellules solaires implique donc l'augmentation du  $J_{cc}$ , de la  $V_{co}$  et du  $FF$ .

<sup>5</sup> Les rendements de cellules sont donnés sous une illumination de 1 soleil ( $1000W.m^{-2}$ ) à  $25^\circ C$ .

### I.3 Technologie prédominante

Le prix des modules en silicium cristallin n'a cessé de chuter, de façon plus ou moins régulière, depuis une quarantaine d'années, comme en témoigne la courbe d'apprentissage présentée en Figure I-4. Celle-ci retrace l'histoire du prix des modules photovoltaïques en fonction de la capacité de production de modules cumulée. En 2011, le prix d'un module est notamment passé sous la barre symbolique du 1\$/W. Cette décroissance rapide a été rendue possible grâce à l'utilisation de technologies simples, fabriquées à bas coût.



**Figure I-4 : Courbe d'apprentissage du prix du module en silicium cristallin en fonction de la capacité cumulée de modules fabriqués [IEA14].**

Le marché mondial actuel est largement dominé par le standard historique Al-BSF constitué d'une cellule sur substrat de type p exploitant un BSF (Back Surface Field) en aluminium au niveau du contact arrière [Neuhaus07]. Ce type de cellule représente environ 90% de la production mondiale [SEMI14]. Cette technologie est caractérisée par son procédé simple et son faible coût de production (0,18\$/MW<sub>c</sub> par cellule, sans tenir compte du prix du substrat, cf. Tableau I-1). En revanche, les rendements de conversion de ces cellules plafonnent aujourd'hui à environ 19% [SEMI14]. La structure d'une cellule fabriquée par ce procédé, présentée en Figure I-5, possède les éléments suivants :

- une base de type p;
- une émetteur de type n<sup>+</sup>;
- une couche antireflet (CAR) en face avant<sup>6</sup>;
- un champ répulsif en face arrière (Al-BSF);
- une grille de contact avant (Ag);
- un contact pleine plaque arrière (Al).

<sup>6</sup> Par convention, la face exposée au rayonnement lumineux direct est appelée face avant.

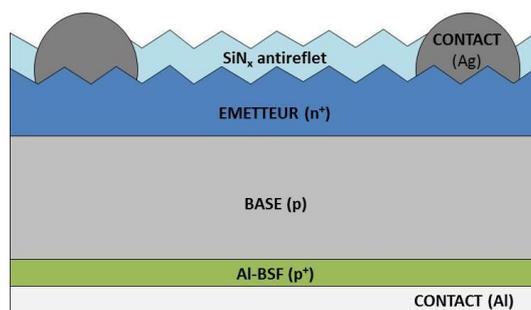


Figure I-5 : Structure de la cellule standard (Al-BSF) sur type p.

A partir d'un substrat en silicium cristallin de type p, préalablement texturé chimiquement en face avant et nettoyé, un émetteur fortement dopé  $n^+$  est réalisé usuellement par diffusion gazeuse<sup>7</sup>. Cette technologie est dite à homojonction puisque la base et l'émetteur sont faits du même matériau c-Si. La diffusion est traditionnellement menée dans un tube haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) à partir du précurseur gazeux  $\text{POCl}_3$ . L'ajout d'une couche antireflet (CAR) d'épaisseur et d'indice optique adaptés, en face avant des cellules, permet d'en abaisser la réflectivité effective et ainsi d'augmenter le flux lumineux absorbé et donc le courant photogénéré (augmentation de  $J_{\text{ph}}$ ). Un nitrure de silicium hydrogéné  $\text{SiN}_x\text{:H}$  déposé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à  $450^\circ\text{C}$  est couramment utilisé. Il possède en outre l'avantage de passiver efficacement cette face avant (diminution de  $J_{0e}$ ). La prise de contact en face avant est effectuée par sérigraphie, technique de métallisation peu coûteuse, sous la forme d'une grille en argent. En face arrière, un film d'aluminium déposé pleine plaque permet de prendre le contact tout en formant un BSF. Ce BSF génère un champ électrique répulsif qui permet de réduire la vitesse de recombinaison (diminution de  $J_{0b}$ ). Enfin, les contacts sont recuits dans un four infrarouge et la jonction est ouverte par laser de manière à minimiser les courants de fuite périphériques (maximiser  $R_p$ ).

Une structure de cellule plus avancée est en train de faire concurrence à cette structure Al-BSF dans l'industrie et est supposée devenir le nouveau standard d'ici 5 ans [SEMI15]. Il s'agit de la cellule PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) développée initialement par l'UNSW [Blakers89]. Alors que sa face avant est identique à celle de la cellule standard (Figure I-6), cette structure pallie la réflectivité et la passivation moyennes de l'Al-BSF pleine plaque par une localisation des contacts. L'utilisation d'une couche diélectrique de passivation adaptée accroît alors la réflectivité effective et la passivation de surface entre les contacts améliorant ainsi de manière plus prononcée que précédemment  $J_{\text{ph}}$  et la tension de circuit ouvert (diminution de  $J_{0b}$ ). La couche de passivation était originellement composée d'une couche d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , obtenue par oxydation thermique. Aujourd'hui, des couches diélectriques réalisées à basse température sont utilisées, notamment l'alumine,

<sup>7</sup> L'implantation ionique et l'immersion plasma sont aussi des technologies envisageables techniquement Leur coût de mise en place les différencie actuellement de la diffusion gazeuse.

intégrée dans un empilement  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ . Le BSF localisé est réalisé par ouverture locale de la couche de passivation (au laser par exemple [Dullweber12]), puis dépôt pleine plaque et recuit d'une couche d'aluminium.

La cellule PERC de type p représente une évolution naturelle - économiquement viable ( $<0,30\$/\text{MW}_c$ , cf. Tableau I-1) - à la technologie standard car peu de modifications sont nécessaires sur les lignes de production existantes où des rendements de l'ordre de 20% sont déjà atteints [E-TON15].

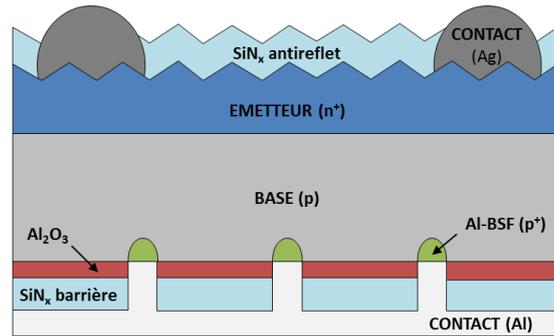


Figure I-6 : Architecture de la cellule PERC.

## II. Quelle architecture pour demain

De manière à rendre le solaire photovoltaïque compétitif envers les autres sources d'énergie, renouvelables ou non, deux voies sont envisageables : adopter un procédé de fabrication peu onéreux (\$) ou améliorer les rendements de conversion (%). Ces deux approches visant à réduire le coût du Watt PV. Il a été vu précédemment que des technologies simples (Al-BSF et PERC) dominent actuellement le marché du solaire photovoltaïque grâce à leurs cellules fabriquées à moindre coût et à grande échelle. Cependant, dans l'équation, la composante « rendement » doit jouer son rôle et participer au développement du PV. Depuis de nombreuses années, les chercheurs travaillent sur de nouveaux concepts de cellules permettant d'atteindre des rendements bien plus élevés. Dans les années 90, l'UNSW a ainsi mis au point en laboratoire la cellule PERL<sup>8</sup>, dont le rendement atteignait 24% sur 4cm<sup>2</sup> [Zhao95]. Ce résultat a depuis ouvert la porte à des architectures de cellule industrialisables et tout aussi efficaces, que l'on regroupe sous l'appellation « approche très haut rendement ». En parallèle, l'approche dite « bifaciale » s'est développée. Elle part du principe qu'une illumination des deux faces de la cellule permet d'améliorer le rendement sans ajouter de complexité majeure à la structure. Ces différents concepts de cellules et leurs limitations respectives sont abordés dans cette partie.

### II.1 Approche très haut rendement

Certains acteurs du marché, et ils sont peu nombreux, ont fait le pari de se positionner sur des concepts de cellules à très haut rendement, rendements dépassant les 23%.

Des substrats en silicium de type n sont généralement utilisés car ils sont connus pour afficher une plus haute durée de vie volumique des porteurs et une plus faible sensibilité aux impuretés métalliques [Macdonald04][Cotter05]. De plus, ces substrats, dopés phosphore, ne souffrent pas du phénomène de dégradation induite par la lumière (LID pour Light Induced Degradation, en anglais) [Geerlig04], associée à la formation en volume de complexes B-O.

- La structure à contacts en face arrière IBC (pour Interdigitated Back Contact), présentée à la Figure I-7, a vu disparaître les contacts métalliques de sa face avant. En effet, l'émetteur de type p<sup>+</sup>, le BSF de type n<sup>+</sup> et leurs contacts respectifs sont localisés en alternance à l'arrière. Cette amélioration permet de supprimer totalement l'ombrage dû aux contacts et ainsi d'améliorer la densité de courant de court-circuit, J<sub>cc</sub>, d'environ 1mA/cm<sup>2</sup> [Ali14]. Néanmoins, ce genre de structure nécessite une durée de vie volumique des porteurs dans le substrat cristallin élevée ( $\tau > 2\text{ms}$  [Smith11]) afin que les porteurs puissent rejoindre les contacts de base et d'émetteur situés en face arrière. A cette qualité de matériau supérieure s'ajoute la localisation des zones surdopées (p<sup>+</sup> et n<sup>+</sup>) sur une seule face du substrat qui nécessite un grand nombre d'étapes technologiques engendrant un surcoût de fabrication non négligeable. Le prix de fabrication d'une cellule IBC, hors coût du substrat, coûte 0,35\$/MW<sub>c</sub>

---

<sup>8</sup> Passivated Emitter Read Locally-diffused.

(cf. Tableau I-1). Récemment, SunPower a réalisé des cellules IBC avec des rendements de conversion de 25,0% [Smith14].

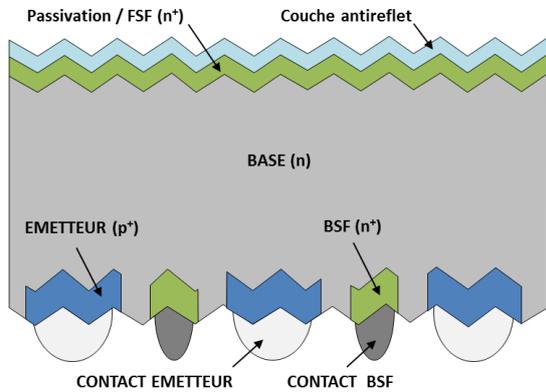


Figure I-7 : Structure schématique d'une cellule IBC de type n<sup>9</sup>.

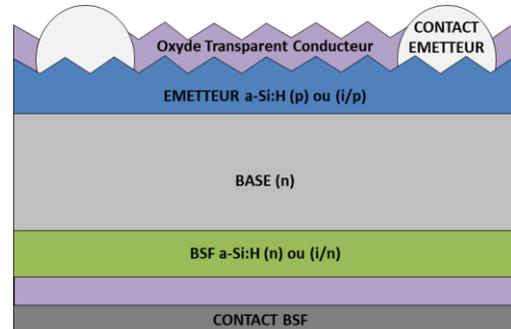


Figure I-8 : Structure schématique d'une cellule Si-HJ de type n.

▪ Une autre approche haut rendement consiste à utiliser du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H pour former la jonction p-n avec le silicium cristallin. On parle alors de cellule à hétérojonction (Si-HJ), voir Figure I-8, telle que la cellule HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) développée par Sanyo [Tanaka92]. Le procédé de fabrication s'effectue entièrement à basse température ( $T < 220^{\circ}\text{C}$ ) et permet d'obtenir de très faibles taux de recombinaison de surface grâce au a-Si:H intrinsèque utilisé à la fois sur la base et l'émetteur. Le procédé de fabrication est plus simple (pas de localisation des contacts) que celui des structures IBC, car il s'agit en grande partie d'une succession de dépôts sous vide (a-Si:H dopé et OTC<sup>10</sup>), mais n'en est pas moins coûteux (0,39\$/MW<sub>c</sub> par cellule, contre 0,35\$/MW<sub>c</sub> pour l'IBC [Goodrich13]). Cette différence est expliquée par un coût en matériau plus élevé (principalement les OTC) et par un retour sur investissement plus long. En 2014, Sanyo-Panasonic a annoncé un rendement de 24,7% avec leur cellule HIT [Yano14].

En associant ces deux approches (IBC et Si-HJ), Panasonic a atteint en 2014 le plus haut rendement mesuré en laboratoire à ce jour, soit 25,6% [Panasonic14].

Les architectures de cellules à très haut rendement offrent donc la possibilité de produire plus mais à coût bien plus élevé : selon certaines études, le surcoût lié à ces procédés de fabrication oscillerait entre 17 et 21ct\$/MW<sub>c</sub> par rapport au standard Al-BSF [Goodrich13], soit plus du double. Ces technologies seront donc plutôt dédiés à des installations où l'espace est compté, c'est-à-dire où le W/m<sup>2</sup> prime sur le \$/MW<sub>c</sub>.

<sup>9</sup> Sur la face avant, le champ répulsif (FSF, Front Surface Field) a la même fonction que le BSF.

<sup>10</sup> Oxyde Transparent Conducteur.

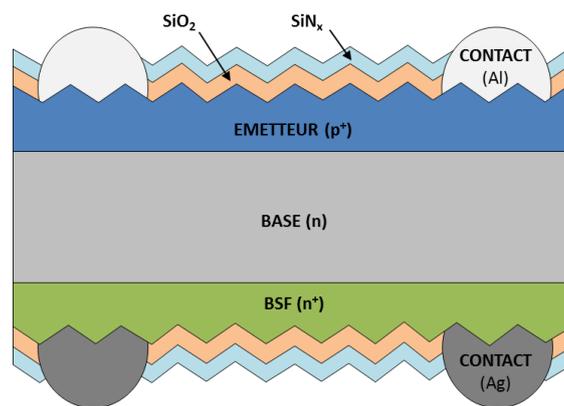
**Tableau I-1 : Comparaison des coûts des différentes technologies de cellule <sup>11</sup> et rendement associé. Ces chiffres sont donnés dans le cas d'une usine produisant 500 MW<sub>c</sub> par an. On considère que le prix d'un substrat de type p est de 0,25\$/MW<sub>c</sub>. Les rendements des technologies Al-BSF et PERC sont actualisés pour correspondre à la réalité du marché. Données extraites et adaptées de [Goodrich13].**

Technologie	Al-BSF	PERC	IBC	Si-HJ
Substrat	P	P	N	N
Coût procédé (\$/MW <sub>c</sub> )	0,18	0,29	0,35	0,39
Coût cellule (\$/MW <sub>c</sub> )	0,47	0,54	0,58	0,62
Rendement cellule (%)	19,0	20,0	25,0	24,0

## II.2 Vers des architectures bifaciales

Depuis une quinzaine d'années, le marché des cellules photovoltaïques a vu émerger différents concepts de cellules bifaciales [Muller03][Weber04][Sanchez-Friera07]. Les cellules possédant une architecture bifaciale présentent la particularité de pouvoir collecter de la lumière à partir de leurs deux faces. C'est notamment le cas de la structure PERT bifaciale de type n (pour Passivated Emitter Rear Totally diffused) dont la structure schématique est présentée en Figure I-9. L'architecture de cette cellule, dont le procédé sera détaillé dans le paragraphe §II.3.1, se différencie par rapport à celle de la PERC présentée plus haut par :

- Un émetteur bore, puisque la base est dorénavant de type n ;
- Une passivation additionnelle (les faces avant et arrière nécessitant une réduction de leur activité recombinante).



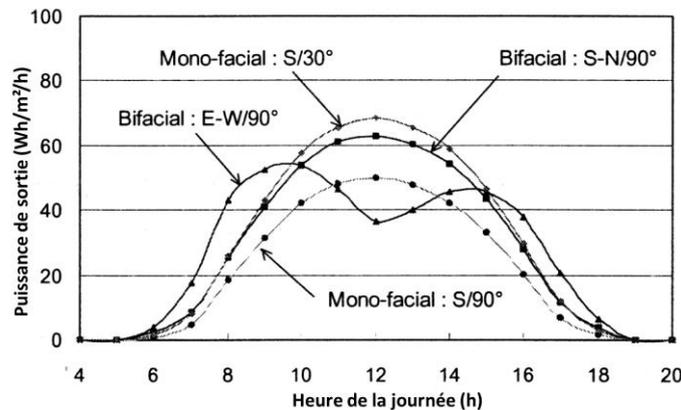
**Figure I-9 : Schéma de la structure PERT de type n.**

<sup>11</sup> Ce tableau ne prend pas en compte le coût total de possession du système final. De plus, les contraintes de l'application PV visée seront déterminantes dans le choix d'une technologie plus que son coût.

L'architecture bifaciale possède différents avantages par rapport à une structure monofaciale :

a) Les cellules profitent de l'albedo, ce qui engendre un gain élevé en puissance produite, estimé à plus de 30% dans certaines conditions [Kreinin11]. Pour une orientation plein sud, il a été mesuré qu'un module bifacial présente, vis-à-vis d'un module monofacial, une augmentation de puissance de sortie de 5% (jusqu'à 20% en cas de hausse volontaire de l'albedo) [VanAken14].

b) Contrairement aux modules monoface orientés plein sud avec une inclinaison standard de 30°, les modules bifaces offrent la possibilité d'une position verticale et simplifient donc l'installation au sol. Des modules verticaux orientés est-ouest délivrent une puissance équivalente à celle de modules monoface plein sud à inclinaison standard [Joge04]. Avantagement, la courbe de production d'énergie durant la journée est totalement différente puisque qu'elle présente deux pics : un le matin et un l'après-midi comme indiqué sur la Figure I-10. En associant des panneaux bifaciaux verticaux en orientation sud-nord et est-ouest, il est alors possible d'obtenir un profil de production bien plus homogène sur une journée. L'électricité produite est ainsi plus facilement intégrable au réseau.



**Figure I-10 : Profils de puissance pendant la journée pour des panneaux monofaciaux (orientation plein sud inclinés à 30° ou 90°) et bifaciaux (position verticale sud-nord ou est-ouest) [Joge04].**

c) On notera également la possibilité (sous certaines conditions de bifacialité) de simplifier le procédé d'interconnexion lors de la mise en module. En inversant le sens de deux cellules consécutives, on réalise une interconnexion plane contrairement au procédé standard ou les rubans d'interconnexion passent de l'avant à l'arrière du module entre deux cellules [Kopecek06].

De nombreux acteurs sur le plan international participent au développement de la structure PERT et affichent des rendements de cellules supérieurs à 20%. Les Tableaux I-2 et I-3 répertorient respectivement les principaux résultats obtenus en laboratoire ou en ligne de production.

**Tableau I-2 : Etat de l'art des cellules PERT bifaciales obtenues en laboratoire sur substrats de taille industrielle.**

Acteur (Technologie)	Pays	Surface (cm <sup>2</sup> )	Rendement (%)	Référence
Bosch Solar	Allemagne	239	20,7	[Helbig13]
Motech	Taiwan	239	20,6	[Chang14]
ISFH	Allemagne	243	20,6	[Larionova15]
ECN (PASHA)	Pays-Bas	NC <sup>12</sup>	20,4	[Janssen14]
CEA-INES	France	239	20,3	[Lanterne14a]
ISC Konstanz (BiSoN)	Allemagne	239	20,3	[Libal14]
GIT / Suniva	Etats-Unis	239	20,2	[Tao14]
PVG Solutions	Japon	243	20,2	[Gonsui14]

Il est à remarquer que, quelle que soit la technologie (on prendra ici l'exemple de la cellule EarthON de PVG Solutions), il existe toujours un delta important entre le rendement mesuré en laboratoire (20,2%) et celui obtenu en ligne de production (19,4%). Ceci souligne bien la difficulté de transférer un procédé haute performance vers l'industrie sans pertes notoires. D'autre part, on notera qu'un industriel européen tel que Bosch Solar, n'a pour l'instant pas réussi à passer à la mise en production malgré une technologie performante (20,7%), signe qu'il faut significativement réduire son €/W. Le coréen LG a su se démarquer grâce à une technologie à très haute performance (rendement supérieur à 21%).

**Tableau I-3 : Etat de l'art des cellules PERT bifaciales en ligne de production.**

Acteur (Technologie)	Pays	Surface (cm <sup>2</sup> )	Rendement (%)	Référence
LG (NeOn)	Corée	NC	21,3	[Kopecek14]
Neo Solar Power	Taiwan	NC	20,0	[Kopecek14]
Yingli (PANDA)	Chine	239	19,9	[Romijn12]
PVG Solutions (EarthON)	Japon	243	19,4	[Gonsui14]

<sup>12</sup> NC : Non communiqué.

### II.3 Problématiques liées à la structure PERT

Les bonnes performances obtenues à ce jour avec la structure PERT type n et les différents avantages liés à son architecture bifaciale et à son matériau indiquent tout le potentiel de cette structure. Cependant, l'état de l'art précédent a mis en évidence certains freins à son transfert technologique.

#### II.3.1 Procédé de fabrication standard encore trop complexe

Le procédé de fabrication standard des cellules PERT bifaciales est un procédé complexe et à budget thermique conséquent [Zhao02]. Au CEA-INES, l'architecture développée nécessite treize étapes de fabrication, ce qui se traduirait par un coût trop élevé pour une production de masse. La Figure I-11 synthétise les différentes étapes de ce procédé standard.

- Texturation alcaline et nettoyage chimique (RCA<sup>13</sup>) d'un substrat en silicium cristallin de type n. La texturation conduit à la formation de pyramides par gravure sélective des plans <100> de la maille cristalline. La surface présente alors une réflectivité du rayonnement incident moindre (augmentation de  $J_{cc}$ ) [Yablonovitch82].
- 2) Dépôt d'une barrière de diffusion sur la face arrière du substrat texturé car la diffusion gazeuse n'est pas une technique sélective.
- 3) Diffusion gazeuse de bore à haute température (>900°C) se traduisant par la formation de l'émetteur de type p<sup>+</sup> et d'un verre de bore (BSG : Boron Silica Glass) en face avant. Plus de détails seront apportés dans le paragraphe III.1.2.
- 4) Retrait du verre de bore et de la barrière de diffusion à partir d'une solution d'acide fluorhydrique (HF).
- 5) Dépôt d'une barrière de diffusion sur la face avant du substrat.
- 6) Diffusion gazeuse de phosphore à haute température (>800°C) entraînant la formation du BSF de type n<sup>+</sup> en face arrière. Cette diffusion se fait traditionnellement dans un tube en quartz à partir du précurseur POCl<sub>3</sub> et s'accompagne de la création d'un verre de phosphore (PSG), servant de source dopante, selon la réaction :  $4 \text{POCl}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{P}_2\text{O}_5 + 6 \text{Cl}_2$ .
- 7) Retrait du verre de phosphore et de la barrière de diffusion (HF). Afin de nettoyer au mieux la surface avant croissance de l'oxyde, un autre nettoyage de type RCA est effectué.
- 8) Croissance d'un oxyde de silicium thermique (SiO<sub>2</sub>) dans un tube en quartz<sup>14</sup>. L'oxyde se forme sur les deux faces et sert à passiver les zones surdopées, c'est-à-dire réduire la densité de défauts surfaciques pour minimiser le taux de recombinaisons des porteurs en surface (diminution des  $J_{0b}$  et  $J_{0e}$ ).

<sup>13</sup> Procédé développé par la Radio Corporation of America, visant à retirer toute trace de contamination organique, particulaire et ionique en surface d'un substrat.

<sup>14</sup> Par voie sèche (O<sub>2</sub>) ou humide (H<sub>2</sub>O).

- 9) et 10) Dépôt sur chaque face d'une couche en nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ , ou par abus de langage  $\text{SiN}$ ) servant de CAR.
- 11) Sérigraphie des contacts sous forme de grille métallique sur chaque face. La prise de contact sur l'émetteur bore se fait à l'aide d'une pâte argent/aluminium et celle sur le BSF phosphore avec une pâte à base d'argent. Les cellules sont ensuite recuites<sup>15</sup> dans un four infrarouge à passage. Pendant cette étape, la fritte de verre contenue dans les pâtes métalliques leur permet de traverser les couches de nitrure puis d'oxyde de silicium pour réaliser le contact sur le substrat. L'hydrogène présent dans la couche  $\text{SiN}_x\text{:H}$  va diffuser lors du firing et passiver les défauts volumiques créés dans l'émetteur et le BSF lors des deux diffusions gazeuses.

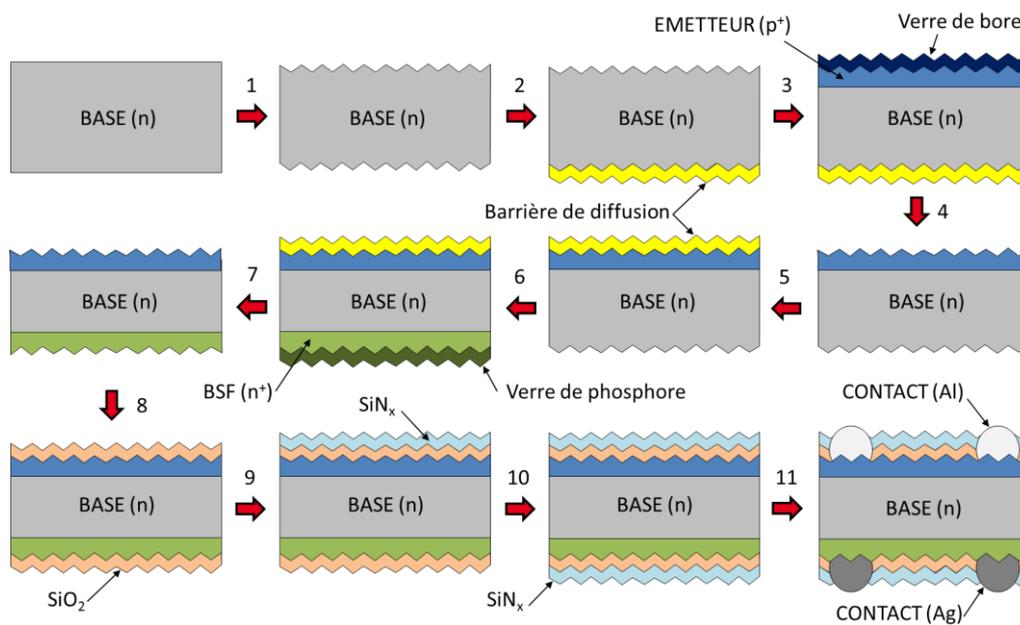


Figure I-11 : Procédé de fabrication d'une cellule PERT.

La réalisation de la structure  $p^+/n/n^+$  comprend donc six étapes incompressibles, soit trois de plus que pour le procédé Al-BSF standard. Le procédé de fabrication complet de la cellule de type PERT comporte trois étapes à très haute température pesant lourd sur le budget thermique et limitant l'utilisation du procédé aux substrats en silicium de haute qualité. A noter qu'en vue d'un transfert industriel économiquement viable, il semble essentiel de chercher à simplifier ce procédé tout en conservant de bonnes performances PV.

<sup>15</sup> On parle de recuit de « firing ».

### II.3.2 Limitation en $V_{co}$

Les cellules à homojonction en général, et PERT plus particulièrement, présentent une tension de circuit ouverte ( $V_{co}$ ) bien plus basse que ce qui est obtenu avec la technologie à hétérojonction. Le Tableau I-4 rend compte de cet écart pour deux cellules de type n avec émetteur en face avant et contact par sérigraphie (procédés INES): la cellule à hétérojonction affiche une  $V_{co}$  plus élevée de 70mV. Cet exemple est intéressant car, à rendement cellule égal, on voit que la structure homojonction possède des  $J_{cc}$  et FF bien plus élevés que celle à hétérojonction. Seul le paramètre  $V_{co}$  serait donc à améliorer.

**Tableau I-4 : Comparaison des performances de cellules solaires à hétérojonction et à homojonction (PERT) de type n avec un émetteur bore en face avant et une prise de contact par sérigraphie (procédés INES).**

Technologie	$J_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{co}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	Référence
Hétérojonction	36,6	717	76,5	20,1	[Jay14]
Homojonction PERT	39,0	<b>647</b>	79,8	20,1	[Gall13]

Une telle différence de  $V_{co}$  s'explique premièrement par le fait que la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires en surface (SRV pour Surface Recombination Velocity) est directement liée au dopage du matériau lorsque le niveau d'injection,  $\Delta n$ , (nombre de porteurs minoritaires en excès) est faible vis-à-vis de celui-ci [Kerr02]. Or, dans le cas d'une diffusion, le dopage correspond à la concentration de surface de l'émetteur, ce qui se traduit par une SRV bien plus élevée.

D'autre part, en technologie hétérojonction, l'utilisation d'un émetteur distinct de la base présente certains avantages et, contrairement à l'émetteur homojonction, limite la dégradation des performances des cellules. Tout d'abord, l'émetteur Si-HJ offre la possibilité de pouvoir passiver directement le substrat c-Si non dopé sous l'émetteur (a-Si:H), favorisant ainsi la diminution des recombinaisons à l'interface. Des dopages supérieurs peuvent être introduits dans l'émetteur, et ce, sur une faible profondeur (<20nm), contribuant à l'apparition d'un effet de champ beaucoup plus élevé que celui obtenu par diffusion thermique.

De plus, en technologie homojonction, pendant les étapes de diffusion thermique, d'éventuelles impuretés provenant de la surface du substrat peuvent diffuser en parallèle du bore et agir, par la suite, comme centres recombinants au sein de l'émetteur, dégradant ainsi la  $V_{co}$ . Les cellules Si-HJ ne sont pas sujettes à ce problème de par l'utilisation d'un procédé basse température qui, théoriquement, ne dégrade pas la durée de vie volumique du substrat.

La différence de potentiel existant entre l'émetteur  $p^+$  et le substrat de type n est appelée barrière de potentiel, ou tension de diffusion  $V_D$ . Celle-ci s'oppose au courant des

porteurs majoritaires qui cherchent à rejoindre la zone où ils sont respectivement minoritaires de part et d'autre de la jonction.  $V_D$  est défini par la Relation (I-6) dans laquelle  $n_i$  correspond à la densité intrinsèque de porteurs de charge et  $N_A$  et  $N_D$  sont les concentrations d'atomes accepteurs et donneurs. Théoriquement, dans le silicium, à température ambiante et pour des dopages identiques aux densités d'état, la tension de diffusion maximale est de 1,08V [Ricaud97]. Cependant, en pratique, les faibles durées de vie des porteurs liées aux dopages élevés diminuent fortement cette valeur.

$$V_D = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (I-6)$$

Pour rappel, la Relation (I-3) donne l'expression de la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  en fonction de la densité de courant de saturation  $J_0$ . La densité de courant associée, qui correspond au déplacement des charges minoritaires des zones dopées n et p, est définie par :

$$J_0 = q \cdot n_i^2 \left( \frac{D_n}{L_n N_A} + \frac{D_p}{L_p N_D} \right) \quad (I-7)$$

Dans cette expression,  $D_n$  et  $D_p$  correspondent aux coefficients de diffusion des électrons et des trous respectivement. Les longueurs de diffusion des électrons  $L_n$  et des trous  $L_p$  sont données par :

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad \text{et} \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (I-8)$$

Avec  $\tau_n$  et  $\tau_p$  les durées de vie des électrons et des trous (en s)

Dans le cas d'une jonction dissymétrique  $p^+n$ , la Relation (I-7) est approximée au terme lié à la zone surdopée  $p^+$ , dans laquelle on introduit la Relation (I-6) pour aboutir à l'équation suivante :

$$J_0 \simeq q \cdot \frac{n_i^2 D_p}{L_p N_D} = q \cdot \frac{N_A D_p}{L_p} \exp \left( -\frac{q V_D}{k_B T} \right) \quad (I-9)$$

A partir de la Relation (I-9), l'expression de  $V_{co}$  devient alors :

$$V_{co} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{J_{cc} \cdot \sqrt{\tau_p}}{q N_A \cdot \sqrt{D_p}} \cdot \exp \left( \frac{q V_D}{k_B T} \right) + 1 \right) \quad (I-10)$$

Il apparaît que la tension de circuit ouvert est directement liée à la tension de diffusion  $V_D$ . Afin de maximiser la  $V_{co}$ , il convient de chercher à avoir une  $V_D$  élevée, c'est-à-dire une différence de dopage haute et nette entre l'émetteur et la base, incompatible avec un émetteur

obtenu par diffusion. De plus, la  $V_D$  est proportionnelle au bandgap  $E_g$  du semi-conducteur concerné. L'augmentation du bandgap  $E_g$  passe par l'utilisation d'un matériau autre que le silicium monocristallin. Dans le cas de la technologie à hétérojonction, il s'agit du silicium amorphe dopé hydrogéné qui possède un  $E_g$  de 1,7eV.

La  $V_{co}$  est aussi reliée à la durée de vie effective des porteurs de charge. On cherchera à minimiser les recombinaisons dans l'émetteur (minimiser la densité de courant de saturation  $J_{0e}$  associée) tout en conservant une durée de vie volumique du substrat élevée jusqu'en fin de procédé de fabrication. La réalisation de l'émetteur bore des cellules PERT de type n, qui se déroule à une température supérieure à 900°C, est agressive -thermiquement parlant- envers le substrat et peut entraîner la dégradation de sa durée de vie volumique.

D'autre part, la prise de contact par sérigraphie des émetteurs bore entraîne la chute de la  $V_{co}$  des cellules à homojonction. Les précurseurs<sup>16</sup> de cellules affichent généralement une  $V_{co}$  bien plus élevée (+20mV environ). Pendant l'étape de firing, les pâtes métalliques traversent la couche antireflet en  $SiN_x$  et viennent contacter l'émetteur et le BSF. La pâte de sérigraphie utilisée contient des espèces métalliques (aluminium notamment) qui contaminent la région autour de la ZCE, ce qui induit une augmentation des mécanismes de recombinaison des porteurs de charges. Le remplacement de la sérigraphie par une technique de métallisation moins invasive, électrolyse de cuivre, par exemple, a démontré des  $V_{co}$  supérieures (>675mV) [Tous15]. Dans le cadre de ce sujet de thèse, on considère que dans une approche de transfert technologique, et de compétitivité économique, la métallisation par sérigraphie est probablement appelée à rester la technique de référence. De ce fait, son remplacement par une autre approche est délaissé, au profit d'un travail focalisé sur le développement de nouvelles voies d'élaboration de l'émetteur bore.

---

<sup>16</sup> On appelle précurseur, la cellule au stade qui précède la métallisation.

### III. Solutions pour émetteurs alternatifs

Après un rappel des notions de base de la diffusion thermique, les deux techniques usuelles de dopage (diffusion gazeuse et implantation ionique) seront présentées. Le paragraphe III-2 expose ensuite les solutions envisagées afin de répondre aux problématiques spécifiques de la structure PERT énoncées dans la partie précédente.

#### III.1 Principes de la diffusion et techniques usuelles de dopage

La répartition des dopants dans le substrat, ou profil de dopage, peut être modifiée pendant toute étape à haute température du fait de la diffusion thermique. Or, les bonnes propriétés électriques de l'émetteur dépendent en partie de son profil de dopage, tel qu'abordé précédemment. Une parfaite maîtrise du profil de dopage est donc nécessaire, ce qui implique d'avoir le contrôle sur les étapes de diffusion subies par le substrat tout au long du procédé de fabrication.

##### III.1.1 Sources finie et infinie

La diffusion thermique est un phénomène physique de retour à l'équilibre thermodynamique liée à la différence de concentration en dopants entre le volume du substrat et la zone surfacique exposée aux sources dopantes. La diffusion, qui tend à homogénéiser la concentration de particules dans le matériau, obéit aux deux lois de Fick (énoncées en 1855) exprimées ci-dessous :

$$J_p = -D \frac{\delta C(x, t)}{\delta x} \quad \text{et} \quad \frac{\delta C(x, t)}{\delta t} = -\frac{\delta J_p(x, t)}{\delta x} \quad (\text{I-11})$$

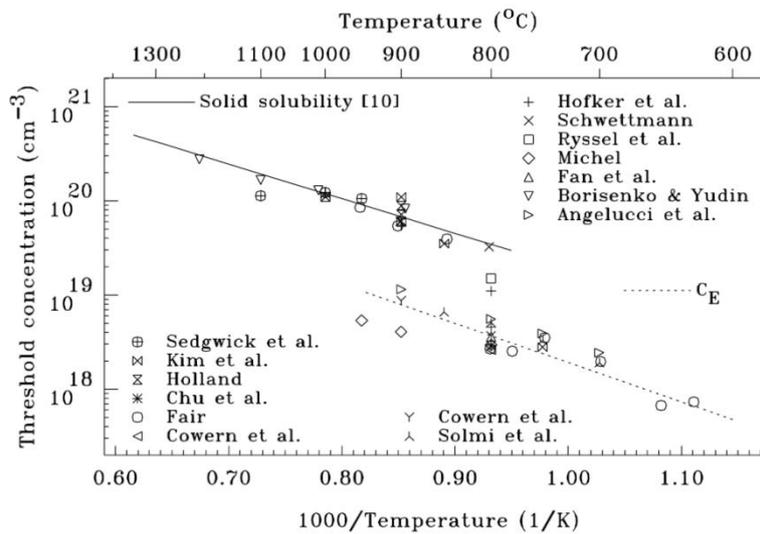
La première loi de Fick définit le flux de particules dopantes,  $J_p$ , en fonction du gradient de leur concentration,  $C$  (en  $\text{at}/\text{cm}^3$ ). Le coefficient  $D$  (en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) correspond au coefficient de diffusion intrinsèque de particule dopante, dont la valeur dépend de la température. Comme dans le cas des porteurs de charges (cf. Relation (I-8)), la longueur de diffusion de la particule dopante ( $L$ ) et sa diffusivité ( $D$ ) sont reliées.

La seconde loi de Fick, quant à elle, rend compte de l'évolution temporelle de la concentration en dopants en un point défini, pour un système conservatif. L'allure du profil de dopage est donc déterminée par résolution des équations de Fick. En fonction des conditions initiales et aux limites de la concentration surfacique de particules dopantes, on distingue généralement deux cas de source dopante : la source infinie et la source finie. Les profils théoriques de concentration en dopants après diffusion thermique ainsi que les conditions initiales et aux limites associées sont regroupés dans le Tableau I-5.

**Tableau I-5 : Profils de concentration en dopants après diffusion thermique [Tsai88].**

Source	Conditions initiales et aux limites	Profil de concentration
Finie Concentration Q	$C(x, 0) = 0$ $\int_0^\infty C(x, t) dx = Q$ et $C(\infty, t) = 0$	$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$
Infinie Concentration de surface $C_s$	$C(x, 0) = 0$ $C(0, t) = C_s$ et $C(\infty, t) = 0$	$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

Dans le cas d'une source finie, on accède directement à la concentration de surface à l'instant t en posant  $x = 0$ . En ce qui concerne la source infinie, la concentration de surface est égale à tout instant à la solubilité limite<sup>17</sup> du dopant dans le matériau. La solubilité limite du bore dans le silicium augmente avec la température (Figure I-12).



**Figure I-12 : Compilation des différentes valeurs de solubilité limite du bore dans le silicium et de sa solubilité électrique<sup>18</sup>,  $C_E$ , en fonction de la température de recuit [Philippe11].**

### III.1.2 La diffusion gazeuse

La diffusion gazeuse est la méthode traditionnelle de formation de l'émetteur des cellules solaires à homojonction. Au CEA-INES, celle-ci s'effectue à basse pression et en deux étapes dans un four Semco Engineering de type LYDOP (pour Leak tight Yield Doping). En exemple, la réalisation d'un émetteur dopé bore sur une cellule de type n est la suivante :

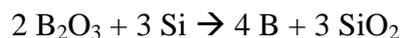
<sup>17</sup> La limite de solubilité correspond à la concentration maximale de dopants pouvant être insérée en substitution.

<sup>18</sup> A basse température (<800°C), concentration limite au-delà de laquelle le bore n'est plus électriquement actif.

La première étape consiste à déposer à la surface du substrat un BSG composé de  $B_2O_3$  à partir d'un précurseur gazeux. Ce BSG constitue à proprement parler la source dopante<sup>19</sup>. Le trichlorure de bore ( $BCl_3$ ) [Oliver10] ou le tribromure de bore ( $BBr_3$ ) [Komatsu09] sont généralement utilisés, dilués dans de l'azote ( $N_2$ ). Le précurseur (ici  $BCl_3$ ) est oxydé à haute température ( $>900^\circ C$ ) selon la réaction suivante :



Arrive ensuite la seconde étape, thermique dite de « drive-in », pendant laquelle le BSG ainsi formé est réduit par le silicium du substrat en présence d'un flux d'oxygène ( $O_2$ ) :



Lors de cette étape à haute température, les atomes de bore diffusent dans le substrat et forment l'émetteur. En jouant sur la température, les débits de gaz et les temps de dépôt et de drive-in, il est possible de contrôler les paramètres (concentration et profondeur) de l'émetteur. La mesure 4-pointes, utilisée pour déterminer la résistance carrée,  $R_{\square}$ , de l'émetteur ainsi réalisé et son uniformité, sera détaillée dans le Chapitre II.

Pour ces deux étapes, les rampes de montée et de descente en température du four varient entre 5 et  $10^\circ C/min$ . En plus d'être assez longue, cette technique de diffusion présente l'inconvénient de ne pas être sélective puisqu'elle s'effectue par voie gazeuse. Dans le cadre d'un procédé PERT, il a déjà été signalé qu'elle requiert une étape préalable d'une barrière de diffusion sur la face sur laquelle la diffusion n'est pas désirée ainsi qu'une étape ultérieure de chimie de retrait de cette barrière et du BSG formé sur la face diffusée.

**Le procédé de référence de la cellule n-PERT utilisé au CEA-INES, appelé SOLENN (pour Solar ENhanced N-type technology), affiche un rendement de conversion moyen de 20% avec une diffusion bore à partir de  $BCl_3$ , pour un procédé comprenant treize étapes (voir § II.3.1).**

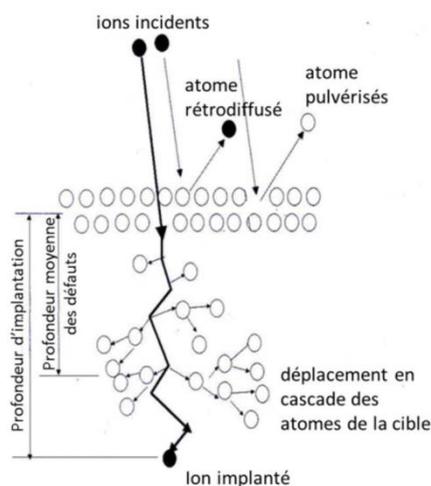
### *III.1.3 L'implantation ionique*

L'implantation ionique est une méthode d'introduction d'impuretés dans un matériau, utilisée depuis plusieurs décennies dans le domaine de la microélectronique et qui a fait progressivement son apparition dans celui du solaire photovoltaïque. Deux techniques d'implantation ionique peuvent être envisagées : la technique traditionnelle par faisceau d'ions et celle par immersion plasma. Elles ne sont pas détaillées dans ce manuscrit mais le lecteur intéressé pourra consulter [Lanterne14b] pour plus d'information sur le sujet.

---

<sup>19</sup> On considère le BSG comme une source dopante infinie puisque la couche est alimentée en continu par le  $BCl_3$ .

La formation d'un émetteur par implantation ionique s'effectue en deux étapes. Tout d'abord, l'espèce dopante à planter (bore, phosphore, arsenic...) est vaporisée, ionisée, accélérée puis introduite dans le matériau cible à l'aide d'un planteur ionique. Une fois dans le matériau, l'énergie cinétique de l'ion chute progressivement du fait de ses différentes collisions et interactions avec les atomes du matériau, tel qu'indiqué sur la Figure I-13. Ces collisions résultent en un déplacement des atomes du matériau hors de leurs sites cristallographiques et en la création de défauts, qui conduisent à un endommagement, voire à une amorphisation du matériau hôte (ou cible). L'atome implanté se retrouve, en fin de course, en position interstitielle, inactif électriquement.



**Figure I-13 : Endommagement du matériau cible suite à l'implantation ionique [Merabet09].**

Afin, d'une part, de « réparer » le matériau cible en éliminant une très grande partie des défauts cristallographiques créés lors du processus d'implantation, et d'activer les dopants implantés, d'autre part, les substrats implantés sont ensuite recuits par voie thermique, laser ou micro-ondes. On parle souvent de recuit d'activation puisque les dopants vont passer en position substitutionnelle dans la maille et devenir actifs électriquement. Cependant, lorsque la quantité d'atomes implantés dépasse la limite de solubilité, tous les atomes ne peuvent pas être activés et des précipités peuvent apparaître. Le recuit thermique est la voie généralement privilégiée et réalisée dans un four en quartz tel que ceux utilisés pour les oxydations thermiques. Des recuits sous atmosphère neutre ( $N_2$ ) à des températures de l'ordre de  $1100^\circ C$  sont généralement nécessaires. A noter qu'à de telles températures, le profil de dopage lié à l'implantation peut être modifié par les processus de diffusion.

Pour un planteur à faisceau d'ions, les paramètres principaux qui contrôlent la concentration des dopants sont la dose et l'énergie d'implantation. Cette dose est facilement réglable et permet un contrôle précis de la quantité totale de dopants introduits dans l'échantillon. Le profil de dopage peut être aisément optimisé en jouant sur les conditions du recuit (température, temps...). Néanmoins, la technique par faisceau d'ions bien qu'ayant

évolué pour s'adapter aux contraintes économiques du PV, demeure coûteuse (en termes de maintenance notamment).

De nombreux acteurs font appel à cette technique de dopage pour la réalisation de leur cellules [Benick12][Boscke14][Tao14]. **A l'INES, un rendement certifié de 20,3% a été obtenu avec un procédé n-PERT à dix étapes comprenant une implantation de chaque dopant [Lanterne14a].**

### III.2 Répondre aux problématiques de la PERT

#### III.2.1 Simplifier le procédé : principe de co-diffusion

Il a été vu précédemment que le procédé de la PERT (bien que moins complexe /coûteux que celui d'une IBC ou Si-HJ) souffre encore d'un trop grand nombre d'étapes, notamment pour la réalisation de la structure  $p^+/n/n^+$ .

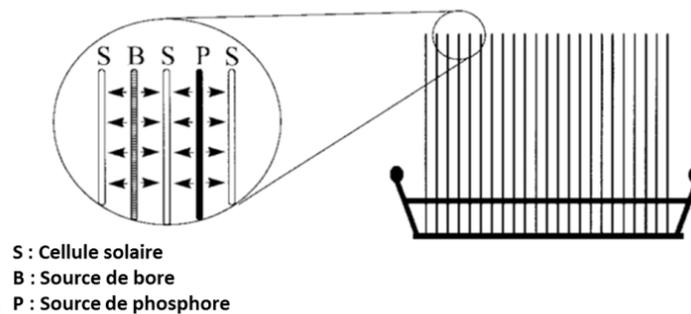
Une piste de simplification consiste alors à rassembler les deux diffusions gazeuses haute température en une seule et même étape. Celle-ci, appelée co-diffusion, voit donc la diffusion simultanée des atomes de bore et de phosphore. Cependant, la création commune de l'émetteur et du BSF à partir de deux sources gazeuses différentes, dans un même tube, semble à ce jour impossible pour des questions de dopages croisés. La co-diffusion passe donc par l'utilisation d'une source dopante alternative et sélective. On entend par sélective qu'un dopage donné n'ait lieu que sur une seule face du substrat. Plusieurs approches de sources dopantes sélectives ont déjà été envisagées et implémentées dans un procédé faisant intervenir une co-diffusion.

Une des premières tentatives de réalisation de cellules par co-diffusion a été menée par Krygowski *et al.*, qui ont utilisé des **sources solides dopantes externes** en bore et phosphore distinctes [Krygowski96]. Ce procédé nécessite préalablement la création des sources dopantes externes. Celles-ci sont constituées de substrats en silicium sur lesquels des verres PSG et BSG sont déposés par une méthode similaire à la première étape de la diffusion gazeuse. La co-diffusion s'effectue ensuite à haute température en prenant en sandwich une cellule par une source externe de chaque type de dopant, tel qu'illustré à la Figure I-14. Aucun dopage croisé n'a été observé par les auteurs et des rendements de cellule de 17,4% sur silicium Cz<sup>20</sup> (n) ont été mesurés. Ce type de procédé semble offrir peu de flexibilité en termes d'optimisation de profils, ce qui peut expliquer l'absence de communication récente.

---

<sup>20</sup> Procédé de croissance dirigée de lingots en silicium monocristallin de grandes tailles. Les substrats en silicium utilisés dans le cadre de cette thèse sont tous issus de cette technique de croissance.

Une autre approche fait intervenir **l'implantation ionique**. Dans le procédé standard de fabrication des cellules par cette technique, un recuit d'activation est mené après chaque implantation de façon à contrôler les profils de dopage de l'émetteur et du BSF. De plus en plus d'acteurs se dirigent vers un recuit d'activation unique, nommé co-recuit d'activation. En maîtrisant précisément les doses et les énergies lors du processus d'implantation, une plus grande latitude sur les paramètres de recuit est obtenue permettant de concilier les deux recuits en un seul. Malgré les coûts élevés de la technique d'implantation, ce recuit unique permet de simplifier le procédé. Aussi, si le recuit est fait sous atmosphère oxydante, on peut créer, en parallèle de la co-activation, un oxyde de passivation et ainsi supprimer l'étape d'oxydation thermique additionnelle. Des rendements de cellules de 18,6% ont été obtenus avec une co-activation oxydante [Sheoran11].



**Figure I-14 : Arrangement schématique des sources dopantes externes bore et phosphore menant à la structure  $p^+/n/n^+$  après co-diffusion [Krygowski98].**

Enfin, une dernière possibilité consiste à déposer à la surface du substrat une couche mince d'un matériau fortement chargé en espèces dopantes, puis à diffuser ces dopants lors d'un recuit thermique. L'avantage réside dans le fait que la diffusion n'a lieu que sur une seule face contrairement à la diffusion gazeuse qui nécessite une étape de masquage. Le dépôt d'un matériau dopé à la surface du substrat est réalisé selon une grande variété de méthodes, toutes compatibles avec le procédé de co-diffusion :

- La première est le **dépôt d'une pâte dopante ( $P_2O_5$ ) par sérigraphie** [Bueno05] ou **par impression jet d'encre** [Xu11]. En couplant la sérigraphie d'une pâte enrichie en bore et l'implantation d'atomes de phosphore, Ryu *et al* ont pu élaborer des cellules solaires atteignant un rendement de 19,3% [Ryu11].

- Il est aussi possible de réaliser un **dépôt électrochimique** conduisant à la formation d'un PSG ou BSG similaire à ce qui est obtenu lors de la première étape de diffusion gazeuse. Les solutions électrolytiques utilisées sont faites à partir de sels ou d'acides qui, après dissolution, conduisent à des ions phosphates ou borates. Des rendements de 12,5% ont été

mesurés sur substrat multi-cristallin de grande taille (156 cm<sup>2</sup>) après une co-diffusion à 950°C [Kröner12].

- **L'enduction centrifuge de solutions dopantes** (ou Spin-on Dopants) est envisagée comme technique de dépôt d'une source de bore. Les substrats sont posés sur une tournette et la solution dopante est versée au centre du wafer, ce qui conduit à la formation d'un film d'épaisseur homogène (dépendant notamment de la vitesse de la tournette). Un recuit de 15min sur plaque chauffante est ensuite nécessaire pour évaporer les solvants, puis les dopants sont diffusés par recuit thermique rapide à haute température (>1000°C). Aucune cellule n'a pour l'instant été réalisée par co-diffusion avec cette technique de dopage mais des rendements de 17,9% ont été atteints en n'utilisant la technique que sur une seule face, avec des solutions phosphore sur cellule de type p avec Al-BSF [Lee11].

- Pour finir, la source dopante peut être constituée d'une **couche diélectrique dopée à base de silicium**. Les couches diélectriques dopées ont suscité l'intérêt depuis des décennies. Les films a-SiC<sub>x</sub>:B et μc-SiN<sub>x</sub>:B ont, entre autres, été étudiés comme matériaux semi-conducteurs à bande interdite large [Hasegawa86][Si10] et la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:BP a été considérée pour des applications optiques [Hussein07]. D'autre part, des couches diélectriques dopées de type BSG et PSG ont été étudiées avec précision comme sources dopantes en microélectronique [Rojas93] et, plus récemment, dans la recherche PV [Keding12]. Benick *et al* ont montré la faisabilité du concept en fabriquant des cellules de type p (structure Al-BSF) atteignant les 17,5% de rendement en exploitant un émetteur obtenu à partir d'un PSG [Benick06]. Couplés à une étape de co-diffusion sous atmosphère POCl<sub>3</sub>, les diélectriques dopés (BSG) ont conduit à une simplification du procédé et à la fabrication de cellules avec un rendement dépassant les 18,5% sur Cz(n) [Cabal11].

**Tableau I-6 : Principaux procédés faisant intervenir une co-diffusion, et rendement associé, fin 2012. Toutes les cellules sont réalisées sur substrat Si monocristallin Cz.**

Sources dopantes	Qui	Type de substrat	Rendement (%)	Référence
Pâte de sérigraphie et implantation	GIT	n	19,3	[Ryu11]
BSG PECVD et POCl <sub>3</sub>	CEA-INES	n	18,9	[Cabal11]
Double implantation	Applied Materials	n	18,6	[Sheoran11]
BSG PECVD et POCl <sub>3</sub>	CEA-INES	p	18,3	[Auriac11]

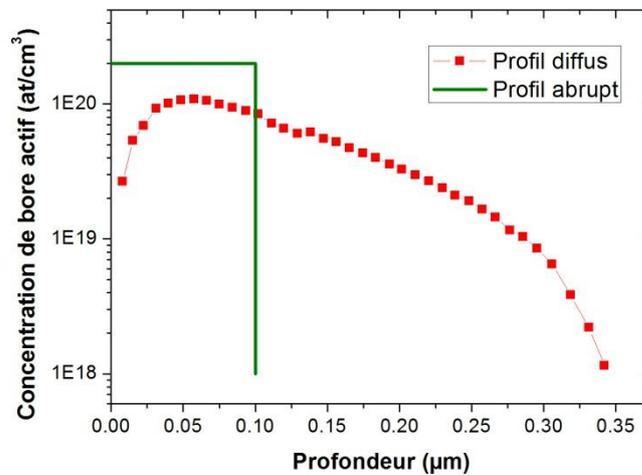
Les couches diélectriques dopées présentent l'avantage de pouvoir être déposées par des techniques à basse température (<500°C) compatibles avec les exigences de l'industrie (cadences, coût...). Elles sont généralement formées sous vide (par PECVD-RF

[Rothhardt13], PECVD-LF [Bazer-Bachi11] ou encore APCVD [Benick06]) A titre d'exemple pour le dopage de type p, différents précurseurs gazeux au bore peuvent être utilisés tels que le TEB (TriEthylBorate), le TMB (Triméthylborate) ou encore le B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Diborane). Toutes ces techniques et précurseurs conduisent à la formation d'une grande variété de films.

Ces couches diélectriques dopées à base de silicium possèdent donc un potentiel qu'il semble pertinent d'exploiter si l'on souhaite simplifier le procédé de fabrication des cellules PERT de type n. De nombreux défis restent encore à relever afin d'obtenir un dopage uniforme, une bonne passivation de surface, ainsi qu'un bon contact par sérigraphie.

### III.2.2 Investiguer de nouveaux profils de jonction

On a vu précédemment que la technologie à homojonction de type PERT est limitée en  $V_{co}$ . Au-delà de l'aspect détérioration par la sérigraphie, il est intéressant d'explorer d'autres voies d'élaboration de l'émetteur bore en s'inspirant de l'architecture à hétérojonction (Si-HJ) mais en restant compatible avec les hautes températures impliquées au cours des procédés homojonction. L'architecture Si-HJ met en œuvre une jonction abrupte, différente de la jonction diffuse (cf. Figure I-15), permettant une passivation de l'interface entre la base et l'émetteur.



**Figure I-15 : Profils de dopage abrupt et diffus. Le profil de dopage diffus correspond à un émetteur obtenu expérimentalement après diffusion gazeuse BCl<sub>3</sub>.**

L'intérêt d'une telle jonction réside aussi dans le contrôle de l'épaisseur de l'émetteur, ce qui permet en théorie de réduire l'activité recombinante (moins d'absorption des photons dans l'émetteur, donc moins de recombinaisons) et d'obtenir des  $J_{0e}$  plus faibles. Une jonction

fine pourrait être obtenue par diffusion thermique suivie d'une étape de « etch back<sup>21</sup> » mais le contrôle et l'uniformité de la gravure ne sont pas aisés. La mise en place d'une implantation ionique à forte dose et faible énergie (implantation par immersion plasma), suivie d'un recuit thermique rapide permet aussi de former une jonction fine mais ce recuit est très agressif et peut dégrader les propriétés du substrat.

La réalisation d'une jonction abrupte passe alors par l'utilisation d'un matériau différent de celui de la base. En technologie Si-HJ, une couche de silicium amorphe hydrogéné dopé est déposée sur le substrat en silicium cristallin. Cependant, du fait des restrictions en température ( $T < 250^{\circ}\text{C}$ ), ce matériau est incompatible avec le procédé homojonction (passivation, métallisation...).

Une option est alors de considérer une structure hybride arborant un hétéro-émetteur dont le matériau serait stable en température. En l'espèce, le choix peut se porter sur le silicium épitaxié ou le silicium poly/microcristallin. Dans les deux cas, l'hétéro-émetteur est alors compatible avec les hautes températures mises en jeu au cours du procédé de fabrication des cellules à homojonction.

- Le silicium épitaxié dopé est généralement réalisé par CVD [Lai11] ou par PECVD [Gohary09]. Il présente l'avantage d'avoir une fraction cristalline de 100%, ce qui se traduit par une absence de joints de grains (zones de recombinaisons). Des rendements de cellules supérieurs à 14% ont été obtenus à partir d'émetteurs épitaxiés dopés bore [Schmich07][Damon10] et récemment, Payo *et al* ont montré que l'intégration de ces couches dans une architecture de type IBC permet d'atteindre plus de 22% de rendement avec des  $V_{co}$  de l'ordre de 680mV [Payo14].

- Les couches poly-Si dopées peuvent être obtenues par deux voies. La première consiste à déposer directement la couche de poly-Si dopée par procédé CVD, PECVD, APCVD [Benvenuto12], HWCVD<sup>22</sup> [Munoz08]. La seconde voie est de cristalliser une couche de silicium amorphe dopé, la cristallisation de l'amorphe se faisant ensuite par recuit thermique ou recuit laser. On notera qu'à ce jour, le traitement thermique semble préférable car il permet un meilleur taux de cristallisation [Marcins11].

Les couches en silicium polycristallin (ou poly-Si) ont tout d'abord été utilisées comme couches de passivation [Aoki75] puis intégrées comme émetteurs dans des transistors à hétérojonction [Matsushita79]. Elles ont ensuite été implémentées dans des cellules solaires au cours des années 1980 afin de diminuer les recombinaisons en surface [Kwark87]. Yablouovitch *et al* ont montré le potentiel du poly-Si<sup>23</sup> dopé  $n^+$  en réalisant des cellules avec une  $V_{co}$  de 720mV [Yablouovitch85]. D'autres chercheurs ont alors décidé d'implémenter des

---

<sup>21</sup> Gravure chimique de l'émetteur qui permet d'en diminuer l'épaisseur, et corrélativement, d'en modifier le profil de dopage.

<sup>22</sup> HWCVD : Hot Wire Chemical Vapor Deposition

<sup>23</sup> Il s'agit en réalité d'une couche composée d'un mélange de silicium microcristallin et d'oxyde de silicium, appelée SIPOS (pour Semi-Insulating Polycrystalline Silicon).

couches poly-Si dans leurs cellules de manière à améliorer la  $V_{co}$ , à l'image de Tarr *et al* qui affichent une tension de circuit ouvert de  $652\text{mV}^{24}$  avec une couche en poly-Si dopée phosphore [Tarr85]. En parallèle, des couches poly-Si de type  $n^+$  (arsenic) et  $p^+$  (bore) permettent à Lindholm *et al* de mesurer des  $V_{co}$  de  $583\text{mV}$  et  $591\text{mV}^{24}$ , soit un gain moyen de  $+10\text{mV}$  et  $+25\text{mV}$ , respectivement, par rapport au standard [Lindholm85]. En 2002, des rendements de cellules de 15% et des  $V_{co}$  de  $598\text{mV}$  sont mesurés sur substrat Cz (111) [Yamamoto02]. Ce n'est qu'en 2012 que les premières applications significatives de ces couches poly-Si dopées voient le jour, tels qu'en témoignent les brevets de la startup japonaise TetraSun (achetée par First Solar en 2013) [Schultz-Wittmann12] et du numéro deux américain SunPower [Cousins12]. Ces deux brevets laissent penser que l'intégration de ces couches offre la possibilité d'obtenir des  $V_{co}$  bien supérieures à ce que l'on obtient avec un émetteur diffus, présageant un potentiel en rendement très intéressant.

Lors de cette thèse, environ à mi-parcours, cette approche a été validée par le Fraunhofer ISE : Feldmann *et al* confirment le potentiel du concept en démontrant un rendement de 23,7% avec leur cellule à contact passivé TOPCon<sup>25</sup> [Feldmann13]. La structure basée sur l'utilisation conjointe d'un oxyde tunnel et d'une couche de poly-Si dopé  $n^+$  en face arrière permet d'avoir une excellente passivation de surface ainsi qu'un transport de charges efficace, se traduisant respectivement par des  $V_{co}$  de  $703\text{mV}$  et des FF de 82,2% sur substrat Fz<sup>26</sup>. Ces bons résultats valident alors l'intérêt porté dès le début de cette thèse aux couches poly-Si dopées.

Afin d'améliorer la  $V_{co}$  des cellules à homojonction type n, l'émetteur bore considéré dans ces travaux de thèse sera fabriqué à partir d'une couche de silicium amorphe dopé bore (a-Si:BH) cristallisée par voie thermique. Cette approche est retenue d'après les données collectées dans la littérature [Marcins11] mais aussi afin de pouvoir s'appuyer sur les développements internes réalisés à l'INES sur la technologie Si-HJ (couches amorphes dopées).

<sup>24</sup> Mesures effectuées à  $28^\circ\text{C}$ .

<sup>25</sup> Tunnel Oxide Passivated Contact.

<sup>26</sup> Le silicium dit Float-Zone est un silicium monocristallin extrêmement pur obtenu par fusion de zone. Les plaquettes issues de ce procédé ont un prix trop élevé qui limite leur utilisation dans l'industrie.

#### IV. Définition des objectifs de la thèse

Les problématiques liées à la structure PERT ont été présentées. Il a été souligné la nécessité de développer de nouveaux émetteurs bore afin de répondre, d'une part, au grand besoin d'un point de vue industriel, de simplification du procédé de fabrication des cellules et, d'autre part, à la nécessité d'augmenter les performances de l'homojonction, notamment, la  $V_{co}$ .

Dans ce contexte, cette thèse propose de développer et de caractériser en détail de nouvelles solutions de dopage bore, et de les intégrer au sein d'architectures de cellules, en s'articulant autour de deux objectifs principaux :

- Développer une couche diélectrique dopante à base silicium incorporant du bore ( $SiO_xN_y:B$ ,  $SiN_x:B$ ) déposée par PECVD basse fréquence. L'émetteur issu du processus de diffusion via cette source de dopants devra présenter une qualité électrique au moins équivalente à celle obtenue par diffusion gazeuse  $BCl_3$  (dopage,  $J_{0e}$ ) et les cellules PERT associées devront afficher des rendements au moins similaires (20%).
- Développer un émetteur abrupt en silicium microcristallin dopé bore ( $\mu c-Si:B$ ) obtenu par recuit thermique d'une couche de silicium amorphe dopé bore ( $a-Si:BH$ ), déposée par PECVD RF. La couche  $\mu c-Si:B$  devra afficher des propriétés structurales (cristallisation, taille de grains) et électriques (dopage, mobilité) satisfaisantes de manière à favoriser le transport des charges.

Le Chapitre II de ce manuscrit décrit les méthodes de caractérisations et les outils de simulations impliqués dans cette thèse.

Le Chapitre III sera dédié au premier objectif cité ci-dessus à savoir le développement, la caractérisation et l'intégration des couches  $SiO/N_x:B$  dans le processus de fabrication de cellules.

Le Chapitre IV sera consacré au second objectif et ainsi à l'étude des couches  $\mu c-Si:B$ .

---

**Bibliographie**

- [Ali14] Ali, A., Ohrdes, T., Wagner, H. & Altermatt, P.P. (2014). "Conceptual Comparison between Standard Si Solar Cells and back Contacted Cells", *Energy Procedia*, 55, 11-16. [doi:10.1016/j.egypro.2014.08.003](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.08.003)
- [Aoki75] Aoki, T., Matsushita, T., Yamoto, H., Hayashi, H., Okayama, M. & Kawana, Y. (1975). "Oxygen-Doped Polycrystalline-Silicon Films Applied to Surface Passivation", *Journal of the Electrochemical Society Extended Abstracts* 75-1, 352-353.
- [Auriac11] Auriac, N., Grange, B., Cabal, R., Maris-Froelicha, A. & Ribeyron, P.-J. (2011). "High Efficiency Bifacial Solar Cell Developed on Monocrystalline Si and Transferred To Multicrystalline Si", *Energy Procedia* 8, 427-434. [doi:10.1016/j.egypro.2011.06.161](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.06.161)
- [Bazer-Bachi11] Bazer-Bachi, B., Oliver, C., Semmache, B., Pellegrin, Y., Gauthier, M., Le Quang, N. & Lemiti, M. (2011). "Co-diffusion from boron doped oxide and POCl<sub>3</sub>". *Proceedings 26<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1155-1159. [doi:10.4229/26thEUPVSEC2011-2DO.2.4](https://doi.org/10.4229/26thEUPVSEC2011-2DO.2.4)
- [Benick06] Benick, J., Rentsch, J., Schetter, C., Voyer, C., Biro, D. & Preu, R. (2006). "PECVD PSG as a dopant source for industrial solar cells". *Proceedings 21<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1012-1015. [Lien](#)
- [Benick12] Benick, J., Muller, R., Bateman, N. & Hermle, M. (2012). "Fully implanted n-type PERT solar cells". *Proceedings 27<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2-5. [doi:10.4229/27thEUPVSEC2012-2BO.7.5](https://doi.org/10.4229/27thEUPVSEC2012-2BO.7.5)
- [Benvenuto12] Benvenuto, A G., Buitrago, R.H., Bhaduri, A, Longeaud, C. & Schmidt, J.A. (2012). "Characterization of thin polycrystalline silicon films deposited on glass by CVD". *Semiconductor Science and Technology* 27(12), 125013. [doi:10.1088/0268-1242/27/12/125013](https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/12/125013)
- [Blakers89] Blakers, A.W., Wang, A. & Milne, A.M. (1989). "22.8% efficient silicon solar cell". *Applied Physics Letters* 55, 1363-1365. [doi:10.1063/1.101596](https://doi.org/10.1063/1.101596)
- [Boscke14] Boscke, T.S., Kania, D., Schollhorn, C., Stichtenoth, D., Helbig, A., Sadler, P., Braun, M., Dupke, M., Weis, M., Grohe, A., Lossen, J. & Krokoszinski, H.J. (2014). "Fully ion implanted and coactivated industrial n-type cells with 20.5% efficiency", *IEEE Journal of Photovoltaics* 4(1), 48-51. [doi:10.1109/JPHOTOV.2013.2287760](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2013.2287760)
- [Bueno05] Bueno, G., Freire, I., Varner, K., Pérez, L., Lago, R., Jimeno, J. C., Salami, J., Kerp, H, Albertsen, K. & Shaikh, A. (2005). "Simultaneous diffusion of screen printed boron and phosphorus paste for bifacial silicon solar cells". *Proceedings 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. [Lien](#)
- [Cabal11] Cabal, R., Dazou, F., Sanzone, V., Brand, P. & Veschetti, Y. (2011). "Industrial process leading to efficiency of 19.1% on n-type Cz silicon". *Proceedings 26<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1164-1167. [doi:10.4229/26thEUPVSEC2011-2DO.2.6](https://doi.org/10.4229/26thEUPVSEC2011-2DO.2.6)

- [Chan87] Chan, D.S.H. & Phang, J.C.H. (1987). "Analytical methods for the extraction of solar-cell single-and double-diode model parameters from I-V characteristics". *IEEE Transactions on Electron Devices*, 34(2), 286-293. [doi:10.1109/T-ED.1987.22920](https://doi.org/10.1109/T-ED.1987.22920)
- [Chang14] Chang, H.-C., Huang, C.-J., Hsieh, P.-T., Mo, W.-C., Yu, S.-H., & Li, C.-C. (2014). "Improvement on Industrial n-type Bifacial Solar Cell with >20.6% Efficiency". *Energy Procedia*, 55, 643-648. [doi:10.1016/j.egypro.2014.08.038](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.08.038)
- [Cotter05] Cotter, J.E., et al. (2005). "P-type vs. N-type Silicon Wafers: Prospects for High-efficiency, Commercial Silicon Solar Cells". *Proceedings 15<sup>th</sup> Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes*, 3-10. [Lien](#)
- [Cousins12] Cousins, P. J. & Park, M. (2012). "Front contact solar cell with formed emitter". US Patent 8222516 B2.
- [Damon10]. Damon-Lacoste, J., Labrune, M., Granata, S., Daineka, D., & Roca i Cabarrocas, P.. (2010). "Crystalline silicon solar cells with doped epitaxial silicon films obtained at low-temperature by PECVD". *Proceedings 35<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1352-1357. [doi:10.1109/PVSC.2010.5614370](https://doi.org/10.1109/PVSC.2010.5614370)
- [Dullweber12] Dullweber, T., Gatz, S., Hannebauer, H., Falcon, T., Hesse, R., Schmidt, J. & Brendel, R. (2012). "Towards 20% efficient large-area screen-printed rear-passivated silicon solar cells", *Progress in Photovoltaics* 20(6), 630–638. [doi:10.1002/pip.1198](https://doi.org/10.1002/pip.1198)
- [E-TON15] E-Ton Solar Tech. (2015). "E-Ton Solar Tech. announces a new product line of 6" Mono PERC Solar Cell with 20.2 % conversion efficiency". [Lien](#)
- [Feldmann13] Feldmann, F., Bivour, M., Reichel, C., Hermle, M. & Glunz, S.W. (2013). "A passivated rear contact for high-efficiency n-type silicon solar cells enabling high Voc's and FF>82%". *Proceedings 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 988-992. [doi:10.4229/28thEUPVSEC2013-2CO.4.4](https://doi.org/10.4229/28thEUPVSEC2013-2CO.4.4)
- [Gall13] Gall, S., Lanterne, A., Manuel, S., Sanzone, V., Cabal, R., Veschetti, Y., Bettinelli, A., Robin, H., Lefillastre, P. & Gillot, C. (2013). "High efficient industrial n-type technology: from cell to module". *Proceedings 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 695–698. [doi:10.4229/28thEUPVSEC2013-2BP.1.4](https://doi.org/10.4229/28thEUPVSEC2013-2BP.1.4)
- [Geerligs04] Geerligs, L.J. & Macdonald, D. (2004). "Base doping and recombination activity of impurities in crystalline silicon solar cells". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(4), 309–316. [doi:10.1002/pip.546](https://doi.org/10.1002/pip.546)
- [Gohary09] El Gohary, H.G. & Sivoththaman, S. (2009). "Influence of different RTP temperature profiles on low temperature epitaxially grown PECVD Si emitters". *Proceedings 34<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1331–1334. [doi:10.1109/PVSC.2009.5411264](https://doi.org/10.1109/PVSC.2009.5411264)
- [Gonsui14] Gonsui, S., Goda, S., Sugibuchi, K., Ishikawa, N., Honda, K. & Zama, H. (2014). "N-Type High Efficiency Bifacial Silicon Solar Cell with the Extremely High Bifaciality of 96% in Average Fabricated by Using Conventional Diffusion Method". *Proceedings 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 718-721. [doi:10.4229/28thEUPVSEC2013-2AO.1.2](https://doi.org/10.4229/28thEUPVSEC2013-2AO.1.2)

- [Goodrich13] Goodrich, A., Hacke, P., Wang, Q., Sopori, B., Margolis, R., James, T.L. & Woodhouse, M. (2013). "A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 114, 110-135. [doi:10.1016/j.solmat.2013.01.030](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.030)
- [Hasegawa86] Hasegawa, S., Segawa, M. & Kurata, Y. (1986). "Wide-gap boron-doped microcrystalline silicon nitride". *Applied Physics Letters*, 49(18), 1178-1180. [doi:10.1063/1.97407](https://doi.org/10.1063/1.97407)
- [Helbig13] Helbig, A., Carl, R., Meyer, K., Grohe, A., Lossen, J. & Krokoszinski, H. (2013). "Pilot Line Production of Industrial High-Efficient Bifacial n-type Silicon Solar Cells with Efficiencies exceeding 20.6 %". *Proceedings 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1383–1385. [doi:10.4229/28thEUPVSEC2013-2BV.2.54](https://doi.org/10.4229/28thEUPVSEC2013-2BV.2.54)
- [Hussein07] Hussein, M.G. (2007). "Optimization of PECVD Boron-Phosphorus Doped Silicon Oxynitride for Low-Loss Optical Waveguides". Thèse de doctorat Université de Twente. [Lien](#)
- [IEA14] Technology Roadmap - Solar Photovoltaic Energy 2014 Edition. International Energy Agency (IEA). (2014). [Lien](#)
- [Janssen14] Janssen, G.J.M., Koppes, M., Komatsu, Y., Anker, J., Liu, J., Gutjahr, A., Mewe, A.A., Tool, C.J.J., Romijn, I.G., Siarheyeva, O., Ernst, M., van de Loo, B. & Kessels, W.M.M. (2014). "Front side improvements for n-pasha solar cells". *Proceedings 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 812–815. [doi:10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.2.1](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.2.1)
- [Jay14] Jay, F., Muñoz, D., Desrues, T., Pihan, E., Amaral de Oliveira, V., Enjalbert, N. & Jouini, A. (2014). "Advanced process for n-type mono-like silicon a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells with 21.5% efficiency". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 690–695. [doi:10.1016/j.solmat.2014.02.025](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.02.025)
- [Joge04] Joge, T., Eguchi, Y., Imazu, Y., Araki, I., Uematsu, T. & Matsukuma, K. (2004). "Basic Application Technologies of Bifacial Photovoltaic Solar Modules". *Electrical Engineering in Japan*, 149(3), 32–42. [doi:10.1002/ej.10370](https://doi.org/10.1002/ej.10370)
- [Keding12] Keding, R., Rothhardt, P., Roters, C., Fallisch, A., Hohage, S., Hofmann, M., Woehl, R., Borchert, D. & Biro D. (2012). "Silicon doping performed by different diffusion sources aiming co-diffusion". *Proceedings 27<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1906-1911. [doi:10.4229/27thEUPVSEC2012-2CV.6.41](https://doi.org/10.4229/27thEUPVSEC2012-2CV.6.41)
- [Kerr02] Kerr, M.J. (2002). "Surface, Emitter and Bulk Recombination in Silicon and Development of Silicon Nitride Passivated Solar Cells". Thèse de doctorat, Faculty of Engineering and Information Technology, Department of Engineering, The Australian National University. [Lien](#)
- [Komatsu09] Komatsu, Y., Mihailetchi, V.D., Geerligs, L.J., van Dijk, B., Rem, J.B. & Harris, M. (2009). "Homogeneous p<sup>+</sup> emitter diffused using boron tribromide for record 16.4% screen-printed large area n-type mc-Si solar cell". *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93(6-7), 750–752. [doi:10.1016/j.solmat.2008.09.019](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.09.019)

[Kopecek06] Kopecek, R., Buck, T., Kränzl, A., Libal, J., Peter, K., Schneider, A., Sánchez-Friera, P., Röver, I., Wambach, K., Wefringhaus, E. & Fath, P. (2006). "Module Interconnection With Alternate P- And N-Type Si Solar Cells". Proceedings 21<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. [Lien](#)

[Kopecek14] Kopecek, R., Veschetti, Y., Gerritsen, E., Schneider, A., Comparotto, C., Mihailetchi, V.D., Lossen, J. & Libal, J. (2014). "Bifaciality : One small step for technology, one giant leap for kWh cost reduction". Photovoltaics International, 26<sup>th</sup> edition, 32–45. [Lien](#)

[Kreinin11] Kreinin, L., Bordin, N., Karsenty, A., Drori, A. & Eisenberg, N. (2011). "Experimental analysis of the increases in energy generation of bifacial over mono-facial PV modules". Proceedings 26<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 3140-3143. [doi:10.4229/26thEUPVSEC2011-4CO.7.1](https://doi.org/10.4229/26thEUPVSEC2011-4CO.7.1)

[Kröner12] Kröner, F., Kröner, Z., Reichmann, K. & Rommel, M. (2012). "All electrochemical layer deposition for crystalline silicon solar cell manufacturing: Experiments and interpretation". Solar Energy, 86(1), 548-557. [doi:10.1016/j.solener.2011.10.024](https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.10.024)

[Krygowski96] Krygowski, T., Sana, P., Crotty, G. & Rohatgi, A. (1996). "A novel technology for the simultaneous diffusion of boron, aluminum and phosphorus in silicon". Proceedings 25<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference, 393-396. [Lien](#)

[Krygowski98] Krygowski, T. & Rohatgi, A. (1998). "A simultaneously diffused, textured, in situ oxide AR-coated solar cell process (STAR process) for high-efficiency silicon solar cells". IEEE Transactions on Electron Devices, 45(1), 194-199. [doi:10.1109/16.658830](https://doi.org/10.1109/16.658830)

[Kwark87] Kwark, Y.H. & Swanson, R.M. (1987). "N-type SIPOS and poly-silicon emitters". Solid-State Electronics, 30(11), 1121-1125. [doi:10.1016/0038-1101\(87\)90076-1](https://doi.org/10.1016/0038-1101(87)90076-1)

[Lai11] Lai, D., Tan, Y. H., Gunawan, O., He, L. & Seng Tan, C. (2011). "Dopant profile control of epitaxial emitter for silicon solar cells by low temperature epitaxy". Applied Physics Letters, 99(1), 011102. [doi:10.1063/1.3607303](https://doi.org/10.1063/1.3607303)

[Lanterne14a] Lanterne, A., Perchec, J. Le, Gall, S., Manuel, S., Coig, M., Tauzin, A. & Veschetti, Y. (2014). "Understanding of the annealing temperature impact on ion implanted bifacial n-type solar cells to reach 20.3 % efficiency". Progress in Photovoltaics: Research and Applications. [doi:10.1002/ppp.2574](https://doi.org/10.1002/ppp.2574)

[Lanterne14b] Lanterne, A. (2014). "Étude, réalisation et caractérisation de dopages par implantation ionique pour une application aux cellules solaires en silicium". Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble.

[Larionova15] Larionova, Y., Kiefer, F., Lim, B., Heinemeyer, F., Peibst, P., Brendel, R., Emsley, M., Dube, C. & Graff, J. (2015). "Industrial ion implanted co-annealed and fully screen-printed bifacial n-PERT solar cells with low-doped back-surface fields". nPV-Workshop. Konstanz, Germany.

[Lee11] Lee, Y., Ho, W., Syu, J., Lai, Q. & Yu, C. (2011). "17.9 % Efficiency Silicon Solar Cells by Using Spin-on Films Processes". Proceedings PIERS, Suzhou, China. 780-783. [Lien](#)

- [Libal14] Libal, J., Mihailetchi, V.D. & Kopecek, R. (2014). "Low-cost, high-efficiency solar cells for the future: ISC Konstanz's technology zoo". *Photovoltaics International*, 23<sup>th</sup> edition, 35–45.
- [Lindholm85] Lindholm, F.A., Neugroschel, A., Arienzo, M. & Iles, P.A. (1985). "Heavily Doped Polysilicon-Contact Solar Cells". *IEEE Electron Device Letters* 6(7), 363-365. [doi:10.1109/EDL.1985.26155](https://doi.org/10.1109/EDL.1985.26155)
- [Macdonald04] Macdonald, D. & Geerligs, L.J. (2004). "Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon". *Applied Physics Letters*, 85(18), 4061-4063. [doi:10.1063/1.1812833](https://doi.org/10.1063/1.1812833)
- [Marcins11] Marcins, G., Butikova, J., Tale, I., Polyakov, B., Kalendarjov, R. & Muhin, A. (2011). "Crystallization processes of amorphous Si by thermal annealing and pulsed laser processing". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 23(1), 012035. [doi:10.1088/1757-899X/23/1/012035](https://doi.org/10.1088/1757-899X/23/1/012035)
- [Matsushita79] Matsushita, T., Oh-Uchi, N., Hayashi, H. & Yamoto, H. (1979). "A silicon heterojunction transistor". *Applied Physics Letters* 35(7), 549-550. [doi:10.1063/1.91174](https://doi.org/10.1063/1.91174)
- [Merabet09] Merabet, S. (2009). "Simulation à l'aide d'un modèle dit de Monte-Carlo des profils de bore implantés requis pour la réalisation des jonctions courtes utilisées dans les processus de haute densité d'intégration (PHDI)". Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine. [Lien](#)
- [Muller03] Muller, J.W., Merkle, A. & Hezel, R. (2003). "Self-aligning, industrially feasible back contacted silicon solar cells with efficiencies >18%". *Proceedings 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* 2, 1403-1406. [Lien](#)
- [Munoz08] Munoz, D. (2008). "Silicon heterojunction solar cells obtained by Hot-Wire CVD". Thèse de doctorat. Université Polytechnique de Catalogne. [Lien](#)
- [Neuhaus07] Neuhaus, D.H. & Münzer, A. (2007). "Industrial Silicon Wafer Solar Cells". *Hindawi: Advances in OptoElectronics*, 24521. [doi:10.1155/2007/24521](https://doi.org/10.1155/2007/24521)
- [Oliver10] Oliver, C., Semmache, B., Cuminal, Y., Foucaran, A., Gauthier, M. & Pellegrin, Y. (2010). "Implementation of Boron Emitters Using BCL3 Diffusion Process for Industrial Silicon Solar Cells Fabrication". *Proceedings 25<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 1930-1933. [doi:10.4229/25thEUPVSEC2010-2CV.2.60](https://doi.org/10.4229/25thEUPVSEC2010-2CV.2.60)
- [Panasonic14] "Back contact HIT solar cell from Panasonic pushes efficiency record to 25.6%" Press Release, [www.pv-tech.org](http://www.pv-tech.org), 14 Avril 2014. [Lien](#)
- [Payo14] Payo, M.R., Posthuma, N., De Castro, A.U., Debucquoy, M. & Poortmans, J. (2014). "Boron-doped selective silicon epitaxy : high efficiency and process simplification in interdigitated back contact cells". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22(7), 711-725. [doi:10.1002/pip.2427](https://doi.org/10.1002/pip.2427)
- [Philippe11] Philippe T. (2011). "Précipitation du bore dans le silicium : expérience, méthodologie et modélisation". Thèse de doctorat. Université de Rouen. [Lien](#)

[Ricaud97] Ricaud A. (1997). "Photopiles solaires : De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés" – Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse.

[Rojas93] Rojas, S., Zanotti, L., Borghesi, A., Sassella, A. & Pignatelli, G.U. (1993). "Characterization of silicon dioxide and phosphosilicate glass deposited films". *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 11(6), 2081-2089. [doi:10.1116/1.586546](https://doi.org/10.1116/1.586546)

[Romijn12] Romijn, I.G., Van Aken, B.B., Anker, J., Burgers, A.R., Gutjahr, A., Heurtault, B., Koppes, M., Kossen, E., Lamers, M., Saynova, D.S., Tool, C.J.J., Lang, F., Li, G., Wang, H., Hu, Z., Venema, P.R. & Vlooswijk, A.H.G. (2012). "Industrial Implementation of Efficiency improvements in n-type solar cells and modules". *Proceedings 27<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 533-537. [doi:10.4229/27thEUPVSEC2012-2DP.1.2](https://doi.org/10.4229/27thEUPVSEC2012-2DP.1.2)

[Rothhardt13] Rothhardt, P., Keding, R., Wolf, A. & Biro, D. (2013). "Co-diffusion from solid sources for bifacial n-type solar cells". *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 7(9), 623-626. [doi:10.1002/pssr.201308055](https://doi.org/10.1002/pssr.201308055)

[Ryu11] Ryu, K., Upadhyaya, A., Ok, Y., Xu, H., Metin, L. & Rohatgi, A. (2011). "High Efficiency n-type Solar Cells with Screen-printed Boron Emitters and Ion-implanted Back Surface Field". *Proceedings 38<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference*, 2247-2249. [doi:10.1109/PVSC.2012.6318044](https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6318044)

[Sanchez-Friera07] Sánchez-Friera, P., Lalaguna, B., Montiel, D., Gil, J., Caballero, L.J., Alonso, J., Piliouguine, M. & De Carmona, M.S. (2007). "Development and characterisation of industrial bifacial PV modules with ultrathin screen-printed solar cells". *Proceedings 22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. [Lien](#)

[Schmich07] Schmich, E., Schillinger, N. & Reber, S. (2007). "Silicon CVD deposition for low cost applications in photovoltaics". *Surface and Coatings Technology* 201(22-23), 9325-9329. [doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.089](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.089)

[Schultz-Wittmann12] Schultz-Wittmann, O. & de Ceuster, D. (2012). "High-efficiency solar cell structures and methods of manufacture". US patent 20120055547.

[SEMI14] SEMI PV Group Europe 2014, "International technology roadmap for photovoltaic (ITRPV): Results 2013", 5<sup>th</sup> edition. [Lien](#)

[SEMI15] SEMI PV Group Europe 2015, "International technology roadmap for photovoltaic (ITRPV): Results 2014", 6<sup>th</sup> edition. [Lien](#)

[Sheoran11] Sheoran, M., Emsley, M., Yuan, M., Ramappa, D. & Sullivan, P. (2011). "Ion-implant Doped Large-area N-type Czochralski High-Efficiency Industrial Solar Cells". *Proceedings 38<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference*, 2254-2257. [doi:10.1109/PVSC.2012.6318046](https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6318046)

[Si10] Si, S., Yang, H., Huang, B., Xu, B., Deng, X., Shi, J. & Ma, C. (2010). "Study of Boron-Doped Silicon Carbide Thin Films". *Proceedings Symposium on Photonics and Optoelectronics*, 1-4. [doi:10.1109/SOPO.2010.5504009](https://doi.org/10.1109/SOPO.2010.5504009)

- [Smith11] Smith, D.D., Cousins, P.J., Masad, A., Waldhauer, A., Westerberg, S., Johnson, M., Xiuwen, T., Dennis, T., Harley, G., Solomon, G., Seung R., Shepherd, M., Harrington, S., Defensor, M., Leygo, A., Tomada, P., Junbo W., Pass, T., Ann, L., Smith, L., Bergstrom, N., Nicdao, C., Tipones, P. & Vicente, D. (2011). "Generation III High Efficiency Lower Cost Technology: Transition to full scale Manufacturing". Proceedings 38<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference, 1594-1597. [doi:10.1109/PVSC.2012.6317899](https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6317899)
- [Smith14] Smith, D.D., Cousins, P., Westerberg, S., De Jesus-Tabajonda, R., Aniero, G. & Yu-Chen S. (2014). "Toward the Practical Limits of Silicon Solar Cells". IEEE Journal of Photovoltaics 4(6), 1465-1469. [doi:10.1109/JPHOTOV.2014.2350695](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2350695)
- [Tanaka92] Tanaka, M., Taguchi, M., Matsuyama, T., Sawada, T., Tsuda, S., Nakano, S., Hanafusa, H. & Kuwano, Y. (1992). "Development of New a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells: ACJ-HIT (Artificially Constructed Junction-Heterojunction with Intrinsic Thin-Layer)". Japanese Journal of Applied Physics 31(1-11), 3518-3522. [Lien](#)
- [Tao14] Tao, Y., Ok, Y.W., Zimbardi, F., Upadhyaya, A.D., Lai, J.H, Ning, S., Upadhyaya, V.D. & Rohatgi, A. (2014). "Fully Ion-Implanted and Screen-Printed 20.2% Efficient Front Junction Silicon Cells on 239 cm<sup>2</sup> n-Type CZ Substrate". IEEE Journal of Photovoltaics, 4(1), 58-63. [doi:10.1109/JPHOTOV.2013.2281106](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2013.2281106)
- [Tarr85] Tarr, N.G. (1985). "A Polysilicon Emitter Solar Cell". IEEE Electron Device Letters 6(12), 655-658. [Lien](#)
- [Tous15] Tous, L., Aleman, M., Russell, R., Cornagliotti, E., Choulat, P., Uruena, A. & Singh, S. (2015). "Evaluation of advanced p-PERL and n-PERT large area silicon solar cells with 20.5% energy conversion efficiencies". Progress in Photovoltaics: Research and Applications 23(5), 660-670. [doi:10.1002/ppp.2478](https://doi.org/10.1002/ppp.2478)
- [Tsai88] Tsai, J.C.C. (1988). Chapter 7 : Diffusion. S.M. Sze (Ed.), VLSI Technology - Second Edition, 276.
- [VanAken14] Van Aken, B.B., Jansen, M., Carr, A. J., Janssen, G.J.M. & Mewe, A.A. (2014). "Relation between indoor flash testing and outdoor performance of bifacial modules". Proceedings 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2399-2402. [doi:10.4229/EUPVSEC20142014-5CO.16.1](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-5CO.16.1)
- [Weber04] Weber, K.J., Blakers, A.W., Stocks, M.J., Babaei, J.H., Everett, V.A., Neuendorf, A.J. & Verlinden, P.J. (2004). "A Novel Low-Cost , High-Efficiency Micromachined Silicon Solar Cell". IEEE Electron Device Letters, 25(1), 37-39. [doi:10.1109/LED.2003.821600](https://doi.org/10.1109/LED.2003.821600)
- [Xu11] Xu, H.X., Metin, L., Fan, W., Spear, R., Leung, R., Zhou, L. & Bhanap, A. (2011). "Printable dopant materials for solar cell applications". Proceedings 26<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 1280-1284. [doi:10.4229/26thEUPVSEC2011-2BV.1.22](https://doi.org/10.4229/26thEUPVSEC2011-2BV.1.22)
- [Yablonovitch82] Yablonovitch, E. & Cody, G.D. (1982). "Intensity Enhancement in Textured Optical Sheets for Solar Cells". IEEE Transactions on Electron Devices 29(2), 300-305. [doi:10.1109/T-ED.1982.20700](https://doi.org/10.1109/T-ED.1982.20700)

[Yablonovitch85] Yablonovitch, E., Gmitter, T., Swanson, R.M. & Kwark, Y.H. (1985). "A 720 mV open circuit voltage SiO<sub>x</sub>:c-Si:SiO<sub>x</sub> double heterostructure solar cell". Applied Physics Letters, 47(11), 1211. [doi:10.1063/1.96331](https://doi.org/10.1063/1.96331)

[Yamamoto02] Yamamoto, H., Takaba, Y., Komatsu, Y., Yang, M., Hayakawa, T. & Shimizu, M. (2002). "High-efficiency mc-Si/c-Si heterojunction solar cells". Solar Energy Materials and Solar Cells, 74, 525–531. [doi:10.1016/S0927-0248\(02\)00071-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00071-5)

[Yano14] Yano, A., Tohoda, S., Matsuyama, K., Nakamura, Y., Nishiwaki, T., Fujita, K., Taguchi, M. & Maruyama, E. (2014). "24.7% record efficiency HIT® solar cell on thin silicon wafer". Proceedings 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 748-751. [doi:10.4229/28thEUPVSEC2013-2AO.2.5](https://doi.org/10.4229/28thEUPVSEC2013-2AO.2.5)

[Zhao95] Zhao, J., Wang, A., Altermatt, P.P. & Green, M.A. (1995). "Twenty-four percent efficient silicon solar cells with double layer antireflection coatings and reduced resistance loss". Applied Physics Letters, 66(26), 3636. [doi:10.1063/1.114124](https://doi.org/10.1063/1.114124)

[Zhao02] Zhao, J., Wang, A., Altermatt, P.P., Green, M.A., Rakotoniaina, J.P. & Breitenstein, O. (2002). "High efficiency PERT cells on n-type silicon substrates". Proceedings 29<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference, 218-221. [doi:10.1109/PVSC.2002.1190495](https://doi.org/10.1109/PVSC.2002.1190495)

# Chapitre II : Méthodes de caractérisation et outil de simulation

Ce chapitre a pour objectif de permettre de mieux appréhender les différents résultats obtenus au cours de cette thèse en passant en revue les principales méthodes de caractérisation. Les techniques employées pour définir les propriétés structurales, optiques et électriques des couches dopantes  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  et  $\mu\text{c-Si:B}$  ainsi que celles des émetteurs  $\text{p}^+$  qui en découlent seront présentées. La caractérisation électrique spécifique aux cellules solaires sera ensuite détaillée. Dans un second temps, l'outil de simulation numérique PC1D abordé dans le chapitre 4 sera introduit.

## I. Méthodes de caractérisation

La caractérisation est une étape indispensable dans le développement d'un matériau. Elle permet d'identifier sa composition, ses propriétés optiques et électriques, de le comparer à d'autres échantillons mais aussi de contrôler la reproductibilité du procédé à partir duquel il a été élaboré (dépôt, recuit...).

### I.1 Caractérisation des matériaux

#### *I.1.1 Ellipsométrie*

L'**ellipsométrie** est une technique sensible d'analyse optique des surfaces et des films minces basée sur la mesure de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur un échantillon donné. Elle est non destructive, simple et rapide, et permet de déterminer différents paramètres des films étudiés, tels que l'épaisseur, la rugosité, le bandgap  $E_g$  et les indices optiques ( $n$  et  $k$ ). Cette technique est applicable à une couche ou un empilement de couches isotropes déposées sur un substrat parfaitement plan (silicium poli miroir).

L'échantillon à analyser est exposé à un faisceau monochromatique incident polarisé (voir Figure II-1). Le champ électrique de l'onde incidente peut se décomposer en deux composantes,  $E_{pi}$ , parallèle et  $E_{si}$ , perpendiculaire au plan d'incidence. Le coefficient de réflexion complexe de ces deux composantes, respectivement  $r_p$  et  $r_s$ , dépend de l'interaction avec le matériau à analyser. Le faisceau réfléchi est alors capté par un analyseur, composé d'un polariseur identique au premier, permettant de déterminer ces coefficients de réflexion. En pratique, c'est le rapport,  $\rho$ , de ces deux coefficients qui est mesuré et qui traduit ainsi la variation de polarisation entre le faisceau réfléchi et le faisceau l'incident.

La mesure ellipsométrique repose sur la mesure de la fonction pseudo-diélectrique  $\langle \varepsilon \rangle$  du matériau. Dans le cas d'un matériau semi-infini avec une surface parfaitement plane,  $\langle \varepsilon \rangle$  est donné par la Relation (II-1) :

$$\langle \varepsilon(\omega) \rangle = \sin^2 \Phi_0 \left( 1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \Phi_0 \right) = \langle \varepsilon_1(\omega) \rangle + i \langle \varepsilon_2(\omega) \rangle \quad (\text{II-1})$$

Dans cette expression,  $\Phi_0$  est l'angle d'incidence et  $\rho$  correspond au rapport des coefficients de réflexion. Ce dernier est un complexe caractéristique de la couche étudiée, fonction des angles  $\psi$  et  $\Delta$  liés à tous les paramètres physiques de l'échantillon :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(i\Delta) \quad (\text{II-2})$$

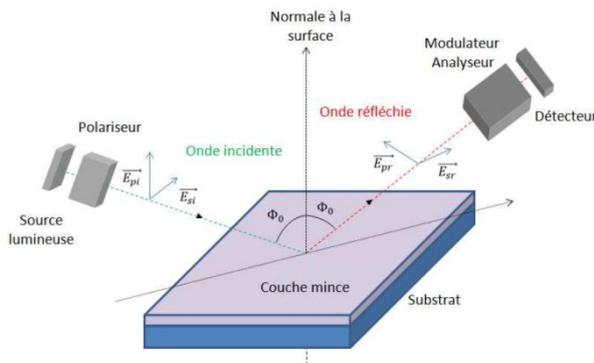


Figure II-1 : Représentation schématique des éléments d'un ellipsomètre [Jobin-Yvon08].

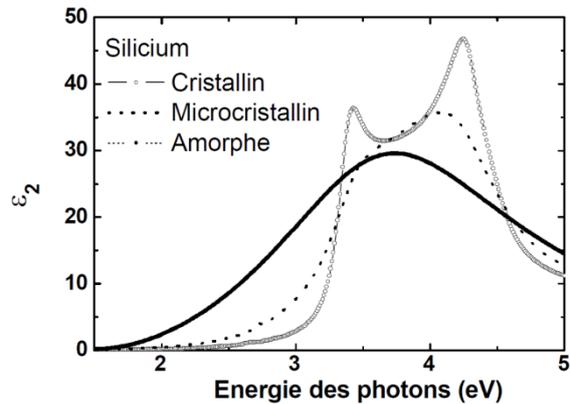


Figure II-2 : Tracés de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du silicium cristallin, microcristallin et amorphe [Kail05].

On analyse généralement la partie imaginaire de cette fonction diélectrique  $\varepsilon_2$  du fait de l'absence de phonons : seules les transitions ayant lieu entre les bandes de conduction et de valence ont un impact sur  $\varepsilon_2$ . Les pôles de  $\varepsilon_2$  sont les singularités de Van Hove qui correspondent aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin [vanHove53]. La Figure II-2 montre le tracé de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour du silicium cristallin, microcristallin et amorphe. Les deux pics relativement fins à 3,4 et 4,2eV sont caractéristiques de ces singularités pour le silicium cristallin. Dans le silicium amorphe, en l'absence d'ordre à longue distance, il n'existe aucune singularité : le spectre de  $\varepsilon_2$  présente une large bande caractéristique centrée à 3,5eV. Le silicium microcristallin affiche un spectre à l'allure intermédiaire entre celle de l'amorphe et celle du cristallin.

Enfin, des modèles optiques sont utilisés pour décorrélérer le signal issu du substrat de celui provenant de la couche à caractériser, de manière à remonter à ses propriétés. Pour plus de détails sur la technique, le lecteur pourra consulter [Fujiwara07].

### *1.1.2 Effet Hall*

L'**effet Hall**, découvert en 1879 par E. Hall, est une technique de mesure permettant de déterminer simplement les paramètres électriques volumiques d'un matériau tels que le type, la concentration  $N$  et la mobilité  $\mu$  des porteurs majoritaires.

L'effet Hall correspond à l'apparition d'une tension sur les faces latérales d'un barreau lorsque celui-ci est traversé par un courant  $I$  et qu'un champ magnétique  $B$  est appliqué perpendiculairement au sens de passage du courant [Hall79]. Cette tension, dite tension Hall ( $V_H$ ), est proportionnelle au courant et au champ magnétique :

$$V_H = K_H IB \quad \text{avec} \quad K_H = \frac{1}{qNd} \quad (\text{II-3})$$

Pour un matériau d'épaisseur  $d$ , on détermine aisément la concentration des porteurs majoritaires  $N$  (en  $\text{cm}^{-3}$ ). D'autre part, pour un semi-conducteur dopé, la résistivité  $\rho$  est reliée à  $N$  et  $\mu$  par la Relation (II-4) suivante :

$$\rho = \frac{1}{qN\mu} \quad (\text{II-4})$$

Cette résistivité peut être mesurée par la méthode de van der Pauw [vanderPauw58]. A partir des Relations (II-3) et (II-4), la mobilité des porteurs majoritaires (en  $\text{cm}^2/(\text{V.s})$ ) est calculée :

$$\mu = \frac{d \cdot V_H}{\rho IB} \quad (\text{II-5})$$

Au cours de thèse, les mesures par effet Hall ont été menées sur des échantillons carrés de 1,5cm de côté. La couche étudiée est déposée sur un substrat silicium plan. L'impact de la résistivité du substrat sur la mesure par effet Hall a fait l'objet d'une étude présentée dans le paragraphe I.1.3 du chapitre IV.

### *1.1.3 Caractérisations physico-chimiques*

Différentes techniques de caractérisation physico-chimiques ont été utilisées ponctuellement au cours de cette thèse. Elles ont permis de caractériser en détail la composition et l'arrangement des couches développées.

▪ La **spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)** est une technique physique non destructive permettant de déterminer la composition chimique d'un matériau. Sous l'effet de l'irradiation de l'échantillon par un faisceau monochromatique de photons X (100-1500eV), les atomes sont ionisés et des photoélectrons sont libérés. L'énergie cinétique  $E_c$  de ces photoélectrons est dépendante de l'énergie transmise par le photon X ( $h\nu$ ) et de l'énergie de liaison de l'électron à son noyau  $E_l$  :

$$E_l = h\nu - E_c \quad (\text{II-6})$$

Avec  $h$  : la constante de Planck (en J.s)  
 $\nu$  : la fréquence de radiation (en  $s^{-1}$ )

Le tracé du spectre d'énergie cinétique des photoélectrons collectés fait apparaître des pics d'intensité variable correspondant aux énergies des différentes liaisons atomiques au sein du matériau analysé. La position de chaque pic révèle donc la nature de l'atome émetteur d'un photoélectron. De l'ensemble du spectre, on peut déduire la composition atomique relative de l'échantillon : la proportion de chaque atome étant liée à l'intensité de son pic. L'énergie des pics est aussi dépendante de l'environnement chimique (degré d'oxydation principalement) qui induit de faibles déplacements de sa position sur le spectre. La méthode XPS ne permet pas de détecter les éléments légers que sont l'hydrogène et l'hélium et la profondeur de matériau sondé est généralement inférieure à 10nm, ce qui fait de l'XPS une technique d'analyse de surface. La mesure a lieu sous vide entre  $10^{-9}$  et  $10^{-11}$  mbar.

▪ La **spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)** permet aussi d'identifier les liaisons atomiques via l'absorption d'un faisceau IR incident. Pour chaque molécule, il existe plusieurs mouvements de vibration distincts (élongation (symétrique ou non), rotation, balancement, cisaillement et torsion), chacun caractérisé par un pic d'absorption spécifique. L'intensité des pics d'absorption est, en principe, proportionnelle à la concentration en groupements chimiques, ce qui fait que la technique peut être quantitative (à partir de courbes d'étalonnage). A noter, que les liaisons atomiques entre deux atomes de même nature ne sont pas détectables.

L'avantage principal de la technique repose sur le fait qu'elle est généralement réalisée sur une gamme IR très large, entre 2,5 et 25 $\mu\text{m}$  ( $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ ); ceci permet de stimuler les modes vibratoires de nombreux agencements moléculaires et ainsi de caractériser finement le matériau. Pour cela, l'équipement intègre un interféromètre de Michelson permettant de moduler temporellement l'intensité de chaque longueur d'onde du faisceau incident à une fréquence différente. Cet interféromètre est composé d'une lame semi-transparente et de deux miroirs tels que représentés sur la Figure II-3. Quand les deux faisceaux, issus respectivement de la réflexion sur le miroir fixe et le miroir mobile se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la

position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors transmis vers l'échantillon où les absorptions liées aux différents modes vibratoires en modifiant son amplitude. Le signal du détecteur apparaît alors comme un interférogramme qui est ensuite converti en un spectre infrarouge par transformée de Fourier.

Cette technique rapide et non destructive s'effectue par transmission à travers la couche étudiée, préalablement déposée sur un substrat plan. Une mesure du substrat seul est généralement faite de manière à supprimer les pics d'absorption de l'oxyde natif.

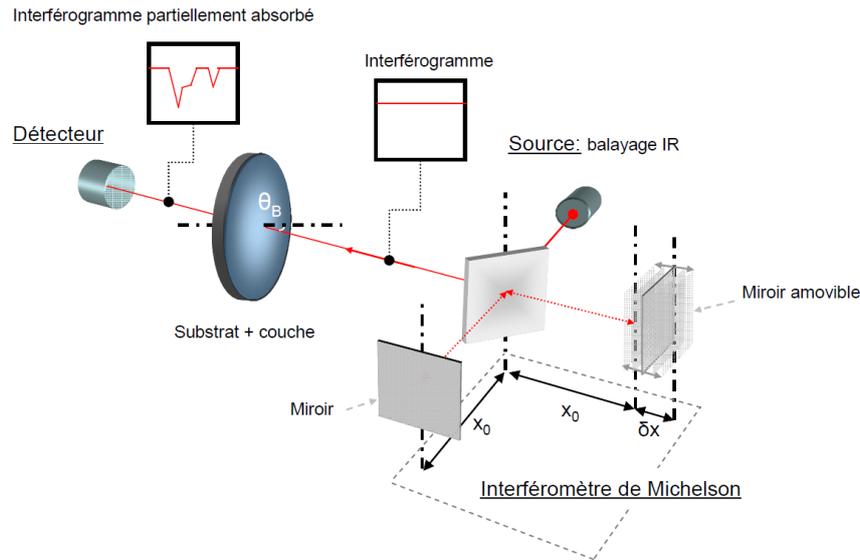


Figure II-3 : Représentation schématique d'un FTIR [Cabal10].

- La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) est, elle aussi, une méthode d'analyse permettant de déterminer la composition chimique d'un échantillon. La section transverse d'un matériau, obtenue par coupe FIB (faisceau d'ions focalisé), est exposée à un faisceau d'électrons dont la distribution en énergie cinétique est très resserrée ( $< 0,5$  eV). En traversant l'échantillon, certains électrons perdent de l'énergie par interactions inélastiques avec la matière, cette perte d'énergie est détectée en déviant leur trajectoire à l'aide de champs magnétiques et/ou électriques. La déviation étant proportionnelle à la perte d'énergie des électrons, un détecteur linéaire permet alors d'enregistrer le spectre de dispersion en énergie. Les interactions inélastiques mettent notamment en jeu l'ionisation des atomes par perte d'un électron de cœur. En analysant le spectre de perte d'énergie ( $>100$ eV pour des interactions inélastiques), il est alors possible de remonter à la composition élémentaire de la couche.

Cette technique est généralement implémentée dans un microscope électronique en transmission (TEM) permettant la formation par imagerie de cartographies chimiques haute

résolution (<1nm). L'évolution au recuit de la composition des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B (paragraphe I.2.2) a été suivie par cette technique.

### I.2 Caractérisation des émetteurs p<sup>+</sup>

Afin d'optimiser les propriétés des émetteurs bore et de comparer leurs caractéristiques, il est nécessaire d'avoir accès à certaines grandeurs spécifiques. Plusieurs techniques sont alors incontournables pour déterminer la résistance carrée, tracer le profil de dopage et évaluer la qualité électrique de ces émetteurs p<sup>+</sup>.

#### I.2.1 Mesure de la résistance carrée

La **méthode 4 pointes** est la méthode de mesure traditionnelle de la résistance carrée ( $R_{\text{carré}}$ ) des zones dopées [Blood78]. C'est généralement la première technique utilisée pour caractériser les émetteurs du fait de sa simplicité et de sa rapidité d'exécution.

Une tête de mesure, comprenant quatre pointes alignées à égales distances, est mise en contact avec la surface de l'émetteur. Un courant  $I$  est ensuite appliqué aux deux pointes extérieures, induisant l'apparition d'une tension  $V$  entre les deux pointes centrales. La présence de la jonction pn permet de confiner le courant dans l'émetteur. L'utilisation disjointe de pointes pour le courant et la tension élimine les erreurs de mesure dues aux effets de résistance de contact. Expérimentalement, on calcule la  $R_{\text{carré}}$  (en  $\Omega/\square$ ) à partir de la Relation (II-7) [Smits58]:

$$R_{\text{carré}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{II-7})$$

Dans le cas d'une couche infinie, l'inverse du coefficient  $K$  vaut  $\pi/\ln(2)$ , soit 4,53. En appliquant un courant de 4,53mA, la  $R_{\text{carré}}$  correspond alors directement à la tension affichée (correspondance en k $\Omega$ ). La résistivité  $\rho$  de la couche est calculée à partir de l'équation  $R_{\text{carré}} = \rho/e$  avec  $e$ , son épaisseur. La résistance carrée est donc aussi représentative du profil de la jonction. Pour un profil de dopage diffus, la valeur moyenne de la  $R_{\text{carré}}$  est reliée à la profondeur de la jonction  $x_j$ , à la mobilité des porteurs de charge  $\mu$  et à la distribution des dopants  $C(x)$  par la Relation (II-8) [Tsai88] :

$$R_{\text{carré}} = \frac{1}{q \int_0^{x_j} \mu C(x) dx} \quad (\text{II-8})$$

La réalisation d'une cartographie<sup>27</sup>  $R_{\text{carré}}$  de l'émetteur permet d'évaluer l'homogénéité du dopage sur toute la surface de la cellule. Pour les valeurs maximale et minimale de  $R_{\text{carré}}$  mesurées, on calcule la non-uniformité<sup>28</sup> du dopage par le rapport  $(\text{max}-\text{min})/(\text{max}+\text{min}) \times 100$ . Typiquement, pour une diffusion gazeuse, l'uniformité (u) du dopage est inférieure à 5%. Au cours de cette thèse, la mesure 4 pointes a été menée sur un équipement automatique de type Napson 8G 120.

### 1.2.2 Détermination du profil de concentration

Il est possible de déterminer le profil de concentration des atomes dopants, en l'occurrence ici de bore, par deux techniques différentes que sont la **spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)** et la **mesure capacitive électrochimique (ECV)**<sup>29</sup>.

Le SIMS est une méthode d'analyse par faisceau d'ions, menée sur surface plane, sensible à la nature chimique des différents éléments composant un échantillon. Elle repose sur le bombardement de celui-ci par des ions lourds (généralement des ions  $\text{Ar}^+$ ), conduisant à la pulvérisation de sa surface (méthode destructive). Le faisceau d'ions secondaires qui en résulte est ensuite focalisé puis analysé par un spectromètre de masse qui en détermine la concentration en éléments. La vitesse de gravure dépend de la nature chimique du matériau étudié, le profil obtenu dans le temps ne peut donc pas être reproduit à l'identique sur la profondeur de gravure. Ainsi, pour remonter au profil de concentration en fonction de la profondeur gravée, il est nécessaire de calibrer le SIMS à partir d'un étalon de référence de même nature chimique. Dans une telle analyse, seules les espèces chimiques sont déterminées; dans le cas d'un émetteur, c'est donc la quantité totale d'atomes dopants qui est extraite, qu'ils soient électriquement actifs (en position substitutionnelle) ou inactifs (en position interstitielle).

A l'inverse, l'ECV donne accès au profil de concentration de dopants électriquement actifs uniquement [Blood78], c'est-à-dire le profil de dopage de l'émetteur. La technique est basée sur l'enchaînement successif d'étapes de gravures chimiques et de mesures capacité-tension  $C(V)$  conduisant à la construction du profil de dopage actif. Cette méthode est donc, elle aussi, destructive.

L'échantillon est placé dans un dispositif intégrant une cellule électrochimique dans laquelle est injecté un électrolyte à base de  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$  (cf. Figure II-4). Une couronne d'étanchéité délimite la surface gravée ( $10\text{mm}^2$  dans notre équipement). Une interface est ainsi formée entre la surface de l'échantillon et l'électrolyte. Cette interface est assimilée à un contact métal/semi-conducteur de type Schottky.

<sup>27</sup> Pour une cellule de taille standard ( $156\text{mm} \times 156\text{mm}$ ), la cartographie est réalisée en prenant 25 points de mesure et  $15\text{mm}$  d'exclusion sur les bords de la cellule.

<sup>28</sup> Par abus de langage, on utilisera le mot uniformité (u) pour la décrire.

<sup>29</sup> ECV : Electrochemical Capacitance Voltage.

La gravure de l'échantillon se fait par polarisation du contact Schottky conduisant à l'augmentation de la densité de lacunes électroniques (trous) près de l'interface et donc à la rupture des liaisons covalentes qui maintiennent les atomes de silicium dans le réseau. Quand toutes les liaisons d'un atome de silicium comportent un trou, l'atome (alors ionisé  $\text{Si}^{4+}$ ) se dissout dans l'électrolyte. Dans le cas d'un silicium de type n où les porteurs majoritaires sont les électrons, il est nécessaire de photogénérer des trous dans l'échantillon, ce qui se fait à l'aide d'un éclairage UV. La vitesse de gravure est directement contrôlée par la mesure du courant entre le semi-conducteur et une électrode de référence au calomel saturé.

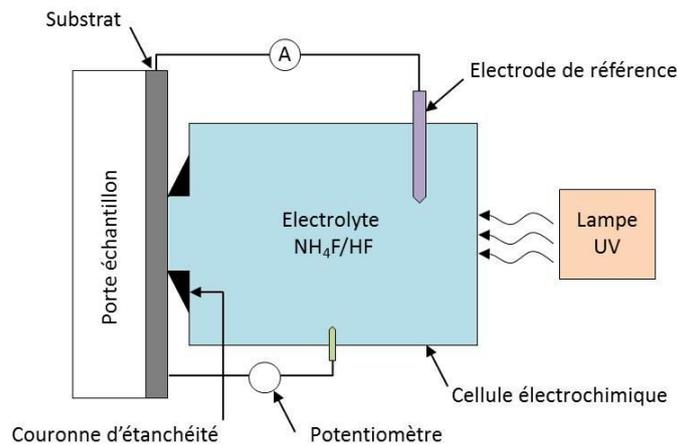


Figure II-4 : Représentation schématique d'un dispositif ECV.

Pendant la mesure, une tension externe est appliquée au contact Schottky de manière à créer une zone déplétée (vide de porteurs majoritaires). La mesure de la capacité donne alors accès à la concentration de porteurs  $N$  puisque celle-ci est inversement proportionnelle à la pente de la courbe  $1/C^2(V)$  selon la Relation (II-9) :

$$N = \frac{2}{q \varepsilon_0 \varepsilon_r A^2 \frac{d(1/C^2)}{dV}} \quad (\text{II-9})$$

Avec  $C$  : Capacité

$q$  : Charge élémentaire

$\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_r$  : Permittivité électrique du vide et permittivité diélectrique relative du matériau

$A$  : Surface de gravure

Contrairement au SIMS, la mesure ECV présente l'avantage de convenir aux surfaces planes mais aussi texturées, en appliquant un facteur d'aire qui prend en compte la surface développée. Celle-ci n'est généralement pas connue précisément pour chaque échantillon. Le

facteur d'aire est donc ajusté en fin de mesure de manière à faire correspondre la  $R_{\text{carré}}$  intégrée du profil à celle déterminée par la mesure 4 pointes.

### *1.2.3 Mesure des paramètres de passivation: durée de vie effective des porteurs minoritaires, courant de saturation d'émetteur et tension implicite de circuit ouvert*

La durée de vie effective ( $\tau_{\text{eff}}$ ) d'un porteur correspond au temps qui sépare sa génération et sa recombinaison au sein du matériau. Celle-ci dépend directement des phénomènes de recombinaisons ayant lieu en surface et dans le volume du silicium cristallin, dans notre cas. Sa valeur peut être déterminée par une mesure de **décroissance de la photoconductivité par couplage inductif (IC-PCD)<sup>30</sup>**. Le principe de cette mesure sans contact, développée par Sinton et Cuevas [Sinton96], repose sur l'utilisation d'un flash lumineux pour générer des porteurs. Les porteurs minoritaires en excès  $\Delta n$  (ou niveau d'injection) ainsi créés font varier la conductivité  $\Delta\sigma$  du matériau selon la Relation (II-10) avec  $\mu_n$  et  $\mu_p$  les mobilités respectives des électrons et des trous.

$$\Delta\sigma(t) = q(\mu_n + \mu_p)\Delta n(t) \quad (\text{II-10})$$

Dès que le flash lumineux disparaît, plus aucun porteur n'est photogénéré et la concentration en porteurs diminue progressivement jusqu'à revenir au niveau de dopage du substrat. En mesurant  $\Delta\sigma(t)$  par l'intermédiaire d'un circuit RLC situé sous l'échantillon, on accède aux valeurs de  $\Delta n(t)$  dans le temps. En faisant l'hypothèse que le taux de photogénération  $G$  et la durée de vie sont uniformes dans le volume de l'échantillon,  $\tau_{\text{eff}}$  est exprimée par la relation suivante :

$$\tau_{\text{eff}}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}} \quad (\text{II-11})$$

La durée du flash lumineux est paramétrable de sorte que des matériaux présentant une durée de vie plus ou moins élevée puissent être analysés. Pour les durées de vie élevées ( $>150\mu\text{s}$ ), un mode de fonctionnement transitoire est utilisé; le flash lumineux est alors à cinétique de décroissance rapide ( $\sim 15\mu\text{s}$ ). Pour celles inférieures à  $150\mu\text{s}$ , un mode quasi-stationnaire est privilégié. Ce dernier (QSS pour Quasi-Steady State en anglais) fait intervenir un flash long (8ms) permettant de considérer qu'à chaque instant l'intensité lumineuse est constante et que le niveau d'injection est stable. Dans cette thèse, les mesures de durée de vie ont été effectuées au WCT100 commercialisé par Sinton Consulting dans le mode « generalized », intermédiaire aux deux précédents, sur des dispositifs symétriques de type  $p^+/n/p^+$ . L'utilisation de structures symétriques permet de s'affranchir d'une inconnue supplémentaire que serait la durée de vie sur la face opposée à l'émetteur.

<sup>30</sup> IC-PCD : Inductively Coupled Photoconductive Decay

En pratique, les substrats en silicium monocristallin utilisés dans les études de passivation sont de bonne qualité et on considère que ce sont les mécanismes de recombinaison de surface qui dominent par rapport aux recombinaisons dans le volume. Cela est d'autant plus vrai que les substrats sont fins. La durée de vie effective est reliée à ses composantes volumique et surfacique par la Relation (II-12) [Aberle99]. Pour un échantillon symétrique, la passivation sur les deux faces du substrat est similaire : les vitesses de recombinaisons sont donc identiques et égales à  $S_{eff}$ .

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{volume}} + \frac{2S_{eff}}{W} \quad (II-12)$$

Avec :  $\tau_{eff}$  : durée de vie effective (en s)

$\tau_{volume}$  : durée de vie volumique (en s)

$S_{eff}$  : vitesse de recombinaison de surface effective (en  $cm.s^{-1}$ ):

W: épaisseur du substrat (en cm)

a valeur de  $S_{eff}$  est utile pour évaluer la passivation de surface d'un substrat faiblement dopé. Lorsque la structure étudiée présente un émetteur ou un BSF, on utilise plutôt les notions de densité de courant de saturation de l'émetteur ( $J_{0e}$ ) et de tension implicite de circuit ouvert ( $iV_{co}$ ), qui permettent d'évaluer la qualité électrique de la zone surdopée.

Pour une structure symétrique  $p^+/n/p^+$  ou  $n^+/p/n^+$ , la  $J_{0e}$  peut être calculée à partir de la mesure de  $\tau_{eff}$ . En effet, d'après la Relation (II-13), l'inverse de la durée de vie effective (à laquelle on soustrait sa composante liée aux recombinaisons Auger) est exprimé en fonction du niveau d'injection<sup>31</sup>. En calculant la pente de la droite résultante, on accède aisément à la  $J_{0e}$ . Dans cette thèse, la  $J_{0e}$  a été calculé à un niveau d'injection fixé à  $0,8 \cdot \max(\Delta n)$ .

$$\frac{1}{\tau_{eff}} - \frac{1}{\tau_{Auger}} = \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{2J_{0e}\Delta n}{qn_i^2W} \quad (II-13)$$

L'expression de la  $iV_{co}$ , qui dépend des recombinaisons ayant lieu dans l'émetteur, dans la base et en surface, est donnée par la Relation (II-14) [MacDonald01]. La valeur de la  $iV_{co}$  a été extraite sous un niveau d'injection équivalent à 1 soleil.

$$iV_{co} = \frac{k_B T}{q} \cdot \ln \left( \frac{\Delta n(N_D + \Delta n)}{n_i^2} \right) \quad (II-14)$$

<sup>31</sup> La composante SRH, ou Shockley-Read-Hall, est liée aux recombinaisons de charges assistées par des états d'énergie situés entre les bandes de conduction et de valence. Ces niveaux sont induits par la présence d'impuretés et de défauts cristallins.

### I.3 Caractérisation des cellules solaires

Les performances des cellules solaires finies sont évaluées à partir de leurs paramètres opto-électriques, déterminés par différentes méthodes de caractérisation, dont les principales sont présentées ci-après :

- La mesure de la **courbe J(V) sous illumination** est la mesure incontournable puisqu'elle donne accès au fameux rendement de conversion  $\eta$ , introduit dans le chapitre I et calculé à partir des valeurs de  $V_{co}$ ,  $J_{cc}$  et FF. Cette mesure est effectuée sur un simulateur solaire dont le spectre (de type AM1.5G) est restitué à partir d'une lampe au xénon et de plusieurs filtres (Figure II-5). La température de la cellule est contrôlée et fixée à 25°C grâce à un support thermostaté, conducteur et réfléchissant.

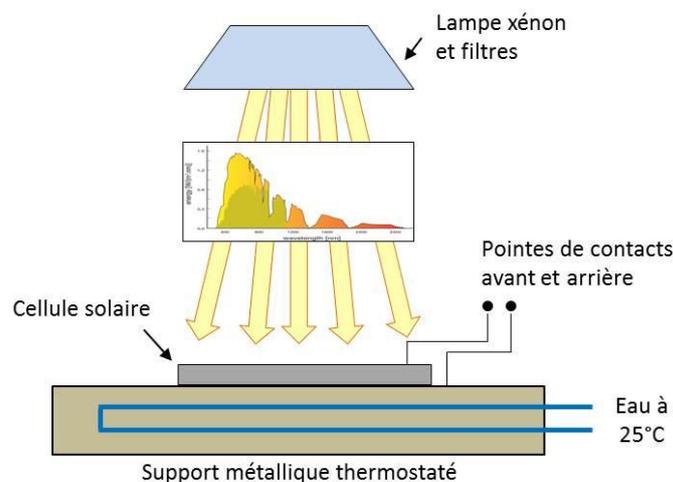


Figure II-5 : Schéma d'un simulateur solaire

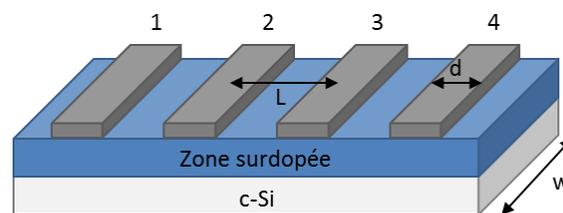
- La **courbe J(V) sous obscurité** peut être représentée par le modèle à deux diodes présenté au Chapitre I en éliminant la composante liée au courant photogénéré  $J_{ph}$  dans la Relation (I-2). La résistance parallèle  $R_p$  des cellules est alors extraite par résolution numérique à partir de l'expression suivante :

$$J_{obs} = J_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV - JR_s}{n_1 k_B T}\right) - 1 \right] + J_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV - JR_s}{n_2 k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{qV - JR_s}{R_p} \quad (\text{II-15})$$

- Les densités de courant de saturation  $J_{01}$  et  $J_{02}$ , relatives à chaque diode, sont déterminées à partir d'une mesure de la **courbe pseudo-J(V)** dans un dispositif de type  $SunsV_{oc}$ . Cette courbe pseudo-J(V) ne prend pas en compte les effets de résistance série et permet aussi d'extraire le pseudo Facteur de Forme PFF, correspondant au FF sans les phénomènes résistifs. La mesure fait appel à un flash lumineux pour générer des porteurs de charge, identiquement à la mesure de durée de vie, pendant que la tension aux bornes de la

cellule est mesurée. L'intensité lumineuse du flash est obtenue grâce à une cellule de référence, ce qui autorise le tracé de la courbe.

▪ Afin de vérifier la bonne prise de contact des lignes de métallisations sur les zones surdopées après l'étape de firing, on détermine la résistivité spécifique de contact,  $\rho_c$ , en faisant appel à la **méthode de Berger** [Berger72]. Cette méthode, basée sur la mesure de trois couples de courant-tension effectuée dans différentes configurations, utilise une bande de cellule de largeur  $w$  (fixée à 1cm en général) découpée au laser. Cette bande possède au moins quatre lignes métalliques de largeur  $d$  et espacées entre elles d'une distance  $L$  tel qu'indiqué sur la Figure II-6.



**Figure II-6 : Bande de cellule solaire de largeur  $w$  comprenant 4 lignes métalliques de largeur  $d$ . La distance interlignes vaut  $L$ .**

Les trois résistances associées à chaque couple courant-tension mesuré permettent de calculer la résistance de contact  $R_c$  entre la ligne métallique et la zone dopée, ainsi que la résistance de transfert  $R_t$  de la zone dopée. Le détail des expressions de ces trois résistances est donné dans [Berger72]. Leur détermination donne directement accès à la résistance spécifique de contact  $\rho_c$  (en  $\Omega.m^2$ ) par la Relation (II-16) :

$$\rho_c = \frac{w d \sqrt{R_c^2 - R_t^2}}{\cosh^{-1}\left(\frac{R_c}{R_t}\right)} \quad (\text{II-16})$$

## II. Simulation PC1D – modélisation 1D de structures symétriques

Le logiciel PC1D est un outil de simulation en accès libre, développé par l'UNSW [Clugston97], permettant de modéliser les cellules photovoltaïques en une dimension. Contrairement à d'autres outils de simulation, l'interface paramétrable de PC1D ne nécessite aucune programmation de la part de l'utilisateur. Cet atout majeur en a fait le logiciel de référence à l'heure actuelle pour les structures simples.

Dans le cadre de cette thèse, PC1D a été utilisé avec deux objectifs principaux :

- Evaluer le potentiel d'une jonction abrupte (couche  $\mu\text{-Si:B}$ ) en termes de  $V_{co}$  ;
- Modéliser un dispositif symétrique ( $p^+/n/p^+$ ) impliquant le  $\mu\text{-Si:B}$ , pour déterminer les paramètres limitant le niveau de passivation de ces dispositifs.

La simulation PC1D réalisée ici est en fait une simulation de la mesure IC-PCD, qui permet de remonter à la courbe de durée de vie effective  $\tau_{eff}$  en fonction du niveau d'injection à partir des Relations (II-10) et (II-11). La confrontation des courbes de durée de vie expérimentales et simulées de dispositifs symétriques de type  $p^+/n/p^+$  permet alors de déterminer quelle région de la structure et quels paramètres de recombinaison sont limitants (interface c-Si/ $\mu\text{-Si:B}$ , durée de vie volumique du  $\mu\text{-Si:B}$ , vitesse de recombinaison à la surface...).

### II.1. Modèle simplifié : Evaluation du potentiel électrique de la jonction abrupte

Afin de vérifier le potentiel électrique élevé des couches  $\mu\text{-Si:B}$ , des simulations préliminaires de structures  $p^+/n/p^+$  ont été réalisées via un modèle dit « simplifié ». Ce modèle idéal n'intègre qu'une unique région définie par les paramètres matériaux du substrat (c-Si) (cf. Figure II-7). Il présente une diffusion uniforme (profil de dopage  $p^+$  carré) dans le substrat silicium monocristallin<sup>32</sup>. Cette modélisation préliminaire permet de se soustraire des problèmes liés à l'interface et aux joints de grains de la couche  $\mu\text{-Si:B}$ . La vitesse de recombinaison de surface (SRV) sur chaque face a été fixée à 10 cm/s et la durée de vie volumique des électrons et des trous dans le substrat ( $\tau_n$  et  $\tau_p$ ) à 1ms (la durée de vie dans les zones  $p^+$  est estimée à environ  $1\mu\text{s}$ <sup>33</sup>). Ces valeurs relativement optimistes correspondent à l'hypothèse d'une structure limitée par l'émetteur/région  $p^+$  (cas du  $\text{BCl}_3$ ) en minimisant l'effet des recombinaisons dans le volume et aux surfaces.

A partir des courbes de durée de vie effectives simulées, on calcule la tension implicite de circuit ouvert  $iV_{co}$  selon la Relation (II-14) que l'on extrait à 1 soleil avec  $N_D=5e15 \text{ cm}^{-3}$ . La  $iV_{co}$  de la structure  $p^+/n/p^+$  est simulée pour différents émetteurs  $p^+$  (de profil abrupt) dont la profondeur et le niveau de dopage varient.

<sup>32</sup> Substrat: type n ; Cz ;  $1\Omega.\text{cm}$  ;  $180\mu\text{m}$ .

<sup>33</sup> La durée de vie moyenne dans l'émetteur est calculée à partir du taux de recombinaison simulé dans la structure pour différentes concentrations et profondeurs.

Les résultats de simulations préliminaires montrent que la tension implicite est fortement dépendante de ces deux paramètres (concentration et épaisseur) (Figure II-8). On notera qu'une couche fine ( $\leq 100\text{nm}$ ) et peu concentrée ( $< 2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ) est préférable du point de vue passivation. En effet sous ces conditions, les valeurs de  $iV_{co}$  prédites dépassent la référence  $\text{BCl}_3$  (i.e.  $670\text{mV}^{34}$ ). Des valeurs de  $700\text{mV}$  sont également atteignables pour des niveaux de dopage moindres ( $< 1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ).

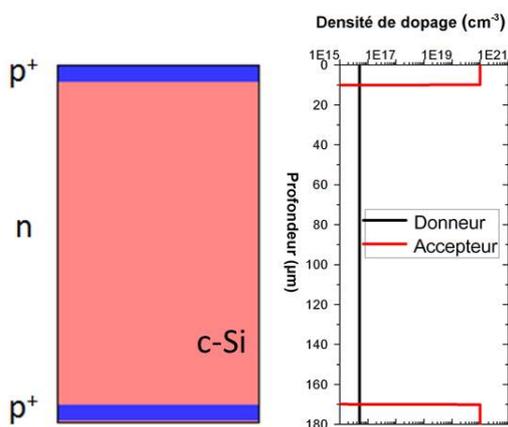


Figure II-7 : Représentation de la structure symétrique  $p^+/n/p^+$  du modèle simplifié et du profil de dopage (abrupt) associé.

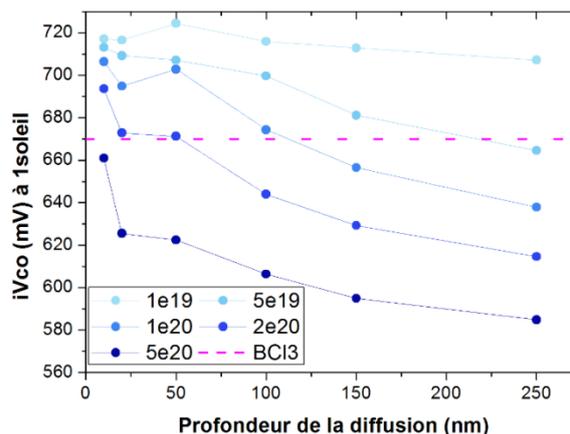


Figure II-8 : Evolution de la  $iV_{co}$  en fonction de la profondeur et de la concentration de l'émetteur (en pointillé, la référence expérimentale obtenu avec un profil diffusé)

Ces prédictions sont encourageantes mais nécessitent d'être affinées via une amélioration de l'approche de modélisation. En effet, le dispositif réel intègre deux matériaux différents (il s'agit bien d'un hétéro-émetteur), aux propriétés différentes elles aussi (mobilité, durée de vie, absorption, bandgap, affinité électronique...) et introduit de nouvelles interfaces dont l'influence doit être clarifiée.

## II.2 Vers un modèle avancé

Dans un but de compréhension de l'activité recombinante au sein d'un dispositif  $p^+/n/p^+$  intégrant des couches  $\mu\text{c-Si:B}$ , il convient d'affiner un maximum de paramètres de ce modèle PC1D (en particulier pour la couche  $\mu\text{c-Si:B}$ ).

<sup>34</sup> Déterminé en remplaçant le profil abrupt  $p^+$  par le profil de référence expérimental  $\text{BCl}_3$  de l'INES.

II.2.1. Travaux préliminaires

La structure symétrique étudiée contient désormais trois régions distinctes : émetteur  $\mu\text{-Si:B}$  / base  $\text{c-Si}$  / émetteur  $\mu\text{-Si:B}$  (Figure II-9). Plusieurs difficultés ont été rencontrées lors de la définition de cette structure :

- Dans un premier temps, un problème de convergence de la simulation est apparu lié à un défaut d'extraction des charges. Des contacts « imaginaires » (E et B) ont donc été ajoutés à la structure. Néanmoins, l'augmentation progressive de la résistance des contacts a montré que la conductivité dans la structure est impactée par la valeur de cette résistance (cf. Figure II-10). Une résistance de contact optimale (hors zone de variation) a été déterminée ( $R=1\text{e}4\Omega$ ) et implémentée dans le modèle afin de garantir une bonne convergence de la simulation.

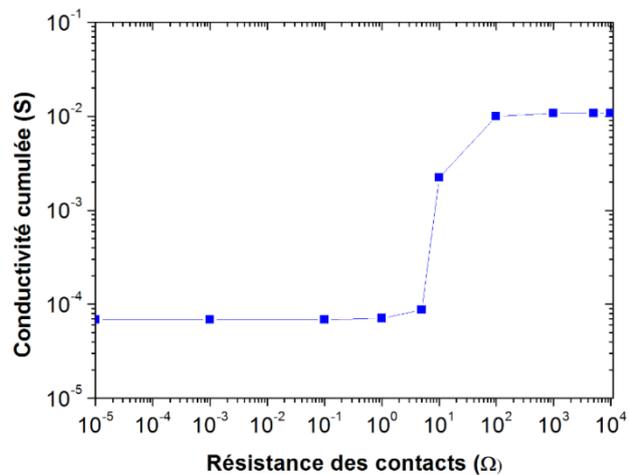
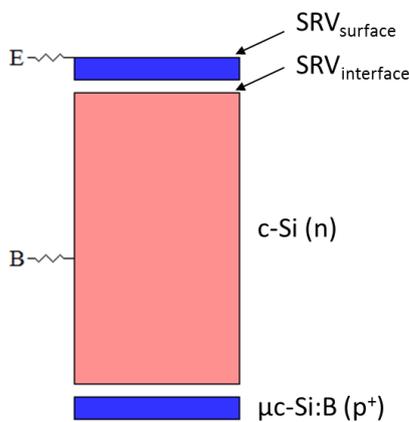


Figure II-19: Représentation de la structure  $p^+/n/p^+$  du modèle avancé.

Figure II-10: Variation de la photoconductivité simulée en fonction de la résistance des contacts E et B.

- D'autre part, il a été nécessaire d'introduire un éclairage progressif de la structure, de manière à faciliter la convergence. En effet, le calcul s'effectue par itération d'un état « n » à l'équilibre à l'état « n+1 ». En diminuant le pas entre deux itérations, on diminue la variation de la grandeur simulée et on améliore ainsi la convergence.

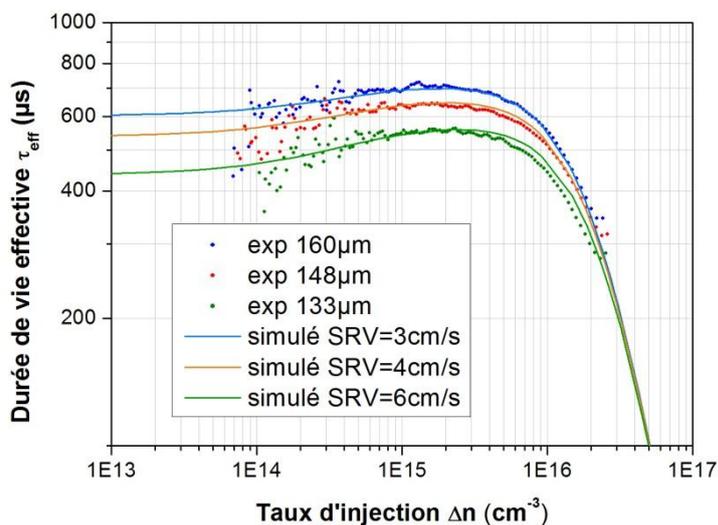
- Il s'avère que la convergence est difficile pour certaines conditions d'entrée. Celle-ci peut néanmoins être améliorée en jouant sur les paramètres qui impactent l'algorithme de calcul numérique du logiciel PC1D. Ces derniers ne modifient pas de la définition du problème mais ont une influence sur la précision de la solution et sur la vitesse à laquelle la solution converge. La diminution de la taille des éléments finis utilisés dans la partition du dispositif a notamment permis de faciliter la convergence, au détriment cependant du temps de calcul.

II.2.2. Détermination des paramètres matériaux du substrat et du  $\mu\text{-Si:B}$

Dans l'optique d'affiner les données du modèle, les paramètres du substrat (base) ont tout d'abord été déterminés par une méthode d'amincissement<sup>35</sup> des substrats nus (sans émetteur) donnant accès à la durée de vie des porteurs et à la SRV, selon la Relation (II-12), en traçant  $1/\tau_{\text{eff}}$  mesuré en fonction de  $1/W$  pour chaque échantillon. Le Tableau II-1 présente ces paramètres dans le cas d'un substrat dégradé ou non par un recuit thermique  $>800^\circ\text{C}$  et passivés par une couche de silicium amorphe intrinsèque (60nm). Il apparaît que la composante surfacique de la durée de vie effective demeure limitante devant la composante volumique. D'autre part, la détermination de  $\tau_n$  et  $\tau_p$  donne accès aux sections efficaces de capture de chaque type de charge<sup>36</sup>. Ces données sont ensuite utilisées pour ajuster les courbes de durées de vie effectives expérimentales correspondantes (cf. Figure II-11).

**Tableau II-1 : Paramètres du substrat ( $\rho_{\text{substrat}}=5,5 \Omega.\text{cm}$ ) déterminés expérimentalement par une méthode d'amincissement en traçant  $1/\tau_{\text{eff}}$  mesuré en fonction de  $1/W$ .**

Substrat	$\tau_n$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_p$ ( $\mu\text{s}$ )	SRV (cm/s)
Non dégradé	6000	1500	1,5-2,5
Dégradé (recuit thermique $> 800^\circ\text{C}$ )	100	1000	3,0-6,0



**Figure II-11 : Exemple de confrontation des courbes de durée de vie effective expérimentales et simulées (cas de substrats dégradés de trois épaisseurs).**

<sup>35</sup> Amincissement des substrats par gravure alcaline (KOH) donnant trois épaisseurs (160, 148 et 133 $\mu\text{m}$ ).

<sup>36</sup> L'hypothèse est faite d'un défaut limitant en milieu de bandgap ( $E_i$ (vs.  $E_i$ )=0).

De manière à éliminer le plus de variables possibles dans le modèle avancé, de nombreux paramètres de la couche  $\mu\text{c-Si:B}$  ont aussi été déterminés, soit expérimentalement, soit en s'appuyant sur la littérature sur le sujet (cf. Tableau II-2). Ils ont été utilisés conjointement aux valeurs mesurées de durée de vie du substrat c-Si dans les simulations de courbes de durée de vie de dispositifs expérimentaux  $p^+/n/p^+$  intégrant des couches  $\mu\text{c-Si:B}$  de différentes épaisseurs. Ces travaux seront présentés dans la partie II du chapitre IV.

**Tableau II-2 : Résumé des paramètres fixés de la couche  $\mu\text{c-Si:B}$  et vitesses de recombinaison de surface et d'interface utilisés en entrée dans le modèle avancé PC1D.**

Paramètre	Détermination	Valeur utilisée
$\mu(h^+)$	Mesure par Effet Hall	28 $\text{cm}^2/(\text{V.s})$
$\mu(e^-)$	Calcul à partir de $\mu(h^+)$	98 $\text{cm}^2/(\text{V.s})$
Dopage	Mesure par Effet Hall	$5e19 - 3e20 \text{ cm}^{-3}$ <sup>37</sup>
$E_g$	Détermination expérimentale complexe <sup>38</sup> , valeur de l'amorphe conservée	1,70 eV
AE	Equilibrage des niveaux de Fermi sous PC1D	3,92 eV
$\tau_n, \tau_p$	Bien plus faible que dans le substrat c-Si par hypothèse (limite haute $\tau=10\mu\text{s}$ pour un émetteur épitaxié dopé P [Rachow13]) Paramètre variable	0,01-10 $\mu\text{s}$
$\text{SRV}_{\text{surface}}$	Niveau de SRV mesuré sur dopage bore élevé par passivation $\text{Al}_2\text{O}_3$ [Saint-Cast12]	100 $\text{cm/s}$
$\text{SRV}_{\text{interface}}$	Estimée supérieure à la $\text{SRV}_{\text{surface}}$ par hypothèse Paramètre variable	>100 $\text{cm/s}$

### II.2.3 Impact des paramètres variables sur la courbe de durée de vie

Des abaques de tendances ont été réalisés (en supposant une couche de  $\mu\text{c-Si:B}$  d'épaisseur 40nm et dopée à  $1,9e20\text{cm}^{-3}$ )<sup>39</sup> sur les paramètres variables que sont les paramètres de durée de vie ( $\tau_{(n,p)}$  et  $\text{SRV}_{\text{interface}(n,p)}$ ) de manière à déterminer leur influence sur la courbe de durée de vie effective de la structure  $p^+/n/p^+$ . Ces abaques indiquent que les paramètres  $\tau_n, \tau_p$  du  $\mu\text{c-Si:B}$  et les  $\text{SRV}_{\text{interface}(n, p)}$  n'ont qu'un impact modéré, voire nul dans les conditions utilisées. Cependant, dans les cas de  $\tau_n$  et  $\text{SRV}_{\text{interface}(n)}$ , il s'avère qu'en diminuant le dopage du  $\mu\text{c-Si:B}$  à  $1e19 \text{ cm}^{-3}$ , la courbe de durée de vie effective varie, tel

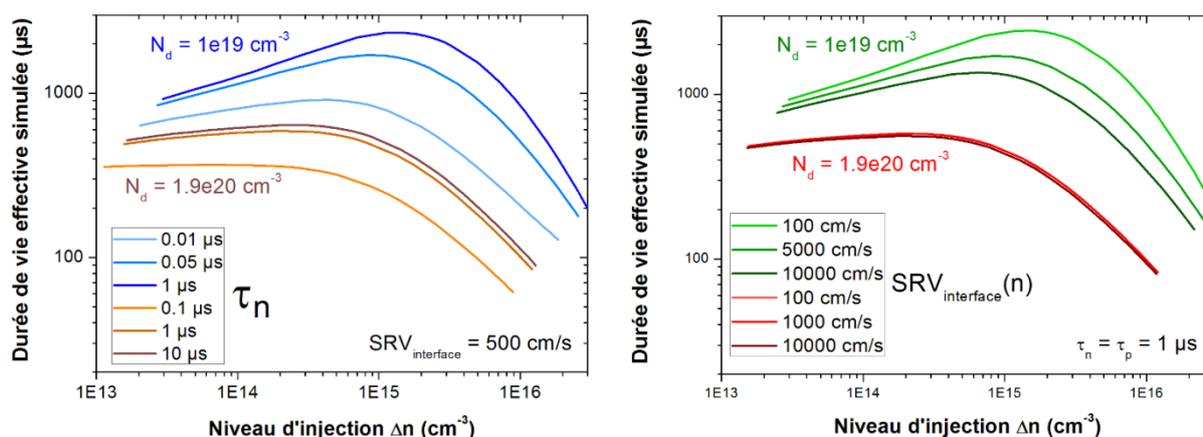
<sup>37</sup> Cette fenêtre a été déterminée à partir des mesures Effet Hall réalisées sur les premières couches fabriquées

<sup>38</sup> La détermination du bandgap est faite par méthode optique, ce qui nécessite des échantillons déposés sur verre. Or, la cristallisation des couches sur verre n'est pas du tout comparable à celle sur substrat c-Si.

<sup>39</sup> Ces deux valeurs ont été choisies pour correspondre aux données expérimentales des premières couches  $\mu\text{c-Si:B}$  réalisées.

qu'en témoigne la Figure II-12, indiquant que le dopage est un paramètre limitant de premier ordre.

Dans le domaine expérimental visé (couches fortement dopées ( $>5e19 \text{ cm}^{-3}$ )), ces simulations prédisent que la qualité de l'interface entre la couche  $\mu\text{-Si:B}$  et le substrat  $\text{c-Si}$  n'est néanmoins pas critique. La durée de vie volumique dans l'émetteur n'apparaît être limitante que dans les conditions limites basses ( $\tau_n < 1\mu\text{s}$ ). L'impact des autres paramètres, accessibles expérimentalement (dopage, mobilité...) est étudié plus précisément dans le Chapitre IV dédié au développement et à la caractérisation de l'émetteur  $\mu\text{-SiB}$ .



**Figure II-12 : Impact des paramètres  $\tau_n$  de l'émetteur  $\mu\text{-Si:B}$  et de la  $SRV_{interface} (n)$  sur la durée de vie effective simulée en fonction du taux d'injection, pour deux valeurs de dopage de l'émetteur  $N_d$ . Les paramètres du substrat non dégradé ont été implémentés dans cette simulation.**

---

**Bibliographie**

- [Aberle99] Aberle, A.G. (1999). "Crystalline silicon solar cells : Advanced surface passivation and analysis". Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales
- [Berger72] Berger, H.H. (1972). "Models for contacts to planar devices". *Solid-State Electronics* 15(2), 145-158. [doi:10.1016/0038-1101\(72\)90048-2](https://doi.org/10.1016/0038-1101(72)90048-2)
- [Blood78] Blood, P., & Orton, J.W. (1978). "The electrical characterisation of semiconductors". *Reports on Progress in Physics* 41(2), 157. [doi:10.1088/0034-4885/41/2/001](https://doi.org/10.1088/0034-4885/41/2/001)
- [Cabal10] Cabal, R. (2010). "Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces". Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [Clugston97] Clugston, D.A. & Basore, P.A. (1997). "PC1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers". *Proceedings 26<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference*, 207-210. [doi:10.1109/PVSC.1997.654065](https://doi.org/10.1109/PVSC.1997.654065)
- [Fujiwara07] Fujiwara, H. (2007). "Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications". John Wiley & Sons. [doi:10.1002/9780470060193](https://doi.org/10.1002/9780470060193)
- [Gardiner89] Gardiner, D.J. & Graves, P.R. (1989). "Practical Raman Spectroscopy". Springer-Verlag. [Lien](#)
- [Hall79] Hall, E. (1879). "On a New Action of the Magnet on Electric Currents". *American Journal of Mathematics* 2(3), 287-292. [doi:10.2307/2369245](https://doi.org/10.2307/2369245)
- [Jobin-Yvon08] HORIBA JobinYvon SAS. (2008). "Spectroscopic ellipsometry: User Guide". Horiba Jobin-Yvon, Longjumeau.
- [Kail05] Kail, F. (2005). "Etude in-situ par ellipsométrie et spectrométrie de masse du transport de l'hydrogène dans a-Si:H . Cinétique de diffusion et modifications de structure". Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne. [Lien](#)
- [MacDonald01] MacDonald, D.H. (2001). "Recombination and Trapping in Multicrystalline Silicon Solar Cells". Thèse de doctorat. Australian National University. [Lien](#)
- [Rachow13] Rachow, T., Milenkovic, N., Heinz, F., Breitwieser, M., Steinhauser, B., Janz, S. & Reber, S. (2013). "Potential and limitations of epitaxial emitters". *Proceedings 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 28-31.
- [Saint-Cast12] Saint-Cast, P., Richter, A., Billot, E., Hofmann, M., Benick, J., Rentsch, J. & Glunz, S.W. (2012). "Very low surface recombination velocity of boron doped emitter passivated with plasma-enhanced chemical-vapor-deposited AlOx layers". *Thin Solid Films*, 522, 336–339.
- [Sinton96] Sinton, R.A., Cuevas, A. & Stuckings, M. (1996). "Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization". *Proceedings 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 457-460. [doi:10.1109/PVSC.1996.564042](https://doi.org/10.1109/PVSC.1996.564042)

[Smits58] Smits, B.F.M. (1958). "Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe". The Bell System Technical Journal 37(3), 711-718. [doi:10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x](https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x)

[Tsai88] Tsai, J.C.C. (1988). Chapter 7 : Diffusion. S.M. Sze (Ed.), VLSI Technology - Second Edition, 277-278.

[vanderPauw58] van der Pauw, L.J. (1958). "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape". Philips Research Reports, 13(1), 1-9. [Lien](#)

[vanHove53] van Hove, L. (1953). "The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal". Physical Review 89(6), 1189-1193. [doi:10.1103/PhysRev.89.1189](https://doi.org/10.1103/PhysRev.89.1189)

# Chapitre III : Elaboration, caractérisation et intégration de couches $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$

Considérant la problématique de complexité des procédés de fabrication des cellules solaires PERT, ce chapitre s'emploie à donner des éléments de réponse en matière de simplification du procédé de fabrication, avec l'objectif de conserver un niveau de performance (rendement de conversion cellule) égal.

Dans un premier temps, le développement paramétrique et l'optimisation de couches en oxynitride de silicium dopé au bore ( $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$ ) sera abordé. L'accent sera mis sur l'évolution des propriétés de la couche au recuit, et de l'interface entre la couche et le substrat. Dans un second temps, une évaluation de la qualité électrique des émetteurs bore issus de ces couches, après diffusion thermique, sera menée. L'influence des paramètres de recuit sera étudiée et on s'attardera sur les propriétés de passivation de structures symétriques  $p^+/n/p^+$ . Enfin, les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  seront intégrées dans deux procédés de fabrication simplifiés de cellules PERT de type n. Les spécificités liées à chaque procédé seront détaillées et les performances électriques des cellules associées seront confrontées.

## I. Développement et caractérisation de couches diélectriques dopées bore

L'utilisation d'une source dopante alternative à la diffusion gazeuse  $\text{BCl}_3$  dans un procédé de fabrication de cellules s'inscrit dans la continuité d'études internes initiées en 2008. Celles-ci intégraient des couches de type BSG déposées tout d'abord par enduction centrifuge [Jourdan08], puis plus tard par SACVD (Sub Atmospheric CVD) [Cabal10]. Au cours de cette thèse, le BSG a été remplacé par une couche diélectrique dopée, déposée par PECVD basse fréquence. Les différents paramètres ajustables du procédé de dépôt ont été optimisés afin d'obtenir l'homogénéité requise sur l'ensemble des substrats présents dans le tube de dépôt. Des substrats en silicium Cz de taille  $156\text{psq}^{40}$  de type n texturés, similaires à ceux utilisés pour les cellules solaires, ont été utilisés tout au long de ce développement.

### I.1 Elaboration des couches : considérations expérimentales

#### I.1.1 Méthode de dépôt : PECVD-LF

##### I.1.1.a. Spécificités du bâti utilisé

Depuis son invention en 1965 par Sterling et Swann [Sterling65], la technique PECVD est la méthode traditionnelle de dépôt des couches diélectriques (notamment  $\text{SiN}_x$ ) dans les

---

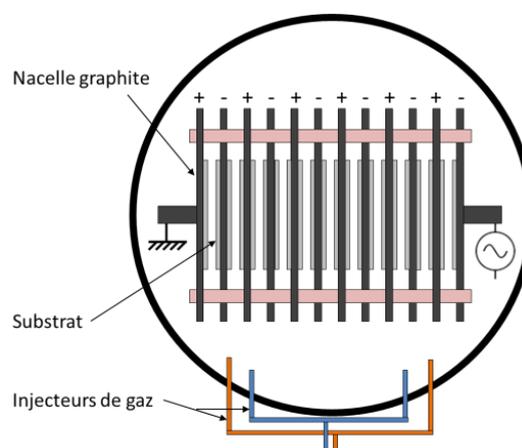
<sup>40</sup> Carré de 156mm de côté tronqué, taillé dans un substrat 6 pouces ( $239\text{cm}^2$ ) (psq: pseudo-square).

domaines de la microélectronique et du photovoltaïque. Dans cette thèse, la technique PECVD à basse fréquence (ou PECVD-LF pour Low Frequency) a été retenue pour l'élaboration des couches dopantes afin de s'appuyer sur l'expertise acquise à l'INES sur cette méthode de dépôt.

La méthode PECVD-LF, telle qu'utilisée dans ces travaux, repose sur la création d'un plasma<sup>41</sup> pulsé par l'intermédiaire d'un champ électromagnétique de fréquence fixée à 40kHz existant entre deux électrodes et conduisant à l'ionisation des précurseurs gazeux présents dans le réacteur. L'énergie du champ électromagnétique doit être supérieure aux différentes pertes engendrées dans la chambre du réacteur, entre autres par les recombinaisons d'ions sur les parois du réacteur. Les collisions élastiques et inélastiques entre les différentes espèces au sein du plasma sont entretenues tout au long du dépôt par ce champ. Les collisions élastiques contribuent à la répartition de l'énergie dans tout le plasma alors que les collisions inélastiques participent à la création de nouvelles espèces réactives.

Le tube PECVD-LF utilisé est de type direct : les substrats c-Si qui vont recevoir le dépôt sont au sein du plasma. Les substrats sont placés dans une nacelle en graphite comprenant plusieurs lames dont la moitié est connectée à la masse et l'autre moitié est connectée au générateur de fréquence (40kHz) (cf. Figure III-1).

Le plasma est créé entre chaque paire de lames, qui jouent donc le rôle d'électrodes. Les substrats sont situés de part et d'autre de chaque lame, ce qui permet, au gré du champ électromagnétique présent, de réaliser le dépôt alternativement sur l'ensemble des substrats.



**Figure III-1 : Coupe transversale du tube PECVD-LF et de la nacelle en graphite.**

Différents paramètres du procédé de dépôt influent sur les propriétés optiques, électriques et mécaniques des films. En l'occurrence, l'optimisation s'est appuyée sur les leviers que sont la température (T), la puissance radio-fréquence (PRF), le rapport cyclique et la fréquence de répétition (f) des impulsions ainsi que les débits (d) de chaque gaz précurseur.

#### *1.1.1.b. Difficultés rencontrées*

Avant de passer au développement des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B en lui-même, on peut noter les difficultés qui ont dû être surmontées au préalable sur l'équipement :

<sup>41</sup> Milieu gazeux ionisé et conducteur, caractérisé par des densités d'ions, d'électrons et d'espèces neutres

- Des problèmes d'uniformités plaque et nacelle<sup>42</sup>, affectant autant l'épaisseur déposée que le dopage final obtenu, ont nécessité un travail préliminaire d'amélioration :
  - du bâti (ajout d'un mélangeur de gaz, modification du design des injecteurs) ;
  - du procédé avec la détermination de gammes satisfaisantes sur les paramètres du plasma (P, T, ratio des gaz). Ces gammes permettent d'avoir un plasma stable (minimisation de la puissance réfléchi), uniforme et reproductible tout en évitant la génération de poudres.
  
- Avant le dépôt, le tube est isolé de la pompe et des injecteurs, de manière à mettre en évidence une éventuelle fuite. Une remontée très importante de la pression a été observée puis attribuée au dégazage de la nacelle graphite recouverte de dépôt dopé bore. Une procédure de dégazage (des cycles de pompage et de purge plus longs) plus complète a dû être intégrée au procédé.

### *1.1.1.c. Elaboration des couches*

Dans l'optique d'élaborer une couche diélectrique étant à la fois dopante et antireflet, une couche à base de nitrure de silicium dopé bore ( $\text{SiN}_x\text{:B}$ ) a tout d'abord été envisagée. Des vitesses de dépôt ( $>5\text{nm/min}$ ) et des indices optiques ( $n < 2,30$  à  $633\text{nm}$ ) satisfaisants ont été obtenus mais aucun dopage ( $R_{\text{carré}} > 500\Omega/\square$ ) n'a été observé après recuit thermique ( $T > 900^\circ\text{C}$ ). Les nombreuses expériences infructueuses autour de cette couche ne seront donc pas reportées ici. En revanche, une étude bibliographique ciblée a permis de relier ce comportement à la présence d'atomes d'azote dans la couche. En effet, il a été démontré que l'azote peut nettement limiter la diffusion des dopants dans des couches  $\text{SiN}_x$  et  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  de par la présence de liaisons B-N : en effet la substitution d'un dopant dans un site Si demande une énergie plus élevée si l'atome Si est relié à un atome d'azote [Ellis98]. Une teneur en azote élevée réduit donc le nombre de chemins de diffusion accessibles (de sites où se substituer) pendant le recuit<sup>43</sup>. De plus, l'azote est une espèce considérée comme « immobile » avec la température [Mansour03]. D'autre part, la contrainte mécanique (le plus souvent compressive) induite par la couche  $\text{SiN}_x$  a un impact défavorable sur la diffusion des dopants dans le substrat c-Si pendant le recuit [Osada95].

Le passage à des couches à base d'oxynitrure de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$ ) a donc rapidement été entrepris. Les gaz intervenant dans le dépôt sont le silane ( $\text{SiH}_4$ ), le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) et le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). La fenêtre de pression (1,3 à 2,0torr) d'intérêt (i.e.

---

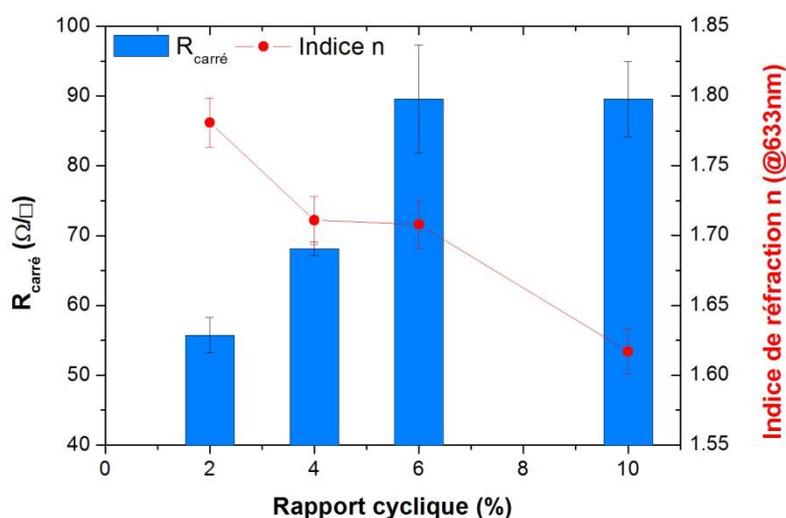
<sup>42</sup> On distingue l'uniformité « plaque » de l'uniformité « nacelle ». La première correspond à l'uniformité du dépôt sur la surface d'un seul substrat c-Si de 156mm de côté et la seconde de celle du dépôt entre les différentes zones de la nacelle en graphite, qui comporte 40 emplacements.

<sup>43</sup> On notera cependant pour d'éventuelles suites à ces travaux que l'efficacité de l'azote à bloquer la substitution semble s'estomper avec le temps de recuit, d'après les simulations [Ellis98] (au détriment du budget thermique du procédé).

préalablement définie par la recherche de conditions plasma stables) a aussi été investiguée. Les tests menés ont permis de resserrer les conditions (1,8 (+/-0,1) torr) pour lesquelles le dépôt des couches est homogène<sup>44</sup>. Les leviers essentiels du procédé ayant permis d'optimiser les couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B sont les suivants :

- A la température de dépôt initiale (450°C), seul un faible dopage a été observé ( $R_{\text{carré}} > 300 \Omega/\square$ ) avec une inhomogénéité trop importante (uniformité >20%). La diminution de la température de dépôt à 300°C, telle que reportée par [Nominanda00], a conduit à une valeur de  $R_{\text{carré}}$  de  $112 \Omega/\square$  ( $u=5\%$ ) après recuit à 920°C. Une diminution supplémentaire à 250°C a permis d'améliorer l'uniformité « nacelle » sans impact sur le dopage et l'uniformité « plaque » ( $110 \Omega/\square$  et 5%).

- La variation du rapport cyclique (dont l'impact se limite usuellement à l'uniformité nacelle) a tout d'abord conduit à une modification logique de la vitesse de dépôt : celle-ci passe de 3,7nm/min à 13,6nm/min en élevant le rapport cyclique de 2 à 10%. Cette variation a eu un effet plus inattendu sur le dopage et l'indice optique, tel qu'illustré par la Figure III-2. On note que des faibles valeurs de  $R_{\text{carré}}$  sont atteintes<sup>45</sup> ( $\sim 55 \Omega/\square$  à 2%) et que l'indice de réfraction chute progressivement avec le rapport cyclique, suggérant le fait que le ratio O/B augmente.



**Figure III-2 : Variation de la  $R_{\text{carré}}$  et de l'indice optique n en fonction de la valeur du rapport cyclique utilisé lors du dépôt.**

Pour la suite de cette thèse, les paramètres du procédé PECVD-LF retenus pour le dépôt des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B sont répertoriés dans le Tableau III-1 :

<sup>44</sup> Dans la suite de ces travaux la pression utilisée est de de 1,9torr.

<sup>45</sup> Recuit à 940°C pendant 30min.

**Tableau III-1 : Paramètres optimisés, utilisés lors du dépôt du  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  par PECVD-LF.**

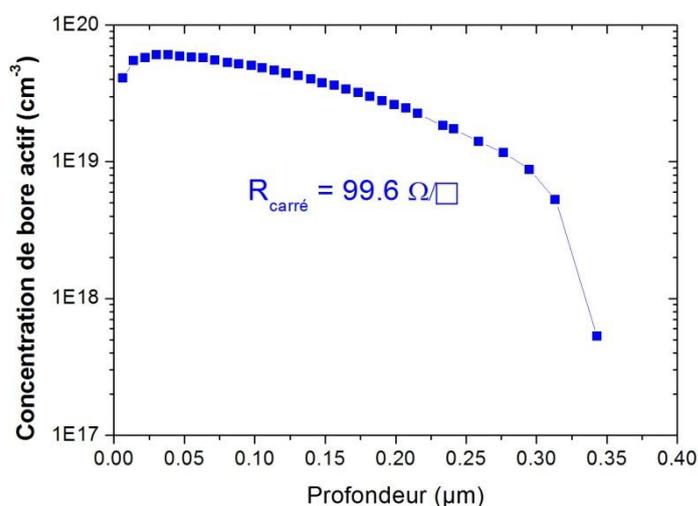
T (°C)	P (torr)	PRF (W)	R. Cycl. (%)	f (Hz)	d( $\text{SiH}_4$ ) (sccm)	d( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) (sccm)	d( $\text{N}_2\text{O}$ ) (sccm)
250	1,9	600	2	18	35	500	600

### *1.1.2 Composante CVD du dépôt*

Lors du processus de dépôt des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$ , l'étape de dépôt (pendant laquelle le plasma est allumé) est précédée d'une phase d'introduction des gaz dans le tube. Cette dernière permet l'ouverture progressive des régulateurs de débit (MFC pour Mass Flow Controller) et sert à homogénéiser la répartition des différents précurseurs gazeux avant l'allumage du plasma. La littérature fait état d'une possible décomposition du diborane en  $\text{BH}_3$  pour des températures relativement basses (autour de  $175^\circ\text{C}$ ) [Yu86] menant à l'adsorption (CVD) du bore en surface du silicium.

Afin de valider ou non ce phénomène qui pourrait se produire pendant notre phase d'introduction, des échantillons ont été réalisés en introduisant simplement les gaz précurseurs dans le tube à la température de dépôt mais sans allumer le plasma (et donc sans réaliser un quelconque dépôt « volontaire »). Après recuit des échantillons, des mesures 4-pointes et ECV ont confirmé l'obtention d'un dopage  $p^+$  significatif (cf. Figure III-3). Ceci tend à montrer que le dopage obtenu à partir des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  est en partie le fait d'une couche enrichie en bore, adsorbée à la surface du silicium avant le déclenchement du plasma. Une uniformité du dopage supérieure à 40% a néanmoins été mesurée alors qu'elle est inférieure à 5% en présence de la couche PECVD  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  initiale, qui demeure donc indispensable.

La nature de cette couche CVD obtenue dans nos conditions expérimentales reste à déterminer. On peut d'ores et déjà noter les informations issues de la littérature sur le sujet : la croissance d'une couche de bore (dans nos domaines de température) a lieu avec une vitesse de croissance très lente ( $2\text{-}3 \text{ \AA}/\text{min}$ ) [Roca89]. Pour des températures plus élevées ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ), Sarubbi *et al* montrent qu'une exposition du substrat à un flux de  $\text{B}_2\text{H}_6$  pendant 10min conduit à la formation d'une couche de bore amorphe pur pouvant atteindre 8nm [Sarubbi09]. En microélectronique, la CVD du bore à partir de diborane est même utilisée pour réaliser des zones dopées très fines ( $<10\text{nm}$ ) [Mohammadi12]. Cette méthode de dépôt, appelée MLD (pour Molecular Layer Doping), repose sur l'adsorption chimique surfacique du bore et permet une épitaxie atomique contrôlée [Nishizawa90][Saitoh93].



**Figure III-3 : Profil de dopage mesuré par ECV après recuit d'un échantillon exposé à un flux de diborane pendant 10min sans allumage plasma.**

Pour rappel, le plasma utilisé pendant le dépôt des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B est pulsé, c'est-à-dire qu'il est éteint pendant ses temps « OFF ». L'adsorption du bore a donc lieu dès l'introduction des gaz dans le tube mais aussi potentiellement pendant tous les temps d'extinction du plasma. Cependant, un rapport cyclique de 2% correspond à une durée de 2,7s pendant laquelle le plasma est éteint, ce qui vu les faibles vitesses de dépôt limite l'absorption du bore.

### 1.1.3 Techniques de recuit

L'étape de co-diffusion dans laquelle on souhaite faire intervenir les couches diélectriques SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B est réalisée par voie thermique dans un four de diffusion LYDOP sous vide dédié au gaz POCl<sub>3</sub>. Un tube de diffusion sous atmosphère neutre (argon ou azote) et à pression atmosphérique a cependant été préféré pour l'étude des propriétés des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B de manière à limiter le risque de diffusion parasite du phosphore<sup>46</sup>.

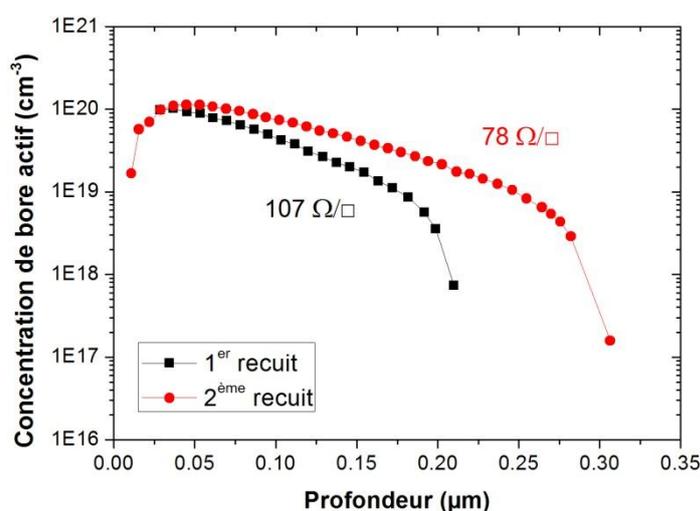
Pendant le recuit, les substrats c-Si, sur lesquels sont déposées les couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B, sont alignés verticalement sur des nacelles en quartz et soumis à un balayage de gaz neutre (N<sub>2</sub> ou Ar). Le recuit thermique s'effectue en trois étapes principales : une rampe en température de 700°C jusqu'à la température désirée avec une pente à 10°C/min, suivie d'un palier de durée paramétrable, puis une rampe en température descendante de pente 4,5°C/min. La température et le temps du palier sont les deux paramètres principaux de l'étape de recuit thermique. Initialement, la recette de recuit standard a été créée pour reproduire les conditions

<sup>46</sup> Ce point sera abordé dans le paragraphe III.2.2 de la dernière partie de ce chapitre, traitant de l'intégration.

thermiques d'une diffusion gazeuse  $\text{BCl}_3$  référence ( $T=920^\circ\text{C}$ ,  $t=30\text{min}$ ). C'est avec cette recette que des  $R_{\text{carré}} \sim 110\Omega/\square$  ont été obtenues lors du développement des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  (cf. §I.1.1).

Afin de déterminer le caractère fini ou non de la source dopante  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  (et son caractère limitant, dans le domaine expérimental qui nous intéresse), un même échantillon a subi successivement deux fois le même recuit. Les  $R_{\text{carré}}^{47}$  et les profils ECV du bore présentés en Figure III-4 indiquent qu'il reste du bore dans notre couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  à la suite du premier recuit. Le profil de dopage du second recuit est plus profond mais arbore une concentration surfacique similaire : il ne s'agit pas d'une simple redistribution des dopants activés lors du premier recuit ; un surplus d'atomes de bore est fourni par la source  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  qui n'est de fait, pas limitante. La température de recuit demeure donc un levier permettant d'atteindre des  $R_{\text{carré}}$  plus faibles ( $< 100\Omega/\square$ ).

L'impact de la température et de la durée du palier sur le dopage seront étudiés plus en détail dans le paragraphe II.2.



**Figure III-4 : Profils de dopage bore obtenus par ECV après deux recuits identiques successifs à  $920^\circ\text{C}$  pendant 30min.**

#### I.1.4 Couche barrière $\text{SiN}_x$

Au cours de cette thèse, une couche barrière en nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) a régulièrement été employée. Son développement a été mené, comme pour le  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ , dans le tube PECVD-LF, à partir de silane et d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Afin de simplifier le développement, les conditions plasma initiales sont celles du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  :  $T=250^\circ\text{C}$ ,  $P=1,9\text{torr}$  et  $\text{PRF}=600\text{W}$ .

<sup>47</sup> Après chacun des deux recuits, l'uniformité du dopage est restée identique.

Les premières couches ont souffert d'un manque d'homogénéité important (épaisseur notamment), en particulier pour les échantillons situés à proximité de l'arrivée des gaz dans le tube.

- L'incorporation d'azote au mélange des gaz précurseurs a permis d'améliorer l'homogénéité globale du dépôt.
- La puissance du plasma a, quant à elle, été augmentée (800W) de manière à compenser la température de dépôt basse (250°C), supposée insuffisante pour craquer les précurseurs « froids » (i.e. en sortie d'injection) rendant le dépôt légèrement plus homogène sur les échantillons proches de l'arrivée des gaz. En parallèle, la température de dépôt a été légèrement augmentée à 300°C.

Les paramètres standards retenus pour le dépôt des couches SiN<sub>x</sub> sont répertoriés dans le tableau suivant :

**Tableau III-2 : Paramètres optimisés, utilisés lors du dépôt des couches SiN<sub>x</sub> par PECVD-LF.**

T (°C)	P (torr)	PRF (W)	R. cycl. (%)	f (Hz)	d(SiH <sub>4</sub> ) (sccm)	d(NH <sub>3</sub> ) (sccm)	d(N <sub>2</sub> ) (sccm)
300	1,9	600 <sup>48</sup>	20	18	80	500	100

## I.2 Propriétés structurales de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B

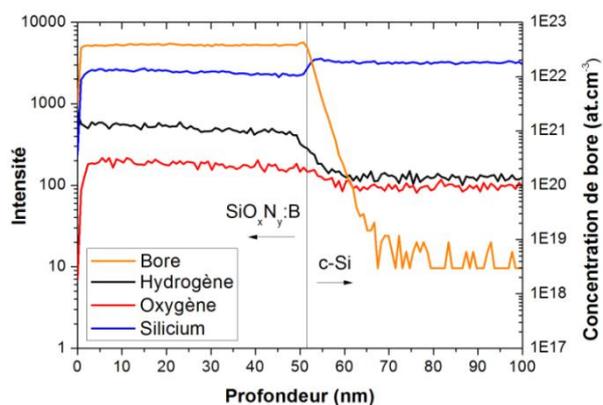
Dès la stabilisation des conditions de dépôt et l'obtention de dopages significatifs (<100Ω/□) après recuit (940°C-30min, voir paragraphe II.2), une caractérisation structurale plus poussée des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B ainsi réalisées a été entreprise. Celles-ci ont été déposées sur des substrats polis miroir (4 pouces) de manière à pouvoir analyser leurs propriétés structurales et optiques.

### I.2.1 Composition et évolution de la couche au recuit

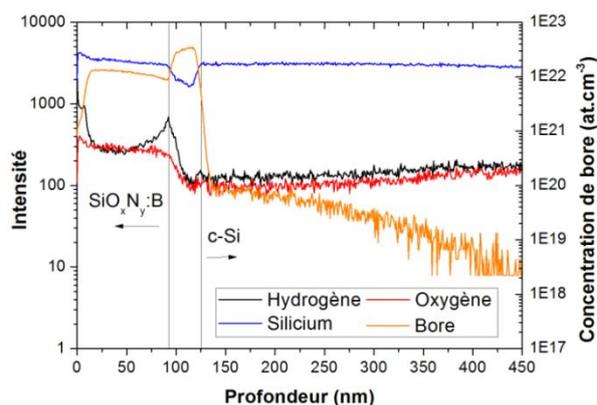
#### I.2.1.a. Analyse SIMS

La composition relative d'une couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B épaisse (~60nm), déposée dans les conditions optimisées (cf. Tableau III-1), et son évolution après traitement thermique a tout d'abord été déterminée par SIMS.

<sup>48</sup> Les 800W mentionnés plus haut n'ont au final pu être conservés pour des problèmes de puissance réfléchie trop élevée.



**Figure III-5 : Profils de concentration en bore, oxygène, silicium et hydrogène d'une couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  de  $\sim 60\text{nm}$ , déterminés par analyse SIMS après dépôt.**



**Figure III-6 : Profils de concentration en bore, oxygène, silicium et hydrogène d'une couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  de  $\sim 60\text{nm}$ , déterminés par analyse SIMS après recuit à  $940^\circ\text{C}$  pendant 30 min.**

Les Figures III-5 et III-6 présentent les profils de concentration<sup>49</sup> en bore, oxygène, silicium et hydrogène mesurés avant et après recuit thermique. Seule la concentration en bore est quantifiée. Avant recuit, la concentration de bore dans la couche est régulière sur toute son épaisseur ( $3,8\text{e}22 \text{ at/cm}^3$ ) : la couche possède donc une quantité de bore très abondante. Aucune couche d'interface n'est clairement mise en lumière en SIMS mais un très léger pic sur le profil du bore est détecté à l'interface avec le substrat. Il est aussi possible que l'épaisseur de cette couche d'interface ne soit pas suffisante pour faire apparaître un pic net.

Après recuit, le SIMS indique que la concentration en bore reste élevée (autour de  $1\text{e}22 \text{ at/cm}^3$ ) et confirme par ailleurs les résultats électriques obtenus dans le §I.1.3. La comparaison des profils du silicium et de l'oxygène a permis de déterminer la stœchiométrie relative ( $r = \text{ratio } ^{18}\text{O}/^{30}\text{Si}$ ) de la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  avant ( $r=0,77$ ) et après recuit ( $r=1,83$ ). Il semble donc qu'après recuit, la composition du  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  se rapproche de celle d'un  $\text{SiO}_2$  stœchiométrique du fait de la seule diffusion du bore dans le substrat.

Les profils bore et silicium après recuit témoignent quant à eux de la formation d'une couche enrichie en bore ( $[\text{B}] = 2,5\text{-}3,5\text{e}22 \text{ at/cm}^3$ ) et appauvrie en silicium à l'interface. Pendant le traitement thermique, le bore s'accumule à l'interface  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B} / \text{c-Si}$  du fait de la solubilité limite du bore dans le silicium, qui empêche la majorité des atomes de diffuser dans le substrat. Cette couche est similaire à celle observée par Moore *et al* lors de leurs études sur la distribution du bore dans un dispositif  $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$  exposé à un flux de  $\text{B}_2\text{H}_6$  [Moore77]. Une concentration de l'ordre de  $4\text{e}22 \text{ at/cm}^3$  est mentionnée dans la référence. La quantité d'hydrogène (provenant des précurseurs) dans la couche avant recuit est significative par rapport à celle dans le substrat. La couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  est donc un réservoir d'hydrogène potentiel pour la passivation des défauts volumiques et d'interface. Cependant après recuit, cet

<sup>49</sup> La profondeur a été calibrée à partir de la vitesse de gravure d'une couche de  $\text{SiO}_2$ .

hydrogène semble s'accumuler dans la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B au niveau de l'interface avec la région enrichie en bore mentionnée précédemment.

Une concentration en bore beaucoup plus faible ( $\sim 1e20$  at/cm<sup>3</sup>) est mesurée à l'interface, côté substrat, en accord raisonnable<sup>50</sup> avec la solubilité limite théorique du bore dans le silicium ( $C_B(940^\circ\text{C})=8,57e19$  at/cm<sup>3</sup>) calculée par la Relation (I-14) et avec les résultats des mesures ECV présentés en Figure III-4 (conditions de recuit légèrement différentes).

Une simulation du profil de dopage du bore par une approche analytique a été entreprise à l'aide des modèles de diffusion simples (sources dopantes finie ou infinie – cf. Chapitre I, Tableau I-5) et en considérant notre cycle de diffusion thermique complet (chauffe, palier et refroidissement). Cette approche analytique n'a pas permis de décrire le comportement de diffusion du bore à partir de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B, imputé au fait qu'elle ne prend pas en compte la création de la zone enrichie en bore à l'interface. Les seuls travaux faisant état d'un modèle permettant de se rapprocher du cas réel en incluant les paramètres du diélectrique dopant (concentration, coefficient de ségrégation du bore dans ladite couche...) sont plus récents [Wagner13].

### *1.2.1.b. Evolution de l'épaisseur*

Soyons clairs, le SIMS n'est pas une technique d'analyse quantitative de l'épaisseur (la vitesse de gravure par le canon à ions dépend de la nature du matériau étudié). Néanmoins, l'épaisseur de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B, évaluée à partir des concentrations relatives des différentes espèces, semble augmenter après recuit (évaluée à 50nm avant et 75nm après). Cette tendance a été confirmée par la suite par mesures ellipsométriques (Figure III-7).

L'augmentation d'épaisseur observée après traitement thermique semble dépendre de l'épaisseur initiale<sup>51</sup> du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B. Cette augmentation peut être attribuée :

- En partie, à la formation d'un oxyde de surface se déroulant pendant les phases de chargement/déchargement du tube de recuit à l'air, au cours desquelles la température ( $>700^\circ\text{C}$ ) et la présence de bore en surface ( $>1e22$  cm<sup>-3</sup>) accélèrent la potentielle croissance de SiO<sub>2</sub> [Irene78]. Cette hypothèse suggère que le balayage argon utilisé ici (9slm) est insuffisant pour prévenir l'apparition de cette oxydation parasite.
- Egalement, à la croissance par oxydation en volume de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B<sup>52</sup>. Pendant le recuit, l'oxygène présent dans l'atmosphère peut diffuser à travers le diélectrique dopé

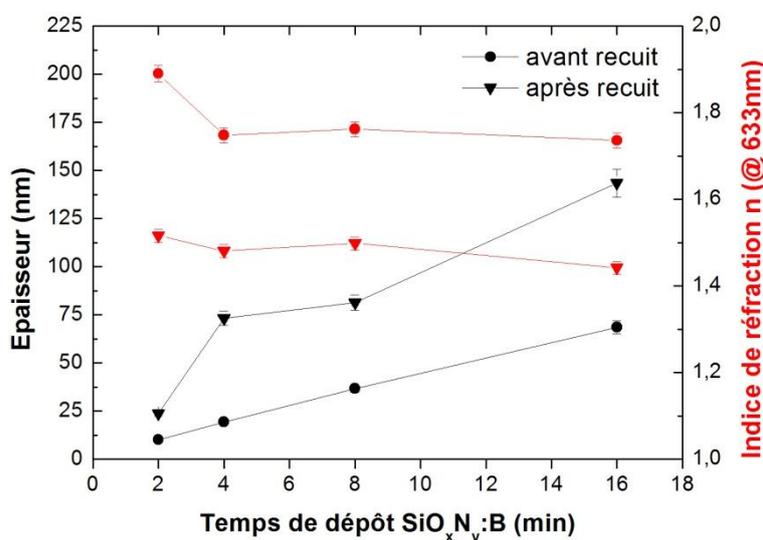
---

<sup>50</sup> En tenant compte de l'incertitude sur la mesure SIMS ( $\sim 10\%$ ).

<sup>51</sup> Relation linéaire entre le temps de dépôt et l'épaisseur de la couche. La vitesse de dépôt est de l'ordre de 4,3-5,1nm/min pour la gamme étudiée.

<sup>52</sup> Les abaques de croissance SiO<sub>2</sub>, dans le cas le plus favorable (oxydation humide sur surface bore fortement dopée ( $2,5e20$  cm<sup>-3</sup>)), évaluent à 160nm l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> crue à  $940^\circ\text{C} - 30\text{min}$ .

jusqu'à l'interface et se lier aux molécules SiO présentes pour former de nouvelles molécules SiO<sub>2</sub> [Fukatsu04]. L'ajout d'une barrière en SiN<sub>x</sub>, telle que développée précédemment<sup>53</sup>, au-dessus du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B a permis d'étayer cette hypothèse car l'épaisseur de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B ainsi recouverte n'augmente pas après traitement thermique. La barrière SiN<sub>x</sub> bloquerait donc la diffusion de l'oxygène à la surface du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B.



**Figure III-7 : Variation de l'épaisseur (noir) et de l'indice de réfraction (rouge) de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B en fonction du temps de dépôt, déterminés par ellipsométrie, avant (ronds) et après (triangles) recuit.**

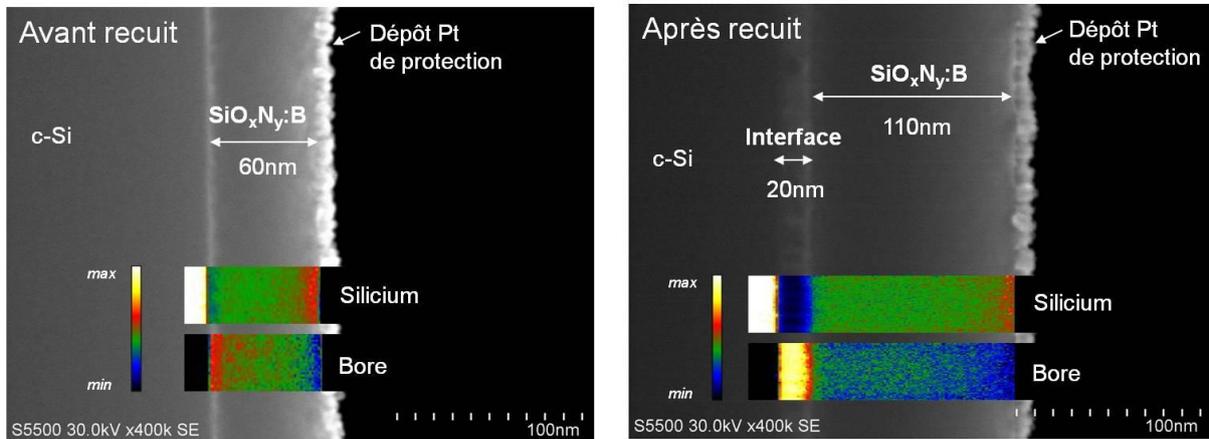
▪ En ce qui concerne l'indice de réfraction,  $n$ , celui-ci est situé autour de 1,75 avant le recuit. Une valeur aussi élevée est caractéristique d'une couche de SiO<sub>2</sub> riche en silicium [Morales08] et/ou bore. Après traitement thermique, sa valeur chute entre 1,4 et 1,5, correspondant à un SiO<sub>2</sub> quasi stœchiométrique [Chen06]. en accord avec le ratio O/Si précédemment évoqué (1,83). Cette réduction de l'indice serait alors majoritairement liée à l'incorporation d'oxygène, mise en évidence dans le mécanisme de croissance de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B pendant le recuit. Assez logiquement cette diminution d'indice optique n'est pas observée dans le cas d'un SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B recouvert par le SiN<sub>x</sub> développé ce qui nous conforte un peu plus sur l'aspect barrière à l'oxygène.

### *1.2.2 Enrichissement de la couche d'interface en bore*

L'observation de notre couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B par STEM a pour but de déterminer avec précision son épaisseur avant et après recuit en complément des mesures ellipsométriques. Sur la Figure III-8, l'augmentation d'épaisseur consécutive au recuit (+50nm) et l'apparition

<sup>53</sup> Barrière déposée dans les conditions présentées au paragraphe I.1.4.

d'une couche d'interface ( $\sim 20\text{nm}$ ) est confirmée. L'appellation  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  (conservée malgré tout par la suite) s'avère donc être un abus de langage car nous sommes en présence d'une bicouche après recuit.



**Figure III-8 : Images STEM et cartographies EELS associées de la section transverse d'une couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  avant et après recuit de diffusion ( $940^\circ\text{C}$ -30min). Pour le silicium, l'échelle en couleur va de 0 à 100% alors qu'elle est plus resserrée dans le cas du bore.**

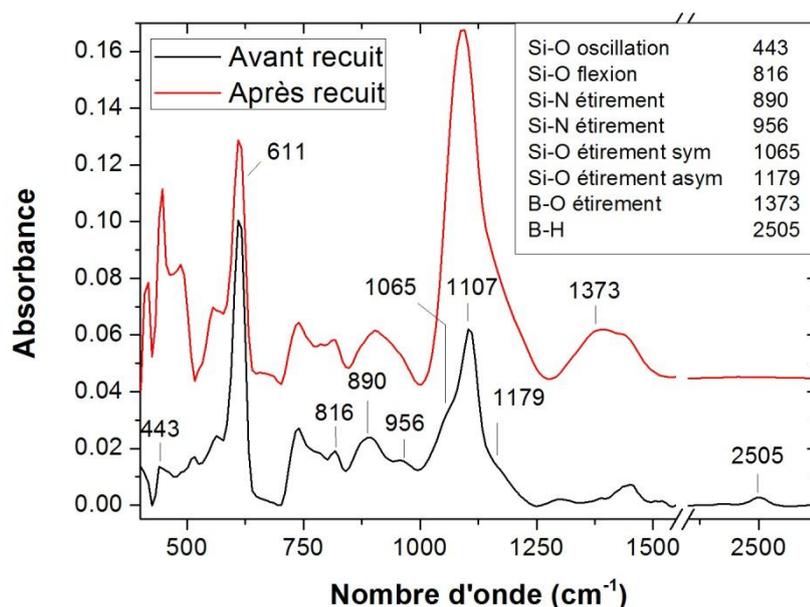
Des analyses EELS complémentaires donnent accès à la répartition 2D des atomes de silicium et de bore dans chaque échantillon. Avant le recuit, le bore est réparti avec un léger gradient (vert) sur toute l'épaisseur de la couche. A la surface, la déplétion en bore (bleu) est attribuée à la formation d'un oxyde natif, apparu après dépôt, puisqu'il s'est écoulé plusieurs semaines entre le dépôt et l'analyse EELS. Une accumulation de bore (rouge) - corrélée à la CVD bore qui se produit à l'entrée des gaz dans le tube PECVD avant l'allumage du plasma (voir §I.1.2)- est observable à l'interface avec le c-Si (noir). La présence de cette fine couche d'interface, qui a un indice de réfraction plus élevé ( $>2,0$ ), peut alors expliquer l'indice  $n$  effectif plus haut ( $n=1,9$ ) mesuré précédemment dans le cas d'un  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  fin. Après recuit, la cartographie EELS donne accès à la composition relative de la bicouche. On observe que le bore a quitté la couche de  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  de la surface vers la couche d'interface très riche en bore (jaune) et très pauvre en silicium (bleu).

Une analyse dispersive en énergie (EDX) a été réalisée dans le volume de la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  recuite. Celle-ci possède un ratio O/Si de 2,0 ce qui corrobore la structure de  $\text{SiO}_2$  stoechiométrique intuitée par la mesure d'indice (ellipsométrie). D'autre part, des images réalisées par STEM avec une plus haute résolution ont indiqué que la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  déposée n'est pas cristalline. Après recuit, la bicouche ( $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  +couche d'interface riche en bore) reste amorphe.

## I.2.3 Modification de l'environnement chimique du bore

## I.2.3.a. Analyse FTIR

Les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  ont été caractérisées par FTIR en transmission avant et après le recuit de diffusion de façon à déterminer les évolutions de liaisons atomiques. Les spectres issus de ces analyses sont présentés sur la Figure III-9 suivante :



**Figure III-9 : Spectres FTIR d'une couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  de ~60nm avant (noir) et après (rouge) recuit de diffusion à 940°C-30min. La position des pics a été mise en évidence et un offset vertical a été ajouté pour plus de clarté.**

Les pics d'absorption situés à 611 et 1107 $\text{cm}^{-1}$  représentent respectivement le substrat c-Si et l'oxyde de silicium natif [Xu12]. La couche déposée montre les signatures caractéristiques des liaisons Si-O d'un oxyde de silicium, à savoir des modes : d'oscillation à 443 $\text{cm}^{-1}$ , de flexion à 816 $\text{cm}^{-1}$ , d'étirement symétrique à 1065 $\text{cm}^{-1}$  et d'étirement asymétrique à 1179 $\text{cm}^{-1}$  [Shokri09][Luna09]. D'autres pics à 890 et 956  $\text{cm}^{-1}$  sont liés aux modes d'étirement des liaisons Si-N [Hussein07] et confirment que les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  sont bien des couches d'oxynitride de silicium dopées au bore. Ceci s'explique par l'utilisation de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) comme précurseur lors du dépôt [Alayo98]. Pendant le recuit, des changements majeurs interviennent :

- Tout d'abord, une perte de l'hydrogène a lieu puisque le pic de la liaison B-H (à 2505 $\text{cm}^{-1}$  [Shen81]) disparaît totalement après recuit. et n'est remplacé par aucun nouveau signal net impliquant l'hydrogène (liaisons Si-H, N-H ou O-H). Il a été vu précédemment sur le profil SIMS que les atomes d'hydrogène quittent le volume du  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  et s'accumulent

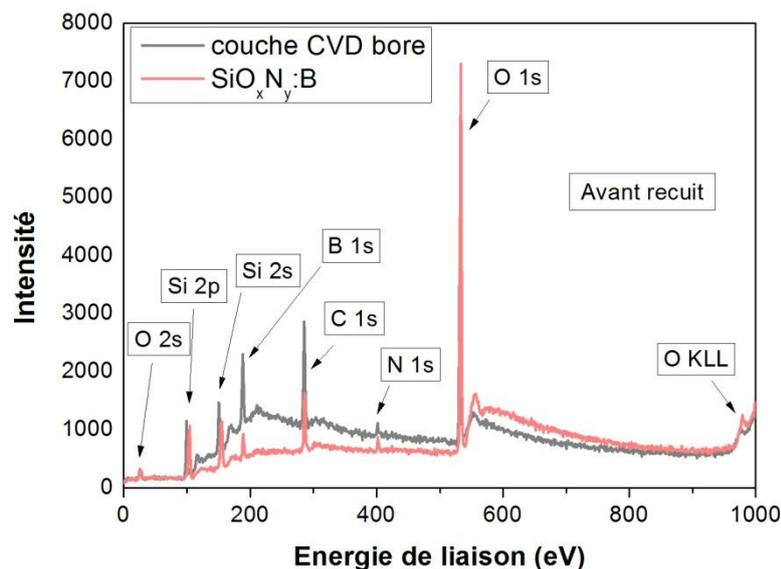
au niveau de l'interface SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B /couche d'interface riche en bore. Il est aussi supposé qu'une grande quantité de ces atomes exo-diffuse à la surface de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B.

- Les pics liés à la liaison Si-O sont plus intenses après recuit, traduisant une densification de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B (augmentation du nombre de liaisons Si-O) liée à la diffusion du bore mais aussi à celle de l'hydrogène [Keipert11] ainsi qu'à l'incorporation de l'oxygène observée par SIMS et ellipsométrie.

- A 1373cm<sup>-1</sup>, un pic typique du mode d'étirement de la liaison B-O apparaît [Hussein07][Hao14]. Ceci peut signifier le réarrangement des atomes de bore dans la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B, et/ou corroborer la croissance de la couche d'interface riche en bore, sous la forme d'un oxyde de bore<sup>54</sup>.

### 1.2.3.b. Analyse XPS

La cartographie EELS de la couche après dépôt a mis en évidence la couche d'interface induite par la CVD bore. Afin de définir la composition du diélectrique et de cette couche d'interface riche en bore, des analyses XPS ont été menées. Pour décorréler le signal de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B<sup>55</sup> (PECVD) de celui de la couche d'interface (CVD), deux échantillons ont été fabriqués avec ou sans allumage du plasma (nommés respectivement SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B et CVD bore). Le spectre XPS général présente les éléments caractéristiques (Si, O et B) que l'on peut attendre dans une couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B<sup>56</sup> (cf. Figure III-10).



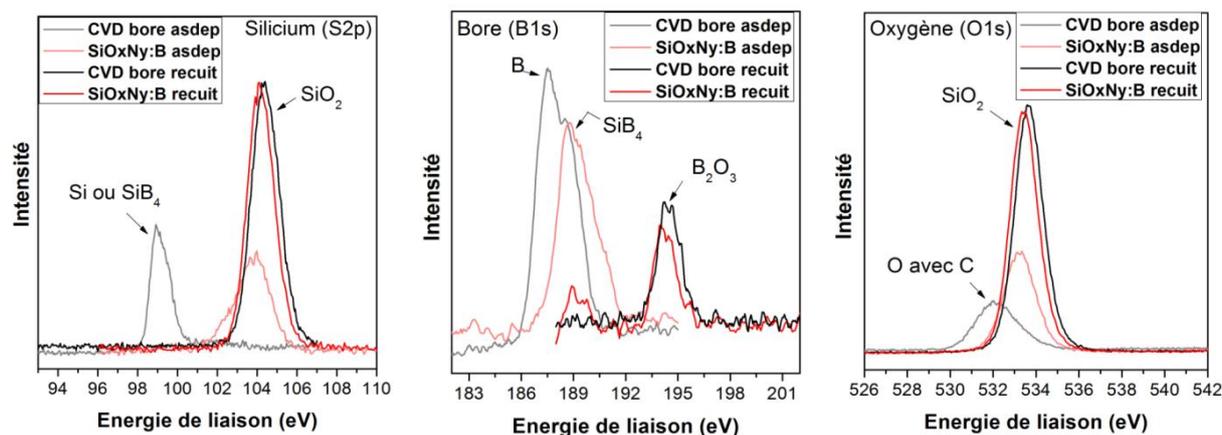
**Figure III-10 : Spectre XPS général pour les couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B et CVD bore, avant recuit thermique (940°C-30min).**

<sup>54</sup> Les profils SIMS ne semblent néanmoins pas corroborer cette hypothèse.

<sup>55</sup> Couche d'épaisseur 36nm.

<sup>56</sup> Ces analyses montrent aussi une contamination carbone en surface pour les deux échantillons.

Les fenêtres relatives au silicium, à l'oxygène et au bore facilitent l'analyse des résultats (cf. Figure III-11). Avant le recuit (lignes fines), les deux échantillons sont bien différents l'un de l'autre. Dans le  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  (lignes rouges), le bore est exclusivement lié au silicium (B-Si) alors que la couche CVD bore (lignes noires) arbore des liaisons de type B-Si et B-B.



**Figure III-11 : Fenêtres XPS associées aux éléments Si, B et O pour les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  et CVD bore, avant (asdep) et après recuit thermique (940°C-30min).**

Après traitement thermique (lignes épaisses), des liaisons B-O et Si-O sont présentes dans les spectres XPS de ces deux échantillons et trahissent la formation de l'oxyde pendant le recuit. L'oxydation de la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  est une nouvelle fois confirmée<sup>57</sup>. Dans le cas de l'échantillon CVD bore, le réarrangement du bore avec l'oxygène est total (aucune liaisons B-Si ni B-B n'est détectée) : avec le recuit, la couche CVD bore se trouve sous la forme oxydée  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Dans la réalité, cette couche est recouverte par du  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  mais il a été démontré que celui-ci est oxydé en volume : on peut alors penser que l'oxydation en volume atteint aussi cette couche CVD bore. Dans ce cas, on peut alors supposer que la structure de la couche CVD bore devient similaire à celle du  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Le développement et la caractérisation structurale des couches diélectriques  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$ , avant et après recuit, a donc permis de mettre en évidence :

- la composante CVD du dépôt par PECVD-LF (identifiée comme une couche  $\text{SiB}_4$  en XPS). Celle-ci amène des propriétés significatives en dopage mais leur uniformité est insuffisante ;
- la croissance/oxydation en volume de la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  pendant le recuit (facteur  $\sim 2$  en épaisseur). Il ne s'agit pas simplement d'une déplétion de bore conduisant à une

<sup>57</sup> Rappel : oxydation déjà déduite par ellipsométrie ( $n=1,45$ ) et EDX ( $\text{O/Si}=2,0$ ).

augmentation de la proportion relative d'oxygène, mais bel et bien d'un apport supplémentaire d'oxygène de l'atmosphère. L'intégration d'une couche barrière SiN<sub>x</sub> bloque ce phénomène.

- l'oxydation de la couche CVD d'interface sous la forme (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- la disparition de l'hydrogène (analyse XPS). Malgré le fait que le SIMS ne confirme pas ce fait, la partie suivante (qui traite de la passivation des couches) semble dire que l'hydrogène est vraiment parti.

La couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B a comme vocation de servir de source dopante pour la formation d'un émetteur dopé p<sup>+</sup> par diffusion des atomes de bore dans le substrat c-Si. La qualification des propriétés électriques de ces émetteurs est synthétisée dans la seconde partie de ce chapitre.

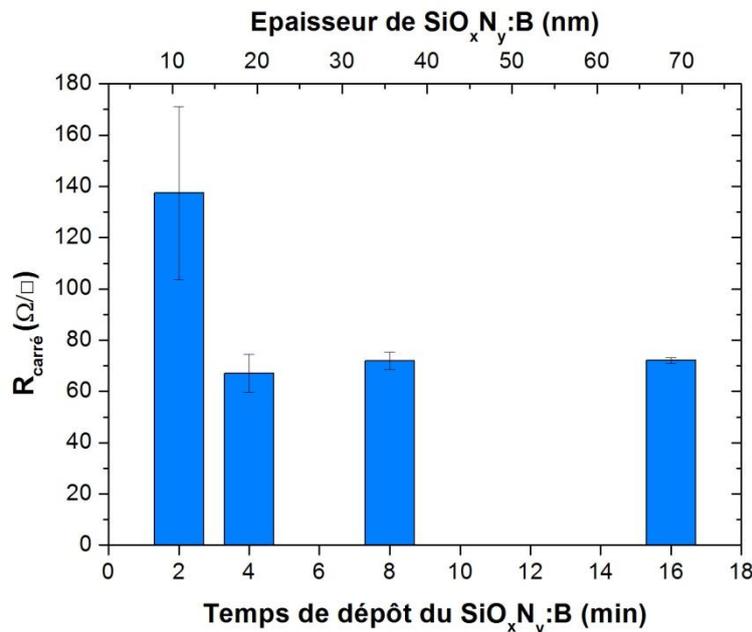
## II. Qualification électrique des émetteurs bore

Les émetteurs bore référence de l'INES, obtenus par diffusion gazeuse  $\text{BCl}_3$  lors de la fabrication des cellules n-PERT, possèdent une  $R_{\text{carré}}$  comprise entre 60 et 90  $\Omega/\square$  et une uniformité ne dépassant pas les 5% sur substrat de taille industrielle (156psq). Des valeurs de  $(iV_{\text{co}}, J_{0e})$  de l'ordre de (660mV, 80 fA/cm<sup>2</sup>) sont atteintes par passivation<sup>58</sup>  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  de ces émetteurs. L'objectif de cette thèse est d'obtenir des performances au moins équivalentes, à partir d'une source dopante alternative. Cette partie propose d'étudier tout d'abord l'influence de certains paramètres du dépôt et du recuit afin d'identifier ceux permettant un bon contrôle du dopage. Ensuite, les performances de structures symétriques  $p^+/n/p^+$  sont comparées à celles issues d'une diffusion  $\text{BCl}_3$  (en termes de profil de dopage, uniformité de dopage, et niveau de passivation).

### II.1 Dopage issu de la diffusion du bore depuis la couche $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$

#### II.1.1 Epaisseur de la couche et adsorption du bore

La réalisation du dopage bore des émetteurs à partir des couches diélectriques  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  développées et caractérisées précédemment a été évaluée par mesures 4-pointes. Dans la Figure III-12 ci-dessous, les propriétés électriques des émetteurs obtenus ( $R_{\text{carré}}$ , uniformité<sup>59</sup>) sont reportées en fonction de l'épaisseur de la couche dopante  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  :



**Figure III-12 : Valeurs moyennes de  $R_{\text{carré}}$  et d'uniformité de dopage en fonction du temps de dépôt et de l'épaisseur de la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ .**

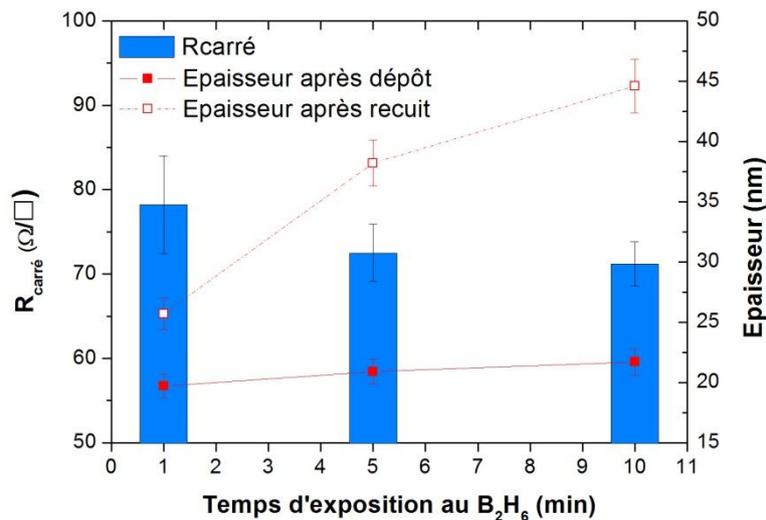
<sup>58</sup> Budget thermique de l'oxydation :  $>800^\circ\text{C}$ ,  $>15\text{min}$ .

<sup>59</sup> L'uniformité est ici représentée par les barres minimum-maximum.

Une couche d'épaisseur inférieure à 20nm ne semble pas apporter une quantité de bore suffisante à la diffusion : la  $R_{\text{carré}}$  est élevée et l'uniformité très dégradée. Bien que l'uniformité du dopage soit améliorée à mesure que la couche s'épaississe, le dopage de l'émetteur n'est pas impacté ( $\sim 72\Omega/\square$ ). L'épaisseur de la couche ne limite donc pas le dopage, excepté pour des épaisseurs inférieures à 20nm pour lesquelles la dimension finie de la source dopante doit être considérée.

L'influence de la composante CVD bore - mise en évidence dans la partie précédente - a été évaluée ici en termes de dopage, en faisant varier la durée d'introduction des gaz avant l'allumage du plasma de 1 à 10min. Dans la suite, cette durée est appelée temps d'exposition au flux de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. L'épaisseur des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B avant et après recuit (incluant la couche d'interface riche en bore) ainsi que la  $R_{\text{carré}}$  des émetteurs correspondant sont présentées (Figure III-13).

L'augmentation du temps d'exposition au flux de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> - pour une durée de dépôt plasma fixe - conduit à un empilement déposé plus épais (qui passe de 20nm à 23nm), imputé à l'épaississement ( $\sim 2\text{nm}$ ) de la couche CVD bore.



**Figure III-13 :  $R_{\text{carré}}$  et épaisseur de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B en fonction du temps d'exposition au flux de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> avant l'allumage du plasma.**

Comme reporté précédemment, l'épaisseur du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B recuit augmente significativement. Néanmoins la présente étude met en évidence le fait que la préexposition prolongée au flux de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> favorise le mécanisme de croissance (lors du recuit). Une exposition de 10min conduit à une croissance de 20nm du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B alors qu'une exposition de 1min induit une croissance de seulement 5nm. Dans ce cas, on peut penser que la couche CVD bore agit comme une barrière de diffusion de l'oxygène dans le substrat c-Si : ceci aurait pour conséquence d'augmenter la concentration d'oxygène en surface et favoriserait la

croissance du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ . Le temps d'exposition du substrat c-Si au flux de  $\text{B}_2\text{H}_6$  avant d'allumer le plasma constitue donc un levier pour contrôler l'épaisseur finale du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  recuit.

En revanche, le dopage est aussi impacté par la réduction du temps d'exposition: la différence de  $7\Omega/\square$  observée sur la  $R_{\text{carré}}$ , dans le domaine expérimental investigué, confirme que la couche CVD bore participe effectivement au dopage. Une tendance analogue est mise en évidence dans la littérature [Tseng96] [Sarubbi09].

En parallèle, une recherche bibliographique a montré que l'adsorption du bore n'a pas lieu sur les oxydes de silicium [Nishizawa90]. En guise de vérification, des dépôts de couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  (avec et sans allumage plasma) ont été réalisés sur des substrats préalablement oxydés thermiquement (épaisseur( $\text{SiO}_2$ ) = 10nm). Les paramètres ellipsométriques (n, k et épaisseur) du  $\text{SiO}_2$  sont identiques avant et après exposition au  $\text{B}_2\text{H}_6$ , signe de l'absence d'adsorption significative du bore sur l'oxyde. Qui plus est, la  $R_{\text{carré}}$  mesurée sur ces échantillons<sup>60</sup> s'est avérée très élevée ( $>500 \Omega/\square$ ), signe de l'importance de cette couche adsorbée/CVD sur le mécanisme de dopage bore.

### II.1.2 Quantité de bore incorporée

La concentration de bore dans la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  peut aussi avoir un impact sur le dopage de l'émetteur à l'issue de la diffusion. Le paramètre pilotant l'incorporation de bore lors du dépôt de la couche diélectrique est évidemment le débit de diborane. Plusieurs échantillons ont été réalisés en faisant varier le débit de diborane (de 100 à 700sccm) lors du dépôt (pour rappel, les résultats présentés jusque maintenant utilisent le paramétrage présenté dans le Tableau III-1 et donc un débit de 500sccm). La Figure III-14 montre la variation de l'épaisseur et de l'indice n en fonction des conditions de dépôt. Une diminution du  $\text{B}_2\text{H}_6$  entraîne une augmentation de l'épaisseur de couche déposée (signe d'une moindre dilution des gaz  $\text{SiH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$ ), ainsi qu'une diminution de son indice n. La diminution de l'indice serait liée à une réduction de la teneur en bore dans le  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  avant recuit.

Après traitement thermique, l'épaisseur et l'indice suivent des tendances inverses.

Aucune croissance de la couche n'est observée pour un débit de 100sccm. La quantité de bore présente dans la couche « PECVD » (couche supérieure de l'empilement) constitue donc un levier pour contrôler l'épaisseur finale du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  recuit.

Les valeurs de  $R_{\text{carré}}$  des émetteurs associés à chaque débit sont données à la Figure III-15. Un débit de diborane inférieur à 300sccm n'est pas suffisant pour garantir un dopage et une uniformité acceptables. Au-dessus de cette valeur, les deux paramètres sont indépendants

<sup>60</sup> Incluant ceux soumis au plasma.

du débit de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dans les conditions de dépôts utilisées. Cette observation peut être due à une limitation du dopage par les conditions de recuit et /ou à la diffusivité du bore.

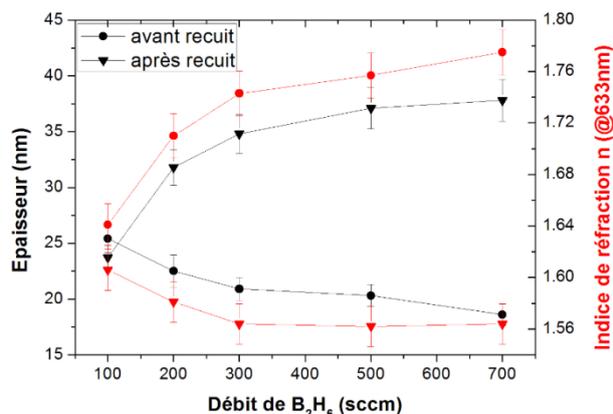


Figure III-14 : Variation de l'épaisseur et de l'indice n des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B en fonction du débit de diborane, avant et après recuit.

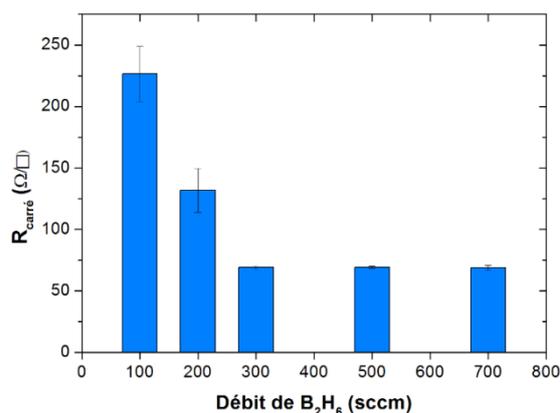


Figure III-15 : Variation de la R<sub>carré</sub> en fonction du débit de diborane injecté pendant le dépôt.

## II.2 Paramètres de recuit

Il a été vu lors du développement des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B que l'ajout d'une barrière SiN<sub>x</sub> (PECVD-LF) semble bloquer la diffusion de l'oxygène. Il semble donc intéressant d'étudier l'impact de la température et de la durée du recuit sur la diffusion du bore issus de couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B seules et d'empilements SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B -SiN<sub>x</sub>.

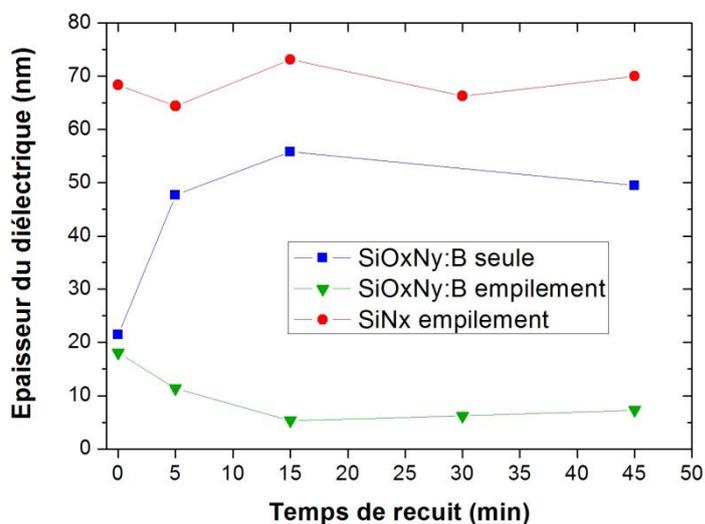
### II.2.1 Influence de la durée

Des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B seules (~20nm) et des empilements SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B-SiN<sub>x</sub><sup>61</sup> (~20nm/70nm) ont été recuites sous argon à 940°C avec une durée de pallier variant de 5 à 45 minutes. La variation de l'épaisseur de chaque couche diélectrique est tracée sur la Figure III-16. On observe clairement la croissance de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B seule entre 0 et 15min de recuit. Pour une durée de recuit supérieure, son épaisseur se stabilise. Ces mesures d'ellipsométrie ont par ailleurs été validées par imagerie (mesures des sections transverses de ces échantillons au STEM).

Dans le cas de l'empilement, aucune croissance n'est observée du fait de l'imperméabilité du SiN<sub>x</sub> à l'oxygène de l'atmosphère. Au contraire, l'épaisseur du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B semble diminuer avec le recuit ; cependant cette réduction excessive (-15nm environ) ne peut pas être attribuée entièrement à une densification de la couche mais plutôt à un problème de paramètres lors de la convergence du modèle ellipsométrique.

<sup>61</sup> La couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B dans l'empilement est identique à celle des échantillons SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B seule.

En parallèle, la détermination de l'indice de réfraction a montré une modification structurale de la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  (i.e. le réarrangement des liaisons, vraisemblablement associé au phénomène d'oxydation) ayant lieu dans les premières minutes du recuit ( $n$  chute  $n$  de 1,72 à 1,51 pour  $t < 5\text{min}$ ).



**Figure III-16 : Variation de l'épaisseur des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  et  $\text{SiN}_x$  en fonction du temps de recuit ( $940^\circ\text{C}$ ) pour les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  seules et les empilements  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$  (l'épaisseur respective des films  $\text{SiN}_x$  et  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  ont été séparées).**

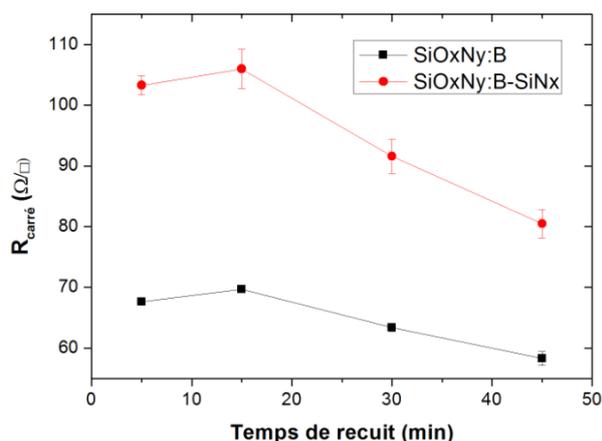
La Figure III-17 montre la tendance (pour le moins attendue) suivie par la  $R_{\text{carré}}$  en fonction du temps de recuit des couches : de manière globale celle-ci diminue à mesure que la durée du pallier de recuit augmente. On notera cependant que cette diminution est différée : entre 5 et 15min de recuit, la  $R_{\text{carré}}$  est identique<sup>62</sup>.

Les valeurs avec  $\text{SiN}_x$  sont décalées mais suivent la même tendance que les  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  seules. Cette différence de  $R_{\text{carré}}$  importante entre les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  seules et les empilements  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$  sera discutée dans le paragraphe III.2.3.

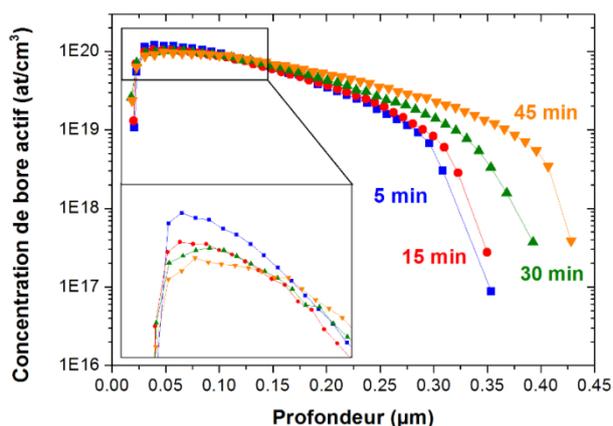
Les profils de dopages associés ont été mesurés par ECV après retrait chimique de la couche diélectrique  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  seule (Figure III-18). Outre le fait que le profil s'allonge (logiquement) avec le temps de recuit, on observe que la concentration de surface de l'émetteur diminue. Un tel comportement suggère :

- soit un épuisement du réservoir de bore que constitue le  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  ;
- soit une rétrodiffusion du bore dans le diélectrique (affinité de B dans le  $\text{SiO}_x$  [Colby76]).

<sup>62</sup> Ce phénomène pourrait être lié à la croissance/oxydation de la couche d'interface très riche en bore. Cette croissance pourrait être dominante (voire nécessaire) devant la diffusion du bore dans le substrat c-Si.



**Figure III-17 :** Variation de la  $R_{\text{carré}}$  en fonction du temps de recuit pour les couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B seules et les empilements SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B-SiN<sub>x</sub> à 940°C.



**Figure III-18 :** Profils ECV de dopage bore en fonction du temps de recuit des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B seules à 940°C. L'encart est un zoom des profils en surface.

Les SIMS présentés précédemment indiquent cependant une forte concentration résiduelle de bore post recuit ( $>1\text{e}22 \text{ at/cm}^3$ ) qui tend à infirmer la première hypothèse au profit de la seconde.

### II.2.2 Influence de la température

Cette fois la durée de recuit est fixée (30min) tandis que la température de pallier varie de 900 à 1020°C. La figure III-19 montre une diminution logique de la  $R_{\text{carré}}$  à mesure que la température augmente. Il est alors possible d'atteindre des émetteurs avec une  $R_{\text{carré}}$  inférieure à 30Ω/□ dans la gamme de température étudiée. Les profils ECV associés ont été tracés à la Figure III-20 pour les couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B seules. La concentration de surface ne varie pas ou très peu avec la température contrairement à la profondeur de l'émetteur diffusé, ce qui confirme l'hypothèse d'une rétrodiffusion du bore dans le SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B pour des temps de recuit longs.

Dans un cas (durée) comme dans l'autre (température) :

- aucune influence n'est observée sur l'indice n de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B (qui passe de 1,70 à 1,45 lors du recuit);
- le ralentissement de la diffusion bore dans le cas SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B-SiN<sub>x</sub> (valeurs de  $R_{\text{carré}}$  plus élevées liées à un profil de dopage à la fois moins concentré en surface et moins profond), abordé ici, sera évalué plus finement au moment de l'intégration de la couche dopante en procédé cellule.

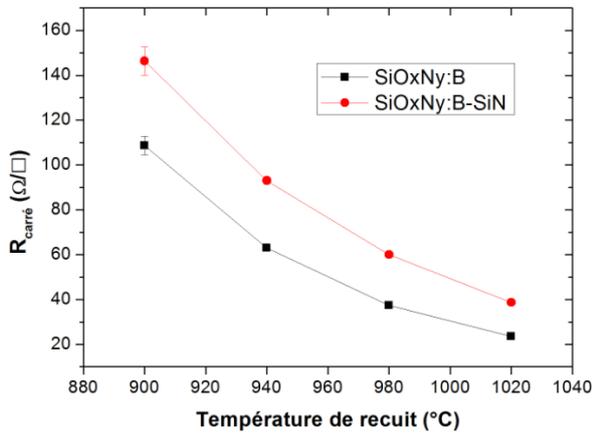


Figure III-19 : Variation de la  $R_{carré}$  en fonction de la température de recuit pour les couches  $SiO_xN_y:B$  seules et les empilements  $SiO_xN_y:B-SiN_x$  pendant 30min.

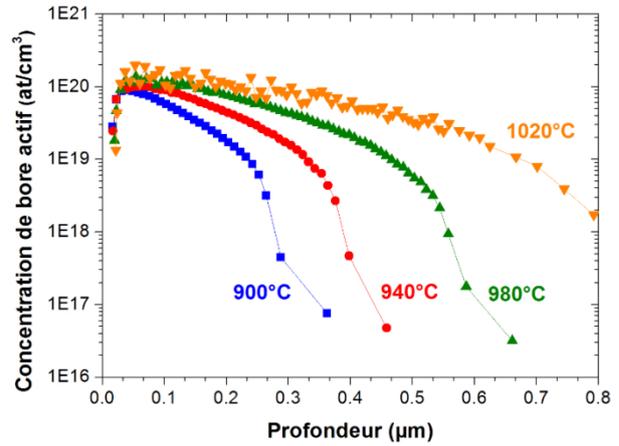


Figure III-20 : Profils ECV de dopage bore en fonction de la température de recuit des couches  $SiO_xN_y:B$  seules pendant 30min.

### II.3 Performances des structures symétriques

#### II.3.1 Qualité électrique de l'émetteur

##### II.3.1.a. Autour du dopage

Il est bien connu que la diffusion gazeuse ( $BCl_3$  ou  $BBr_3$ ) et l'implantation ionique offrent la possibilité d'obtenir des émetteurs avec un bon dopage et une bonne uniformité sur substrats industriels de grande de taille. La recette standard de diffusion gazeuse  $BCl_3$  de l'INES donne notamment des émetteurs bore dont la  $R_{carré}$  moyenne vaut  $71,3 \Omega/\square$  avec une bonne uniformité (3,3%). Il a été vu dans les paragraphes précédents que le dopage de l'émetteur  $p^+$  issu d'un oxynitride de silicium dopé au bore peut être contrôlé en ajustant les conditions de dépôt et de recuit.

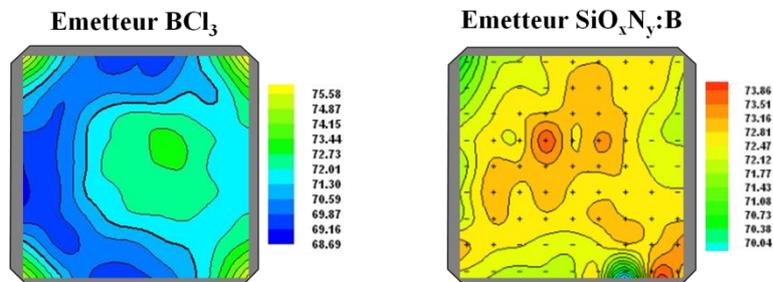


Figure III-21 : Cartographies en  $R_{carré}$  des émetteurs issus d'une diffusion  $BCl_3$  et d'une couche  $SiO_xN_y:B$ , mesurées par 4-points en 81 points.

De manière à reproduire les performances d'un émetteur diffusé BCl<sub>3</sub>, les paramètres de l'émetteur issu du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B ont été optimisés. Les propriétés, R<sub>carré</sub> et profil de dopage, des émetteurs issus d'une diffusion gazeuse BCl<sub>3</sub> et d'une couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B (diélectrique) ont été comparées. La Figure III-21 présente les cartographies en R<sub>carré</sub> des émetteurs de chaque type. L'émetteur obtenu à partir du diélectrique optimisé a une R<sub>carré</sub> moyenne similaire (72,5Ω/□) et une très bonne (2,5%).

Les profils de dopage bore correspondants, mesurés après une étape d'oxydation thermique humide, sont présentés sur la Figure III-22. Le profil de l'émetteur standard a une concentration maximale de 9,5e19 at/cm<sup>3</sup> et une profondeur de 400nm. Celui de l'émetteur diélectrique affiche une concentration maximale légèrement plus basse (7,8e19 at/cm<sup>3</sup>). Ces deux émetteurs, relativement similaires, possèdent des résistivités de contact identiques (ρ<sub>c</sub> = 3-5 mΩ.cm<sup>2</sup>), ce qui permet d'avoir un bon contact par sérigraphie dans les deux cas.

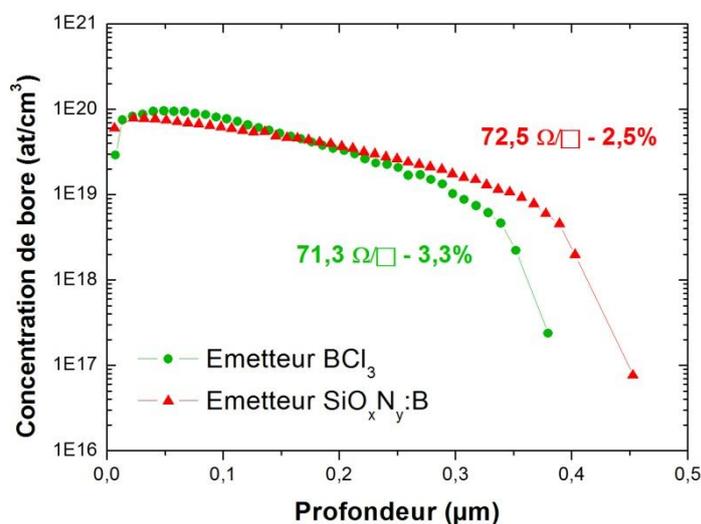


Figure III-22 : Comparaison des profils de dopage des émetteurs bore issus de la diffusion gazeuse BCl<sub>3</sub> et de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B.

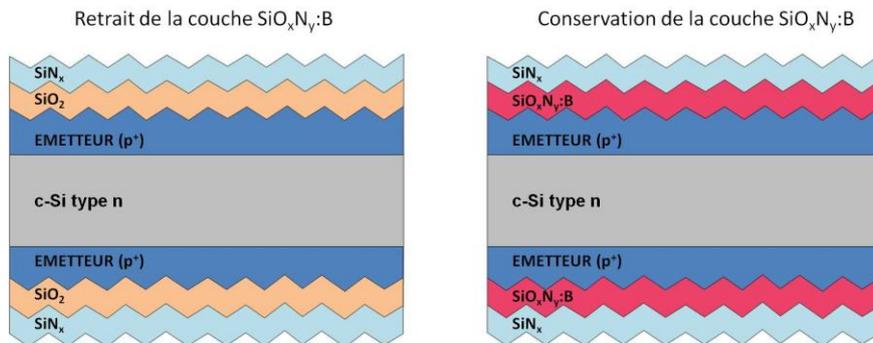
### II.3.1.b. Propriétés de passivation

Les émetteurs p<sup>+</sup> issus des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B sont donc comparables du point de vue du dopage à ceux issus de la diffusion gazeuse mais avant de les intégrer dans une architecture de cellule, il est nécessaire d'évaluer leur qualité électrique et leur passivation. Cette évaluation a été réalisée sur structure de type p<sup>+</sup>/n/p<sup>+</sup> en mesurant les valeurs de tension de circuit ouvert implicite, iV<sub>co</sub>, et de densité de courant de saturation de l'émetteur, J<sub>0e</sub>. Des substrats texturés double face en silicium cristallin 156psq ont été utilisés de manière à se placer dans les conditions d'un substrat destiné à la fabrication d'une cellule solaire.

Trois types d'échantillons symétriques ont été préparés (cf. Figure III-23) :

- émetteurs  $\text{BCl}_3$  (1);
- couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  retirées (2);
- couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  conservées (3).

Après l'étape de diffusion, les échantillons (1) et (2) ont été nettoyés chimiquement (RCA) puis ont subi une oxydation thermique menant à la formation d'une couche de  $\text{SiO}_2$  de 10nm. Dans un second temps, les échantillons (1), (2) et (3) reçoivent une couche antireflet en  $\text{SiN}_x$  (70nm) déposée à  $450^\circ\text{C}$ <sup>63</sup>. Les échantillons (3) ont été considérés de façon à évaluer les propriétés intrinsèques de passivation de la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ . Tous les échantillons ont finalement été recuits par firing puis mesurés par QSSPC.



**Figure III-23 : Structures symétriques  $p^+/n/p^+$  utilisées lors de l'évaluation de la passivation des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  avec retrait (2) ou conservation (3) des diélectriques dopés.**

Les résultats de ces mesures (Figure III-24) indiquent que des valeurs de  $iV_{co}$  et de  $J_{0e}$  analogues sont obtenues pour les structures (1) et (2), passivées par l'empilement  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ . Des valeurs de  $V_{co}$  identiques à celles obtenues par diffusion gazeuse, peuvent donc être atteintes pour des cellules solaires faisant intervenir un  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  pour la formation de l'émetteur  $p^+$ . Un  $J_{0e}$  moyen de  $86 \text{ fA/cm}^2$  est mesuré pour les échantillons (2), ce qui confirme la bonne qualité électrique de l'émetteur diffusé à partir d'une couche diélectrique dopée.

En revanche, les échantillons (3), qui ont conservés les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ , ne montrent aucune passivation : leur  $iV_{co}$  chute sous la barre des 600mV et leur  $J_{0e}$  s'envole ( $>1400 \text{ fA/cm}^2$ )<sup>64</sup>.

<sup>63</sup> Il ne s'agit pas de la couche  $\text{SiN}_x$  développée par PECVD-LF, décrite dans le paragraphe I.1.4 mais de la couche antireflet « standard » utilisée à l'INES.

<sup>64</sup> Le pic d'hydrogène vu en SIMS se situe à l'interface couche riche en bore/ $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  : il ne participe donc pas à la passivation de l'interface c-Si/couche riche en bore.

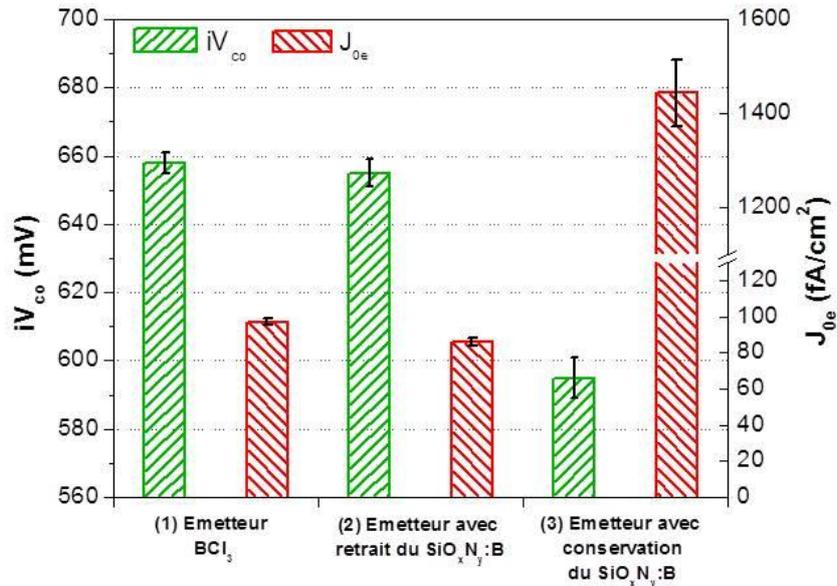


Figure III-24 : Comparaison des  $iV_{co}$  et  $J_{0e}$  pour les échantillons (1), (2) et (3).

### II.3.2. Impact du procédé d'élaboration sur les propriétés en volume du substrat

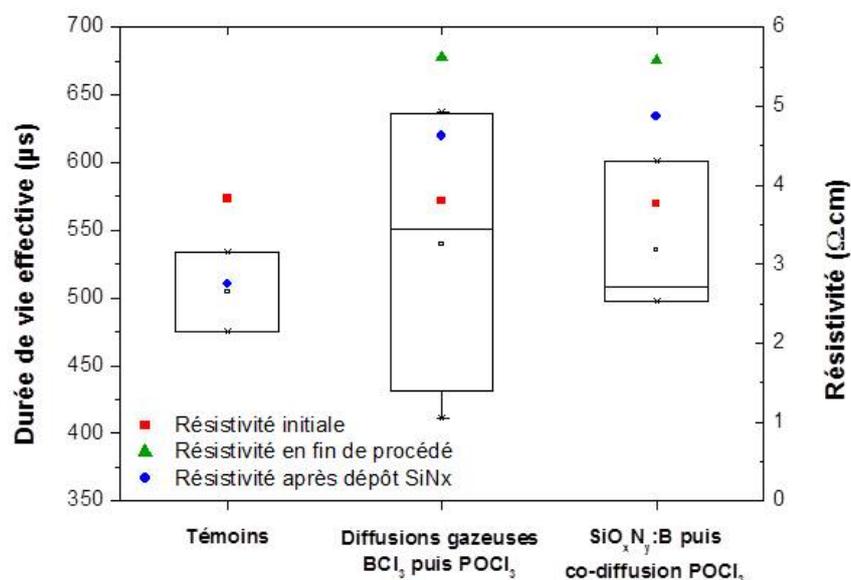
Au cours d'un procédé de fabrication, les durées et températures des différentes étapes thermiques peuvent affecter les propriétés des substrats c-Si (Cz car riches en oxygène)

- En particulier, les donneurs thermiques<sup>65</sup> (DT) sont des dopants qui apparaissent dans le silicium riche en oxygène, et impactent la résistivité du substrat [Cazcarra80]. Les DT sont générés lorsque les substrats sont recuits à une température comprise entre 450 et 600°C alors que des températures plus hautes causent leur destruction. Les DT étant des dopants de type n, une augmentation de leur densité conduirait à une diminution de la résistivité des substrats considérés ici.

- L'oxygène est aussi responsable de la dégradation de la durée de vie (dimères O<sub>i</sub>-O<sub>i</sub>, précipités [Veirman11]) impactant tout simplement la durée de vie volumique des substrats.

Afin de confronter l'approche traditionnelle de fabrication (diffusion BCl<sub>3</sub> + diffusion POCl<sub>3</sub> puis passivation) à l'alternative SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B (codiffusion puis passivation), les échantillons symétriques précédents ont été décapés, puis passivés de nouveau avec une couche SiN<sub>x</sub> de bonne qualité afin de mesurer leur durée de vie volumique effective et leur résistivité. Des substrats « témoins » non traités ont été passivés avec la même couche pour servir de référence. La Figure III-25 présente les durées de vies effectives et les résistivités des substrats pour chacun des deux procédés employés.

<sup>65</sup> Groupements d'oxygène qui se comportent comme des donneurs d'électrons (généralement deux).



**Figure III-25 : Durées de vie effectives (boîtes) et résistivités (symboles) pour chaque procédé. La résistivité a été mesurée en début et fin de procédé de fabrication et après le dépôt de la couche SiN<sub>x</sub>.**

Les deux procédés montrent des durées de vie effectives moyennes similaires proche de la durée de vie volumique de la référence, ce qui tend à dire que le substrat ne subit pas de dégradation de la part des deux procédés. La résistivité passe de 3,8 à 5,6 Ω.cm après différents traitements haute température (diffusion, oxydation), ce qui confirme les données de la littérature. Pendant le dépôt de la couche SiN<sub>x</sub> à 450°C, de nouveaux DT sont créés, conduisant à une diminution de la résistivité du substrat (ronds bleus). Cette différence de résistivité entre les deux échantillons après la passivation n'est pas assez élevée pour impacter les valeurs de  $iV_{co}$  et indique que les budgets thermiques des deux procédés ont un impact similaire sur le matériau c-Si considéré.

Pour finir, les propriétés de passivation de précurseurs de cellule réalisés selon les deux approches<sup>66</sup> ont été évaluées. Ces précurseurs ont montrés de bons  $iV_{co}$ , de l'ordre de 660mV. Ces résultats encourageants ont donc appelé la fabrication de cellules photovoltaïques de type n PERT utilisant le procédé de dopage par couche diélectrique.

<sup>66</sup> Précurseurs p+/n/n+ réalisés, d'une part, par diffusion gazeuse B et P successives et d'autre part, par co-diffusion SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B/POCl<sub>3</sub>.

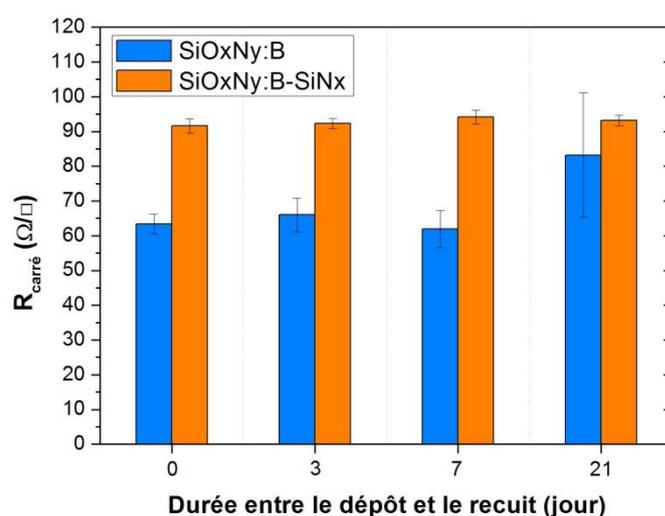
### III. Intégration en cellule photovoltaïque

Des émetteurs bore avec un dopage ( $R_{\text{carré}}$ , uniformité, profil) et une qualité électrique ( $iV_{\text{co}}$ ,  $J_{0e}$ ) équivalents à ceux réalisés par diffusion gazeuse BCl<sub>3</sub>, ont été obtenus à partir de couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B. La réalisation de cellules solaires intégrant ces couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B constitue alors la suite logique à ces travaux.

Comme abordé au Chapitre I, la technologie type n PERT développée à INES sous le nom SOLENN (pour SOLar ENhanced N-type), offre des rendements cellule moyens de 20% [Gall13]. Les couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B développées et étudiées, ont été intégrées dans deux Approches (SOLENN 1 et 2) de simplification du procédé faisant intervenir une étape de co-diffusion. Afin d'être compétitif vis-à-vis du procédé standard SOLENN, une cible en rendement de 20% a été définie sur substrat c-Si Cz de taille 239cm<sup>2</sup> (156 pseudo square). Ce chapitre présente les études visant à faciliter l'intégration des couches dopantes, avant d'aborder les performances et les limites des cellules réalisées.

#### III.1 Stabilité des couches avant recuit

Une instabilité à l'air des couches diélectriques dopées a déjà été mentionnée dans la littérature [Sokolov11] et est attribuée à la réaction du bore avec l'humidité contenue dans l'air. Une évaluation de la stabilité des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B en termes de dopage bore vis à vis de la durée séparant leur dépôt et leur recuit a donc été entreprise. Après le dépôt des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B, les échantillons ont été stockés à l'air<sup>67</sup>, sous obscurité et à température ambiante jusqu'à 3 semaines avant d'être soumis à un recuit à 940°C pendant 30min. Les valeurs de  $R_{\text{carré}}$  des différents échantillons sont présentées sur la Figure III-26.



**Figure III-26 : Evolution du dopage en fonction du temps écoulé entre le dépôt des couches et le recuit à 940°C pendant 30min.**

<sup>67</sup> Environnement de salle blanche ISO8.

On remarque qu'un stockage inférieur à une semaine n'a pas d'impact sur le dopage de l'émetteur et que l'uniformité ne dévie pas de la valeur cible initiale (<5%). Néanmoins, après trois semaines de stockage, le dopage se dégrade fortement : les valeurs de  $R_{\text{carré}}$  et d'uniformité augmentent de  $20 \Omega/\square$  et de 15% respectivement. Si l'on en croit la littérature, il s'agit d'une interaction chimique avec l'extérieur (et non pas d'une dégradation liée à la lumière, par exemple). A nouveau on peut donc considérer l'emploi d'une couche barrière pour essayer de contrer ce mécanisme. Le diélectrique  $\text{SiN}_x$  - déjà employé pour contrer l'oxydation/croissance post-recuit - est un candidat tout trouvé. Les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  recouvertes d'une telle barrière  $\text{SiN}_x$  (70nm) montrent alors une stabilité à toute épreuve.

### III.2 Co-diffusion mixte : SOLENN(1)

#### III.2.1 Détails du procédé de fabrication

La simplification de la séquence de fabrication de la structure  $p^+/n/n^+$ , proposée ici, passe par l'intégration d'une étape de co-diffusion pendant laquelle le bore et le phosphore diffusent simultanément dans le substrat c-Si. Dans un premier temps, la diffusion gazeuse du bore (à partir du  $\text{BCl}_3$ ) est remplacée par la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  et la diffusion gazeuse conventionnelle du phosphore (à partir du  $\text{POCl}_3$ ) est conservée. On parle de co-diffusion mixte (diélectrique/gaz), qui se déroule pendant l'étape de diffusion  $\text{POCl}_3$ , dans le tube associé. Le détail des étapes de ce procédé simplifié SOLENN(1) (noté S1 dans la suite) est donné à la Figure III-27.

La Figure III-28 présente les cinq phases de l'étape de co-diffusion mixte ( $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}/\text{POCl}_3$ ). Après une rampe en température ascendante, un premier palier à  $940^\circ\text{C}$  est atteint et maintenu pendant 30min de manière à former l'émetteur bore sous balayage d'azote<sup>68</sup>. Un second palier, à plus basse température, est employé lors de l'injection du  $\text{POCl}_3$  pour former le BSF phosphore. Lors de cette phase, le profil de dopage de l'émetteur ne varie quasiment pas du fait d'un coefficient de diffusion du bore bien plus faible à  $835^\circ\text{C}$  ( $6\text{e-}16 \text{ cm}^2/\text{s}$  contre  $1,5\text{e-}14 \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $940^\circ\text{C}$  [Ma09]). De ce fait, la dissociation des deux diffusions, bien qu'elles aient lieu lors de la même étape, autorise donc un contrôle quasi-indépendant des profils (émetteur et BSF).

En réalisant l'émetteur à partir du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ , il est possible de supprimer 3 étapes, ce qui réduit le procédé de fabrication n-PERT à 10 étapes. Après co-diffusion, les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  et PSG (issu de la diffusion  $\text{POCl}_3$ ) sont retirées chimiquement. La fin du procédé de fabrication est identique à celle du procédé SOLENN.

<sup>68</sup> L'azote est un gaz supposé moins inerte que l'argon (utilisé pendant les recuits du développement du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ ) mais il est généralement utilisé en industrie du fait de son coût moindre. Des tests de recuit sous atmosphère azote et argon ont été menés et n'ont montré aucune différence sur les propriétés du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  et de l'émetteur.

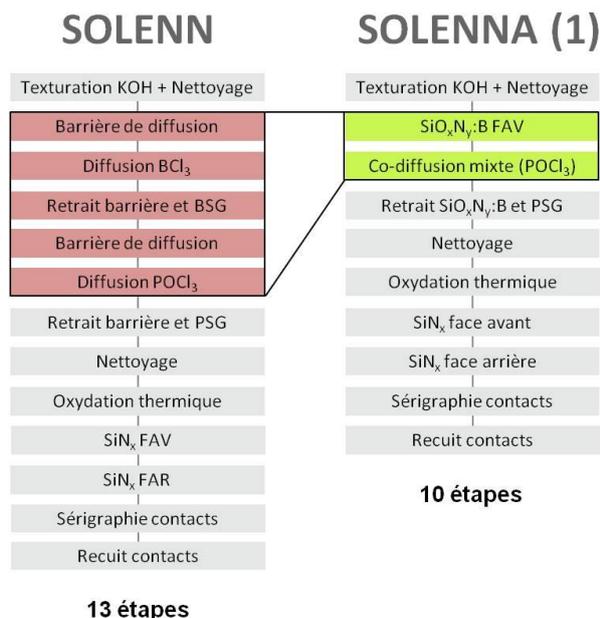


Figure III-27 : Détail des procédés SOLENN et SOLENN(1) pour la fabrication de cellules homojonction de type n PERT.

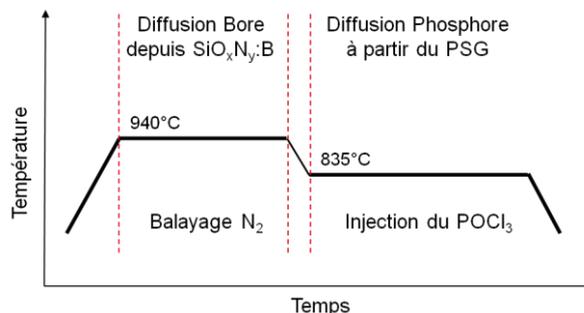


Figure III-28 : Schématisation de l'étape de co-diffusion mixte réalisée dans le tube associé à la diffusion gazeuse POCl<sub>3</sub>.

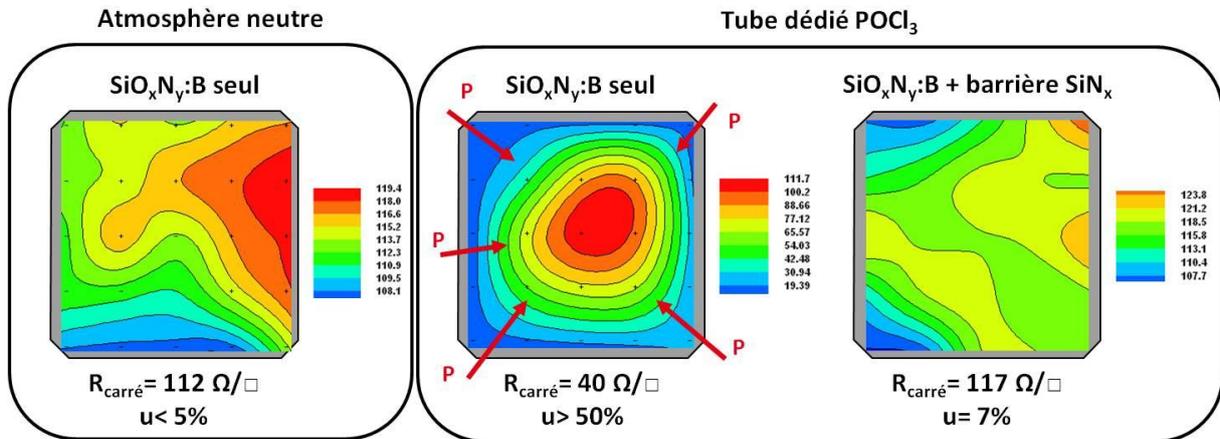
### III.2.2 Diffusion parasite du phosphore

L'étape de co-diffusion mixte est effectuée dans un tube dédié à la diffusion POCl<sub>3</sub> : il est donc indispensable que la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B soit imperméable au dopage phosphore. Afin de le vérifier, des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B déposées dans les conditions standards, ont été recuites (920°C-30min) soit dans le tube à atmosphère neutre sous balayage d'argon, soit dans le tube de diffusion dédié POCl<sub>3</sub> sous balayage d'azote (pas d'injection de POCl<sub>3</sub>). Les cartographies R<sub>carré</sub> des émetteurs p<sup>+</sup> associés sont présentées sur la Figure III-29. Les émetteurs diffusés dans le tube POCl<sub>3</sub> présentent des uniformités supérieures à 30% telle qu'en témoigne la présence d'anneaux concentriques. Ces anneaux de valeurs croissantes vers le centre du substrat traduisent la compensation du dopage bore par une diffusion parasite du phosphore.

En un sens, ce résultat est inattendu par la théorie : dans l'oxyde de silicium, il est observé que le phosphore possède une diffusivité plus faible que le bore [Ellis99]. Néanmoins, ce résultat est cohérent puisqu'il a récemment été observé par d'autres équipes de recherche travaillant sur le sujet [Wehmeier13]. Pour notre part, on peut penser à une porosité de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B (non investiguée plus avant).

Le gradient de dopage indique que le phosphore diffuse préférentiellement en bordure du substrat, ce qui se justifie par une proximité avec les éléments constituant les sources P dopantes potentielles (parois du tube, nacelle en quartz, postiches, porte-nacelles) Des

mesures ECV ont confirmé la présence de profils de phosphore en périphérie des substrats, Il est alors inconcevable d'utiliser la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  telle quelle.



**Figure III-29 : Cartographies  $R_{\text{carré}}$  d'émetteurs diffusés à 920°C pendant 30min dans un tube à atmosphère neutre ou dans le tube dédié à la diffusion  $\text{POCl}_3$ .**

Afin de rendre la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  imperméable à cette diffusion parasite, différentes voies infructueuses testées peuvent être évoquées telles que le recours à une température plus élevée de dépôt - 350°C au lieu de 250°C (on mise ici sur une densification du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  favorisant ses propriétés de barrière<sup>69</sup>) ou encore à l'augmentation de l'épaisseur de  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  (de 30nm à 150nm).

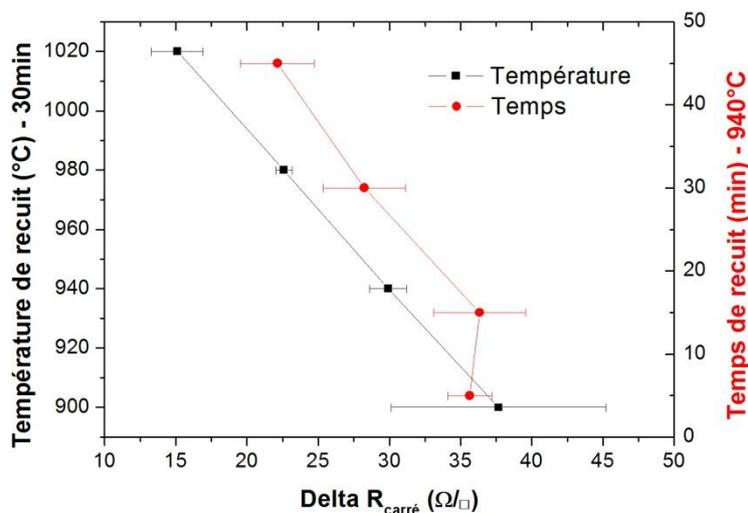
L'ajout d'une couche barrière  $\text{SiN}_x$ , comme encapsulant de la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ , a été considéré de manière à assurer les propriétés de barrière de diffusion. Le dépôt  $\text{SiN}_x$  se faisant lui aussi par PECVD-LF, à la suite du dépôt du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  dans le même équipement, n'induit pas réellement d'étape supplémentaire au procédé de fabrication. Les cartographies  $R_{\text{carré}}$  des émetteurs issus des empilements  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$  (diffusées dans le tube  $\text{POCl}_3$  avec ou sans injection de  $\text{POCl}_3$ ) sont similaires à celles obtenues dans le tube neutre sans  $\text{SiN}_x$ , et indiquent une absence de diffusion parasite du phosphore. L'empilement  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$  (20nm/70nm) déposé par PECVD-LF est donc privilégié pour la réalisation des cellules solaires.

<sup>69</sup> On notera juste que l'augmentation de l'épaisseur de  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  n'améliore pas ses propriétés de barrière (ce qui tend à légitimer l'aspect poreux mais mériterait des caractérisations complémentaires).

III.2.3 Influence de la couche  $\text{SiN}_x$ 

## III.2.3.a. Impact sur le dopage

Lors de l'étape de co-diffusion, l'utilisation d'un empilement  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$  est donc nécessaire pour contrer la diffusion parasite du phosphore. Cependant, il a été vu précédemment (voir § II-2) que l'ajout d'une barrière  $\text{SiN}_x$  par-dessus le  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  entraîne - dans des conditions de recuit inertes (atmosphère Ar) une augmentation significative de la valeur de  $R_{\text{carré}}$ , tel que rappelé par la Figure III-30 :



**Figure III-30 : Différence de  $R_{\text{carré}}$  entre les émetteurs issus des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  seules et des empilements  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$ , en fonction de la température et du temps de recuit.**

La littérature permet de justifier cet écart important entre échantillons recouverts ou non d'une barrière  $\text{SiN}_x$  [Osada95]. La différence de coefficient d'expansion thermique entre le film de  $\text{SiN}_x$  et le substrat c-Si en serait à l'origine, via la contrainte résultante à l'interface entre ces deux matériaux. D'après Osada *et al*, certains atomes de silicium de la maille c-Si migreraient dans la couche diélectrique de manière à relâcher cette contrainte. Les lacunes créées à proximité de l'interface se déplacent alors dans le volume du c-Si et recombinaient avec des auto-interstitiels Si, provoquant une sous-saturation d'auto-interstitiels Si. Or, il est connu que le bore diffuse majoritairement via des interactions avec les auto-interstitiels [Osada95] : il en résulte que la diffusion du bore est ralentie.

La couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  seule permet d'atteindre une  $R_{\text{carré}}$  de  $63\Omega/\square$  lors d'un recuit de  $940^\circ\text{C}$  pendant 30min. On estime (graphiquement) qu'une élévation de la température de  $36-38^\circ\text{C}$  ou un allongement du temps de recuit de 35 à 50°C permettrait d'obtenir une  $R_{\text{carré}}$  similaire à partir de l'empilement  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$ .

Des mesures de contraintes ont été réalisées sur nos empilements par la technique Raman<sup>70</sup> et confirment l'impact mécanique non négligeable du SiN<sub>x</sub> puisqu'elles montrent une différence dans le niveau de contrainte :

- $\sigma(\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B})=375\text{MPa}$
- $\sigma(\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x)=550\text{MPa}$ .

La différence de coefficient d'expansion thermique entre le SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B et le substrat c-Si induit, de base, une contrainte à l'interface entre ces deux matériaux mais l'ajout de la barrière SiN<sub>x</sub> amplifie ce phénomène. Le delta R<sub>carré</sub> observé s'amenuisant avec l'augmentation de la température et du temps de recuit, un réarrangement du SiN<sub>x</sub>, du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B et/ou de la maille du substrat c-Si en surface pourrait expliquer la diminution de contrainte.

### III.2.3.b. Contrôle de la contrainte induite

Afin que la diffusion du bore ne soit pas ralentie, il est nécessaire de déposer des couches barrière SiN<sub>x</sub> induisant une contrainte minimale sur la source dopante sous-jacente. La littérature propose des pistes pour contrôler la contrainte pendant le dépôt par PECVD [Mackenzie05] :

- en ajoutant une puissance haute fréquence à la basse fréquence du réacteur, ou encore ;
- en ajustant l'épaisseur et la stœchiométrie (ratio N/Si) du film ;
- en jouant sur la chimie du gaz porteur (ajout d'hélium).

La variation de l'épaisseur et de la stœchiométrie de la couche barrière SiN<sub>x</sub> fut l'approche la plus simple à mettre en place. Des échantillons ont donc été préparés en faisant varier le ratio N/Si<sup>71</sup> de la barrière SiN<sub>x</sub> entre 5,8 et 18,7 ainsi que son épaisseur entre 40 et 150nm (Figure III-31). Il apparaît que les R<sub>carré</sub> des émetteurs associés, mesurées après recuit de co-diffusion, ne sont pas significativement modifiés dans le domaine étudié. Cette observation est confirmée par Raman: la contrainte mesurée est toujours du même ordre, quel que soit le SiN<sub>x</sub> considéré.

Les analyses SIMS et ECV menées en parallèle, ne montrent que de très faibles variations en fonction du ratio N/Si. Cependant, l'activation du dopage est à la fois moindre en surface et moins profonde (cf. Figure III-32) en présence d'une couche barrière SiN<sub>x</sub> sur le SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B, ce qui confirme bien les écarts de R<sub>carré</sub> reportés à la Figure III-30.

<sup>70</sup> La contrainte mécanique présente dans un film altère les longueurs des liaisons chimiques, ce qui modifie leurs fréquences d'oscillation [Popovich11][Cho01]. On peut alors calculer la contrainte à partir du déplacement mesuré.

<sup>71</sup> Le ratio N/Si est défini par le rapport des débits de gaz:  $r = (2 \cdot \text{N}_2 + \text{NH}_3) / \text{SiH}_4$ .

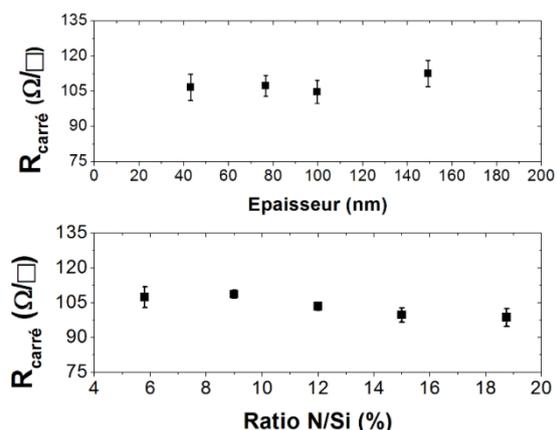


Figure III-31 : Variation de la  $R_{\text{carré}}$  en fonction de l'épaisseur (ratio=5,8) et du ratio N/Si ( $e \sim 65\text{nm}$ ), du  $\text{SiN}_x$

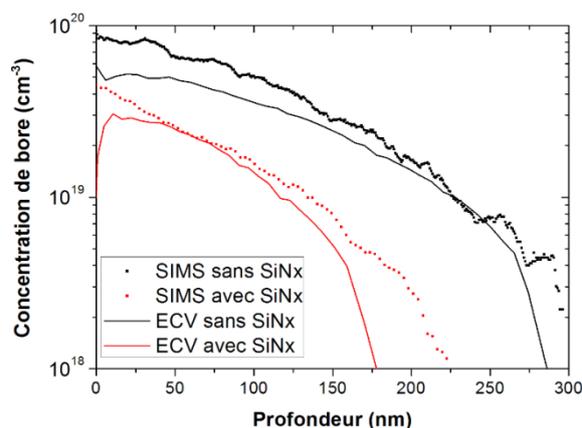


Figure III-32 : Profils SIMS et ECV du bore d'émetteurs issus de couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  ou d'empilements  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$ .

### III.2.4 Performances et limitations

#### III.2.4.a. Développement du procédé

Des cellules solaires type n PERT bifaciales ont été fabriquées suivant le procédé SOLENN(1) sur substrat de grande taille (156psq) à partir d'une co-diffusion mixte  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x/\text{POCl}_3$ . L'ajustement des paramètres de certaines étapes du procédé de fabrication a permis d'optimiser les performances de cellule :

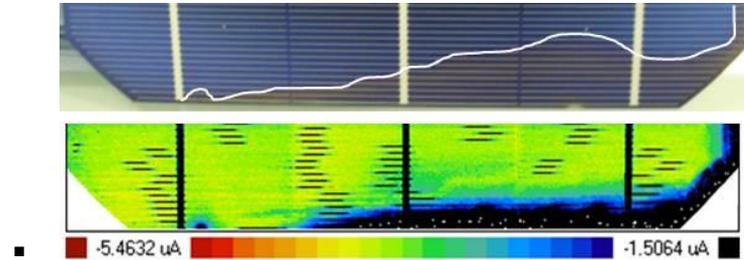
- Lors de la co-diffusion, l'arrangement des substrats à la verticale en position front to back<sup>72</sup> permet d'augmenter le dopage du BSF, dont la  $R_{\text{carré}}$  au final est de  $65\Omega/\square$ , et son uniformité (d'un facteur 2) par rapport à la position back to back<sup>73</sup>. Cela conduit à une amélioration du FF (+3%rel), consécutive à une meilleure prise de contact de la FAR.
- L'allongement de la durée du palier de diffusion bore de 10min favorise la réduction de la  $R_{\text{carré}}$  et conduit à une amélioration de la  $V_{\text{co}}$  des cellules (+6mV).
- Enfin, la réduction du temps de l'étape d'oxydation (passage de 30 à 10min) limite l'oxydation de l'émetteur, sans dégrader le niveau global de passivation (pas d'impact en  $V_{\text{co}}$ ).

Les premières cellules fabriquées à partir du procédé S1 ont montré un problème d'homogénéité (taches marron) du dépôt du  $\text{SiN}_x$  antireflet sur les bords de la face avant (cf. Figure III-33). La cartographie LBIC (pour Light Beam Induced Current) d'un morceau de

<sup>72</sup> Pour deux substrats consécutifs, la face avant du premier est en regard de la face arrière du second.

<sup>73</sup> Deux substrats consécutifs sont positionnés de manière à ce que leurs faces arrière soient en regard.

cellule présentant cette différence de couleur du nitrure de silicium montre clairement une importante zone électriquement morte, en bord de substrat. Celle-ci est attribuée à une surgravure de l'émetteur lors du retrait chimique de l'empilement  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B-SiN}_x$ <sup>74</sup>.



**Figure III-33 : Photographie et cartographie LBIC d'une cellule S1 avec gravure parasite de l'émetteur, entraînant une différence de couleur nette du  $\text{SiN}_x$  antireflet (mise en évidence).**

Ces zones mortes ont significativement impacté les performances des premières cellules fabriquées ( $\eta < 16\%$ ), limitées par le couple FF/PFF. Des mesures de résistivité spécifique de contact ( $\rho_c$ ), de résistance de ligne et de résistances série et parallèle ont été menées (cf. Tableau III-3). Les  $\rho_c$ ,  $R_c$  et  $R_l$  sont comparables à la référence SOLENN. Seule la résistance parallèle mesurée sur les cellules S1 est très faible ( $1700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), traduisant la présence de courts-circuits dans la cellule, responsables de cette chute de PFF.

**Tableau III-3 : Comparaison des différentes résistances présentes dans les cellules SOLENN et SOLENN(1).**

Procédé	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\rho_c$ ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{\text{ligne}}$ ( $\Omega/\text{cm}$ )
SOLENN	0,6	50,0	5,0	0,4
SOLENN(1)	0,5	1,7	4,8-7,0	0,5

Ces courts-circuits sont attribués à un dopage incontrôlé du bore sur la face arrière des cellules. En effet, pendant le dépôt PECVD, l'empilement  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B-SiN}_x$  est également déposé sur la tranche des cellules, et un fin liseré ( $\sim 1\text{-}2\text{mm}$ ) est observé en face arrière des substrats. Ce dernier peut être lié à un mauvais plaquage du substrat sur l'électrode en graphite, amplifié par la déformation des substrats sous l'effet de la température.

<sup>74</sup> La couche d'interface très riche en bore située entre le  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  et le substrat c-Si est très difficile à graver chimiquement et est insoluble dans les solutions à base de HF [Dominguez78]. Les temps très longs utilisés pour essayer de la retirer ont conduit à une surgravure locale de l'émetteur.

Afin de vérifier cette hypothèse, des tests d'ablation par laser ont été réalisés, diminuant ainsi la surface de la cellule S1 de 239,0cm<sup>2</sup> à 229,4cm<sup>2</sup>, soit une exclusion du bord d'environ 2-3mm. Les paramètres J(V) avant et après ablation laser (cf. Tableau III-4) indiquent que la V<sub>co</sub> ne varie pas et que le J<sub>cc</sub> est plus élevé (+0,3 mA/cm<sup>2</sup>) du fait de la suppression de la zone non contactée par les doigts en bord de cellule. Les PFF et FF sont fortement impactés par l'ablation avec des gains respectifs de +0,6% et de +1,7%, confirmant que la chute du FF est bien liée à un problème périphérique. L'élimination complète des zones mortes (156,2 cm<sup>2</sup>) confirme le potentiel de ces cellules puisque des rendements supérieurs à 19% sont mesurés.

**Tableau III-4 : Evolution des paramètres électriques d'une même cellule solaire SOLENNA(1) avec la réduction de sa surface par ablation laser des bords.**

Surface (cm <sup>2</sup> )	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>co</sub> (mV)	FF (%)	PFF (%)	η (%)
239,0	37,3	630	67,2	72,4	15,8
229,4	37,8	633	73,2	79,9	17,5
156,2	38,5	634	78,2	82,1	19,1

Dans la suite, la durée de l'étape de retrait chimique de l'empilement SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B-SiN<sub>x</sub> a été divisée, ce qui a permis de ne plus observer ce phénomène.

#### III.2.4.b. Résultats cellule et interprétation

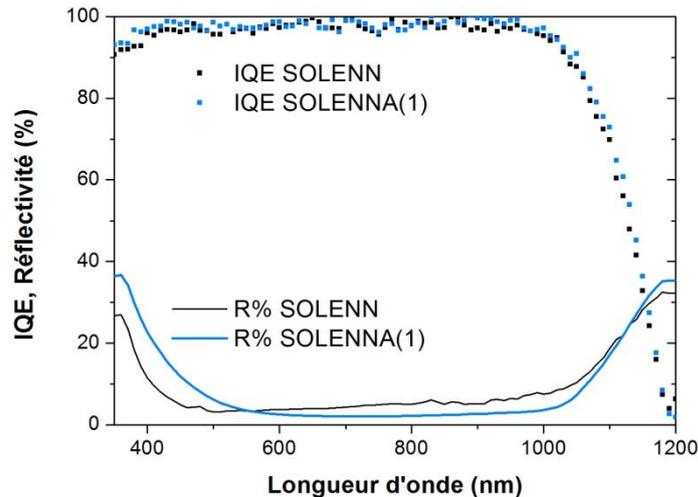
Après intégrations successives des améliorations précédemment listées, des dispositifs optimisés ont été obtenus, proposant des paramètres électriques plus satisfaisants (cf. Tableau III-5). Les performances des cellules SOLENN sont rappelées pour comparaison.

**Tableau III-5 : Paramètres électriques des meilleures cellules de type n PERT obtenues sur substrat 156psq à partir des procédés SOLENN et SOLENNA(1).**

Procédé	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>co</sub> (mV)	FF (%)	PFF (%)	J <sub>01</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	J <sub>02</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	η (%)
SOLENN [Gall13]	38,9	647	79,5	83,4	5,6e-13	3,3e-9	20,0
Meilleure cellule	39,0	647	79,8	83,5	5,1e-13	1,7e-9	<b>20,1</b>
SOLENNA(1)	39,4	648	77,2	82,0	6,2e-13	1,9e-8	19,7
Meilleure cellule	39,7	648	77,8	82,3	6,2e-13	1,4e-8	<b>20,0</b>

Les résultats cellules montrent des performances équivalentes entre les deux procédés de fabrication avec des rendements de conversion dépassant les 20%. Des tensions de circuit ouvert similaires ( $\sim 647\text{mV}$ ) sont mesurées entre les deux procédés. Un courant plus élevé ( $+0,5\text{ mA/cm}^2$ ) est observé pour S1 et est attribué à une meilleure réponse spectrale en face avant des cellules (cf. Figure III-34).

Le couple FF/PFF demeure limitant car l'effet liseré (et le dopage croisé qui en résulte en périphérie) n'a pu être totalement supprimé. Les valeurs similaires de  $J_{01}$  confirment la qualité du dopage apporté par les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ .



**Figure III-34 : Courbes d'IQE et de réflectivité des cellules SOLENN et SOLENN(1) correspondant aux résultats présentés sur le Tableau III-5.**

Ce court-circuit périphérique est actuellement le facteur limitant des performances des cellules SOLENN(1).

Malgré cette limitation, de tels résultats démontrent qu'un procédé basé sur une couche diélectrique dopée offre des rendements de 20% avec un coût de fabrication moindre. A ce jour, ces cellules affichent les plus hauts rendements connus de cellules bifaciales co-diffusées sur grande surface [Frey14][Rothhardt14].

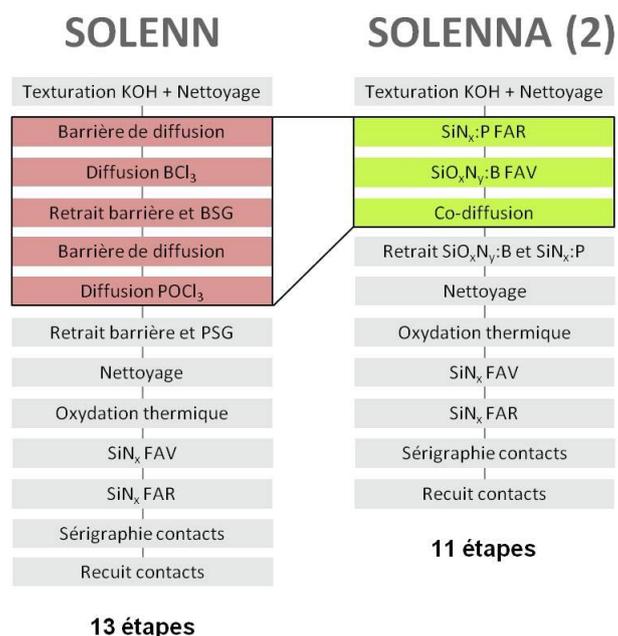
### III.3 Co-diffusion à partir de deux diélectriques : SOLENN(2)

Les courts-circuits périphériques limitant le facteur de forme des cellules SOLENN(1) sont dus à la présence d'un dopage croisé induit par le dépôt de l'empilement  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$  sur les bords de la face arrière. Il a été vu que la CVD bore, responsable pour partie du dopage  $p^+$  de l'émetteur, n'a lieu que sur le substrat c-Si. Il serait alors intéressant de

déposer un PSG sur la face arrière avant le dépôt du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B de manière à minimiser la CVD bore parasite (tranches du substrat) et donc les courts circuits associés. Cette approche n'est pas réalisable par voie gazeuse: une couche diélectrique dopée phosphore PECVD a donc été envisagée.

### III.3.1 Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication SOLENNA(2), ou S2, ne diffère du procédé S1 que par l'utilisation d'une couche de nitrure de silicium dopée au phosphore (SiN<sub>x</sub>:P) sur la face arrière (cf. §III.3.2), qui agit de la même façon que la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B sur la face avant. De même que pour le SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B, du phosphore est incorporé dans une matrice SiN<sub>x</sub> par injection de phosphine (PH<sub>3</sub>) pendant le dépôt PECVD-LF. Ce SiN<sub>x</sub>:P est alors utilisé comme source dopante alternative à la diffusion gazeuse POCl<sub>3</sub> pour la formation du BSF. Le procédé S2 n'implique aucune diffusion gazeuse et les atomes de bore et de phosphore diffusent simultanément à partir des deux couches diélectriques dopées pendant une étape de co-diffusion « 100% diélectrique » (cf Figure III-35), réalisée dans un tube atmosphérique inerte N<sub>2</sub>. La recette de diffusion ne comporte qu'un seul pallier de température ce qui la rend plus simple/courte que la recette de co-diffusion mixte.



**Figure III-35 : Comparaison des procédés SOLENN et SOLENN A(2) pour la fabrication de cellules homojonction de type n PERT.**

Comparativement au procédé S1, S2 nécessite donc une étape supplémentaire de co-diffusion qui est réalisée dans un tube neutre. Cependant, S2 conserve son aspect simplifié par rapport au procédé SOLENN avec 2 étapes de moins pour former la structure p<sup>+</sup>/n/n<sup>+</sup>. D'autre

part, la réalisation de la co-diffusion dans un tube neutre permet de s'affranchir de la couche barrière de l'empilement  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}-\text{SiN}_x$ . De même que pour les cellules obtenues par le procédé S1, les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  et  $\text{SiN}_x:\text{P}$  sont retirées chimiquement après la diffusion et un empilement  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  standard est utilisé comme couche de passivation et couche antireflet.

### III.3.2 Intégration de couches $\text{SiN}_x$ dopées phosphore

Similairement aux couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ , l'intégration de couches  $\text{SiN}_x:\text{P}$  a nécessité un développement technologique important. Une grande partie de ce dernier a été menée en amont de cette thèse (développement interne). Les couches développées avaient alors atteint des valeurs de  $R_{\text{carré}}$  de  $65\Omega/\square$  et des uniformités inférieures à 3% sur substrat 156psq de type p. Toutefois, le recuit de diffusion de ces couches étaient fait dans un tube dédié  $\text{POCl}_3$ , comme les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  au début du développement. Suite à la découverte de la diffusion parasite du phosphore, des tests de recuit ont été réalisés dans un tube à atmosphère neutre afin d'évaluer l'impact de celle-ci sur la  $R_{\text{carré}}$  et l'uniformité du surdopage  $n^+$ .

Des couches déposées dans des conditions similaires ont donc été recuites à  $920^\circ\text{C}$  pendant 30min dans le tube neutre. Comme pressenti, l'uniformité a souffert du changement de tube de recuit en passant à des valeurs supérieures à 15%. L'épaisseur de la couche a donc été augmentée de manière à former une couche plus homogène dans son volume, pouvant conduire, en théorie, à la formation d'un surdopage plus uniforme. Les résultats obtenus confirment cette hypothèse puisque une uniformité inférieure à 5% est retrouvée. Cependant, la  $R_{\text{carré}}$  associée au surdopage  $n^+$  diminue de moitié ( $27\Omega/\square$ ) et est expliqué par le fait que le  $\text{SiN}_x:\text{P}$  voit toute la thermique de l'étape de co-diffusion (i.e. le pallier à  $920^\circ\text{C}$ ) contrairement au  $\text{POCl}_3$  qui n'était injecté qu'une fois la température redescendu à  $835^\circ\text{C}$ .

Les développements du procédé du  $\text{SiN}_x:\text{P}$  sont en marge de ce sujet de thèse et ne seront donc pas développés ici. Les conditions de dépôt utilisées sont données dans le Tableau III-6. On notera juste que l'intégration d'une barrière  $\text{SiN}_x$  sur le  $\text{SiN}_x:\text{P}$  a été envisagée pour limiter les risques de dopage croisé potentiel (de  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  vers  $\text{SiN}_x:\text{P}$  durant le recuit, ainsi qu'une éventuelle exodiffusion du phosphore vers le  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ ).

**Tableau III-6 : Paramètres standards utilisés lors du dépôt des couches  $\text{SiN}_x:\text{P}$  par PECVD-LF.**

T (°C)	P (torr)	PRF (W)	R. Cycl. (%)	f (Hz)	d( $\text{SiH}_4$ ) (sccm)	d( $\text{PH}_3$ ) (sccm)	d( $\text{NH}_3$ ) (sccm)	d( $\text{N}_2$ ) (sccm)
450	1,9	600	20	3	80	90	115	115

## III.3.3 Résultats et limitations

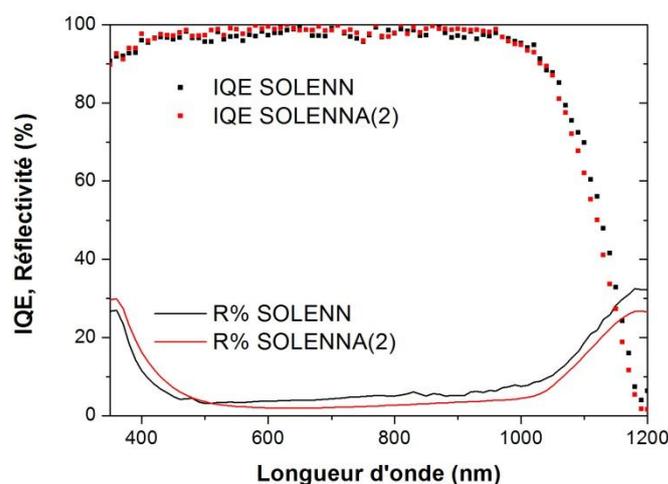
Les premières cellules du procédé SOLENN(2) ont été fabriquées en réalisant le dépôt du SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B puis celui du SiN<sub>x</sub>:P. Comme attendu, les dispositifs ont montré de faibles rendements (autour de 18%) limités par le couple FF/PFF, du fait de la présence du liseré sur le pourtour de la face arrière. Ce problème a été résolu en modifiant l'ordre des dépôts : le SiN<sub>x</sub>:P déposé avant le SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B permet de minimiser l'adsorption parasite du bore en face arrière.

Des cellules solaires ont été fabriquées suivant le procédé SOLENN(2) sur substrat de grande taille (156psq) en intégrant en face arrière la couche SiN<sub>x</sub>:P-SiN<sub>x</sub> développée précédemment. Leurs paramètres électriques sont présentés dans le Tableau III-7 suivant :

**Tableau III-7 : Paramètres électriques des meilleures cellules de type n PERT obtenues sur substrat 156psq à partir des procédés SOLENN et SOLENN(2).**

Procédé	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>co</sub> (mV)	FF (%)	PFF (%)	J <sub>01</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	η (%)
SOLENN [Gall13]	38,9	647	79,5	83,4	5,6e-13	20,0
Meilleure cellule	39,0	647	79,8	83,5	5,1e-13	<b>20,1</b>
SOLENN(2)	38,8	648	79,1	83,3	6,6e-13	19,9
Meilleure cellule	39,0	648	79,2	83,5	7,0e-13	<b>20,0</b>

Les résultats indiquent que la V<sub>co</sub> et la J<sub>cc</sub> des cellules S2 sont analogues à celles de la référence, confirmés par les courbes d'IQE qui montrent des comportements identiques sur la face avant (Figure III-36). La face arrière semble néanmoins légèrement dégradée, attribué à un BSF fortement dopé, pouvant expliquer le -0,6mA/cm<sup>2</sup> observé sur le J<sub>cc</sub> par rapport à S1.



**Figure III-36 : Courbes d'IQE et de réflectivité des cellules SOLENN et SOLENN(2) correspondant aux résultats présentés sur le Tableau III-7.**

Comme espéré, le dopage croisé observé dans le cas des cellules S1 est minimisé en utilisant deux sources diélectriques dopées et en déposant le  $\text{SiN}_x\text{:P-SiN}_x$  en premier, ce qui résulte en l'augmentation significative des PFF et FF (par rapport à S1) de 1,3% et 1,9% abs, respectivement. La résistance série des cellules S2 est similaire ( $0,5 \Omega.\text{cm}^2$ ) à celle de S1 mais la résistance parallèle de S2 est beaucoup plus élevée ( $120 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ ), ce qui confirme la suppression d'une partie ou de la totalité du court-circuit périphérique. Le FF reste néanmoins légèrement en dessous de celui de la référence (-0,4% abs).

Les rendements des cellules S2 sont très proches de ceux de SOLENN avec une moyenne à 19,9% et une pointe à 20,0%. Ce résultat est d'autant plus significatif que le procédé SOLENN(2) ne fait intervenir aucune source de dopage conventionnelle (ni diffusion gazeuse, ni d'implantation) et que la littérature ne mentionne à ce jour aucun résultat de cellule utilisant une co-diffusion 100% diélectrique.

### III.4 Comportement en inverse des cellules

La connexion des cellules en série au sein d'un panneau solaire peut conduire à une polarisation inverse de plusieurs cellules en cas d'ombrage de celles-ci. Le comportement des cellules en inverse doit donc être optimisé de manière à limiter la dissipation de puissance et à améliorer la fiabilité du panneau.

Concrètement au niveau de la cellule, on cherche à maximiser la tension de claquage ( $V_{bd}$ , pour breakdown voltage) et minimiser le courant de fuite (i.e. la pente  $dJ/dV$  dans le domaine de claquage (i.e.  $V > V_{bd}$ )) [Alonso06]. Des mesures  $J(V)$  en inverse ont été menées sous obscurité sur les cellules des deux procédés simplifiés ainsi que sur celles du procédé de référence, avant et après ouverture de jonction (oj) par laser.

- SOLENN : Avant ouverture laser (cf. Figure III-37), la courbe des cellules issues du procédé SOLENN montrent une pente de claquage intermédiaire ( $dJ/dV = 0,15 \text{ A.V}^{-1}$ ) avec une  $V_{bd}$  de -5.3V. Cette pente s'adoucit nettement après ouverture laser ( $dJ/dV = 0,01 \text{ A.V}^{-1}$ ) et suggère qu'une grande partie des défauts conduisant au claquage sont supprimés.

Différents défauts favorisant le claquage de cellules n-PERT ont été mis en évidence par cartographie ReBEL (Reverse Bias Electroluminescence) [Dauzou12]. Parmi ceux-ci on peut citer :

- les défauts localisés en périphérie de substrat (a) ;
- les défauts localisés induits (scratches  $\text{SiN}_x$ , manipulation...) (b).

Des cartographies ReBEL de nos cellules (S, S1 et S2) sont présentées sur la Figure III-38 avant et après ouverture de jonction.

Dans le cas de la SOLENN, l'ouverture laser permet en théorie (et confirmé par la cartographie ReBEL) de s'affranchir des défauts périphériques (a) ce qui explique la bonne caractéristique J(V) des cellules SOLENN sous obscurité en inverse.

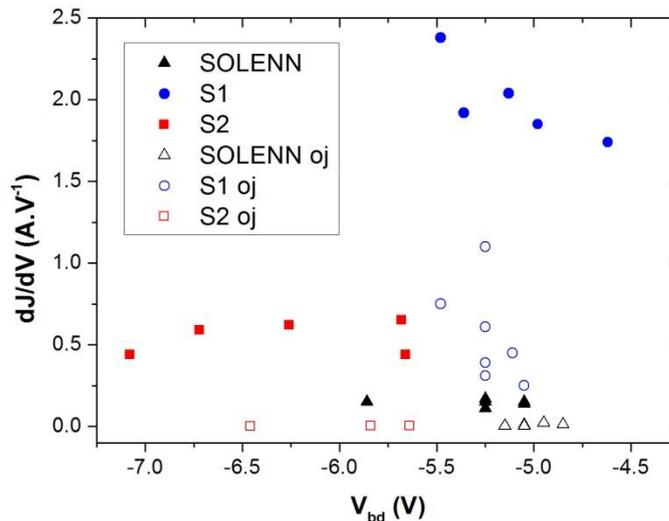


Figure III-37 : Pente dans le domaine de claquage en fonction de  $V_{bd}$ , mesurées avant et après ouverture laser des bords de cellules SOLENN, S1 et S2.

- S1 : Contrairement à la référence SOLENN, la courbe des cellules S1 possède une pente de claquage très élevée ( $dJ/dV = 2,07 \text{ A.V}^{-1}$ ) avant ouverture, qui conduirait à une dissipation de puissance supérieure, en cas d'ombrage. L'utilisation de substrats de qualité (c-Si Cz(n)) permet d'éliminer la piste de la contamination volumique (parfois évoquée sur mc-Si [Kwapil09]) comme facteur limitant du claquage à  $-4,7\text{V}$  observé ici. Après traitement laser, la  $V_{bd}$  atteint  $-5,2\text{V}$ , et la pente dans le domaine de claquage reste abrupte, indiquant que les défauts (a) éliminés par laser ne sont pas responsables au premier ordre du claquage de S1. En effet, une quantité encore élevée de défauts (b) subsiste. Une pénétration du  $\text{POCl}_3$  à travers les porosités de l'empilement  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B-SiN}_x$  pourrait expliquer la formation de ces défauts.

- Enfin, les cellules S2 présentent, à première vue et avant ouverture laser, un comportement en inverse plus favorable que la référence SOLENN du fait de  $V_{bd}$  moyennes plus élevées avec  $-6,3\text{V}$ . Cette différence s'explique par le fait que les cellules S2 ne présentent aucun défaut induit (b) contrairement aux cellules de référence (cf. cartographies ReBEL). Seuls les défauts de bord de cellule (a) sont visibles. Après ouverture des bords, la pente des courbes des procédés S2 est de ce fait presque nulle, la totalité des défauts conduisant au claquage ayant été éliminés. Du fait de ce bon comportement en inverse, les cellules S2 offrent une alternative fiable à la technologie référence SOLENN pour une intégration en panneaux solaires.

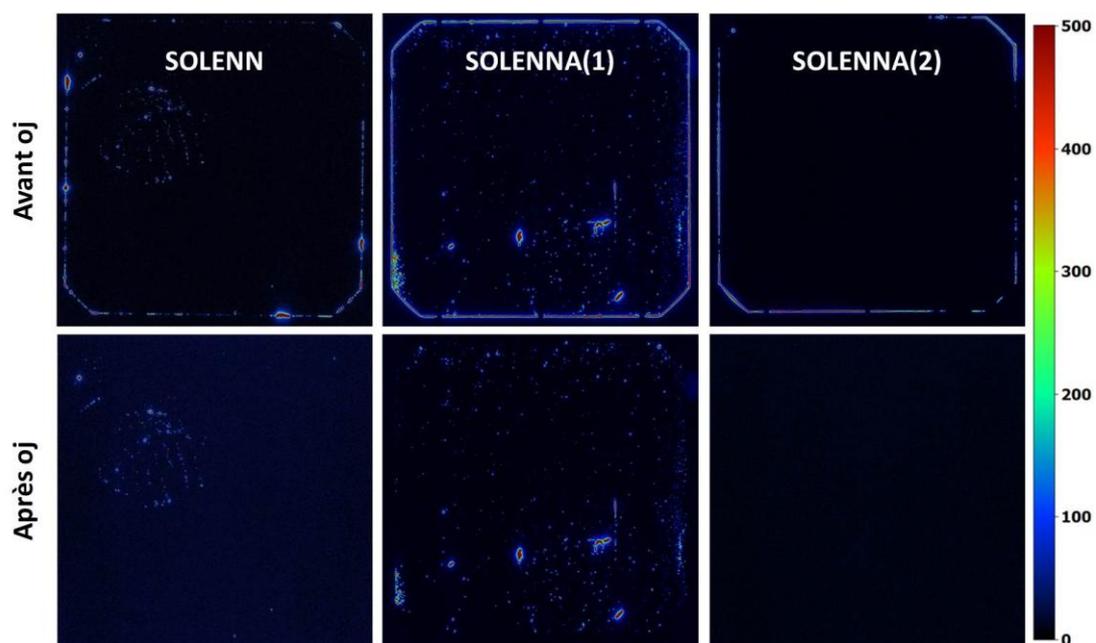


Figure III-38 : Cartographies ReBEL, avant et après ouverture laser de cellules SOLENN, S1 et S2.

#### IV. Conclusions du chapitre

Ce chapitre a tout d'abord fait état du développement paramétrique et de la caractérisation des couches diélectriques SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B déposées par PECVD-LF. Une composante CVD du dépôt par PECVD, conduisant à l'adsorption de bore sous forme de couche (~3nm) SiB<sub>4</sub>, est responsable au premier ordre du dopage p<sup>+</sup> observé. Le suivi des grandeurs caractéristiques de la couche au recuit a ensuite permis de mettre en lumière la croissance « parasite » de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B par diffusion de l'oxygène de l'atmosphère, ainsi que la croissance d'une couche d'oxyde enrichis en bore<sup>75</sup> ([B] > 2,5e22 at/cm<sup>3</sup>) par accumulation de ce dernier à l'interface entre le diélectrique dopé et le substrat c-Si.

Les émetteurs p<sup>+</sup> issus de la diffusion thermique des atomes de bore présents dans le SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B vers le substrat ont ensuite été qualifiés en termes de dopage et de passivation. Il s'avère notamment que l'épaisseur de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B ne modifie pas le niveau de dopage mais améliore son uniformité. La quantité de bore présente dans la couche, qui influence la valeur de la R<sub>carré</sub>, peut être pilotée par le débit de diborane, ainsi que par le rapport cyclique du plasma. La température du recuit de diffusion favorise la redistribution en profondeur du profil de dopage, tandis que la durée accentue le phénomène de rétrodiffusion du bore dans le SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B conduisant à une diminution de la concentration de surface.

A R<sub>carré</sub> et profil de dopage équivalents, la comparaison des émetteurs issus de la couche SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B et d'une diffusion gazeuse BCl<sub>3</sub> révèle un niveau de passivation et qualité électrique similaire : la passivation de structures symétriques intégrant ces deux émetteurs sont identiques (iV<sub>oc</sub>=660mV et J<sub>0e</sub>~80 fA/cm<sup>2</sup>) et les précurseurs de cellules réalisés à partir de SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B et d'une co-diffusion POCl<sub>3</sub> présentent de bons iV<sub>co</sub>, de l'ordre de 660mV. L'impact thermique des procédés d'élaboration de l'émetteur (par voie gazeuse BCl<sub>3</sub> ou par codiffusion SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B) sur le substrat c-Si(n) est comparable (évolution de conductivité (DT) et durée de vie volumique équivalents).

Enfin, les couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B ont été intégrées dans deux procédés de fabrication simplifiés de cellules PERT de type n utilisant un procédé de co-diffusion mixte diélectrique-gaz SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B-POCl<sub>3</sub> (SOLENN(1) ou S1) et exclusivement diélectrique SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B-SiN<sub>x</sub>:P (SOLENN(2) ou S2). Les spécificités de chaque procédé ont été passées en revue et les performances électriques des cellules associées ont été présentées et confrontées à celles des cellules de référence SOLENN. Chacun montre un nombre d'étapes réduit par rapport à cette référence de par l'utilisation conjointe de couches diélectriques dopées et d'un recuit de co-diffusion.

---

<sup>75</sup> Sa structure s'approche de celle d'un B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En vue de leur intégration en panneau, les performances des cellules ont été évaluées sous éclairage en polarisation inverse. Les résultats montrent que les cellules du procédé S2 présentent un comportement tout aussi fiable que celles de la référence SOLENN.

Pour chaque procédé, des améliorations demeurent nécessaires, afin de valider ceux-ci comme candidats pour une mise en production :

- Les courts-circuits localisés sur le bord des cellules S1, responsables d'une chute de  $R_p$  ( $1,7 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  contre  $50 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  en SOLENN), limitent la valeur de FF/PFF, ainsi que le comportement en inverse de ces dispositifs (courants de fuite élevés). L'utilisation de masques durs excluant les bords de la face avant des cellules pourrait être envisagée pour éliminer le dépôt parasite du  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  sur la tranche et la face arrière. Une autre approche (visant le même but) consisterait à réaliser une étape de gravure chimique de la face arrière avant la codiffusion mixte (nécessité de trouver des conditions de gravure de la couche CVD bore).
- En comparaison des cellules obtenues avec S1, les dispositifs issus du procédé S2 voient leur  $J_{cc}$  limitée par une moindre réponse spectrale en face arrière. Actuellement, cette limitation est imputée à l'activité recombinante du BSF trop dopé. Un travail sur le dopage apporté par la couche  $\text{SiN}_x:\text{P}$  doit être mené afin d'optimiser les propriétés de ce BSF.

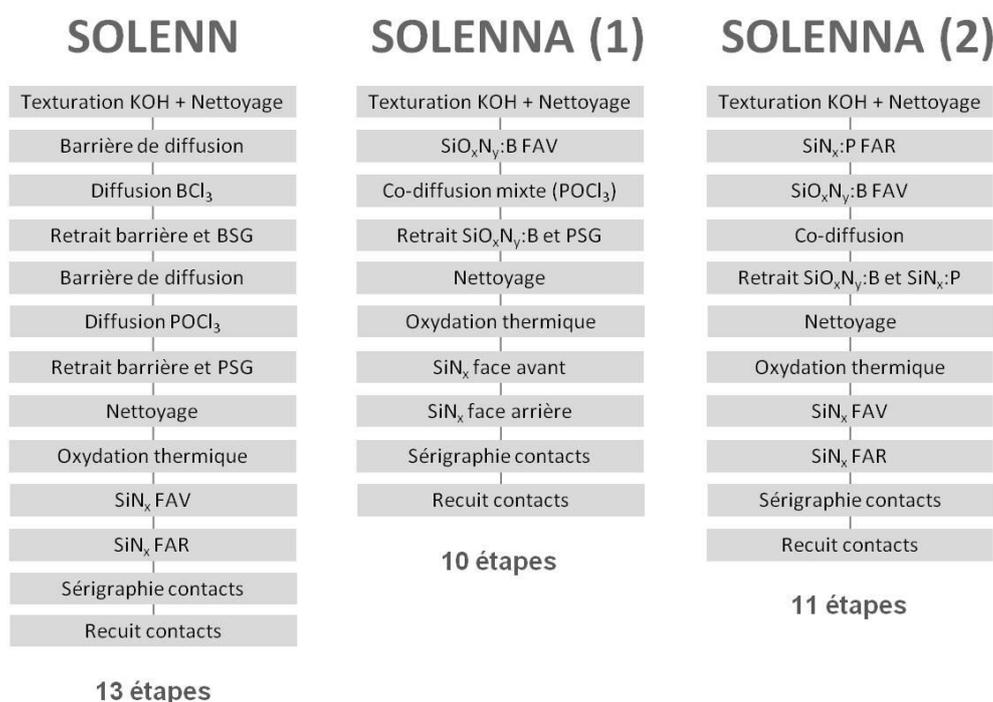


Figure III-39 : Comparaison du procédé standard avec les deux procédés simplifiés mis au point au cours de cette pour la fabrication de cellules homojonction de type n PERT.

A travers ce chapitre, tout l'intérêt des couches SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:B, comme source dopante alternative à la diffusion gazeuse BCl<sub>3</sub> pour la fabrication d'un émetteur p<sup>+</sup>, a été exposé. Le travail effectué sur les différents procédés de fabrication des cellules n-PERT a permis de démontrer le réel potentiel de ces couches dans une problématique de réduction du coût de cette technologie. L'optimisation avancée des différentes étapes des deux procédés simplifiés SOLENNA devrait permettre d'atteindre des rendements supérieurs dans un futur proche.

---

**Bibliographie**

- [Alayo98] Alayo, M.I., Pereyra, I. & Carreno, M.N.P. (1998). "Thick SiOxNy and SiO<sub>2</sub> films obtained by PECVD technique at low temperatures". *Thin Solid Films*, 332, 40-45. [doi:10.1016/S0040-6090\(98\)01021-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01021-9)
- [Alonso06] Alonso-Garcia, M., Ruiz, J. & Chenlo, F. (2006). "Experimental study of mismatch and shading effects in the characteristic of a photovoltaic module". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(3), 329-340. [doi:10.1016/j.solmat.2005.04.022](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.022)
- [Cabal10] Cabal, R. (2010). "Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces". Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [Cazcarra80] Cazcarra, V. & Zunino, P. (1980). "Influence of oxygen on silicon resistivity". *Journal of Applied Physics*, 51(8), 4206-4211, [doi:10.1063/1.328278](https://doi.org/10.1063/1.328278)
- [Chen06] Chen, Y. & Jin, G. (2006). "Refractive Index and Thickness Analysis of Natural Silicon Dioxide Film Growing on Silicon with Variable-Angle Spectroscopic Ellipsometry". *Spectroscopy*, 21(10). [Lien](#)
- [Cho01] Cho, H.J., Oh, K.W., Ahn, C.H. & Boolchand, P. (2001). "Stress analysis of silicon membranes with electroplated permalloy films using Raman scattering". *Proceedings IEEE Transactions on Magnetics*, 37(4), 2749-2751. [doi:10.1109/20.951295](https://doi.org/10.1109/20.951295)
- [Colby76] Colby, J.W. & Katz, L.E. (1976). "Boron Segregation at Si-SiO<sub>2</sub> Interface as a Function of Temperature and Orientation". *Journal of Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology*, 123(3), 409-412. [doi:10.1149/1.2132838](https://doi.org/10.1149/1.2132838)
- [Dauzou12] Dauzou, F., Cabal, R. & Veschetti, Y. (2012). "Electrical behaviour of n-type silicon solar cells under reverse bias: Influence of the manufacturing process". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 104, 175-179. [doi:10.1016/j.solmat.2012.04.046](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.04.046)
- [Dominguez78] Dominguez, E., Lora-Tamayo, E., Blanchard, B. & Bellanato, J. (1978). "Analytic Study of the Si-B Phase When B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Is Diffused in Si". *Journal of The Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, 125(9), 1521-1524. [doi:10.1149/1.2131708](https://doi.org/10.1149/1.2131708)
- [DuCrest12] Du Crest, P. (2012). "Développement de sources dopantes déposées par PECVD et réalisation de profils de diffusion spécifiques : application aux cellules photovoltaïques sur substrat de silicium". Rapport de stage. Institut National de l'Énergie Solaire.
- [Ellis98] Ellis, K.A. & Buhrman, R.A. (1998). "Boron Diffusion in Silicon Oxides and Oxynitrides". *Electrochemical Society*, 145(6), 0-6. [doi:10.1149/1.1838598](https://doi.org/10.1149/1.1838598)
- [Ellis99] Ellis, K.A. & Buhrman, R.A. (1999). "Phosphorus Diffusion in Silicon Oxide and Oxynitride Gate Dielectrics". *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(10), 516-518. [doi:10.1149/1.1390888](https://doi.org/10.1149/1.1390888)

- [Frey14] Frey, A., Engelhardt, J., Fritz, S., Gloger, S., Hahn, G. & Terheiden, B. (2014). "N-type bifacial solar cells with boron emitters from doped PECVD layers". Proceedings 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. [doi:10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.4.5](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.4.5)
- [Fukatsu04] Fukatsu, S., Itoh, K.M., Uematsu, M., Kageshima, H., Takahashi, Y. & Shiraishi, K. (2004). "Effect of Si/SiO<sub>2</sub> Interface on Silicon and Boron Diffusion in Thermally Grown SiO<sub>2</sub>". Japanese Journal of Applied Physics, 43(11B), 7837-7842. [doi:10.1143/JJAP.43.7837](https://doi.org/10.1143/JJAP.43.7837)
- [Gall13] Gall, S., Lanterne, A., Manuel, S., Sanzone, V., Cabal, R., Veschetti, Y., Bettinelli, A. Robin, H. Lefillastre, P. & Gillot, C. (2013). "High efficient industrial n-type technology: from cell to module". Proceedings 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 695-698. [doi:10.4229/28thEUPVSEC2013-2BP.1.4](https://doi.org/10.4229/28thEUPVSEC2013-2BP.1.4)
- [Hao14] Hao, Z., Zhang, J., Wu, Y., Yu, J. & Yu, L. (2014). "Synthesis and thermal stability properties of boron-doped silicone resin". Journal of Applied Polymer Science, 131(20). [doi:10.1002/app.40934](https://doi.org/10.1002/app.40934)
- [Hussein07] Hussein, M.G. (2007). "Optimization of PECVD Boron-Phosphorus Doped Silicon Oxynitride for Low-Loss Optical Waveguides". Thèse de doctorat. Université de Twente. [Lien](#)
- [Irene78] Irene, E.A. & Dong, D.W. (1978). "Silicon Oxidation Studies: The Oxidation of Heavily B- and P-Doped Single Crystal Silicon". Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology, (July), 1146-1151. [doi:10.1149/1.2131638](https://doi.org/10.1149/1.2131638)
- [Jourdan08] Jourdan, J., Dubois, S., Cabal, R. & Veschetti, Y. (2009). "Electrical properties of n-type multicrystalline silicon for photovoltaic application—Impact of high temperature boron diffusion". Materials Science and Engineering: B, 159-160, 305-308. [doi:10.1016/j.mseb.2008.10.043](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.10.043)
- [Keipert11] Keipert-Colberg, S., Barkmann, N., Streich, C., Schütt, A., Suwito, D., Müller, S. & Borchert, D. (2011). "Investigation of a PECVD silicon oxide/silicon nitride passivation system concerning process influences". Proceedings 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 3-6. [doi:10.4229/26thEUPVSEC2011-2BV.3.61](https://doi.org/10.4229/26thEUPVSEC2011-2BV.3.61)
- [Kwapil09] Kwapil, W., Kasemann, M., Gundel, P., Schubert, M.C., Warta, W., Bronsveld, P. & Coletti, G. (2009). "Diode breakdown related to recombination active defects in block-cast multicrystalline silicon solar cells". Journal of Applied Physics, 106(6), 063530. [doi:10.1063/1.3224908](https://doi.org/10.1063/1.3224908)
- [Luna09]. Luna-Lopez, J.A., Carrillo-lopez, J., Aceves-Mijares, M., Morales-Sanchez, A. & Falcony, C. (2009). "FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films". Superficies Y Vacio, 22(1). [Lien](#)
- [Ma09] Ma, S.Y. & Wang, S.Q. (2009). "Ab initio calculation of intrinsic diffusion coefficients for boron in silicon at finite temperatures". The European Physical Journal B, 72(4), 567-573. [doi:10.1140/epjb/e2009-00377-x](https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00377-x)
- [Mackenzie05] Mackenzie, K.D., Johnson, D.J., Devre, M.W., Westerman, R.J. & Reelfs, B.H. (2005). "Stress control of Si-based PECVD dielectrics". Electrochemical Society, (May), 148-159. [Lien](#)

- [Mansour03] Mansour, F., Mahamdi, R., Jalabert, L. & Temple-Boyer, P. (2003). "Boron diffusion into nitrogen doped silicon films for P+ polysilicon gate structures". *Thin Solid Films*, 434(1-2), 152-156. [doi:10.1016/S0040-6090\(03\)00468-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00468-1)
- [Mohammadi12] Mohammadi, V., de Boer, W.B., & Nanver, L.K. (2012). "Temperature dependence of chemical-vapor deposition of pure boron layers from diborane". *Applied Physics Letters*, 101(11), 111906. [doi:10.1063/1.4752109](https://doi.org/10.1063/1.4752109)
- [Moore77] Moore, G., Guckel, H. & Lagally, M.G. (1977). "Auger investigation of boron-doped SiO<sub>2</sub>/Si". *Journal of Vacuum Science and Technology*, 14(1), 70-74. [doi:10.1116/1.569176](https://doi.org/10.1116/1.569176)
- [Morales08] Morales-Sánchez, A., Barreto, J., Domínguez-Horna, C., Aceves-Mijares, M. & Luna-López, J.A. (2008). "Optical characterization of silicon rich oxide films". *Sensors and Actuators A: Physical*, 142(1), 12-18. [doi:10.1016/j.sna.2007.03.008](https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.03.008)
- [Nishizawa90] Nishizawa, J., Aoki, K. & Akamine, T. (1990). "Ultrashallow, high doping of boron using molecular layer doping". *Applied Physics Letters*, 56(14), 1334-1335. [doi:10.1063/1.103180](https://doi.org/10.1063/1.103180)
- [Nominanda00] Nominanda, H. & Kuo, Y. (2002). "Process and Material Properties of PECVD Boron-Doped Amorphous Silicon Film". In *International Symposium on Plasma Processing* (p. 1). [Lien](#)
- [Osada95] Osada, K., Zaitzu, Y., Matsumoto, S., Yoshida, M., Arai, E. & Abe, T. (1995). "Effect of Stress in the Deposited Silicon Nitride Films on Boron Diffusion of Silicon". *Journal of The Electrochemical Society*, 142(1), 202-206. [doi:10.1149/1.2043867](https://doi.org/10.1149/1.2043867)
- [Popovich11] Popovich, V.A., Westra, J.M., van Swaij, R.A.C.M.M., Janssen, M., Bennett, I.J. & Richardson, I.M. (2011). "Raman spectroscopy characterization of residual stress in multicrystalline silicon solar wafers and solar cells: Relation to microstructure, defects and processing conditions". *Proceedings 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1668-1673. [doi:10.1109/PVSC.2011.6186276](https://doi.org/10.1109/PVSC.2011.6186276)
- [Roca89] Roca i Cabarrocas, P., Kumar, S. & Drevillon, B. (1989). "In situ study of the thermal decomposition of B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> by combining spectroscopic ellipsometry and Kelvin probe measurements". *Journal of Applied Physics*, 66(7), 3286-3292. [doi:10.1063/1.344122](https://doi.org/10.1063/1.344122)
- [Rothhardt14] Rothhardt, P., Meier, S., Jiang, K., Wolf, A. & Biro, D. (2014). "19.9 % efficient bifacial n-type solar cell produced by co-diffusion-CoBiN". *Proceedings 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 653-655. [doi:10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.4.4](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.4.4)
- [Saitoh93] Saitoh, N., Akamine, T., Aoki, K. & Kojima, Y. (1993). "Composition and Growth Mechanisms of a Boron Layer Formed Using the Molecular Layer Doping Process". *Japanese Journal of Applied Physics*, 32, 4404-4407. [doi:10.1143/JJAP.32.4404](https://doi.org/10.1143/JJAP.32.4404)
- [Sarubbi09] Sarubbi, F., Scholtes, T.L.M. & Nanver, L.K. (2009). "Chemical Vapor Deposition of  $\alpha$ -Boron Layers on Silicon for Controlled Nanometer-Deep p + n Junction Formation". *Journal of Electronic Materials*, 39(2), 162-173. [doi:10.1007/s11664-009-1018-6](https://doi.org/10.1007/s11664-009-1018-6)
- [Shen81] Shen, S.C. & Cardona, M. (1981). "Infrared and far infrared absorption of B- and P-doped amorphous Si". *Le Journal de Physique, Colloque C(42)*, C4-349-C4-351. [doi:10.1103/PhysRevB.23.5322](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5322)

[Shokri09] Shokri, B., Firouzjah, M.A. & Hosseini, S.I. (2009). "FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based". International Plasma Chemistry Society 19, article 791 P3.6.10. [Lien](#)

[Sokolov11] Sokolov, Y.V. (2011). "Boron Instability in CVD-Produced Borophosphosilica Films". Chemical Vapor Deposition, 17(1-3), 22-29. [doi:10.1002/cvde.201006861](https://doi.org/10.1002/cvde.201006861)

[Sterling65] Sterling, H.F. & Swann, C.G. (1965). "Chemical vapour deposition by r.f. discharge". Solid-State Electronics, 8, 653-654. [doi:10.1016/0038-1101\(65\)90033-X](https://doi.org/10.1016/0038-1101(65)90033-X)

[Tseng96] Tseng, H.C., Pan, F.M. & Chang, C.Y. (1996). "Characterization of boron silicide layer deposited by ultrahigh-vacuum chemical-vapor deposition". Journal of Applied Physics, 80(9), 5377-5383. [doi:10.1063/1.363479](https://doi.org/10.1063/1.363479)

[Veirman11] Veirman, J. (2011). "Effets de la compensation du dopage sur les propriétés électriques du silicium et sur les performances photovoltaïques des cellules à base de silicium solaire purifié par voie métallurgique". Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. [Lien](#)

[Wagner13] Wagner, H. (2013). "Development of simulation models for crystalline silicon solar cells" (en allemand), Thèse de doctorat, Leibniz University of Hannover, Germany.

[Wehmeier13] Wehmeier, N., Schraps, G., Wagner, H., Lim, B., Harder, N.P. & Altermatt, P.P. (2013). "Boron-doped PECVD silicon oxides as diffusion sources for simplified high-efficiency solar cell fabrication". Proceedings 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 1980-1984. [doi:10.4229/28thEUPVSEC2013-2DV.3.52](https://doi.org/10.4229/28thEUPVSEC2013-2DV.3.52)

[Xu12]. Xu, X., Zhang, L., Huang, L., He, Q., Fan, T., Yang, Z., Jiang, Y. & Li, Z. (2012). "A comparison of structures and properties of SiN<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub> films prepared by PECVD". Journal of Non-Crystalline Solids, 358(1), 99-106. [doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.029](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.029)

[Yu86] Yu, M.L., Vitkavage, D.J. & Meyerson, B.S. (1986). "Doping reaction of PH<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> with Si(100)". Journal of Applied Physics, 59(12), 4032-4037. [doi:10.1063/1.336708](https://doi.org/10.1063/1.336708)

# Chapitre IV : Elaboration et caractérisation de couches $\mu\text{-Si:B}$

Afin de répondre à la problématique de limitation de la tension de circuit ouvert des cellules solaires de type n PERT, ce chapitre se propose d'explorer une nouvelle méthode d'élaboration de l'émetteur  $p^+$ , consistant en la cristallisation thermique d'une couche de silicium amorphe dopé. La couche de silicium microcristallin dopé au bore ( $\mu\text{-Si:B}$ ) qui en découle se trouve être un hétéro-émetteur.

Dans un premier temps, le développement de couches  $\mu\text{-Si:B}$  a été entrepris. On s'attardera sur les difficultés rencontrées au cours de ce développement paramétrique, et sur la caractérisation des propriétés structurales et électriques de la couche (notamment cristallinité, mobilité et dopage). La passivation des hétéro-émetteurs bore est ensuite évaluée en termes d'activité recombinante par le biais de mesures de durée de vie sur structures symétriques de type  $p^+/n/p^+$ , mesures qui seront confrontées aux valeurs simulées (PC1D). D'autre part, des problèmes de dégradation structurale et mécanique (phénomène de cloquage/délamination) des couches  $\mu\text{-Si:B}$  sont apparus et ont de fait été étudiés plus avant. Différentes voies de limitation de ces problèmes seront présentées. Enfin, la possibilité de prendre contact sur un tel hétéro-émetteur via une technique de métallisation industrielle de type homojonction (sérigraphie d'une pâte haute) sera évaluée.

## I. Développement et caractérisation des couches cristallisées

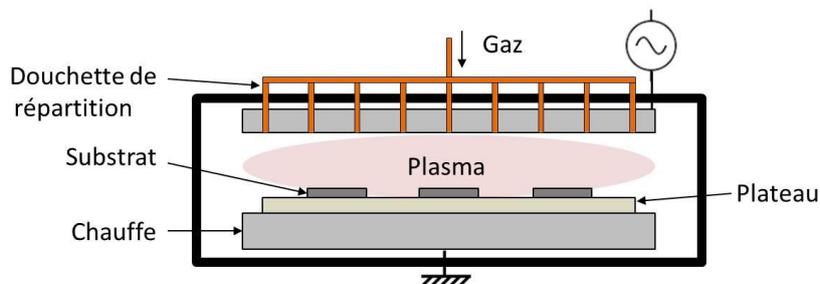
Les couches en silicium microcristallin dopé au bore ( $\mu\text{-Si:B}$ ) sont formées par recuit thermique (dit plus loin recuit de cristallisation) de couches en silicium amorphe hydrogéné dopé au bore ( $a\text{-Si:BH}$ ) déposées par voie PECVD. Au cours du développement de ces couches, des substrats de type n, d'orientation (100), de taille 4 pouces, polis miroir et désoxydés ont été utilisés pour la caractérisation des différentes propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches.

### I.1 Elaboration des couches : considérations expérimentales

#### *I.1.1 Méthode de dépôt : PECVD-RF*

La voie d'élaboration des couches  $\mu\text{-Si:B}$  envisagée passe par le dépôt d'une couche d' $a\text{-Si:BH}$ . La salle blanche de l'INES possède un équipement de dépôt par PECVD radio fréquence (13,56 MHz) de couches en silicium amorphe hydrogéné dopé bore et phosphore, utilisées pour la fabrication de cellules à hétérojonction.

Dans une chambre sous vide (1,5 torr), les substrats en silicium sont disposés sur un plateau en graphite et exposés au flux des gaz précurseurs réparti dans la chambre par l'intermédiaire d'une douchette (cf. Figure IV-1). Un plasma est créé entre les deux électrodes parallèles par un signal alternatif de puissance 40W. La matrice en silicium amorphe hydrogéné a-Si:H est réalisée à partir de silane ( $\text{SiH}_4$ ) et de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ). L'ajout de diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) dans ce mélange conduit au dopage bore de la couche d'a-Si:H pendant son dépôt.



**Figure IV-1 : Schéma de la chambre PECVD-RF utilisée pour le dépôt des couches a-Si:BH.**

Le développement a été initié à partir d'un procédé standard utilisé en technologie hétérojonction pour le dépôt de couches d'a-Si:BH très fines. Plusieurs paramètres ont été fixés en accord avec la littérature et l'expertise des responsables de l'équipement afin de limiter le nombre de variables. Dans un premier temps, seuls les débits de diborane et de dihydrogène sont variés.

Pour les dépôts d'a-Si:H par PECVD, la température du substrat est un paramètre primordial. La littérature montre que plus la température de dépôt est basse, plus la taille des grains dans la couche cristallisée est importante : il y a moins de joints de grains donc moins de centres de recombinaisons [Nakazawa90]. Cependant, Koch et al observent que pour des températures de dépôt faibles ( $<100^\circ\text{C}$ ) en mode RF (13,56 MHz), le nombre de liaisons  $\text{SiH}_2$  est largement supérieur à celui des liaisons SiH [Koch01]. Or, le  $\text{SiH}_2$  produit des défauts dans le matériau dont les effets sur la qualité électrique du film sont désastreux [Desrues09]. Une température initiale de  $220^\circ\text{C}$  a été fixée comme compromis. Les valeurs initiales des autres paramètres sont données dans le Tableau IV-1.

**Tableau IV-1 : Paramètres de base utilisés lors du dépôt des couches a-Si:BH par PECVD-RF.**

T ( $^\circ\text{C}$ )	PRF (W)	P (torr)	$d^{76}$ (mm)	t (s)	$d(\text{SiH}_4)$ (sccm)	$d(\text{B}_2\text{H}_6)$ (sccm)	$d(\text{H}_2)$ (sccm)
220	40	1,5	23	550	215	variable	variable

<sup>76</sup> Distance inter-électrodes.

L'influence des débits de diborane et de dihydrogène sur la vitesse de dépôt des couches a-Si:BH a été évaluée. Les Figures IV-2 et IV-3 présentent les tendances observées dans les gammes de débits considérées. On remarque que l'épaisseur de la couche augmente progressivement avec le débit de  $B_2H_6$  jusqu'à 250sccm. Ceci peut s'expliquer par le fait que le diborane ( $E_{liaison}(B-H)=337 \text{ kJ/mol}^{77}$ ) se dissocie plus facilement que le dihydrogène ( $E_{liaison}(H-H)=436 \text{ kJ/mol}$ ) [Kerr81]. Au-delà de 250sccm, il semble que la vitesse de dépôt sature, pouvant être limitée par la puissance RF du plasma. D'autre part (Figure IV-3), la dilution du silane par le  $H_2$  entraîne une diminution (logique) de l'épaisseur déposée. On peut alors s'attendre à un effet conséquent sur la  $R_{carré}$  après recuit, lors de l'évaluation du dopage issu de la cristallisation de ces couches.

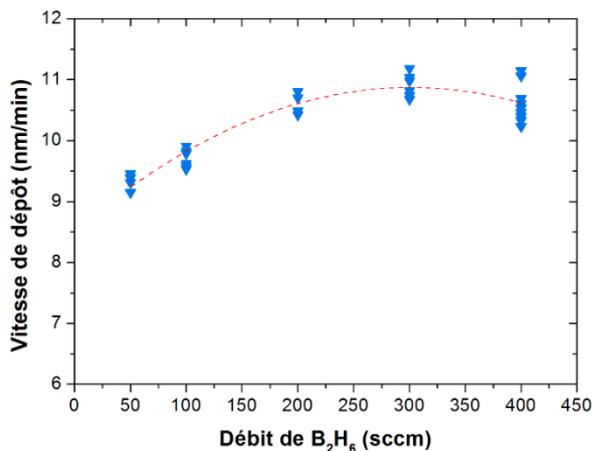


Figure IV-2: Variation de la vitesse de dépôt des couches a-Si:BH en fonction du débit de  $B_2H_6$  (débit( $H_2$ )=1200sccm).

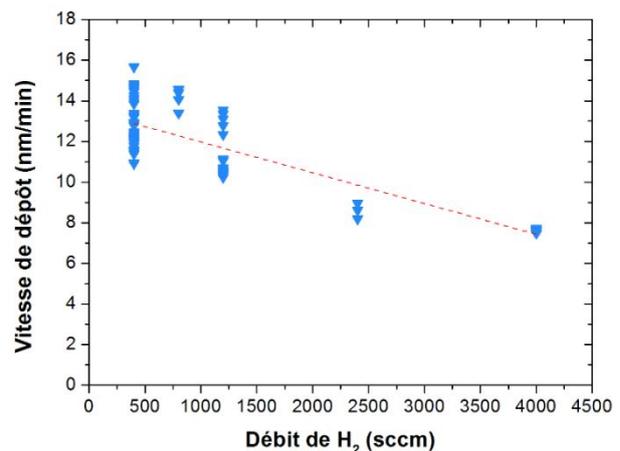


Figure IV-3: Influence du débit de  $H_2$  sur la vitesse de dépôt des couches a-Si:BH (débit( $B_2H_6$ )=400sccm).

### 1.1.2 Technique de recuit

La seconde phase de préparation des couches  $\mu\text{-Si:B}$ , i.e. la cristallisation, consiste comme mentionné en début de paragraphe, en un recuit thermique des couches a-Si:BH. Celui-ci est mené dans un tube en quartz dans lequel les substrats sont alignés à la verticale dans une nacelle quartz, sous balayage d'argon, à pression atmosphérique. La température et le temps du palier sont les deux variables de cette étape de recuit thermique. Leur impact sur la cristallinité de la couche  $\mu\text{-Si:B}$  sera notamment abordé dans le paragraphe I.2.

Il a été reporté que la présence du bore dans la couche ralentit la cristallisation [Voz00]. De même, la littérature indique que la présence de certaines impuretés telles que le carbone ou le fluor peut entraîner une diffusion anormale du bore à basse température ( $T < 600^\circ\text{C}$ ) en augmentant la fraction de bore mobile [Jacques03][Edelman08] et en ralentissant la cristallisation du silicium amorphe [Duffy04]. Les atomes de bore passent donc plus de temps en phase amorphe pendant la cristallisation. Or, la diffusivité du B dans le a-Si est quatre fois

<sup>77</sup> Dans le cas d'une molécule diatomique.

plus grande que dans le c-Si à la même température [Mirabella08]. Bien que la cristallisation du silicium s’amorce à relativement basse température ( $<600^\circ\text{C}$ ), température à laquelle le bore ne diffuse quasiment pas dans le c-Si<sup>78</sup>, la présence de ces différentes impuretés rend le bore mobile sur un laps de temps plus long, ce qui accélère sa diffusion.

Tout l’enjeu de cette étape sera donc d’obtenir une cristallinité élevée malgré la présence de bore. Une gamme de température de recuit comprise entre  $500^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  sera investiguée.

### 1.1.3 Difficultés rencontrées

Au cours du développement du procédé de dépôt du  $\mu\text{-Si:B}$ , un problème d’homogénéité sur différents paramètres clés des couches (cristallinité, mobilité,  $R_{\text{carré}}$ ) s’est rapidement posé, caractérisé par la présence d’un gradient ou d’un effet « première plaque<sup>79</sup> ».

#### 1.1.3.a. Homogénéité des paramètres du $\mu\text{-Si:B}$

La couche d’a-Si:BH a été déposée sur neuf substrats c-Si disposés uniformément sur la totalité du plateau en graphite du bâti PECVD, tel qu’illustré par la Figure IV-4. Le paramétrage du dépôt est celui donné dans le Tableau IV-1 avec  $d(\text{B}_2\text{H}_6)=400\text{sccm}$  et  $d(\text{H}_2)=400\text{sccm}$ . Les échantillons ont ensuite été séparés en trois lots (A, B et C), puis chaque lot a été recuit suivant le même protocole et budget thermique<sup>80</sup>, permettant ainsi de tester la reproductibilité de l’étape thermique.

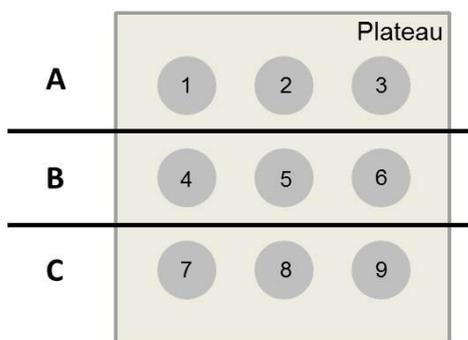


Figure IV-4 : Position des 9 échantillons sur le plateau en graphite utilisé lors du dépôt PECVD des couches a-Si:BH.

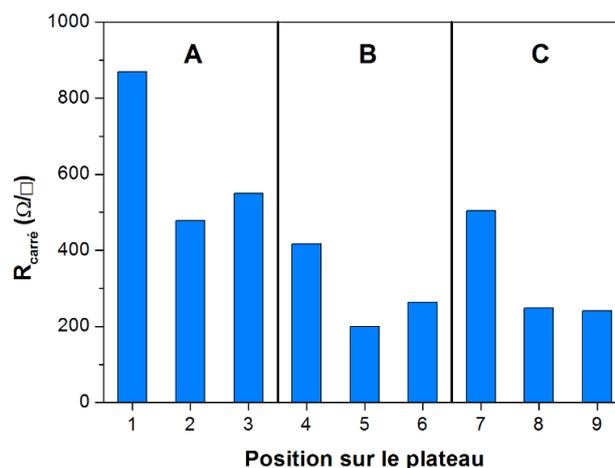


Figure IV-5 : Variation de la  $R_{\text{carré}}$  en fonction de la position des échantillons sur le plateau pour les trois recuits (lots A, B et C). L’uniformité est supérieure à 15% dans chaque cas.

<sup>78</sup> Le coefficient de diffusion du bore ( $D_B(T)=7.87e22 \exp(-3,75/(k_B T))$ ) est inférieur à  $1,13\text{cm}^2/\text{s}$  en dessous de  $600^\circ\text{C}$ .

<sup>79</sup> Le premier échantillon de chaque série montre des paramètres très différents.

<sup>80</sup>  $700^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.

La Figure IV-5 rend compte du dopage ( $R_{\text{carré}} > 200 \Omega/\square$ ) des différents échantillons étudiés. On remarque tout d'abord que le lot A présente une  $R_{\text{carré}}$  moyenne plus élevée que les deux autres : le dépôt n'est pas homogène et/ou le recuit n'est pas reproductible. De plus, l'effet « première plaque » est clairement mis en lumière par une élévation considérable de la  $R_{\text{carré}}$  du premier échantillon de chaque lot.

Ceci peut s'expliquer soit par :

- un gradient de concentration du bore, et donc par un gradient du flux de  $B_2H_6$  lors du dépôt ;
- le fait que le premier échantillon de chaque lot reçoive directement le flux d'argon froid ( $25^\circ\text{C}$ ) pendant le recuit. Cet échantillon voit alors une température de recuit plus faible que les autres, impliquant une cristallisation moins rapide<sup>81</sup>.

En ce qui concerne l'épaisseur ( $\sim 110\text{nm}$ ) et l'indice de réfraction des différentes couches<sup>82</sup>, déterminés par ellipsométrie après recuit, il n'existe qu'une légère dispersion de valeurs, ce qui tend à dire que la vitesse de dépôt est néanmoins uniforme sur l'ensemble du trait. Ceci confirme donc que c'est bien la seconde hypothèse ci-dessus qui est la bonne, car dans le cas contraire, le différentiel de vitesse de croissance en fonction du flux de diborane (Figure IV-2) aurait amené une variation d'épaisseur flagrante.

Reste à déterminer clairement pendant quelle étape est introduite cette inhomogénéité (dépôt ou recuit). Pour ce faire, des études expérimentales dédiées ont été menées, dont les principaux résultats sont reportés ci-après.

▪ Tout d'abord, l'éventuelle contribution du flux d'argon lors du recuit à cet effet « première plaque » a été évaluée : le balayage d'argon lors du recuit (à budget thermique fixé) a été modifié (passant de 18 à 9slm), sans effet sur les différents paramètres des couches cristallisées, ni sur l'augmentation de la  $R_{\text{carré}}$  observée sur première plaque.

▪ Dans une deuxième étude, les neuf échantillons du plateau ont été recuits ensemble. De nouveau, l'effet « première plaque » est observé pour chaque lot (A, B et C) sur la  $R_{\text{carré}}$  et la mobilité, ce qui indique que l'inhomogénéité est plus liée à une inhomogénéité sur la surface du plateau (dépôt PECVD) qu'à un quelconque gradient le long de la nacelle quartz (recuit).

▪ De manière à améliorer l'homogénéité du dépôt PECVD et limiter la dispersion sur les paramètres étudiés des couches d'a-Si:BH deux fois plus épaisses ( $>200\text{nm}$ ) ont été déposées, puis cristallisées lors d'un recuit unique sous argon et avec postiches. Les  $R_{\text{carré}}$  indiquent que

---

<sup>81</sup> Ce phénomène a été observé sur la  $R_{\text{carré}}$  pour chaque lot et aussi aussi vérifié sur les valeurs de mobilité. Cela laisse présager que c'est cette deuxième hypothèse qui est la bonne (un recuit à température plus basse pour la première plaque entraîne une cristallinité moins bonne, donc une mobilité moindre).

<sup>82</sup> Non représentées ici.

l'effet « première plaque » est toujours présent et similaire à celui observé précédemment (Figure IV-5). Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche  $\mu\text{c-Si:B}$  permet de diminuer sa  $R_{\text{carré}}$  et d'atteindre des valeurs de  $70\Omega/\square$  (valeur de dopage usuelle en technologie homojonction) tout en réduisant la dispersion<sup>83</sup>.

- L'inhomogénéité du dépôt pourrait être reliée à une mauvaise répartition des gaz précurseurs dans la chambre PECVD. Les gaz sont injectés dans la chambre par l'intermédiaire de la douchette de répartition. Si le flux des gaz est insuffisant, il se peut qu'ils n'atteignent pas les extrémités de la douchette, créant ainsi un gradient dans la chambre. Afin de palier un tel problème, l'augmentation du débit d'hydrogène a été envisagée (passant de 400 à 800 et 1200 sccm) et a permis d'améliorer significativement l'homogénéité du dépôt sur l'ensemble du plateau, supprimant au passage l'effet « première plaque » observé après recuit.

### 1.1.3.b. Mesure de mobilité sur structure $\mu\text{c-Si:B/c-Si}$

Un protocole de mesure par effet Hall adapté a dû être mis en place afin de pouvoir déterminer la concentration et la mobilité des porteurs majoritaires dans les couches cristallisées. Dans le cas des couches a-Si:H et des oxydes transparents conducteurs (OTC), la mesure est généralement menée sur substrat verre : l'acquisition des grandeurs de la couche analysée n'est possible que si le substrat est très fortement résistif<sup>84</sup>. Or, la croissance cristalline des amorphes sur verre est sans rapport avec ce qui est observé sur c-Si (cinétique bien plus lente et croissance de grain plus anarchique (moins dirigée, depuis l'interface vers la surface) a priori, du fait de l'absence de maille pour amorcer la cristallisation). Il en résulte que, sur verre, la cristallinité de la couche recuite ne correspond pas à celle obtenue sur c-Si : l'évaluation de nos couches par une mesure sur substrat verre était donc inconcevable.

**Tableau IV-2 : Caractéristiques des différents substrats utilisés lors de l'étude sur la mobilité.**

Type de substrat	Orientation cristalline	Taille	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Résistivité ( $\Omega.\text{cm}$ )
Verre	-	25x25 mm	1100	-
c-Si i(n)	(100)	4p	540	>10 000
c-Si n	(100)	4p	280	1,97

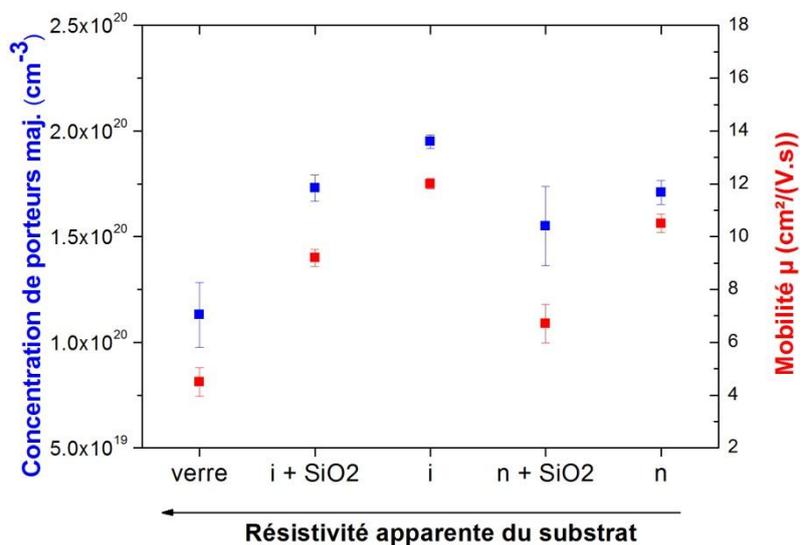
Une comparaison préliminaire des paramètres effet Hall obtenus sur couche  $\mu\text{c-Si:B}$  a été menée en fonction du substrat porteur utilisé (verre, c-Si (i)<sup>85</sup> et c-Si (n)). Les caractéristiques des différents substrats sont répertoriées dans le Tableau IV-2. Certaines

<sup>83</sup> Il n'y a « plus » que  $30\Omega/\square$  d'écart entre le premier échantillon et les deux suivants (dans le même lot).

<sup>84</sup> Dans le cas contraire, on ne peut pas dissocier la composante liée au substrat.

<sup>85</sup> Il s'agit d'un substrat en silicium cristallin FZ de type n compensé (Si HR : Haute Résistivité).

couches ont aussi été déposées sur des substrats c-Si (i et n) ayant vu au préalable un dépôt de SiO<sub>2</sub> de 200nm (PECVD) pour éliminer une éventuelle surestimation de mobilité liée au passage de courant dans les substrats monocristallins. Tous les échantillons ont ensuite été recuits sous argon, suivant un budget fixé (700°C pendant 30min).



**Figure IV-6 : Concentration et mobilité des porteurs majoritaires dans les couches μc-Si:B déposées sur des substrats de résistivité différente.**

Les mobilités déterminées par effet Hall (cf. Figure IV-6) sur substrat verre sont plus faibles que sur substrat silicium cristallin (i et n) confirmant le retard à la cristallisation sur verre. De la même manière, une diminution de la mobilité est observée pour les couches cristallisées sur SiO<sub>2</sub>.

Sur silicium i et n, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur (entre 10 et 12 cm<sup>2</sup>/(V.s)), ce qui indique que le niveau de dopage (la résistivité) du substrat ne fausse pas la mesure Hall du μc-Si:B du fait de l'introduction d'une jonction p<sup>+</sup>/n (différence de conductivité (4 ordres de grandeur) donc pas de passage des charges majoritaires considérées dans le substrat). Dans la suite, les mesures pourront donc être réalisées sur des substrats c-Si de type n, plus simples à approvisionner.

On note également que pour ces conditions initiales d'élaboration du μc-Si:B, même pour le cas le plus favorable (c-Si sans oxyde), la mobilité de trous (porteurs majoritaires dans le p<sup>+</sup>) reste faible (<15 cm<sup>2</sup>/(V.s)) en comparaison de celle dans le c-Si à dopage équivalent (45 cm<sup>2</sup>/(V.s))<sup>86</sup>. La littérature nuance néanmoins cette observation en indiquant que des mobilités du même ordre de grandeur sont mesurées dans des couches similaires avec une concentration de porteurs majoritaires de 3,9e19cm<sup>-3</sup> [Benvenuto12].

<sup>86</sup> Il s'agit de la mobilité des trous dans le Si monocristallin pour une concentration de porteurs de 2e20 cm<sup>-3</sup> à 300K calculée selon différents modèles [Thurber80][Arora82][Klaassen90][Reggiani00].

### I.2 Propriétés structurales et électriques de la couche

De manière à minimiser les recombinaisons et à améliorer la conductivité dans l'hétéro-émetteur  $\mu\text{-Si:B}$ , l'optimisation de ses propriétés structurales et électriques est nécessaire. On recherche à ce niveau à obtenir:

- Une très bonne cristallinité ;
- Une taille de grain importante de manière à minimiser le nombre de joints de grains (zones de recombinaison) ;
- Une mobilité des trous la plus élevée possible : la limite haute étant celle du c-Si ( $45 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ ).

#### I.2.1 Cristallinité et taille de grains

##### I.2.1.a. Cristallinité du $\mu\text{-Si:B}$

La littérature indique que la cristallisation totale du silicium amorphe est possible dès  $510^\circ\text{C}$  pour des temps de recuit très longs (72h) [Panwar89] et qu'une augmentation de la température de recuit conduit à l'obtention de grains plus larges [Marcins11]. Il est alors nécessaire de suivre l'évolution de la cristallisation de nos couches a-Si:BH en fonction de la température de recuit. La durée du plateau a été ici fixée à 30min<sup>87</sup>.

Tout d'abord, un suivi par mesure ellipsométrique permet de qualifier le niveau de cristallisation de notre couche : en effet, le signal de la partie imaginaire ( $\epsilon_2$ ) de la fonction diélectrique d'une couche a-Si:H est caractérisé par une distribution large tandis que celle d'un cristal c-Si est caractérisée par un double pic, tel qu'illustré en Figure II-2 (Chapitre II).

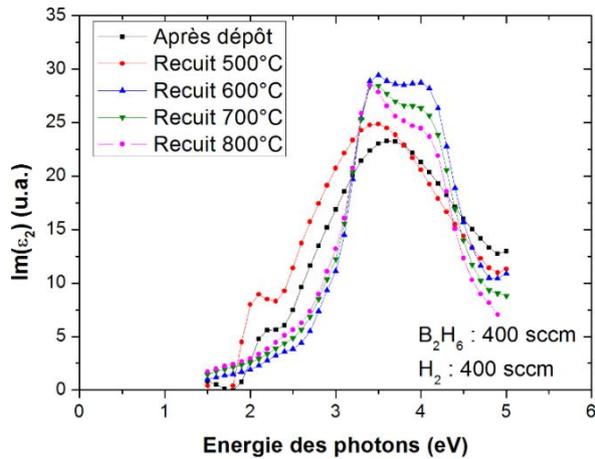
Ainsi, un suivi du signal mesuré sur nos échantillons permet de connaître l'évolution des phases présentes dans la couche  $\mu\text{-Si:B}$ . Les résultats d'un tel suivi sont présentés pour différentes températures de recuit sur la Figure IV-7.

- La courbe noire, correspondant à l'échantillon après dépôt, comporte un large pic centré autour de 3,6eV caractéristique du silicium amorphe<sup>88</sup>.
- Le recuit à  $500^\circ\text{C}$  (courbe rouge) entraîne un décalage du pic de l'amorphe vers 3,5eV, traduisant un début de cristallisation, confirmé par ailleurs par mesure Raman (Figure IV-8), via la présence d'un pic à  $521\text{cm}^{-1}$ , lié au silicium cristallin. Le rapport entre les pics liés à chacune des deux phases indique que la cristallisation à cette température est même bien avancée (fraction cristalline  $X_c \sim 75\%$ ).

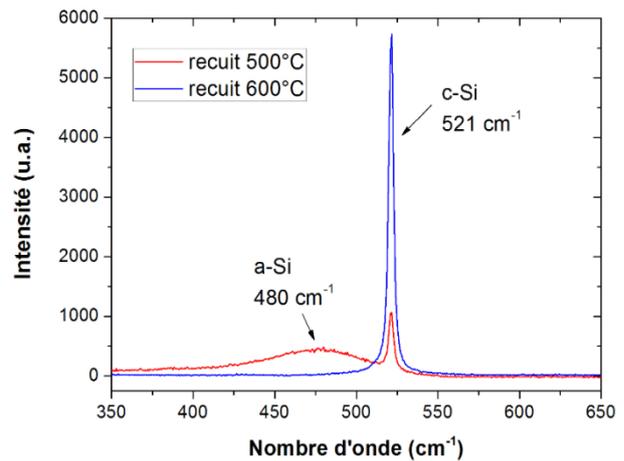
---

<sup>87</sup> Une durée de recuit plus courte n'est pas suffisante pour garantir une bonne stabilité de la température dans le tube.

<sup>88</sup> Les franges à 2,0eV sur les courbes noire et rouge sont liées à des effets d'épaisseur du film.



**Figure IV-7 :** Evolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$  d'une couche cristallisée à différentes températures pendant 30min.



**Figure IV-8 :** Spectres Raman des échantillons a-Si:BH recuits à 500°C et 600°C pendant 30min.

- En passant à 600°C (courbe bleue), le simple pic fait place à un doublet dont les contributions, caractéristiques du silicium cristallin, sont centrées à 3,5 et 4,0 eV. Le spectre Raman correspondant (Figure IV-8) montre que la phase semble<sup>89</sup> totalement cristalline (pic fin et largeur à mi-hauteur de  $3\text{cm}^{-1}$ ).

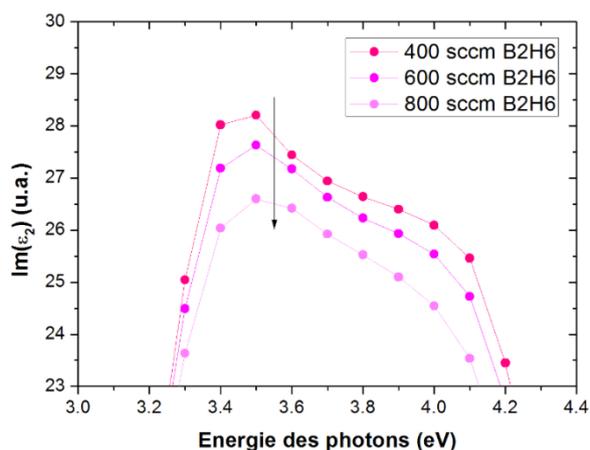
- Enfin, à 700°C, on observe la diminution de l'amplitude du pic  $\epsilon_2$  centré à 4,0 eV (courbe verte). Cette diminution est liée à une exodiffusion de l'hydrogène contenu dans la couche, faisant apparaître des vides surfaciques (rugosité) [Munoz08]. Un recuit à 800°C amplifie ce phénomène (courbe rose) et à 900°C (courbe non représentée ici), on observe une dégradation très importante du matériau et du substrat à l'interface. Il semble donc que dans les conditions étudiées (recuit de 30min) la gamme de température 700-800°C soit optimale<sup>90</sup>.

La littérature fait état de l'impact néfaste de l'augmentation du  $\text{B}_2\text{H}_6$  sur la cristallisation du a-Si:H [Voz00]. D'autre part, l'influence du débit d'hydrogène sur la structure cristallisée du  $\mu\text{c-Si}$ , elle aussi reportée dans la littérature, montre que son augmentation favorise la cristallisation du silicium amorphe [Niikura00][Sriraman06]. Il semble alors intéressant d'évaluer l'influence des débits de  $\text{B}_2\text{H}_6$  et  $\text{H}_2$  sur la cristallinité des couches  $\mu\text{c-Si:B}$  en comparant les parties imaginaires ( $\epsilon_2$ ) de leur fonction diélectrique. Le recuit est fixé à 700°C pendant 30min. L'évolution du signal à 3,5 eV est notre paramètre d'évaluation : plus l'amplitude du pic augmente, plus la phase est cristalline<sup>91</sup>.

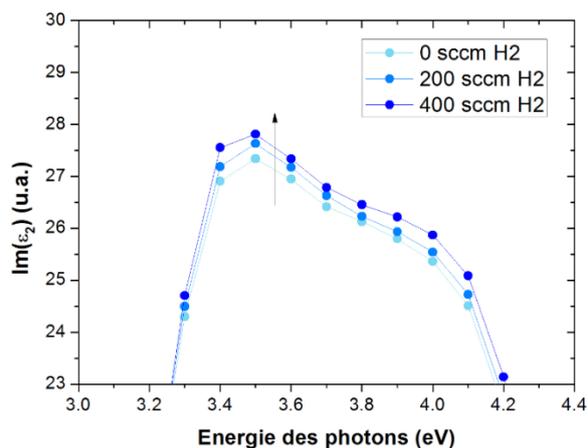
<sup>89</sup> Cependant il faut se méfier car il se peut qu'une contribution amorphe existe toujours (pic écrasé par celui du cristallin).

<sup>90</sup> A 600°C, la proportion de gros grains (cf. §I.2.1.b) dans la couche est plus faible.

<sup>91</sup> Pour des énergies inférieures à 3,0 eV et supérieures à 4,5 eV, les courbes  $\epsilon_2$  se superposent.



**Figure IV-9 :** Impact du débit de diborane sur l'amplitude de la courbe  $\epsilon_2$ . Le débit de  $\text{H}_2$  est fixé à 200sccm et le recuit à  $700^\circ\text{C}$



**Figure IV-10 :** Variation de l'amplitude de la courbe  $\epsilon_2$  en fonction du débit de  $\text{H}_2$ . Le débit de  $\text{B}_2\text{H}_6$  est fixé à 600sccm et le recuit à  $700^\circ\text{C}$ .

La diminution du flux de  $\text{B}_2\text{H}_6$  (Figure IV-9) a pour effet d'améliorer significativement la cristallinité de la couche alors que l'impact du flux de  $\text{H}_2$  reste beaucoup plus modéré dans la gamme étudiée (Figure IV-10). Ces résultats sont en accord avec la littérature puisque le bore participe au ralentissement de la cristallisation. Dans les conditions de cette étude, la meilleure cristallinité est obtenue pour des débits de  $\text{B}_2\text{H}_6$  et de  $\text{H}_2$  de 400sccm.

### 1.2.1.b. Proportion de petits et gros grains

Jellison *et al* ont publié un modèle ellipsométrique adapté à l'évaluation de couches dont la structure se situe entre amorphe et cristallisée, considérant le matériau  $\mu\text{-Si:B}$  comme un composite faisant intervenir une proportion de matériau dite « petits grains », une proportion de matériau dite « gros grains », et une proportion de « vide » [Jellison93]. Les petits grains sont considérés comme des nano-cristaux isolés dans une matrice amorphe et les gros grains comme des nano-cristaux adjacents avec joints de grain dans une phase amorphe bien moins importante. D'un point de vue ellipsométrique, les modèles utilisés pour chacune des deux tailles de grain sont empiriques et ne peuvent pas être modifiés.

La Figure IV-11 présente la variation de la proportion de petits et de gros grains en fonction des débits de  $\text{B}_2\text{H}_6$  et de  $\text{H}_2$  obtenue en utilisant ce modèle<sup>92</sup>. On remarque que la proportion de gros grains suit la même tendance que l'amplitude des courbes  $\epsilon_2$  : plus le débit de  $\text{B}_2\text{H}_6$  est bas et celui de  $\text{H}_2$  est élevé, plus la proportion de gros grains est importante.

En plus d'uniformiser le dépôt comme évoqué précédemment, l'élévation du débit de dihydrogène permettrait donc d'augmenter la taille des grains. Le passage à des débits de  $\text{H}_2$

<sup>92</sup> La proportion totale n'atteint pas les 100% du fait que le modèle intègre du vide dans la couche.

plus élevés (>800sccm) a conduit à une amélioration fulgurante de la proportion de gros grains (~95%), qui sature à 98% à 4000sccm (cf. Figure IV-12).

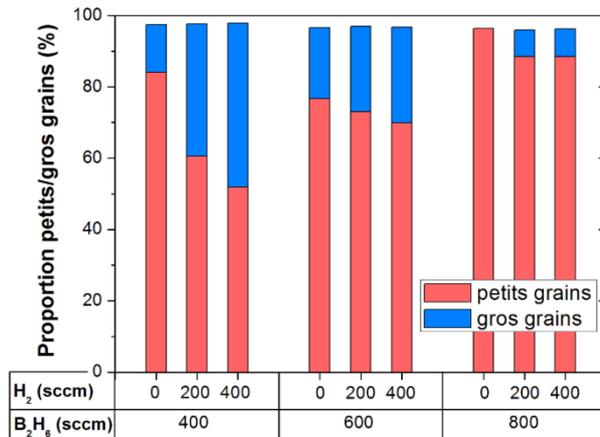


Figure IV-11 : Evolution de de la proportion de petits et gros grains dans la phase cristalline en fonction des débits de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> pour un recuit à 700°C-30min.

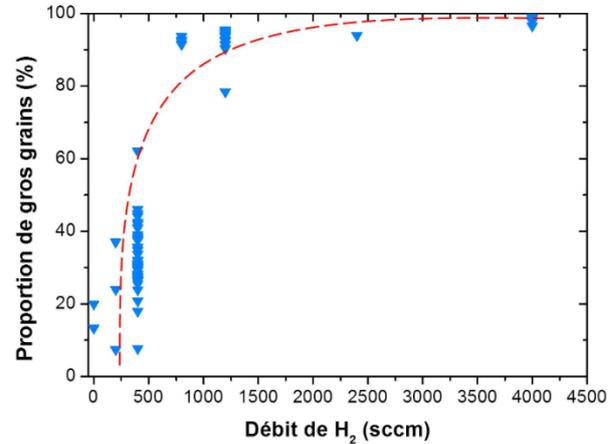


Figure IV-12 : Influence du débit de H<sub>2</sub> sur la proportion de gros grains dans les couches a-Si:BH (débit(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)=400sccm). La ligne rouge est un guide pour les yeux.

Pour finir de caractériser la cristallinité des couches, de l'imagerie TEM a été réalisée sur des coupes transversales de ces échantillons, représentées sur la Figure IV-13. Celles-ci montrent que la cristallisation de la couche  $\mu\text{c-Si:B}$  a suivi la maille du substrat cristallin sous-jacent. Néanmoins, des défauts d'empilement sont aussi révélés et caractérisés par la présence de lignes entrecroisées. Ces défauts d'empilements sont présents dans les plans de glissement (111) du silicium cristallin et peuvent conduire à la formation de macles.

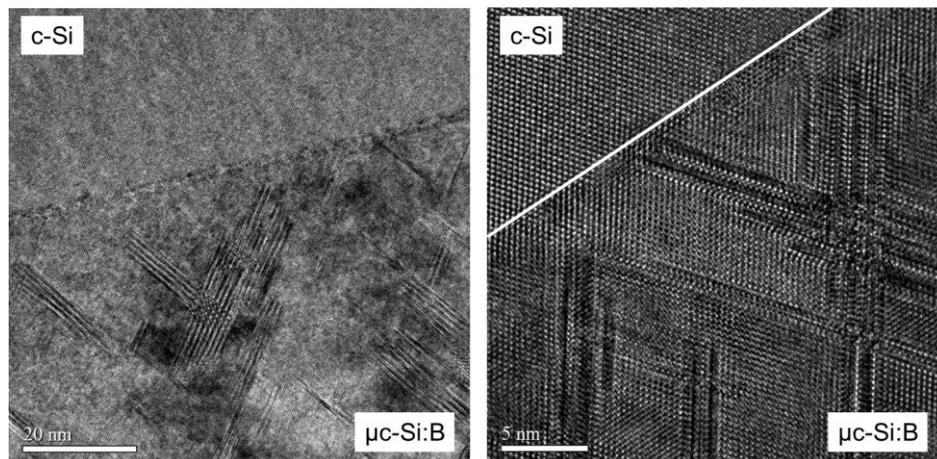
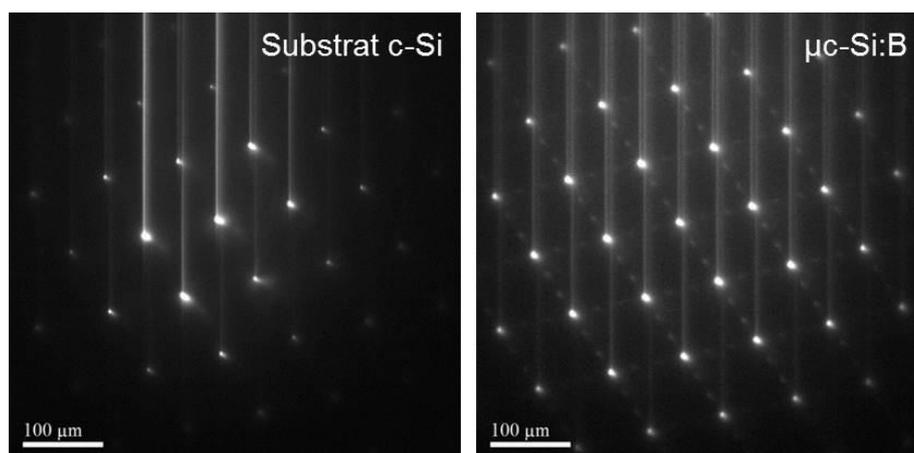


Figure IV-13 : Images TEM d'une couche de  $\mu\text{c-Si:B}$  de 220nm cristallisée sur un substrat (100). Une ligne blanche a été ajoutée à droite au niveau de l'interface pour plus de clarté.



**Figure IV-14 : Diagrammes de diffraction dans l'espace réciproque pour le substrat en silicium cristallin et la couche  $\mu\text{-Si:B}$ .**

Les diagrammes de diffraction<sup>93</sup> associés au substrat c-Si (100) et à la couche  $\mu\text{-Si:B}$  sont représentés sur la Figure IV-14. Ceux-ci indiquent que les sites cristallographiques présents dans la couche  $\mu\text{-Si:B}$  sont à l'aplomb de ceux situés dans le substrat c-Si (taches intenses), confirmant ainsi la bonne cristallinité de la couche selon l'orientation du substrat. De plus, les deux taches visibles entre les taches intenses (dues au silicium monocristallin) sont caractéristiques de la présence de défauts de type macles (liées aux défauts d'empilements observés précédemment).

### *1.2.2 Concentration et mobilité des porteurs majoritaires*

La concentration et la mobilité des porteurs majoritaires  $\mu$ , ici les trous, a été déterminée par mesure effet Hall sur des couches  $\mu\text{-Si:B}$  cristallisées à  $700^\circ\text{C}$ <sup>94</sup> (30min) sur substrat n poli miroir. L'impact des débits de dihydrogène et de diborane sur la concentration et la mobilité dans les couches  $\mu\text{-Si:B}$  est présenté sur les Figure IV-15 et IV-16.

On remarque que la mobilité augmente en élevant le débit de  $\text{H}_2$  (de 400 à 4000sccm) et en abaissant celui de  $\text{B}_2\text{H}_6$  (de 400 à 100sccm). Dans les deux cas, cette tendance est logique puisque la dilution du diborane par l'hydrogène diminue l'incorporation de bore dans la couche. A 50sccm de  $\text{B}_2\text{H}_6$ , la mobilité ne suit cependant pas cette croissance, probablement du fait de conditions de dépôts limites (dilution trop importante : débit( $\text{H}_2$ ) = 1200sccm). Une mobilité maximale de  $40 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  est atteinte, très proche de la valeur ciblée à  $45 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ , ce qui confirme la bonne cristallinité de notre couche  $\mu\text{-Si:B}$ .

<sup>93</sup> Le diaphragme de sélection d'aire isole l'information provenant d'un disque de 200nm.

<sup>94</sup> Pour les températures de recuit plus basses, la mesure n'est pas exploitable car les mobilités mesurées sont inférieures à la limite de détection de l'équipement ( $\sim 1 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ ).

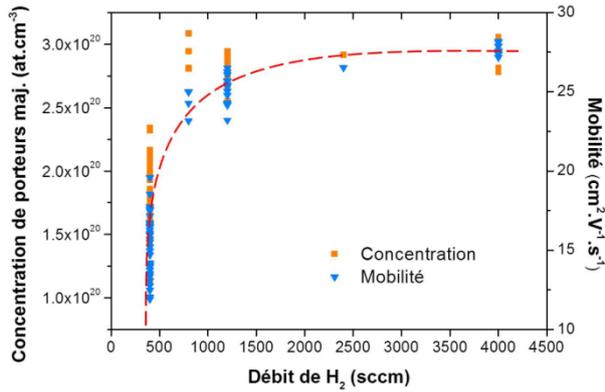


Figure IV-15 : Influence du débit de H<sub>2</sub> sur la concentration et la mobilité des porteurs majoritaires (débit(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)=400sccm). La ligne rouge est un guide pour les yeux.

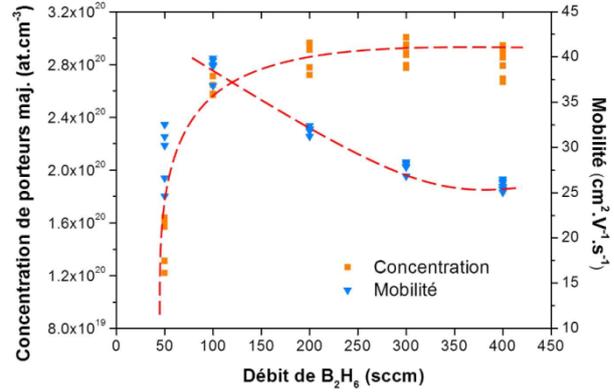


Figure IV-16: Variation de la concentration et de la mobilité des porteurs majoritaires en fonction du débit de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (débit(H<sub>2</sub>)=1200sccm). Les lignes rouges sont des guides pour les yeux.

D'autre part, la concentration des porteurs majoritaires indique que le dopage n'évolue pas significativement dans la couche avec le débit de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sur la gamme 100-400sccm. Cette tendance inattendue peut s'expliquer par le fait que :

- l'incorporation du bore serait limitée par la puissance RF du plasma : un débit de diborane plus élevé est envoyé, mais la puissance (40W) serait insuffisante pour craquer d'avantage de molécules B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Une première confrontation des profils de bore SIMS et ECV (dopage total et actif) a été menée en augmentant la puissance du plasma (de 40 à 80W) sur des échantillons pour un débit de diborane fixé (cf. Figure IV-17). La confrontation des deux profils ne montre aucune incorporation supérieure de bore malgré le surplus de puissance (seule l'épaisseur de la couche augmente) ce qui infirme cette hypothèse.

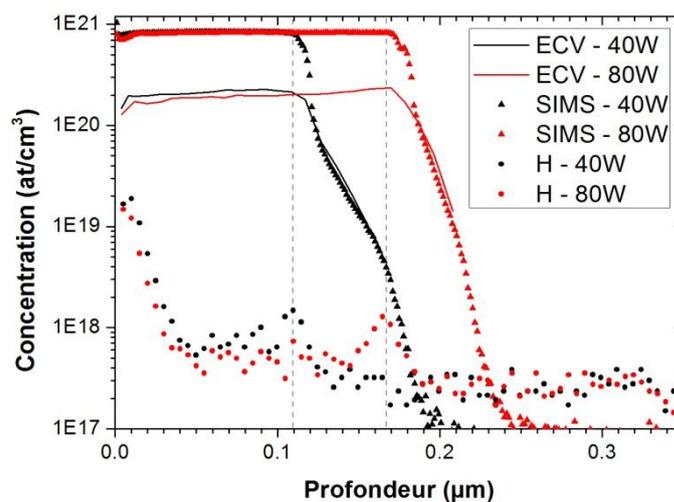
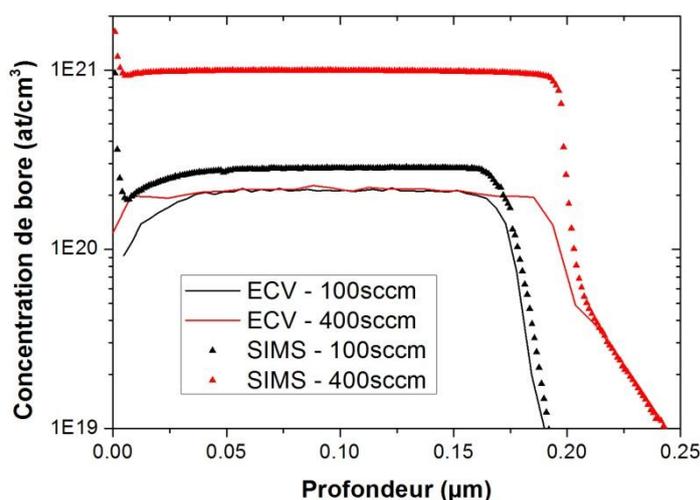


Figure IV-17 : Impact de la puissance RF sur la concentration active et totale de bore dans les couches µc-Si:B (débit(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)=400sccm). Les profils SIMS de l'hydrogène (H) sont ajoutés.

Il se peut alors que le dopage total de la couche continue d'augmenter avec le débit de diborane, mais que le dopage actif sature. Une seconde comparaison des profils SIMS et ECV en fonction, cette fois, du débit de diborane injecté (100sccm contre 400sccm) valide clairement cette deuxième hypothèse puisque la concentration de bore actif est identique dans les deux couches (Figure IV-18). Le bore supplémentaire, ajouté à plus fort débit, reste inactif. Dans ce cas, des clusters de bore inactif ou des défauts seraient formés : des analyses complémentaires sont nécessaires pour statuer.

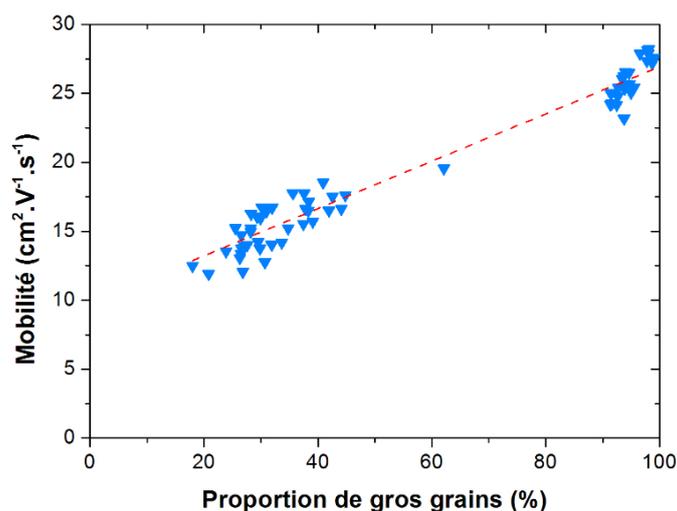
On comprend alors mieux pourquoi la mobilité augmente à faible débit de  $\text{B}_2\text{H}_6$  et de manière dissociée de la concentration de porteurs majoritaires, qui reste fixe sur la gamme 100-400sccm (cf. Figure IV-16).



**Figure IV-18 : Comparaison des concentrations active (ECV) et totale (SIMS) de bore dans les couches  $\mu\text{-Si:B}$  pour deux débits de  $\text{B}_2\text{H}_6$  (PRF=40W).**

Pour revenir sur la concentration d'hydrogène, présentée sur la Figure IV-17, celle-ci suit une tendance identique dans les différentes couches analysées : sa concentration de surface est très élevée et un pic est présent à l'interface entre le  $\mu\text{-Si:B}$  et le substrat c-Si. Cette observation est analogue à celle de Gohary *et al* dans leurs couches de silicium dopé phosphore obtenues par épitaxie après recuit thermique rapide [Gohary09], mais aucune explication n'est avancée. Dans notre cas, on peut penser qu'une densité d'hydrogène plus élevée aura un effet bénéfique sur la passivation de l'interface (liaisons pendantes).

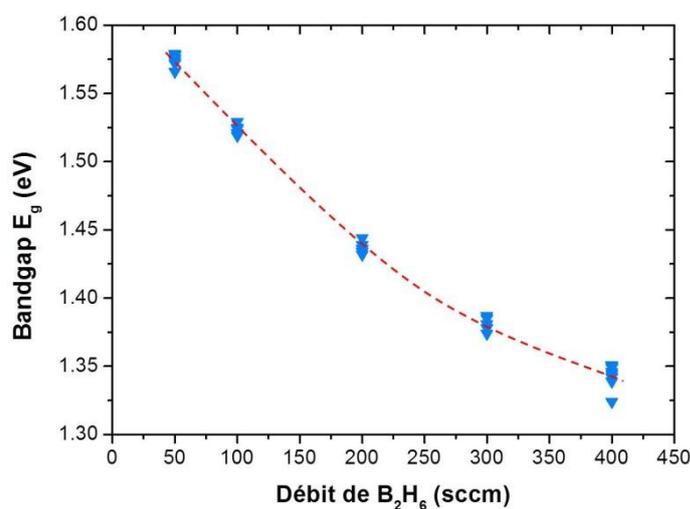
Enfin, si l'on met en lien les Figures IV-12 (proportion de gros grains en fonction du débit de  $\text{H}_2$ ) et IV-15 (mobilité en fonction du débit de  $\text{H}_2$ ), il apparaît clairement une dépendance entre les propriétés structurales et électriques des couches  $\mu\text{-Si:B}$  : la mobilité dépend directement de la taille des grains présents dans la couche (Figures IV-19).



**Figure IV-19 : Variation de la mobilité des porteurs majoritaires dans les couches  $\mu\text{c-Si:B}$  en fonction de la proportion de gros grains.**

### 1.2.3 Bandgap

La valeur du bandgap  $E_g$  est extraite des mesures ellipsométriques et aussi par spectrophotométrie<sup>95</sup> pour les couches a-Si:BH. Une bonne corrélation des valeurs de  $E_g$  est observée entre ces deux techniques. Cependant, aucune de ces deux méthodes ne convient pour la détermination du  $E_g$  des couches  $\mu\text{c-Si:B}$  : la mesure par spectrophotométrie nécessite le dépôt de la couche a-Si:BH sur substrat verre (problème de cristallisation déjà évoqué) et les modèles ellipsométriques empiriques ne permettent pas de calculer le bandgap.



**Figure IV-20 : Variation du bandgap  $E_g$  des couches a-Si:BH en fonction du débit de diborane utilisé pendant le dépôt. La ligne rouge est un guide pour les yeux.**

<sup>95</sup> Utilisation de la relation de Tauc ( $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$ ) à partir de la mesure d'absorbance, puis extraction de  $E_g$  par régression linéaire [Tauc68].

A défaut de pouvoir caractériser nos couches cristallisées, on s'intéresse aux tendances sur le bandgap des couches avant recuit. L'impact du débit  $\text{B}_2\text{H}_6$  sur la valeur du bandgap des couches  $\text{a-Si:BH}$  a été évalué. Les valeurs de  $E_g$ , présentées sur la Figure IV-20, indiquent que l'augmentation du débit de diborane conduit à une décroissance nette de  $E_g$ . Des résultats similaires sont observés dans la littérature et attribués à la diminution de la concentration d'hydrogène dans la couche [Li10][Song13]. Dans notre cas, aucune tendance claire n'est tirée en fonction du débit de  $\text{H}_2$ .

#### 1.2.4 Dopage

Il a été vu que les hétéro-émetteurs bore composés des couches  $\mu\text{-Si:B}$  possèdent des propriétés structurales et électriques dépendantes des conditions de dépôt et de recuit des couches  $\text{a-Si:BH}$ . On peut alors penser que le dopage dans les couches cristallisées sera lui aussi impacté par ces paramètres.

Les échantillons précédemment utilisés (substrat 4p (100) poli miroir de type n) pour les mesures de mobilité ont également servi au contrôle de la  $R_{\text{carré}}$  des couches après recuit. Ainsi, la variation de la  $R_{\text{carré}}$  des couches  $\mu\text{-Si:B}$  a pu être évaluée en fonction des débits de  $\text{B}_2\text{H}_6$  et de  $\text{H}_2$ . Les valeurs expérimentales mesurées et représentées sur la Figure IV-21, dans le cas du diborane, indiquent qu'un dopage conséquent ( $<80\Omega/\square$ ) est accessible (pour une épaisseur de couche de 180nm). Comme suggéré par les précédentes mesures par effet Hall (passage de la résistivité de  $6,2\text{e-}4 \Omega.\text{cm}$  à 100sccm à  $8,6\text{e-}4 \Omega.\text{cm}$  à 400sccm), la  $R_{\text{carré}}$  remonte légèrement sur la gamme 100-400sccm.

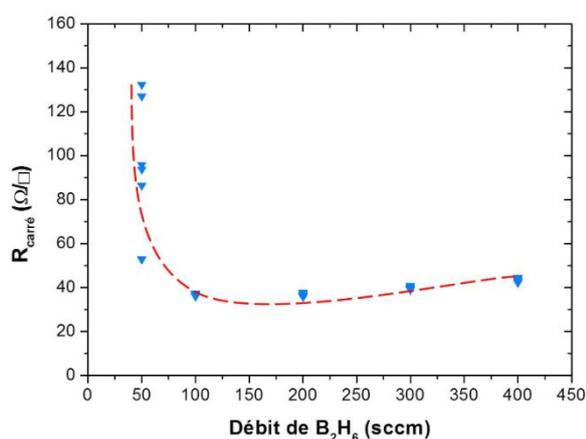


Figure IV-21 : Variation de la  $R_{\text{carré}}$  des couches  $\mu\text{-Si:B}$  en fonction du débit de  $\text{B}_2\text{H}_6$  (débit( $\text{H}_2$ )=1200sccm). La ligne rouge est un guide pour les yeux.

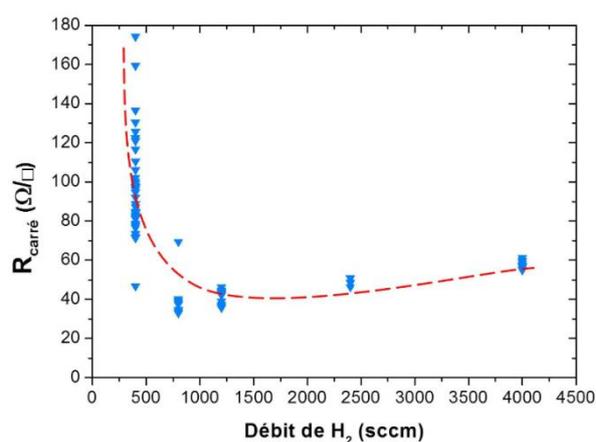
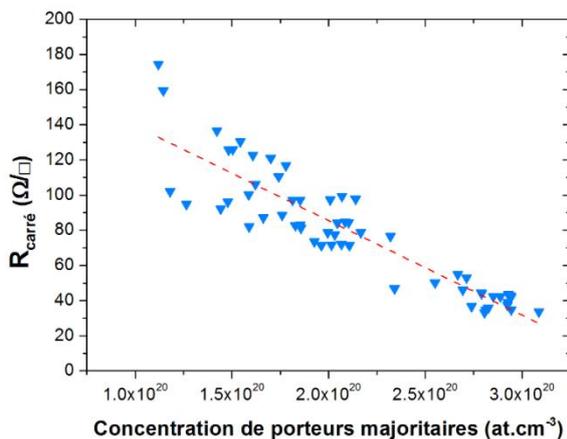


Figure IV-22 : Influence du débit de  $\text{H}_2$  sur la  $R_{\text{carré}}$  des couches  $\mu\text{-Si:B}$  (débit( $\text{B}_2\text{H}_6$ )=400sccm). La ligne rouge est un guide pour les yeux.

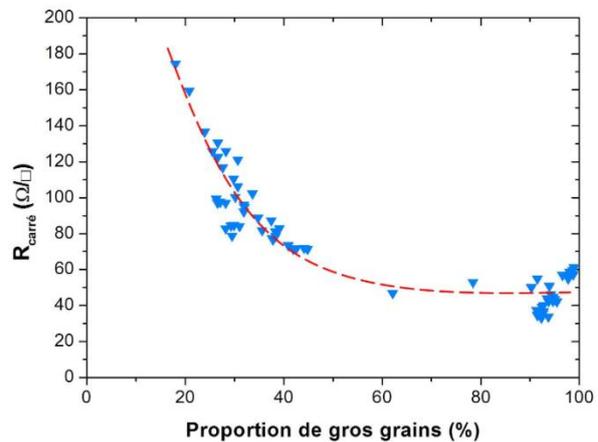
Une remontée similaire se produit à fort débit de  $H_2$  sur la gamme 800-4000sccm sur la Figure IV-22. Dans ce cas cependant, celle-ci est induite par un amincissement des couches déposées<sup>96</sup> : la vitesse de dépôt réduite (Figure IV-3) est liée à la dilution des espèces.

Ces graphes nous indiquent, en parallèle, les limites viables des fenêtres du procédé (<100sccm de  $B_2H_6$  et <800sccm de  $H_2$ ), au-delà desquelles la  $R_{carré}$  augmente significativement.

Les Figures IV-23 et IV-24 confrontent  $R_{carré}$  et concentration de porteurs majoritaires (i.e. de dopants), et  $R_{carré}$  et proportion de gros grains, respectivement. Tandis que la  $R_{carré}$  et la concentration de porteurs sont logiquement liés linéairement l'un à l'autre, on remarque que la proportion de gros grains impacte de manière considérable la  $R_{carré}$  de l'émetteur bore, qui sature cependant autour de  $50 \Omega/\square$  pour des proportions de gros grains supérieures à 50%. Du point de vue du dopage pur, il ne serait donc pas nécessaire de se restreindre à des couches parfaites du point de vue de la cristallinité (>50% de gros grains suffisent).



**Figure IV-23 :** Variation de la  $R_{carré}$  en fonction de la concentration de porteurs majoritaires dans les couches  $\mu c$ -Si:B. La ligne rouge est la régression linéaire du nuage de points.



**Figure IV-24 :** Variation de la  $R_{carré}$  en fonction de la proportion de gros grains dans les couches  $\mu c$ -Si:B (épaisseurs entre 150 et 200nm). La ligne rouge est un guide pour les yeux.

Il a été vu précédemment (via les SIMS et ECV) que les couches  $\mu c$ -Si:B sont dopées uniformément sur toute leur épaisseur (Figure IV-17). Dans le cas d'une couche totalement cristallisée avec plus de 50% de gros grains et sans diffusion du bore dans le substrat, la valeur de la  $R_{carré}$  sera alors pilotée au premier ordre par l'épaisseur de la couche.

Dans le chapitre III, il a été confirmé que la profondeur de diffusion du bore issu de  $SiO_xN_y:B$  est bien plus impactée par la température que par le temps du recuit. De manière à

<sup>96</sup> La Figure IV-15 suggère que la résistivité de la couche n'évolue pas.

se concentrer sur l'objet hétéro-émetteur seul, et pour limiter la diffusion du bore dans le substrat, il semblerait donc préférable de mettre en place un recuit de cristallisation plus long mais à température plus basse. Afin de valider cette hypothèse dans le cas du  $\mu\text{-Si:B}$ , des couches  $\alpha\text{-Si:BH}$  (78nm) ont été déposées dans les conditions standards puis ont subi l'un de des trois recuits suivants :  $800^\circ\text{C-30min}$ ,  $700^\circ\text{C-2h}$  ou  $600^\circ\text{C-6h}$ . La caractérisation des couches  $\mu\text{-Si:B}$  montre que quel que soit le budget thermique du recuit, les couches ont des proportions de gros grains, des mobilités et des  $R_{\text{carré}}$  du même ordre de grandeur. Les profils ECV associés, présentés à la Figure IV-25, indiquent qu'aucune diffusion du bore, ou tout du moins très limitée ( $< 10 \text{ nm}$ ), n'a lieu pour les recuits  $600^\circ\text{C-6h}$  et  $700^\circ\text{C-2h}$ . A  $800^\circ\text{C-30min}$ , le profil montre une diffusion de 30nm. Malgré une diffusion légèrement plus avancée, un recuit à  $800^\circ\text{C}$  est adopté dans la suite de ce manuscrit de manière à conserver une durée de recuit courte.

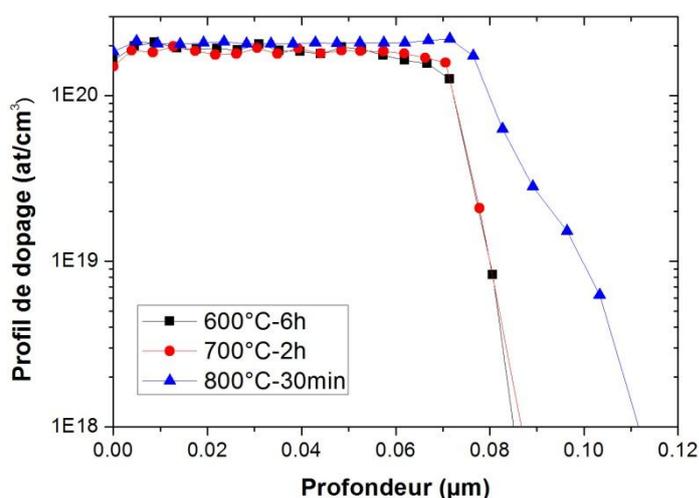


Figure IV-25 : Profils de dopage bore (ECV) de couches  $\mu\text{-Si:B}$  cristallisées selon différents budgets thermiques.

### I.3 Impact des paramètres d'interface

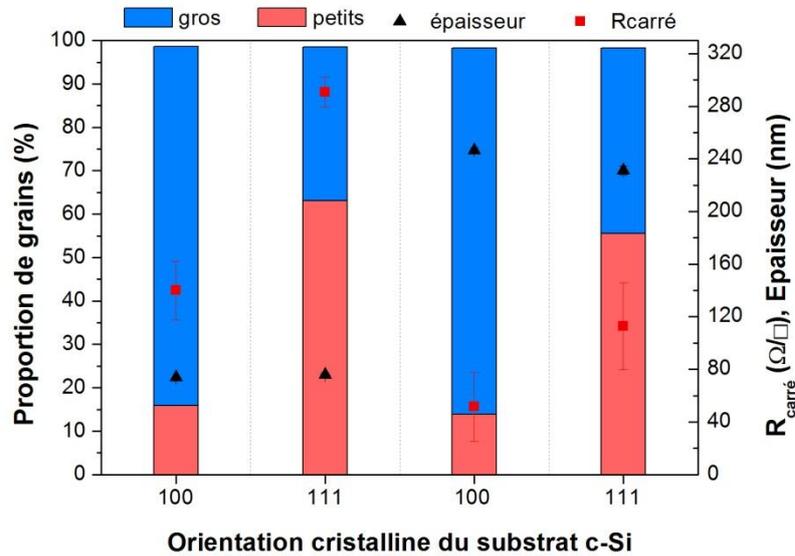
#### I.3.1 Orientation cristalline du substrat

Force est de préciser que la cristallisation du silicium amorphe dépend de l'orientation cristalline du substrat sous-jacent. La vitesse de croissance a été estimée comme pouvant être 25 fois plus faible sur substrat (111) que sur substrat (100)<sup>97</sup> [Said-Bacar12].

Afin d'intégrer au mieux cette couche en cellule, il est primordial d'évaluer les propriétés de nos couches sur substrat (111) poli miroir (simulation d'une surface texturée).

<sup>97</sup> Dans le cas de couches en silicium polycristallin élaborées par cristallisation en phase solide du silicium amorphe.

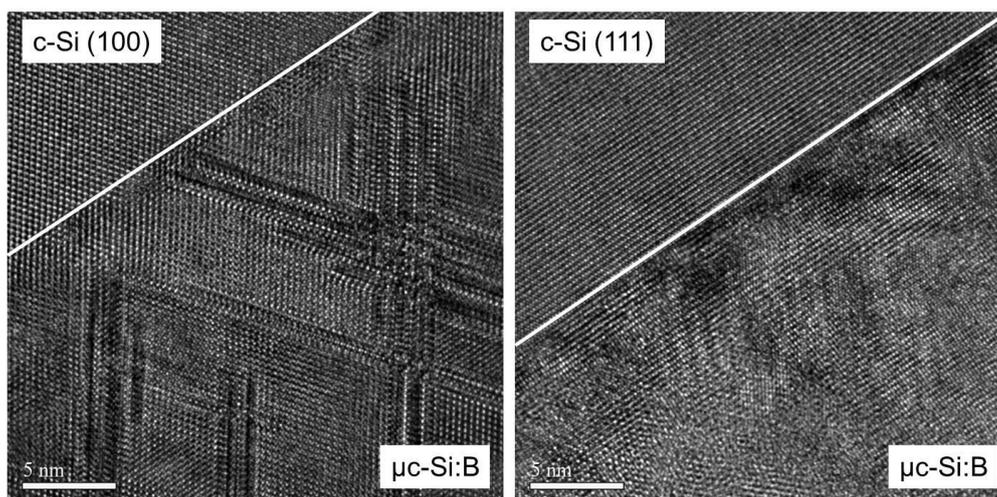
Pour des couches de 80nm et 240nm, l'impact de l'orientation cristalline du substrat sur la proportion de gros grains et la  $R_{\text{carré}}$  a été évalué, tel que représenté sur la Figure IV-26 suivante :



**Figure IV-26 : Influence de l'orientation cristalline du substrat sur la proportion de gros grains et la  $R_{\text{carré}}$  pour deux épaisseurs de couche.**

Tout d'abord, quel que soit le substrat, la  $R_{\text{carré}}$  est logiquement plus basse pour les couches épaisses. Ensuite, la  $R_{\text{carré}}$  est bien plus élevée sur substrat (111), comme attendu d'après la Figure IV-24 en fonction de la proportion plus faible de gros grain sur cette orientation, le pourcentage de gros grains est au moins deux fois supérieur sur substrat (100). Il apparaît cependant que la qualité de cristallisation (comprendre, le ratio petits/gros grains) ne dépend pas de l'épaisseur de la couche : une large gamme d'épaisseur est envisageable sans crainte de modification des propriétés structurales finales du  $\mu\text{-Si:B}$ . La cristallisation sur substrat (100) favoriserait donc la formation de grains de plus grande taille. De plus, les mesures effet Hall révèlent que les couches cristallisées sur substrat (111) possèdent une concentration de porteurs majoritaires ( $1,9 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ) et une mobilité ( $15,1 \text{cm}^2/(\text{V.s})$ ) plus faibles que celles sur substrat (100) ( $2,5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  et  $24,9 \text{cm}^2/(\text{V.s})$ , respectivement), ce qui est en accord avec les tendances exprimées en Figures IV-19, IV-23 et IV-24.

Les couches cristallisées sur les deux orientations de substrats ont été caractérisées par TEM (cf. Figure IV-27). Dans le cas du substrat (111), la couche  $\mu\text{-Si:B}$  semble conserver l'orientation cristalline du substrat sous-jacent sur les premiers nanomètres après l'interface. Cependant, l'ordre se dégrade très vite pour laisser place à ce qui peut s'apparenter à des domaines amorphes. Sur substrat (111), la couche est alors nettement bien moins cristallisée que sur substrat (100).



**Figure IV-27 : Images TEM d'une couche de  $\mu\text{c-Si:B}$  de 220nm cristallisée sur des substrats d'orientation (100) et (111). Une ligne blanche est ajoutée au niveau de l'interface pour plus de clarté.**

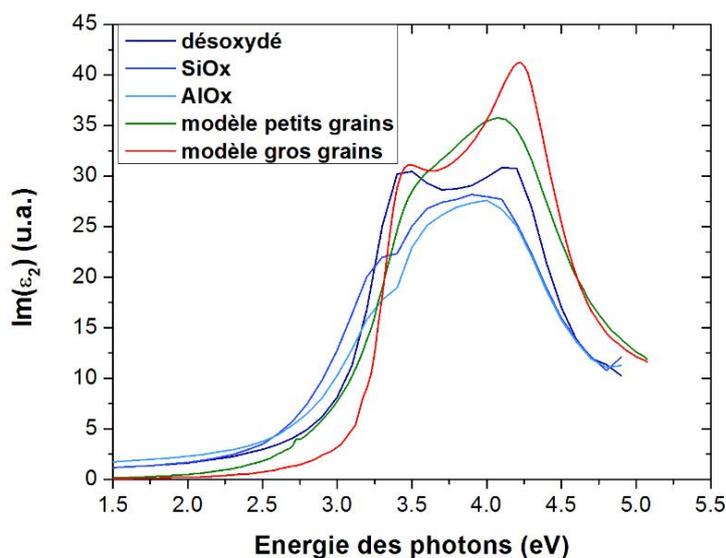
### *1.3.2 Présence d'une couche d'interface*

Pour rappel, le développement des couches  $\mu\text{c-Si:B}$  a été mené sur substrat désoxydé : le  $\text{a-Si:BH}$  est directement déposé sur la maille du  $\text{c-Si}$  ce qui favorise la cristallisation (tout du moins sur substrat (100)). Cependant, l'intégration de cette couche dans une architecture de cellule peut conduire à l'obtention d'un état de surface du substrat qui n'est pas forcément tel que considéré jusqu'ici (i.e. désoxydé). Celui-ci peut au contraire exhiber un caractère hydrophile, lié à la présence d'un oxyde natif en surface ( $\leq 2\text{nm}$ ), susceptible d'impacter la cristallisation de la couche supérieure ( $\mu\text{c-Si:B}$ ).

Afin d'anticiper l'impact d'une telle configuration du substrat sur les propriétés de l'émetteur  $\mu\text{c-Si:B}$ , des couches  $\text{a-Si:BH}$  ( $\sim 13\text{nm}$ ) ont été déposées sur des substrats (100) désoxydés ou arborant au choix un  $\text{SiO}_x$  chimique ou une  $\text{AlO}_x$ <sup>98</sup> d'interface. Après cristallisation des couches dans les conditions standards, la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$  des couches  $\mu\text{c-Si:B}$  est déterminée et tracée sur la Figure IV-28.

Ces courbes attestent que la présence d'une couche d'interface dégrade fortement la cristallisation du  $\mu\text{c-Si:B}$  du fait de l'absence des deux pics caractéristiques des couches monocristallines à 3,4 et 4,2eV.

<sup>98</sup> Cette couche d'alumine de 2nm a été déposée dans un bâti ALD (pour Atomic Layer Deposition).



**Figure IV-28 :** Evolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$  d'une couche  $\mu\text{c-Si:B}$  (~13nm) cristallisée avec présence ou non d'une couche d'interface. Les courbes  $\epsilon_2$  pour les structures petits et gros grains utilisées dans le modèle ellipsométrique sont ajoutées.

Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches ont ensuite été déterminées (cf. Tableau IV-3). L'ajout d'une couche d'interface entre le a-Si:BH et le substrat c-Si conduit à une dégradation significative de la cristallinité de la couche : la proportion de gros grains passe de 97% à moins de 1%. Par conséquent, la  $R_{\text{carré}}$  atteint des valeurs très élevées ( $>700\Omega/\square$ ).

**Tableau IV-3 :** Variation des paramètres du  $\mu\text{c-Si:B}$  en fonction de l'interface sur substrat (100).

Interface	Epaisseur (nm)	Petits grains (%)	Gros grains (%)	Concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2/(\text{V.s})$ )	$R_{\text{carré}}$ ( $\Omega/\square$ )
Désoxydée	12,4	0,0	97,5	$1,3\text{e}21$	29,7	203
$\text{SiO}_x$ chimique	12,5	95,2	0,3	-	-	890
$\text{AlO}_x$	13,8	96,0	0,5	-	-	788

Des mesures par effet Hall ont été menées sur ces trois échantillons. Sur substrat désoxydé, la mobilité est cohérente avec les abaques déterminés précédemment mais la concentration semble surestimée. Sur  $\text{SiO}_x$  et  $\text{AlO}_x$ , la faible cristallinité des couches recuites ne permet pas de mesurer des valeurs correctes. D'autre part, bien que l'indice de réfraction soit identique dans les trois cas ( $n=3,830$ ), le coefficient d'extinction passe de 0,026 sur substrat désoxydé à 0,054 avec une couche d'interface, laissant penser que l'absorption de la couche sera plus élevée (en accord avec une couche plus amorphe que sur substrat désoxydé).

## II. Passivation des émetteurs $\mu\text{c-Si:B}$ : potentiel et limites de l'approche

Le recuit thermique de couches a-Si:BH déposées par PECVD permet d'obtenir des hétéro-émetteurs  $\mu\text{c-Si:B}$  dont les propriétés intrinsèques<sup>99</sup> sont très satisfaisantes : les couches présentent une cristallinité élevée (>90%) avec une proportion de gros grains supérieure à 95% et une mobilité des trous de plus de  $30 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ . De plus, pour des couches suffisamment épaisses (>150nm), des  $R_{\text{carré}}$  inférieures à  $80\Omega/\square$  sont atteintes, ce qui converge vers le domaine de résistance des émetteurs référence (diffusion  $\text{BCl}_3$ ).

Au-delà des études portant sur les propriétés structurales et électriques de la couche  $\mu\text{c-Si:B}$ , il est nécessaire d'en qualifier ses propriétés de passivation. Les performances des dispositifs expérimentaux symétriques  $p^+/n/p^+$  seront tout d'abord évaluées dans différentes configurations (en termes de  $iV_{\text{co}}$  et  $J_{0e}$ ). Afin de garantir des performances élevées de cellules, des tensions de circuit-ouvert implicites ( $iV_{\text{co}}$ ) supérieures à 670mV et des densités de courant de saturation de l'émetteur ( $J_{0e}$ ) inférieures à  $80 \text{ fA/cm}^2$  sont ciblées. Dans un souci de compréhension des phénomènes pilotant leur activité recombinante, une modélisation des structures (PC1D) sera réalisée en parallèle.

Un phénomène de cloquage des couches a-Si:BH est ensuite mis en évidence. Celui-ci conduit à une dégradation des propriétés mécaniques de la couche  $\mu\text{c-Si:B}$ . Dans le but de limiter ce phénomène, différentes approches seront présentées. Pour finir, l'intégration des couches  $\mu\text{c-Si:B}$  en cellule solaire sera discutée, notamment en ce qui concerne la prise de contact par sérigraphie.

### II.1. Evaluation préliminaire de la passivation sur structure $p^+/n/p^+$

#### II.1.1 Structures étudiées

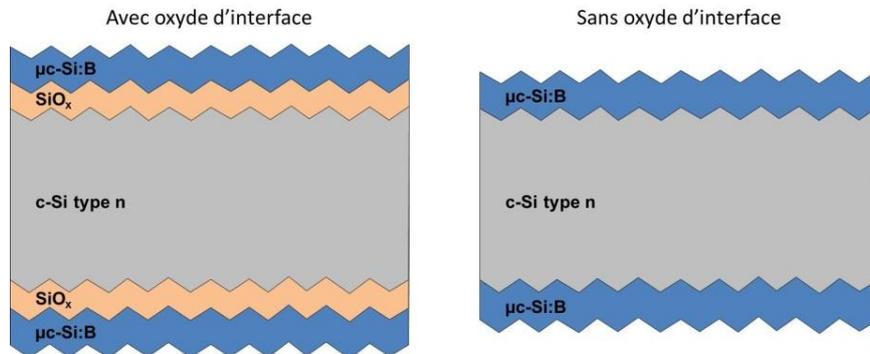
La littérature mentionne le fait qu'un oxyde tunnel permet de minimiser les recombinaisons de charges à l'interface entre le substrat et la couche dopée cristallisée tout en garantissant un bon passage des charges [Feldmann13]. Feldmann *et al* montrent notamment que l'ajout d'un oxyde tunnel permet d'obtenir des cellules dont la  $V_{\text{co}}$  passe de 638 à 690mV. Malgré la dégradation des propriétés structurales (95% de petits grains dans les couches cristallisées) mise en évidence sur nos couches  $\mu\text{c-Si:B}$  en présence d'un oxyde d'interface (cf. §I.3.2), des structures intégrant un tel oxyde ( $\text{SiO}_x$  par voie chimique) ont donc été envisagées.

Dans un but de comparaison des couches  $\mu\text{c-Si:B}$ , des structures symétriques ont été élaborées avec ou sans oxyde de silicium d'interface, sur substrat texturé de type n CZ de taille  $125\text{psq}$  (orientation (100)). Les substrats ont tout d'abord subi un nettoyage (RCA), puis une oxydation chimique de leurs surfaces par ozonation. Une partie des substrats a ensuite été

---

<sup>99</sup> i.e. si les couches sont cristallisées dans des conditions idéales, à savoir, préférentiellement sur substrat (100) désoxydé.

désoxydée chimiquement (solution à base de HF) afin de se placer dans les conditions les plus favorables du point de vue de la cristallisation. Pour finir, une couche  $\text{a-Si:BH}$  d'épaisseur variable a été déposée sur les deux faces de l'ensemble des substrats, puis recuite à  $800^\circ\text{C}$  pendant 30min, conduisant aux structures de la Figure IV-29.



**Figure IV-29 : Représentations des structures symétriques  $p^+/n/p^+$  avec ou sans  $\text{SiO}_x$  d'interface utilisées pour la détermination des  $iV_{co}$  et  $J_{0e}$ .**

Une mesure par QSSPC permet alors d'extraire les courbes de durée de vie effective ainsi que les valeurs d' $iV_{co}$  et de  $J_{0e}$  de chaque structure.

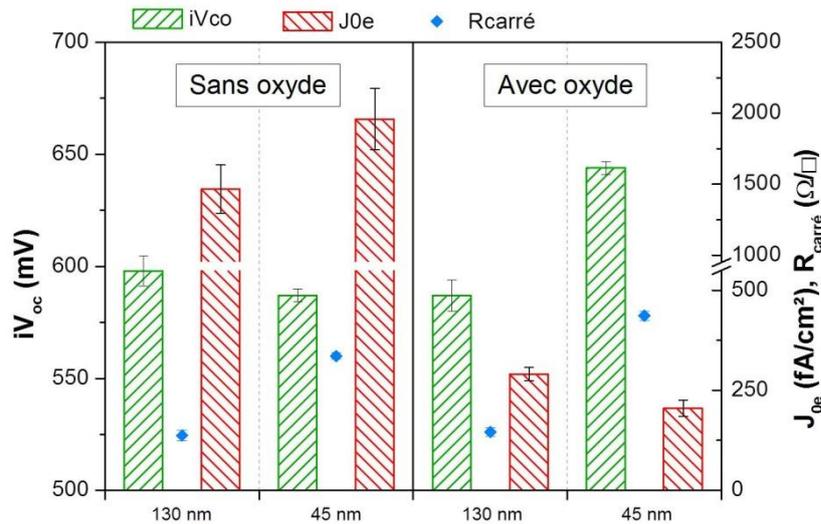
Partant de ce protocole, diverses études ont été menées, dont les résultats sont analysés dans les paragraphes suivants. Les courbes de durée de vie effective simulées sur PC1D y sont également présentées puis confrontées aux courbes mesurées afin d'évaluer les activités recombinantes dans les différentes régions de la structure  $p^+/n/p^+$ .

### II.1.2 Impact de la présence d'un $\text{SiO}_x$ d'interface

La Figure IV-30 présente les valeurs d' $iV_{co}$ , de  $J_{0e}$  et de  $R_{carré}$  de ces deux structures pour deux épaisseurs (45 et 130nm) de couche  $\mu\text{-Si:B}$ <sup>100</sup>.

Conformément à ce qui est reporté dans la littérature [Feldmann13], la présence d'un  $\text{SiO}_x$  d'interface permet d'atteindre une  $iV_{co}$  supérieure : de 587mV à 644mV dans le meilleur des cas (celui d'une couche  $\mu\text{-Si:B}$  fine (45nm)). La  $J_{0e}$  est aussi grandement impactée par l'ajout du  $\text{SiO}_x$  et chute à moins de 300 fA/cm<sup>2</sup> alors qu'elle est supérieure à 1500 fA/cm<sup>2</sup> dans le cas contraire. Ces résultats attestent du fait que la couche  $\mu\text{-Si:B}$  en contact direct avec le substrat ne passive pas la surface du substrat c-Si.

<sup>100</sup> Un débit de  $\text{H}_2$  de 1200sccm a été utilisé ici : c'est à partir de cette valeur seuil que les différents paramètres sont maximisés.

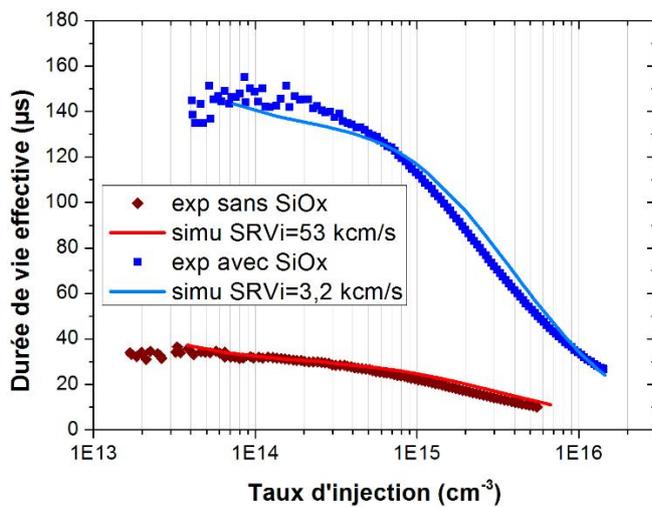


**Figure IV-30 :  $iV_{co}$ ,  $J_{0e}$  et  $R_{carré}$  des hétéro-émetteurs  $\mu\text{-Si:B}$  de 45nm et 130nm avec ou sans  $\text{SiO}_x$  d'interface.**

D'autre part, l'épaisseur de la couche impacte au premier ordre la valeur de la  $R_{carré}$  et la présence d'une couche d'interface (responsable de la dégradation des propriétés structurales, et donc électriques) conduit à son augmentation. On notera néanmoins que dans le cas d'une épaisseur de  $\mu\text{-Si:B}$  plus élevée (ici, 130nm), l'écart de  $R_{carré}$  entre substrats désoxydé ou non est faible.

Dans les structures symétriques étudiées, la passivation globale peut être limitée par les régions surfaciques (surface du  $\mu\text{-Si:B}$  et interface  $\mu\text{-Si:B/c-Si}$ ) et les régions volumiques (substrat c-Si et émetteur  $p^+$ ). Pour rappel, il a été vu lors des simulations PC1D préliminaires (cf. Chapitre II) que pour des valeurs de dopage  $p^+$  supérieures à  $1,9e20\text{cm}^{-3}$  la  $SRV_{interface(n,p)}$  ne semble pas avoir d'impact sur la durée de vie effective. De même, la  $SRV_{surface(n,p)}$  n'a qu'un très faible impact par rapport aux autres paramètres volumiques. Si les mesures effet Hall effectuées en conditions idéales (4p poli miroir (100) sans oxyde) sur nos couches (concentration  $>2e20\text{cm}^{-3}$ ) nous placent dans ces conditions, on a désormais conscience que ces conditions idéales (du point de vue de la cristallisation) ne sont pas offertes sur nos structures symétriques de passivation (substrat texturé donc (111) et présence d'un oxyde) : les couches  $\mu\text{-Si:B}$  sont bien moins cristallisées et le dopage actif est moindre, cf. paragraphe I.3). La faible influence des  $SRV_{interface}$  annoncée par PC1D n'est donc pas garantie du fait de cette configuration substrat (cf. Figure II-12, Chapitre II).

La durée de vie effective des porteurs dans les deux structures symétriques  $p^+/n/p^+$  étudiées précédemment et intégrant une couche  $\mu\text{-Si:B}$  fine ( $45\text{nm}^{101}$ ) a été simulée via le modèle avancé PC1D dans le but de déterminer les leviers d'amélioration possibles. Ici, une texturation de surface est ajoutée sur les deux faces du modèle pour correspondre au cas réel. La concentration de dopants a été déterminée à partir des valeurs de  $R_{\text{carré}}$  dans chaque cas : elle est de  $1,9\text{e}20\text{cm}^{-3}$  pour la couche cristallisée sans  $\text{SiO}_x$  d'interface contre  $1,4\text{e}20\text{cm}^{-3}$  dans le cas contraire. Les courbes de durée de vie effectives expérimentales et simulées de ces deux échantillons sont présentées sur la Figure IV-31. La couche de  $\text{SiO}_x$  est modélisée par une réduction significative de la  $\text{SRV}_{\text{interface}}$ , ( $53\text{kcm/s} \rightarrow 3\text{kcm/s}$ ) qui, contrairement à ce qui avait été préalablement simulé (cf. Chapitre II, §II.2.3), a bien un impact.



Epaisseur	45 nm
$E_g$	1,7 eV
AE	3,92 eV
$\mu(h^+)$	$15\text{ cm}^2/(\text{V.s})^{102}$
$\mu(e^-)$	$52\text{ cm}^2/(\text{V.s})$
Dopage	$1,4\text{-}1,9\text{e}19\text{cm}^{-3}$
$\tau_{(n,p)}$	0,1 $\mu\text{s}$
$\text{SRV}_{\text{surface}(n,p)}$	100 cm/s

**Figure IV-31 : Courbes de durée de vie effective expérimentales et simulées par le modèle avancé pour une couche  $\mu\text{-Si:B}$  de 45nm sur substrat texturé avec ou sans  $\text{SiO}_x$  d'interface. Les paramètres de l'émetteur dans le modèle sont présentés dans le tableau.**

Si l'on revient sur les résultats expérimentaux présentés en Figure IV-30, deux épaisseurs de  $\mu\text{-Si:B}$  ont volontairement été déposées pour mettre en lumière les tendances permettant de déterminer les paramètres limitants de la structure réelle. La tendance s'avère différente en présence ou non de l'oxyde d'interface.

- Sans  $\text{SiO}_x$  : les paramètres de passivation sont meilleurs dans le cas d'une couche épaisse, ce qui semble indiquer que la passivation par réduction de la densité de défauts d'interface est faible et que seul l'effet de champ introduit par le bore dans la couche  $p^+$  induit une passivation (par effet de champ). L'amincissement de la couche, qui réduit cet effet,

<sup>101</sup> La simulation des courbes de durée de vie effective des dispositifs symétriques intégrant les couches  $\mu\text{-Si:B}$  épaisses (130nm) n'a pas été possible.

<sup>102</sup> Mobilité déterminée par effet Hall sur substrat (111).

dégrade les  $iV_{co}$  et  $J_{0e}$  : la durée de vie effective des porteurs dans la structure  $p^+/n/p^+$  est alors limitée par l'activité recombinante « de surface ». Par ce terme générique on englobe ici :

- l'interface externe  $\mu\text{-Si:B/air}$ ,
- l'interface interne  $c\text{-Si}/\mu\text{-Si:B}$ .

▪ Avec  $\text{SiO}_x$  : l'amincissement de la couche conduit à une amélioration des paramètres de passivation. Dans ce cas, on suppose alors que la densité de défauts d'interface est significativement réduite par le  $\text{SiO}_x$  puisque des  $J_{0e}$  inférieures à  $300 \text{ fA/cm}^2$  sont mesurées. Ceci traduit le caractère limitant de la  $\text{SRV}_{\text{interface}(n,p)}$  et rend indispensable la présence du  $\text{SiO}_x$  à l'interface.

**Tableau IV-4 : Bilan de l'impact de l'épaisseur du  $\mu\text{-Si:B}$  et de la présence d'un oxyde à l'interface  $c\text{-Si}/\mu\text{-Si:B}$  sur les paramètres  $iV_{co}$  et  $J_{0e}$ .**

Paramètre	Sans oxyde	Avec Oxyde
$iV_{co}$	Faible effet de l'épaisseur ( $\sim 600\text{mV}$ )	Forte amélioration en amincissant la couche (passe à $650\text{mV}$ )
$J_{0e}$	Amélioration avec un émetteur plus épais (de $2000$ à $1400 \text{ fA/cm}^2$ ) signifiant que le $\tau_{(n,p)}$ dans l'émetteur $p^+$ n'est pas limitant pour la passivation globale de la structure.	Amélioration avec un émetteur plus mince ( $< 200\text{fA/cm}^2$ ). L'activité recombinante de l'émetteur $p^+$ devient limitante par rapport à l'interface $\mu\text{-Si:B}/c\text{-Si}$ dont l'activité recombinante a été réduite par la présence de l'oxyde (saturation des défauts d'interface vraisemblablement).
	La limite se situe donc à une des interfaces (SRV).	La limite est ici le $\tau_{(n,p)}$ de l'émetteur $p^+$ .

La tendance expérimentale observée en présence d'un oxyde d'interface contredit les prédictions de simulation (qui donnaient la  $\text{SRV}_{\text{interface}(n,p)}$  non limitante). Cette contradiction peut être expliquée en partie par le niveau de cristallisation moindre lié au cumul d'une orientation (111) et de la présence d'un  $\text{SiO}_x$  d'interface.

A ce stade, le niveau de passivation le plus élevé sur surface texturée est obtenu à partir d'une couche  $\mu\text{-Si:B}$  fine ( $45\text{nm}$ ) cristallisée sur une couche d'interface en  $\text{SiO}_x$  chimique : une  $iV_{co}$  de  $644\text{mV}$  et une  $J_{0e}$  de  $205 \text{ fA/cm}^2$  sont obtenues. Le critère de réussite fixé (au niveau de la référence  $\text{BCl}_3^{103}$ ) n'est donc pas atteint. Pour gagner en passivation, on envisage d'autres topographies de surface et des traitements d'hydrogène après recuit.

<sup>103</sup> A savoir  $670\text{mV}$  et  $80 \text{ fA/cm}^2$ .

## II.2. Problèmes de cristallisation

L'étude précédente a souligné une remontée de la  $R_{\text{carré}}$  sur surface texturée, attribuée au retard à la cristallisation du  $\mu\text{-Si:B}$  sur les plans (111) et à la présence d'un oxyde.

La littérature montre que le passage d'une surface texturée à une surface texturée et polie permet de diminuer la vitesse de recombinaison de surface par :

- réduction de la surface effective totale,
- diminution de la présence de plans cristallographiques (111) fortement recombinants [Jin08],
- lissage des sommets de pyramides [Bounaas14].

Ces mécanismes favorables à la passivation de surface ont d'autant plus d'intérêt dans le cadre d'une intégration de notre hétéro-émetteur  $\mu\text{-Si:B}$  puisque le retour à une orientation cristalline de surface majoritairement (100) est également favorable en termes de cristallisation. Dans la suite, on introduit donc un polissage de la surface des substrats (réalisé par attaque basique, KOH concentré).

### II.2.1 Polissage chimique de la surface du substrat

Des substrats c-Si texturés ont donc été polis chimiquement (KOH à 80°C) selon un temps variable (de 5 à 25 min) : durant cette attaque chimique, les pyramides sont progressivement tronquées, laissant apparaître les plans (100) du substrat. Des structures symétriques ont ensuite été fabriquées à partir de ces substrats, oxydés chimiquement, pour deux épaisseurs de  $\mu\text{-Si:B}$  (40nm et 115nm).

Les paramètres de passivation présentés sur la Figure IV-32 confirment les observations de la littérature [Bounaas14] : l'amincissement progressif des substrats (par polissage de leur surface texturée) conduit à une amélioration nette des  $iV_{\text{co}}$  et  $J_{0e}$  quelle que soit l'épaisseur de l'hétéro-émetteur considérée.

Le caractère limitant du volume de la couche  $\mu\text{-Si:B}$  est de nouveau mis en évidence : de meilleures propriétés de passivation sont en effet mesurées pour les couches fines (+38mV abs. en  $iV_{\text{co}}$  et -14 fA/cm<sup>2</sup> abs. en  $J_{0e}$ , en moyenne). Les meilleures performances de passivation obtenues<sup>104</sup> sont une  $iV_{\text{co}}$  de 686mV et une  $J_{0e}$  de 46 fA/cm<sup>2</sup>.

La simulation PC1D des courbes de durée de vie effective sur structure symétrique a été confrontée aux courbes QSSPC mesurées sur ces échantillons, dans le cas d'une couche  $\mu\text{-Si:B}$  fine (40nm).

---

<sup>104</sup> Pour une couche fine (40nm) sur substrat polis KOH (32 $\mu\text{m}$  polis par face). L'épaisseur initiale des substrats est de 180 $\mu\text{m}$ .

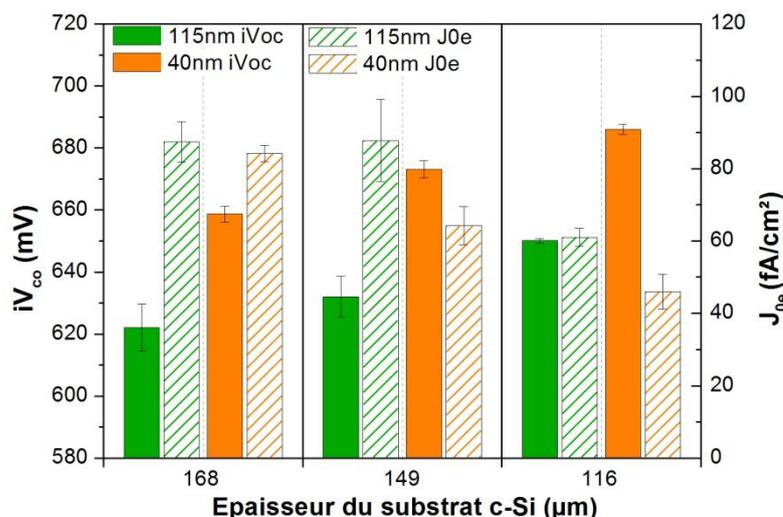


Figure IV-32 : Variation des  $iV_{co}$  et  $J_{0e}$  en fonction de l'épaisseur de la couche  $\mu\text{-Si:B}$  et de celle du substrat c-Si.

La Figure IV-33 présente la confrontation de ces courbes expérimentales et simulées en fonction de l'épaisseur du substrat. Le polissage progressif de la surface des substrats est convenablement approximé par une diminution de la  $SRV_{interface}$ , qui encore une fois laisse entendre que l'interface entre le  $\mu\text{-Si:B}$  est le substrat limite la passivation, et que la densité de défauts de surface est nettement diminuée à mesure que le polissage se prolonge.

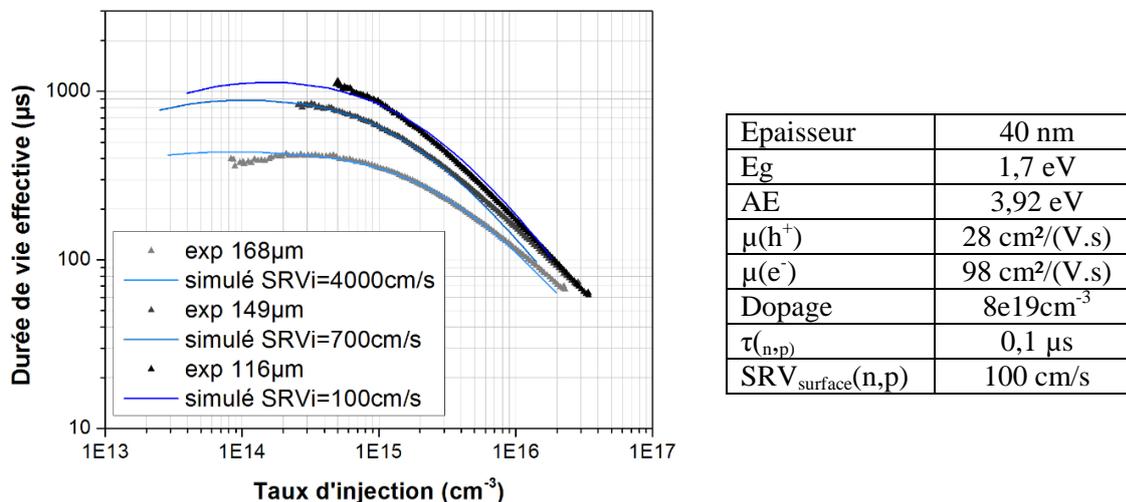
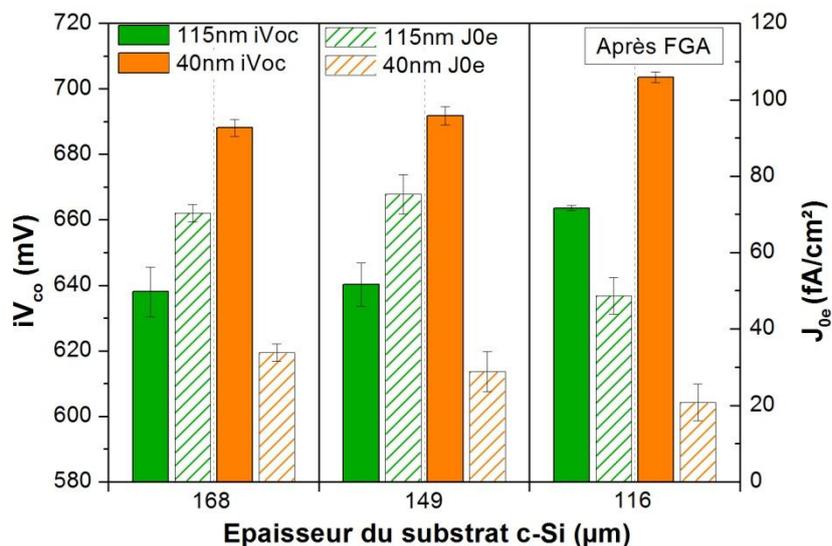


Figure IV-33 : Confrontation des courbes de durée de vie effective expérimentales et simulées de dispositifs symétriques de différentes épaisseurs, intégrant des couches  $\mu\text{-Si:B}$  de 40nm. Les paramètres de l'émetteur dans le modèle sont présentés dans le tableau.

On notera que la valeur de  $SRV_{\text{interface}}$  utilisée pour ajuster les échantillons sur substrat d'épaisseur 168  $\mu\text{m}$  (polissage court de 5min, courbe en bleu sur le graphe) est du même ordre ( $\sim 3\text{-}4\text{ kcm/s}$ ) que dans le cas précédent (substrat texturé) Pour le polissage le plus long (25min, soit 32 $\mu\text{m}$  d'épaisseur gravée) ce paramètre atteint les 100cm/s.

### II.2.2 Ajout d'une étape de FGA

Les différentes structures symétriques élaborées précédemment ont été soumises à un recuit de type FGA<sup>105</sup> (Forming Gas Anneal, en anglais), dont le but est d'incorporer de l'hydrogène dans un matériau de manière à passiver sa surface et son volume. Cette étape se révèle très bénéfique sur couche mince (40nm), moins sur couche épaisse (115nm). Dans le cas d'une couche fine sur substrat poli, le FGA permet d'élever la  $iV_{\text{co}}$  à des valeurs supérieures à 700mV et d'abaisser la  $J_{0e}$  jusqu'à 21 fA/cm<sup>2</sup>.



**Figure IV-34 : Variation des  $iV_{\text{co}}$  et  $J_{0e}$  en fonction des épaisseurs du  $\mu\text{-Si:B}$  et du substrat c-Si après recuit FGA.**

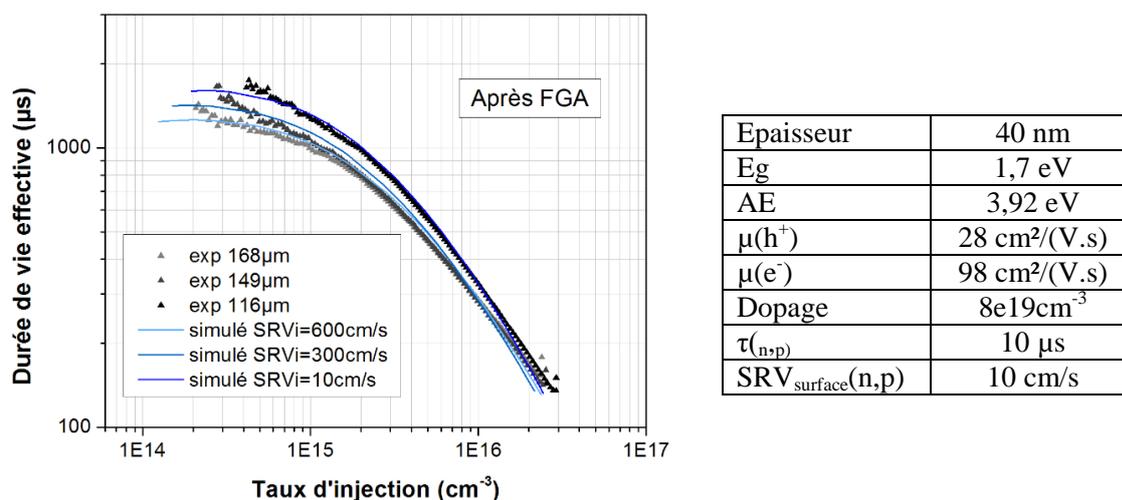
Les courbes de durée de vie effectives expérimentales après traitement FGA ont, elles aussi, été simulées par le modèle avancé PC1D. Le gain apporté par le FGA a été convenablement approximé au niveau de la simulation PC1D par :

- une réduction supplémentaire de la  $SRV_{\text{surface}(n,p)}$  (diminuée à 10cm/s), et couplé à,
- une amélioration du  $\tau_{(n,p)}$  de émetteur  $p^+$  : la durée de vie volumique de l'hétéro-émetteur a été augmenté à 10 $\mu\text{s}$  (contre 0,1 $\mu\text{s}$  précédemment).

<sup>105</sup> Le FGA est un recuit s'effectuant à 450°C pendant 30min sous flux de  $\text{H}_2/\text{N}_2$ .

Cette augmentation significative des  $\tau_{(n,p)}$  permet de simuler correctement les courbes expérimentales en faisant varier la  $\text{SRV}_{\text{interface}(n,p)}$  en fonction de l'épaisseur (i.e. du polissage) du substrat c-Si (Figure IV-35).

Le traitement FGA entraîne donc à la fois une amélioration de l'interface  $\mu\text{-Si:B/c-Si}$  (passivation des défauts d'interface), mais également une amélioration du volume de l'émetteur  $p^+$  lui-même (passivation des joints de grains) conforté par la valeur de  $20 \text{ fA/cm}^2$ .



**Figure IV-35 : Confrontation des courbes de durée de vie effective expérimentales et simulées après FGA de structures symétriques intégrant des couches  $\mu\text{-Si:B}$  de 40nm. Les paramètres de l'émetteur dans le modèle sont présentés dans le tableau.**

Comme pour chaque tentative précédente, une simulation cohérente du point de vue physique des structures impliquant des émetteurs épais ( $>100\text{nm}$ ) demeure impossible après FGA. On peut alors se demander si le retard à la cristallisation cumulé (orientation substrat et présence d'un  $\text{SiO}_x$ ) peut expliquer à lui seul cette difficulté (simulation des couches épaisses) ainsi que l'élévation de  $R_{\text{carré}}$  observée. Le paragraphe suivant met en évidence un problème de stabilité de ces couches épaisses, pouvant expliquer ces phénomènes.

### II.3. Problèmes d'intégrité de la couche $\mu\text{-Si:B}$

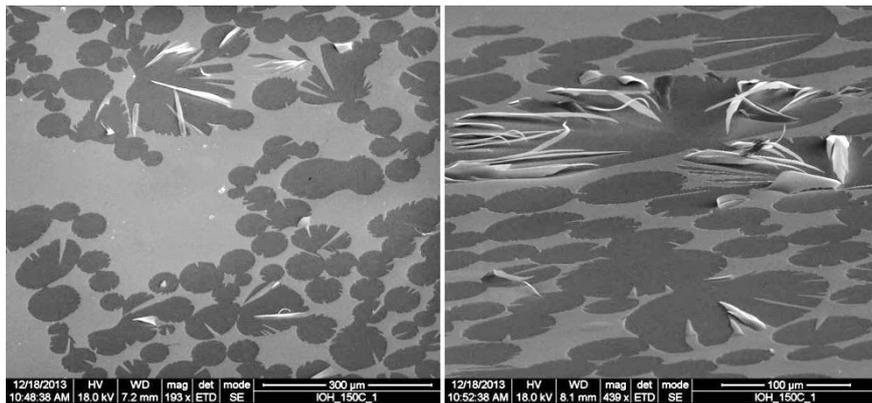
En plus d'offrir d'une part, de bonnes propriétés structurales et de dopage, les hétéro-émetteurs  $\mu\text{-Si:B}$  ont montré une passivation élevée ( $iV_{\text{co}} > 700\text{mV}$ ,  $J_{0e} \sim 20 \text{ fA/cm}^2$ ) sur substrat poli chimiquement. Cependant, dans le cas de couches relativement épaisses ( $>50\text{nm}$ ) des difficultés sont apparues pour simuler les courbes de durées de vie effective expérimentales. Ces difficultés sont en fait liées à un phénomène de cloquage (plus connu

dans le domaine PV sous le nom anglais de « blistering ») des couches  $\text{a-Si:BH}$  sous certaines conditions d'intégration. Ce blistering est en premier lieu responsable d'une dégradation des propriétés mécaniques de la couche  $\mu\text{-Si:B}$  après cristallisation.

Après avoir identifié les différents facteurs responsables de son apparition, les différentes approches envisagées pour limiter voire supprimer ce phénomène, seront présentées.

### II.3.1 Origine des blisters

Au tout début du développement des couches  $\mu\text{-Si:B}$ , les couches  $\text{a-Si:BH}$  ont été déposées sur des substrats en silicium cristallin polis miroir n'ayant reçu aucun nettoyage chimique spécifique<sup>106</sup>. L'apparition de cloques (blisters) a été observée sur les couches déposées, ainsi qu'une forte dégradation des propriétés mécaniques après cristallisation (délamination de la couche), tel qu'en témoigne la Figure IV-36. Cette dégradation a été attribuée à une interface  $\text{c-si/a-Si:BH}$  sale, contenant probablement des particules et/ou fortement chargée en hydrogène (liaisons  $\text{Si-O-H}$  dans l'oxyde natif).



**Figure IV-36 : Images MEB d'une couche  $\mu\text{-Si:B}$  (gris clair) fortement dégradée sur substrat  $\text{c-Si}$  (gris foncé). L'image de droite présente un tilt permettant de mieux appréhender la délamination de la couche.**

Une étape chimique de nettoyage de type « HF last »<sup>107</sup> a été mise en place avant tout dépôt de couche  $\text{a-Si:BH}$ , permettant de supprimer a priori à la fois les traces d'oxyde natif non contrôlé, ni reproductible, ainsi que les éventuelles particules en présence. En effet, ce traitement chimique a permis une suppression totale des cloques. Toutes les caractérisations menées sur substrat 4p poli miroir présentées en amont dans ce manuscrit ont été réalisées sur des échantillons ayant suivi ce protocole.

<sup>106</sup> Dépôt réalisé sur l'oxyde de silicium natif des substrats en sortie de boîte fournisseur.

<sup>107</sup> Trempe de 5min dans une solution à base de HF, puis séchage à l'azote sans rinçage préalable.

Ceci étant précisé, on a observé précédemment (§ II.1) qu'une couche de  $\text{SiO}_x$  d'interface (non natif mais chimique) est indispensable pour obtenir de bonnes propriétés de passivation. Lors de l'élaboration de couches  $\mu\text{-Si:B}$  cristallisées sur ce  $\text{SiO}_x$  d'interface, le phénomène de blistering est réapparu, de manière aléatoire, et avec une ampleur (certains échantillons allant jusqu'à littéralement se décomposer sous forme de paillettes) et une uniformité variables.

Ainsi, certaines conditions favorisent l'apparition de blisters sur substrats c-Si polis miroir :

- blisters générés dès le dépôt des couches a-Si:BH. En effet, la littérature mentionne que dans le silicium amorphe, l'hydrogène est présent selon deux modes. Le premier correspond à une distribution aléatoire du H dans des sites isolés du réseau (saturation des liaisons pendantes). Dans le second, l'hydrogène est lié sous la forme de groupements (complexes  $(\text{Si-H})_n$  et  $(\text{Si-H}_2)_n$ ) au niveau des surfaces de micro-vides plus larges qu'une double lacune [Serenyi13]. Ces groupements peuvent facilement libérer leur H à basse température ( $<400^\circ\text{C}$ ) [Arendse09]. Les atomes d'hydrogène relâchés par les liaisons pendantes et les groupements forment des molécules  $\text{H}_2$  à l'intérieur des vides alentours. Les molécules  $\text{H}_2$  se dilatent (expansion thermique) avec le recuit, ce qui conduit à l'augmentation du volume des vides. De plus gros vides offrent une surface interne plus grande, participant à la formation de groupements  $(\text{Si-H})_n$  et  $(\text{Si-H}_2)_n$  supplémentaires.

- bulles qui éclatent<sup>108</sup> lors du recuit thermique de cristallisation. Ce phénomène est expliqué dans la littérature par le fait que la formation de d'avantage de  $\text{H}_2$  dans les vides (devenus des cloques) crée une surpression qui peut entraîner leur ouverture par explosion [Acco96].

D'un point de vue plus expérimental, l'origine du blistering dans notre procédé est favorisée par :

- un hypothétique problème d'adhérence de la couche a-Si:BH sur le  $\text{SiO}_x$  chimique d'interface (qualité de l'interface médiocre);
- une présence d'hydrogène en quantité ( $\text{B}_2\text{H}_6$  dilué à 0,5% dans du  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2$  utilisé comme gaz porteur nécessaire pour garantir l'homogénéité des propriétés structurales et électriques de la couche  $\mu\text{-Si:B}$  (cf. §I.1.3)).

### *II.3.2 Facteurs favorisant l'apparition du blistering*

Dans un premier, l'épaisseur de la couche a-Si:BH a été variée sur substrat poli miroir pour évaluer son impact sur la présence des blisters. Ensuite, les couches a-Si:BH ont été déposées sur des substrats présentant différentes orientations ((100) et (111))/topographies

---

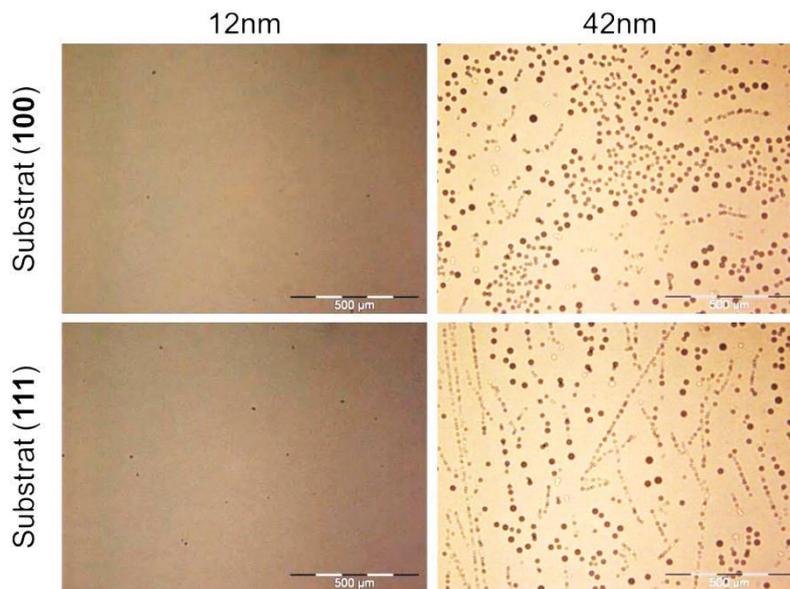
<sup>108</sup> Uniquement dans le cas des couches épaisses ( $>20\text{nm}$ ).

(poli et texturé) et états chimiques de surface (présence d'une couche d'interface ou non) de manière à déterminer des conditions pouvant limiter la formation des blisters. Dans tous les cas, la caractérisation du blistering (en termes de tailles et densité de blisters) a été réalisée par observation microscope puis traitement d'image via le freeware ImageJ [ImageJ].

### II.3.2.a. Influence de l'épaisseur du $\mu\text{-Si:B}$

Dans une première étude, on s'intéresse à l'influence de l'épaisseur<sup>109</sup> de couche déposée (sur substrats polis miroir orientés (100) ou (111)) sur le blistering. Les couches a-Si:BH sont déposées sur une couche d'interface en  $\text{SiO}_x$  chimique. Les observations faites avant cristallisation pour des couches d'épaisseur 12 et 42 nm sont présentées Figure IV-37.

L'influence de l'épaisseur est indiscutable puisque l'on passe d'une surface impactée de 0,2% (12nm) à 11,3% (42nm), en moyenne. Le Tableau IV-4 présente les résultats des analyses de ces images effectuées via le logiciel ImageJ.



**Figure IV-37 : Images optiques de couches a-Si:BH (12 et 42nm) déposées sur une couche de  $\text{SiO}_x$  sur substrat poli miroir d'orientation (100) ou (111). Echelle : 500µm.**

On notera que cette intensification du blistering correspond à une augmentation simultanée de la densité et de la taille moyenne des blisters. On remarque aussi que l'orientation cristalline n'a ici qu'un impact dérisoire, visible plus en terme de répartition des blisters, qu'en termes de densité ou de taille.

<sup>109</sup> Donc implicitement la quantité d'hydrogène disponible et susceptible de participer au blistering.

**Tableau IV-4 : Evolution du nombre et du diamètre moyen des blisters en fonction de l'épaisseur du a-Si:BH et de l'orientation du substrat c-Si (surface analysée : 0,36 mm<sup>2</sup>).**

Orientation c-Si	(100)		(111)	
Epaisseur (nm)	12	42	12	42
Nombre de blisters	6	544	23	538
Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	17,5	19,6	15,8	19,1
Pourcentage de la surface couvert par des blisters (%)	0,1	11,8	0,3	10,9

Le fait d'augmenter l'épaisseur de la couche d'amorphe dopé est doublement problématique puisque cela conduit à :

- l'augmentation de la quantité d'atomes d'hydrogène disponibles pour le blistering;
- l'épaississement de la barrière (couche a-Si:BH) limitant leur diffusion verticale jusqu'à l'interface a-Si:BH/air. Si le trajet est allongé jusqu'à cette interface, la probabilité de rencontre de plusieurs atomes d'hydrogène augmente et favorise la formation de molécules H<sub>2</sub> participant à la formation des blisters.

### *II.3.2.b. Impact de la topographie de surface*

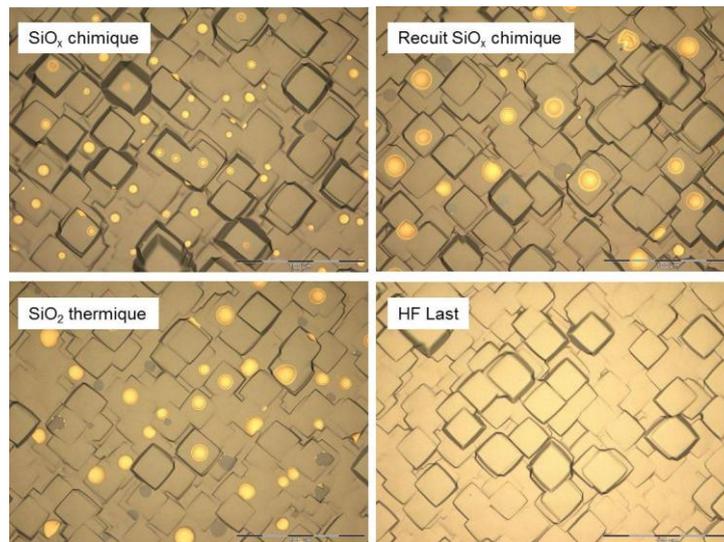
Une seconde étude a visé l'évaluation de l'influence de la topographie de surface du substrat sur le phénomène de blistering. Des substrats polis miroir, polis KOH ou texturés ont été utilisés. Les couches a-Si:BH sont déposées sur une couche d'interface en SiO<sub>x</sub> chimique. On notera l'impossibilité de détecter les blisters sur surface texturée par simple observation microscopique. L'analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage a permis d'estimer la taille moyenne des blisters comme étant inférieure à 1 $\mu\text{m}$  (contre 10 $\mu\text{m}$  sur surface polie KOH, soit un facteur /10). Les observations faites avant cristallisation sur topographie polie KOH (cf. Figure IV-38) révèlent que ces blisters apparaissent préférentiellement sur les plans (100) du substrat, et non sur les flancs de pyramides tronquées d'orientation (111). L'utilisation de substrats texturés semble donc favorable du point de vue de la réduction du blistering pour l'intégration des couches  $\mu\text{-Si:B}$  en architecture de cellule solaire. Les blisters existent encore mais avec une dimension (et donc un impact sur l'intégrité de l'émetteur p<sup>+</sup>) réduite.

### *II.3.2.c. Influence de l'état chimique de surface*

L'apparition des blisters sur oxyde chimique SiO<sub>x</sub> peut s'expliquer par l'existence de liaisons hydrogène Si-O-H dans cet oxyde non thermalisé et une uniformité de couche limitée : des cartographies d'épaisseur et d'indice de réfraction de l'oxyde légitiment ce point

(gradient d'épaisseur de 1,1 à 3,5nm sur substrat 4p), en défaveur d'une qualité d'interface suffisante. Des couches a-Si:BH ont été déposées sur des substrats polis KOH<sup>110</sup> arborant, au choix :

- un oxyde chimique simple (ozonation)  $\text{SiO}_x$ , d'épaisseur moyenne 1,1nm,
- un oxyde chimique  $\text{SiO}_x$  recuit à haute température ( $>900^\circ\text{C}$ ), d'épaisseur moyenne 1,5nm, dans le but de se rapprocher d'un oxyde de silicium stœchiométrique ( $\text{SiO}_2$ ) (par réorganisation de ses liaisons et exodiffusion de l'hydrogène qu'il contient),
- un oxyde thermique<sup>111</sup> ( $\text{SiO}_2$ ) d'épaisseur moyenne 3,6nm.



**Figure IV-38 : Images optiques de couches a-Si:BH (37nm) déposées sur une surface polie KOH avec différents états chimiques de surface. Echelle : 100 $\mu\text{m}$ .**

Un substrat témoin (désoxydé) est aussi inclus à l'étude. La Figure IV-38 présente les images de couches a-Si:BH dans les différents cas traités. On notera l'absence totale, confirmée, de blisters lorsque les substrats sont désoxydés avant dépôt (HF last). On notera également la présence de blisters dans toutes les autres configurations, ce qui indique que la présence d'un oxyde qu'il soit natif, chimique ou thermique est la cause première de la formation des blisters (et non la présence de particules<sup>112</sup>).

On préférera par défaut un oxyde chimique sur la base que des blisters fins sont observés dans ce cas, alors qu'ils sont bien plus larges dans les deux derniers cas<sup>113</sup>.

<sup>110</sup> L'observation des blisters est plus aisée sur surface polie KOH plutôt que texturée.

<sup>111</sup> Réalisé par voie sèche.

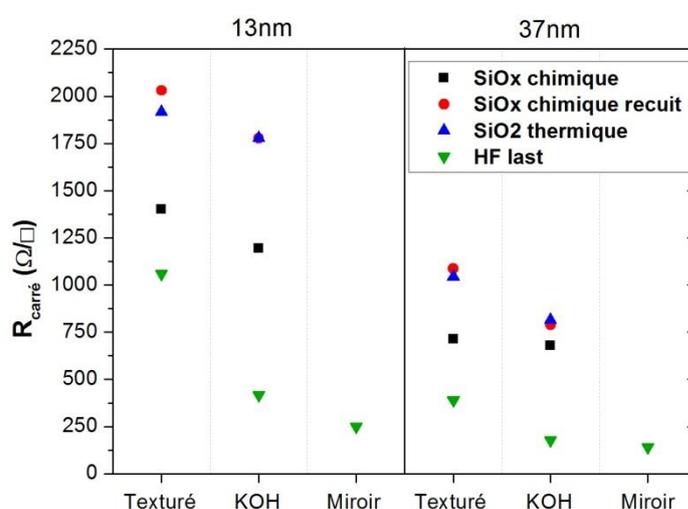
<sup>112</sup> Comme envisagé initialement dans le paragraphe II.3.1.

<sup>113</sup> L'analyse des images n'est ici pas possible du fait de la topographie de surface des substrats.

Outre le fait qu'ils favorisent ou non la formation de blisters et impactent, par conséquent, l'intégrité physique des couches  $\text{a-Si:BH}$ , il a été vu précédemment que la topographie et l'état de surface des substrats modifient significativement les propriétés structurales et électriques des couches  $\mu\text{-Si:B}$  (cf. §I.3).

Les mesures ellipsométriques réalisées ici, sur les couches  $\mu\text{-Si:B}$  cristallisées sur substrat poli  $\text{KOH}^{114}$  oxydé (chimiquement ou thermiquement), montrent une dégradation de la cristallisation (<50%) ainsi qu'une quasi absence de gros grains dans les couches. Or, la  $R_{\text{carré}}$  dépend au premier ordre de la cristallisation de la couche  $\mu\text{-Si:B}$  (cf Figure IV-22).

L'évolution de la  $R_{\text{carré}}$  en fonction de la topographie et de l'état de surface des substrats de la présente étude est présentée sur la Figure IV-39 pour deux temps de dépôt  $\text{a-Si:BH}$  (menant à des couches d'épaisseurs 13 nm et 37 nm<sup>115</sup>).



**Figure IV-39 : Variation de la  $R_{\text{carré}}$  en fonction de la topographie du substrat et de l'état de surface pour deux épaisseurs de  $\mu\text{-Si:B}$  (13 et 37nm).**

Considérons tout d'abord le témoin désoxydé : la remontée de  $R_{\text{carré}}$  observée sur les substrats polis KOH et texturés est attribuée pour partie à un amincissement de l'épaisseur de la couche sur ces topographies (leur surface développée étant supérieure au cas poli miroir<sup>116</sup>). Cette contribution est responsable d'une remontée de +8% sur topographie polie KOH qui devient plus significative sur substrat texturé (+61%), ce qui correspondrait pour les couches (13/37nm) à des  $R_{\text{carré}}$  de (404/225  $\Omega/\square$ ) sur substrat texturé. L'écart avec les valeurs observées expérimentalement (1059/391  $\Omega/\square$ ) sur substrat texturé est lui attribué au retard à la

<sup>114</sup> Les mesures ellipsométriques menées sur substrat poli miroir et poli KOH (gravure de  $8\mu\text{m}$  par face) donnent des résultats identiques. Aucune mesure optique n'est cependant possible sur substrat texturé.

<sup>115</sup> Epaisseurs mesurées sur substrat poli miroir.

<sup>116</sup> Les facteurs d'aire appliqués aux substrats polis KOH et texturés sont de 1,1 et 1,6 respectivement.

crystallisation déjà évoqué (cf. paragraphe I.3.1) : cette deuxième contribution participe à l'augmentation de la  $R_{\text{carré}}$  à hauteur de +161% pour les couches fines et +73% pour les couches épaisses.

Considérons maintenant les échantillons réalisés sur substrats oxydés (chimiquement ou thermiquement) : aux deux contributions mentionnées précédemment, s'ajoute la dégradation de l'intégrité de la couche par blistering (réduction de la surface couverte par le  $\mu\text{-Si:B}$ ). Cette dernière accentue la remontée en  $R_{\text{carré}}$  et conduit à des valeurs exorbitantes sur topographie texturée ( $1973/1065 \Omega/\square$ ) pour les couches (13nm/37nm) déposées sur substrat oxydé thermiquement.

### *II.3.3 Moyens mis en œuvre pour limiter le phénomène*

#### *II.3.3.a. Supprimer la formation des blisters*

Le passage à des topographies de substrat compatibles avec les procédés cellule et la présence d'un oxyde d'interface de passivation entraîne donc l'apparition de blisters avant même le recuit de cristallisation des couches. Ce blistering est néfaste pour les propriétés mécaniques et électriques de la couche et doit être éliminé avant de songer à une intégration en cellule.

Une solution évidente consiste à diminuer l'épaisseur de la couche, qui agit potentiellement comme barrière à la diffusion de l'hydrogène. Cependant, cela se fait au détriment de la  $R_{\text{carré}}$  et de la conductivité de la couche et écarte un levier potentiel pour l'intégration. Une étude bibliographique focalisée sur le phénomène a donc été menée de sorte de déterminer les pistes permettant de supprimer ou tout du moins limiter la formation des blisters.

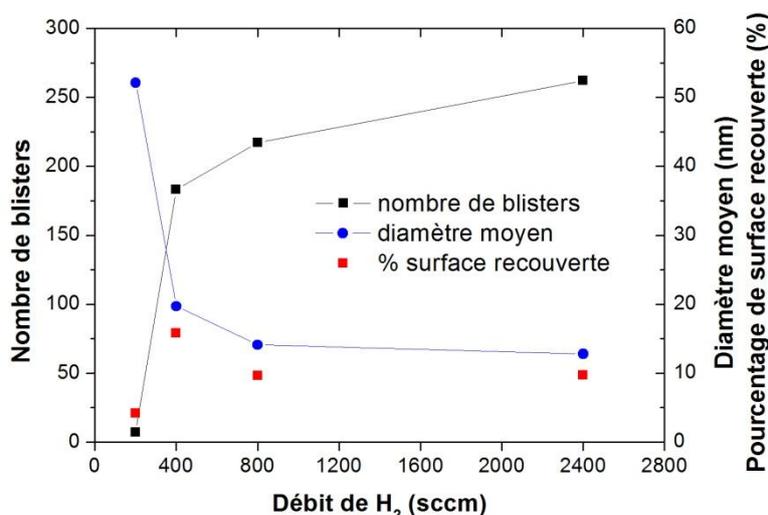
- La première voie consiste à augmenter la température de dépôt des couches a-Si:BH. Rüter et Livingstone reportent une absence de blisters à 270°C dans leurs couches a-Si:H déposées par pulvérisation, alors que leur densité est très élevée à 170°C [Rüter94]. Dans notre cas, le passage de 200 à 250°C a eu l'effet inverse puisque la densité de blisters a été multipliée par deux.

- En considérant que l'origine des blisters est liée à l'exodiffusion de l'hydrogène, une solution, qui semble logique, est de diminuer le débit d'hydrogène<sup>117</sup> lors du dépôt. En passant de 2400 à 400sccm (cf. Figure IV-40), la diminution du nombre de blisters n'est pas significative et est compensée par l'augmentation de leur taille telle qu'en témoigne la fraction identique de surface couverte par des blisters. A 200sccm, une forte diminution du nombre de blisters (permettant de compenser leur croissance en taille) est observée.

---

<sup>117</sup> Il est de 4000sccm dans les conditions standards.

Néanmoins, pour un tel débit de  $\text{H}_2$ , l'homogénéité du dépôt au sein du réacteur plasma est insatisfaisante (cf. paragraphe I.1.3).

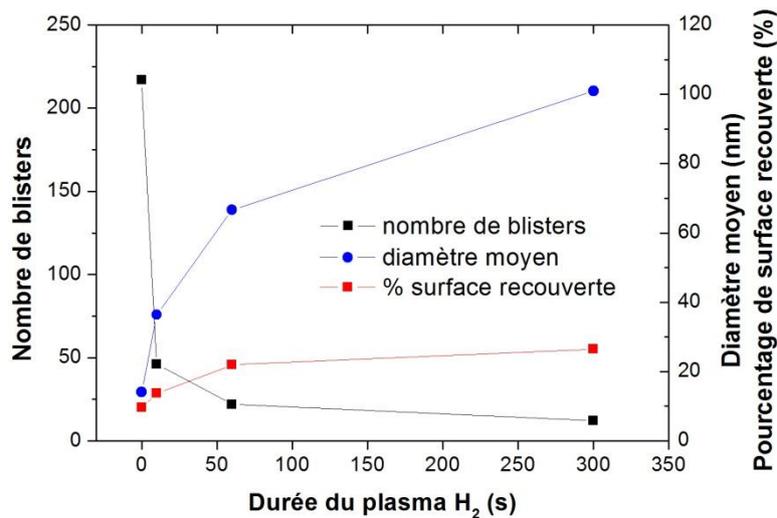


**Figure IV-40 : Evolution du nombre et du diamètre moyen des blisters en fonction du débit d'hydrogène (surface analysée :  $0,36 \text{ mm}^2$ ).**

- Un prétraitement par plasma d'hydrogène a été envisagé avant le dépôt de manière à favoriser l'adhérence de la couche sur l'oxyde. L'impact de la variation de la durée du prétraitement  $\text{H}_2$  de 10 à 300sec sur l'apparition des blisters est présenté dans le Figure IV-41. De même que pour la diminution du débit de  $\text{H}_2$ , la réduction du nombre de blisters est concomitante à l'augmentation de leur taille. Force est dès lors de constater qu'en termes d'ouverture de couche par blistering, la configuration initiale du procédé (sans prétraitement hydrogène) offre le meilleur compromis.

### *II.3.3.b. Limiter l'ouverture des blisters*

Les conditions de dépôt permettent donc de contrôler le nombre et la taille des blisters mais aucune des approches mise en place n'a permis de les supprimer. Si la formation des blisters ne peut pas être évitée dans notre fenêtre procédé PECVD, il est alors indispensable de chercher à limiter - y compris par un traitement additionnel- leur ouverture, responsable de la dégradation mécanique (discontinuité) et électrique du film.



**Figure IV-41 : Evolution du nombre et du diamètre moyen des blisters en fonction du prétraitement plasma hydrogène (surface analysée : 0,36 mm<sup>2</sup>). Le débit de H<sub>2</sub> est fixé à 800sccm pendant le dépôt.**

- Une approche consiste à réaliser le recuit de cristallisation à plus basse température mais pendant un temps bien plus long, à l'image de Lee *et al* qui recuisent leurs couches a-Si:BH à 675°C pendant 16h [Lee14a]. Ce profil de température moins agressif est supposé laisser plus de temps à l'hydrogène de diffuser sous forme atomique en surface de la couche. Des recuits différents (800°C-30min, 700°C-2h et 600°C-6h) ont été appliqués à notre couche a-Si:BH, mais sans impact sur le taux d'ouverture des blisters.

- D'autre part, Vermang *et al* observent un phénomène de blistering similaire dans leurs couches d'alumine et indiquent que la désorption de l'hydrogène débute autour de 400°C et continue jusqu'à 600°C [Vermang11]. Afin d'éviter l'ouverture des blisters lors du recuit de cristallisation à 800°C, un cycle de déshydrogénation peut être mis en place [Song13]. Ici, deux températures ont été utilisées (450 et 600°C). Ce cycle consiste en une montée en température de 300 à 450°C sous argon (à raison de 2°C/min), suivie d'un palier d'une heure à 450°C. Un cycle similaire est effectué jusqu'à 600°C. Cette étape, censée faire diffuser l'hydrogène en surface de la couche<sup>118</sup> de façon très lente n'a pas eu le résultat attendu puisque le blistering a été observé dans tous les cas.

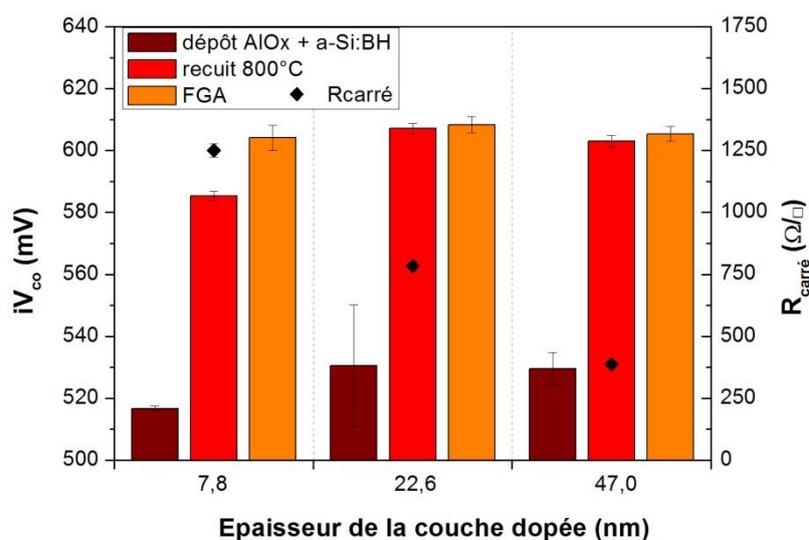
### II.3.3.c. Envisager un oxyde tunnel alternatif

On l'a vu, le SiO<sub>x</sub> d'interface réalisé par voie chimique n'est pas homogène en épaisseur ; l'intégrité du film n'est pas non plus garantie. Afin d'élever le niveau de

<sup>118</sup> Des mesures FTIR confirment que le taux d'hydrogène dans la couche après déshydrogénation est quasi nul.

passivation ( $iV_{co}$ ) des structures  $p^+/n$  étudiées (par réduction de la densité d'états d'interface qui s'avère limitante d'après les observations précédentes), on s'oriente vers une technique de dépôt alternative douce, l'ALD, qui garantit un dépôt conforme de couches très fines, ce qui conduirait à un blistering moindre. Par cette technique on a opté pour le dépôt d'une couche d'oxyde tunnel (2nm) d' $\text{AlO}_x$ , car ce matériau présente l'avantage de générer un effet de champ (charges négatives [Hoex08] induisant une répulsion des trous) favorable à une passivation de zone dopée  $p^+$ .

Des tests préliminaires ont été menés (sur substrats texturés) afin de vérifier la stabilité de la couche  $\text{AlO}_x$  (2nm) vis-à-vis de la température de recuit du a-Si:BH. On notera que contrairement au recuit d'activation des charges présentes dans l'alumine (effectué usuellement à  $T < 500^\circ\text{C}$ ) et conduisant à l'amélioration des propriétés passivantes de ce matériau, le recuit de cristallisation à  $800^\circ\text{C}$  dégrade la passivation : la  $iV_{co}$  passe en moyenne de 666mV (après activation) à 633mV (après recuit à  $800^\circ\text{C}$ ). Des structures symétriques texturées ont néanmoins été réalisées en remplaçant le  $\text{SiO}_x$  d'interface par une couche d' $\text{AlO}_x$  de 2nm. Des couches  $\mu\text{-Si:B}^{119}$  d'épaisseur variable ( $< 50\text{nm}$ ) ont été déposées par-dessus cette couche d'interface, puis recuites. Les valeurs d' $iV_{co}$  et de  $R_{carré}$  associées aux différents échantillons sont regroupées dans la Figure IV-42.



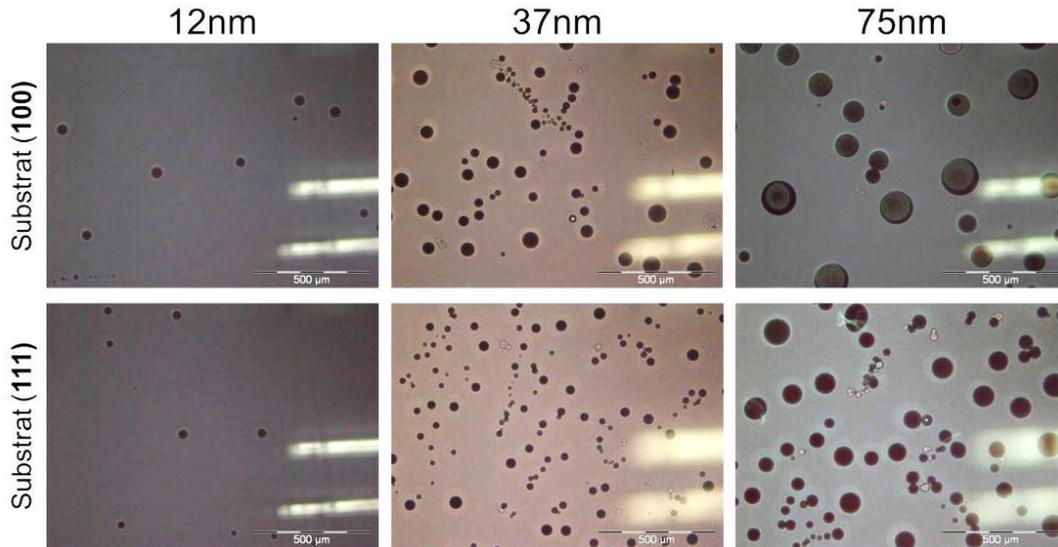
**Figure IV-42 :  $iV_{co}$  et  $R_{carré}$  des hétéro-émetteurs  $\mu\text{-Si:B}$  d'épaisseur variable avec une  $\text{AlO}_x$  d'interface.**

L'utilisation de l'alumine n'a pas l'effet bénéfique espéré puisque des  $iV_{co}$  inférieures à 610mV et des  $J_{0e}$  supérieures à  $1200 \text{ fA/cm}^2$  sont mesurées, et ce malgré la réduction importante de l'épaisseur de la couche et l'utilisation d'un recuit FGA. Cette forte dégradation

<sup>119</sup> Un débit de  $\text{H}_2$  de 4000sccm a été utilisé ici.

des qualités passivantes de l'alumine est attribuée en grande partie au recuit de cristallisation du  $\text{a-Si:BH}$  ( $800^\circ\text{C}$ ). Pour rappel, dans des conditions similaires (substrat texturé et couche de  $45\text{nm}$ ) la  $iV_{\text{co}}$  mesurée sur  $\text{SiO}_x$  est de  $644\text{mV}$ , bien au-dessus des  $605\text{mV}$  mesurés ici.

De même que dans le cas des couches  $\text{SiO}_x$ , l'évolution de la densité de la taille des blisters a été observée sur substrat poli miroir (100) et (111) en fonction de l'épaisseur du  $\text{a-Si:BH}$  (cf. Figure IV-43), déposées sur  $2\text{nm}$  d' $\text{AlO}_x$ .



**Figure IV-43 : Images en microscopie optique de couches  $\text{a-Si:BH}$  d'épaisseur différente déposées sur une couche d'alumine ( $2\text{nm}$ ) sur substrat poli miroir d'orientation (100) ou (111). Echelle :  $500\mu\text{m}$ .**

**Tableau IV-5 : Evolution du nombre et du diamètre moyen des blisters en fonction de l'épaisseur du  $\text{a-Si:BH}$  et de l'orientation du substrat c-Si (surface analysée :  $0,36\text{ mm}^2$ ). Les couches  $\text{a-Si:BH}$  sont déposées sur  $2\text{nm}$  d'alumine.**

Orientation c-Si	(100)			(111)		
	Epaisseur (nm)	12	37	75	12	37
Nombre de blisters	8	87	24	8	135	83
Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	41,0	37,0	90,8	30,9	28,2	54,4
Pourcentage de la surface couvert par des blisters (%)	0,7	6,7	11,2	0,4	6,0	13,8

On remarque que, dans un premier temps, l'épaississement de la couche conduit à une augmentation significative du nombre de blisters et ce, quelle que soit l'orientation cristalline

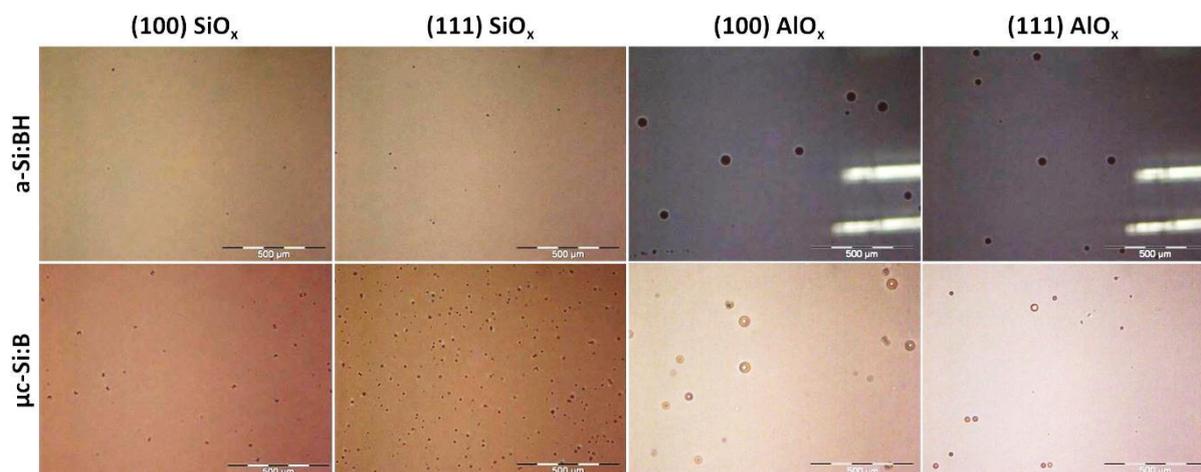
du substrat. Dans un second temps, le nombre de blisters diminue au profit de la taille. Le Tableau IV-5 rend compte de ces évolutions.

### II.3.4 Evolution du blistering au recuit sur couche fine

Le paragraphe précédent se focalisait sur les tendances de blistering avant recuit (couche amorphe  $\text{a-Si:BH}$ ). Le présent paragraphe s'intéresse à l'évolution des blisters lors du recuit de cristallisation. L'évolution au recuit ( $800^\circ\text{C}$ -30min) de la densité et de la taille des blisters a été évaluée dans le cas de couches fines ( $<20\text{nm}$ ) déposées sur des substrats poli miroir d'orientation (100) et (111) selon les trois configurations suivantes :

- (1) surface désoxydée,
- (2) présence d'un  $\text{SiO}_x$  chimique,
- (3) présence d'une  $\text{AlO}_x$ .

Le cas (1), correspondant à notre témoin, confirme qu'aucun blister n'est observé avant ( $\text{a-Si:BH}$ ) et après ( $\mu\text{-Si:B}$ ) recuit de cristallisation. Pour ce qui est des deux autres cas, les images des couches sont présentées sur la Figure IV-44 et l'évolution des paramètres blisters est consignée dans le Tableau IV-6. Quelle que soit la couche d'interface, les blisters ne s'ouvrent pas au recuit. Pour le cas (3), il semble que le recuit n'ait quasi pas d'impact alors qu'une quantité de blisters beaucoup plus élevée est remarquée pour (2) une fois la couche cristallisée.

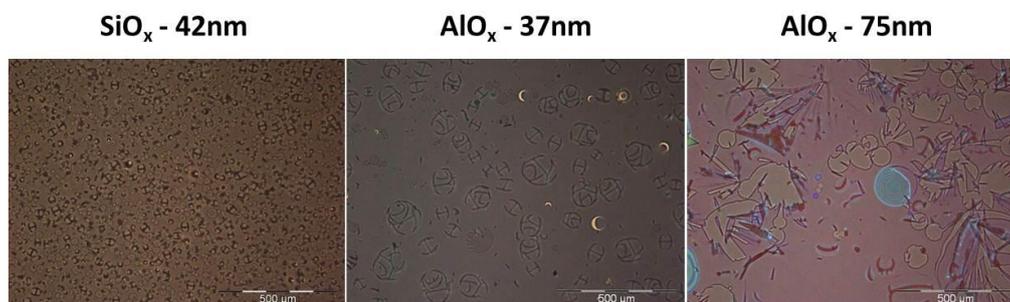


**Figure IV-44 : Images en microscopie optique de couches  $\text{a-Si:BH}$  et  $\mu\text{-Si:B}$  ( $\sim 13\text{nm}$ ) déposées sur une couche d'interface ( $\text{SiO}_x$  ou  $\text{AlO}_x$ ) - substrat poli miroir d'orientation (100) ou (111).  
Echelle :  $500\mu\text{m}$ .**

**Tableau IV-6 : Evolution du nombre et du diamètre moyen des blisters dans les couches a-Si:BH et  $\mu\text{-Si:B}$  en fonction de l'orientation du substrat et de la couche d'interface (surface analysée :  $0,36 \text{ mm}^2$ ).**

Orientation c-Si Couche d'interface	(100)		(111)	
	$\text{SiO}_x$	$\text{AlO}_x$	$\text{SiO}_x$	$\text{AlO}_x$
<b>a-Si:BH</b>				
Nombre de blisters	6	8	23	8
Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	17,5	41,0	15,8	30,9
Pourcentage de la surface couvert par des blisters (%)	0,1	0,7	0,3	0,4
<b><math>\mu\text{-Si:B}</math></b>				
Nombre de blisters	58	20	305	22
Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	23,9	42,0	16,5	18,7
Pourcentage de la surface couvert par des blisters (%)	1,2	2,0	4,7	0,4

Afin de permettre au lecteur de mieux visualiser l'état de couches plus épaisses après recuit de cristallisation, la Figure IV-45 présente les images de couches  $\mu\text{-Si:B}$  d'épaisseur supérieure à 35nm cristallisées sur  $\text{SiO}_x$  ou  $\text{AlO}_x$ .



**Figure IV-45 : Images en microscopie optique de couches  $\mu\text{-Si:B}$  après cristallisation déposées sur une couche d'interface ( $\text{SiO}_x$  ou  $\text{AlO}_x$ ) - substrat poli miroir d'orientation (100). Echelle :  $500\mu\text{m}$ .**

Les couches épaisses ( $>100\text{nm}$ ) sont alors fortement dégradées (mécaniquement et donc électriquement) et l'on comprend dès lors mieux pourquoi les courbes de durées de vie effective, associées aux structures symétriques les intégrant, ne peuvent pas être simulées.

## II.4 Bilan

La partie I de ce chapitre, orientée caractérisation matériau, a permis de définir les propriétés des couches  $\mu\text{-Si:B}$ . Cependant, du fait des problèmes rencontrés lors du passage de la partie I (substrat poli miroir 4p (100) désoxydé) à la partie II (substrat texturé ou poli KOH avec présence d'une couche  $\text{SiO}_x$  d'interface), cette dernière doit être traitées séparément. Il est alors temps de faire le bilan des propriétés en dispositif « réel » afin de valider son intérêt comme hétéro-émetteur  $p^+$  potentiel pour l'intégration en cellule PV.

Ce bilan permet de conclure quant au niveau de passivation offert par la couche  $\mu\text{-Si:B}$  et de vérifier si une prise de contact par sérigraphie est possible. C'est aussi le moment d'exploiter les simulations PC1D des courbes de durée de vie de manière à établir des fenêtres d'optimisation pour la suite de ces travaux.

### II.4.1 Passivation

La Figure IV-46 dresse le bilan des valeurs de  $iV_{co}$  des hétéro-émetteurs  $\mu\text{-Si:B}$  mesurées sur structure symétrique  $p^+/n/p^+$  pour différentes topographies de surface et couches d'oxyde d'interface.

Le passage à une topographie polie et l'utilisation d'un  $\text{SiO}_x$  chimique d'interface sont nécessaires pour obtenir une passivation convenable ( $>650$  mV). Enfin, la mise en place d'un traitement de type FGA est grandement bénéfique puisqu'il permet d'atteindre des  $iV_{co}$  de plus de 700mV et des  $J_{0e}$  de l'ordre de 20 fA/cm<sup>2</sup>. Ces bons résultats confirment le fort potentiel de l'hétéro-structure envisagée en termes de passivation.

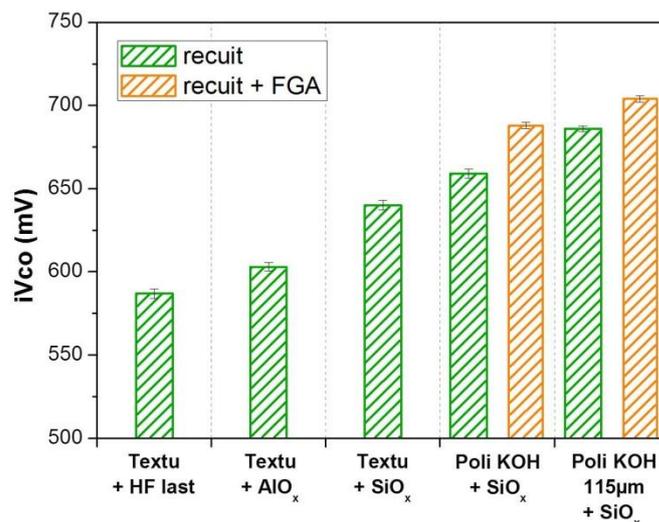


Figure IV-46 : Comparaison des  $iV_{co}$  des hétéro-émetteurs  $\mu\text{-Si:B}$  (40-45nm) dans différentes configurations après recuit à 800°C-30min et FGA.

En ce qui concerne la simulation, la reproduction cohérente des dynamiques des courbes expérimentales QSSPC (durée de vie effective en fonction du taux d'injection) par la modélisation de la structure  $p^+/n/p^+$  a été atteinte (dans le cas de couches fines (40nm)<sup>120</sup>) et autorise la formulation de simulations prédictives. Le Tableau IV-7 rappelle les paramètres de modélisation PC1D permettant de simuler les courbes expérimentales obtenues (sur poli KOH avec  $\text{SiO}_x$  d'interface, sans FGA) pour une épaisseur de substrat variant de 116 à 168 $\mu\text{m}$ .

**Tableau IV-7 : Paramètres du modèle avancé PC1D utilisés pour la simulation des courbes expérimentales de durée de vie (sur substrat poli KOH avec  $\text{SiO}_x$  d'interface, sans FGA).**

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Epaisseur	40 nm	Dopage	$8e19 \text{ cm}^{-3}$
$E_g$	1,7 eV	$\tau_{(n,p)}$	0,1 $\mu\text{s}$
AE	3,92 eV	$SRV_{\text{surface}(n,p)}$	100 cm/s
$\mu(h+)$	28 $\text{cm}^2/(\text{V.s})$	$SRV_{\text{interface}(n,p)}$	100-4000 cm/s
$\mu(e-)$	98 $\text{cm}^2/(\text{V.s})$		

En s'appuyant sur ce jeu de paramètres, il a été possible de prédire l'impact des propriétés de notre hétéro-émetteur (dopage, mobilité, épaisseur) sur la passivation globale de la structure symétrique  $p^+/n/p^+$ .

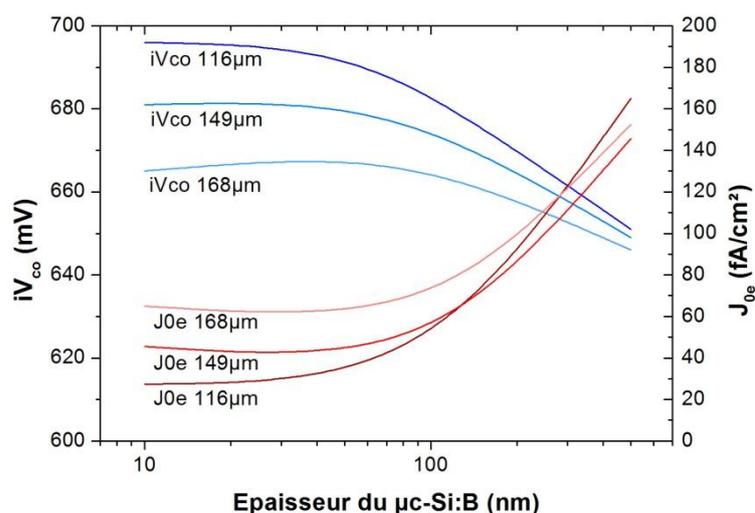
- La mobilité des trous dans la couche  $\mu\text{-Si:B}$  a tout d'abord été variée sur la gamme 15-45  $\text{cm}^2/(\text{V.s})$ <sup>121</sup>. Les résultats de simulation indiquent que ce paramètre n'a aucun impact sur la passivation. Ainsi, si l'on s'en tient à l'aspect passivation, il n'est pas forcément nécessaire de chercher à atteindre la mobilité la plus élevée possible, ce qui pourrait soulager la contrainte sur ce paramètre. Reste cependant à évaluer l'impact de ce paramètre mobilité sur l'efficacité de collecte d'un tel émetteur  $p^+$  dans une cellule complète.

- En ce qui concerne la passivation, les simulations PC1D annoncent une augmentation (cf. Figure IV-47) de la  $iV_{co}$  avec l'amincissement de la couche  $\mu\text{-Si:B}$ , conformément aux observations expérimentales précédentes (cf. Figure IV-32). Afin de prendre en compte la réduction de l'activité recombinante de surface dans le cas de polissages plus profonds (adoucissement de la rugosité moyenne), des valeurs de  $SRV_{\text{interface}}$  décroissantes sont utilisées à mesure que l'épaisseur du substrat dans la structure simulée diminue<sup>122</sup>.

<sup>120</sup> Les difficultés de simulation dans le cas de couches épaisses (>100nm) est à ce jour imputable à leur forte dégradation mécanique par explosion de blisters, induisant la non passivation d'une large surface du substrat.

<sup>121</sup> Dans chaque cas, la mobilité des électrons a été recalculée.

<sup>122</sup> Ainsi, des  $SRV_{\text{interface}}$  de 4000/700/100 cm/s sont utilisées pour les substrats d'épaisseur 168/149/116  $\mu\text{m}$  respectivement, conformément à ce qui a été déterminé par la simulation (cf. paragraphe II.2.1).



**Figure IV-47 : Impact simulé de l'épaisseur de la couche ( $N_a=8e19 \text{ cm}^{-3}$ ) sur les paramètres de passivation des dispositifs symétriques pour trois épaisseurs de substrat (un substrat plus fin est ici synonyme de rugosité de surface moindre).**

On notera par ailleurs que :

- l'impact de la surface développée est visible en simulation, en faveur d'un substrat poli;
- pour des hétéro-émetteurs épais (300nm), la  $iV_{co}$  est comparable à celle d'un émetteur diffus  $\text{BCl}_3$  (~660mV) et ce quelle que soit la surface développée du substrat la  $J_{0e}$  reste relativement basse et ne dépasse pas les 120 fA/cm<sup>2</sup>.

▪ La Figure IV-48 présente l'influence du dopage émetteur sur les valeurs de  $iV_{co}/J_{0e}$  simulées, en fonction de l'épaisseur de substrat (poli). Un domaine optimum de concentration de porteurs majoritaires se dessine entre  $4e19$  et  $1e20 \text{ cm}^{-3}$ . Au-delà de  $1e20 \text{ cm}^{-3}$ , l'augmentation du dopage conduit à une dégradation de la passivation ( $iV_{co}/J_{0e}$ ) à un niveau tel qu'elle limite la structure symétrique entière : le gain en  $\text{SRV}_{\text{interface}}$  introduit par le polissage prolongé des substrats est même supprimé (i.e.  $J_{0e}$  plus élevée sur substrat fin que sur substrat épais dans ce domaine de dopage émetteur  $p^+$ ).

Une couche inférieure à 50nm et de concentration de l'ordre de  $5e19 \text{ cm}^{-3}$  est idéale pour obtenir de bonnes propriétés de passivation sur substrat poli. Cependant, après l'évaluation de la passivation, il demeure nécessaire de vérifier que l'on peut contacter cet hétéro-émetteur par voie classique (prise de contact par sérigraphie sans support d'un OTC ou d'une métallisation pleine plaque).

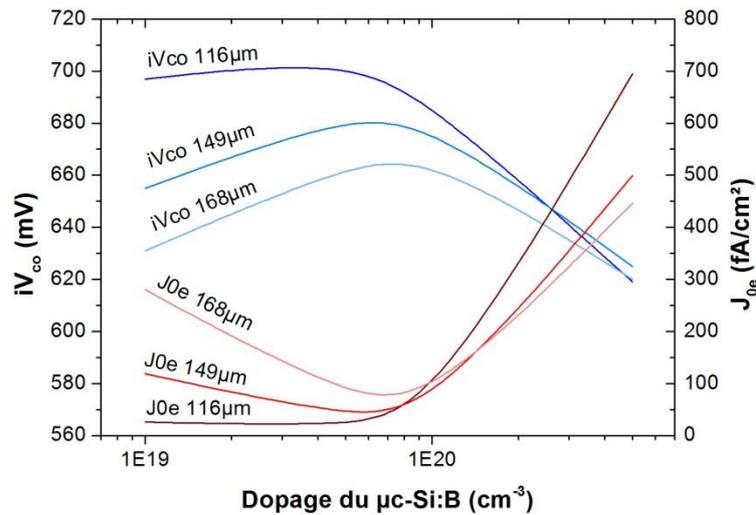


Figure IV-48 : Impact simulé du dopage de la couche (40nm) sur les paramètres de passivation des dispositifs symétriques pour trois épaisseurs de substrat (un substrat plus fin est ici synonyme de rugosité de surface moindre).

#### II.4.2 $R_{carré}$ et prise de contact

La Figure IV-49 présente l'évolution de la  $R_{carré}$  en fonction de l'épaisseur de la couche  $\mu\text{-Si:B}$  déposée avec présence ou non d'une couche d'oxyde d'interface sur un substrat d'orientation (100) ou (111). Quelle que soit la configuration envisagée, la  $R_{carré}$  est fortement dégradée avec l'amincissement de l'hétéro-émetteur bore ce qui peut poser des problèmes de prise de contact par une méthode industrielle telle que la sérigraphie.

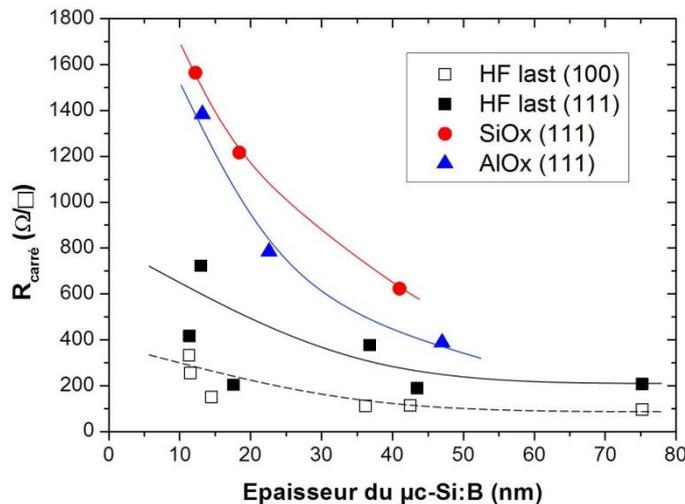
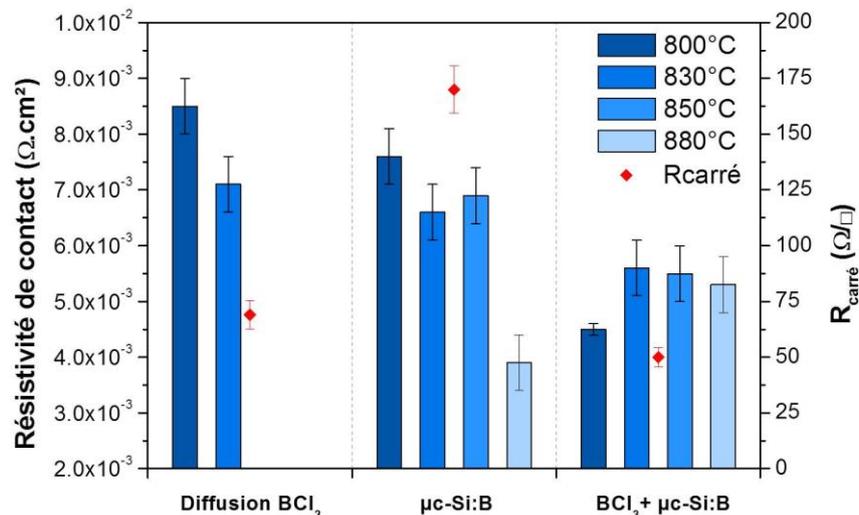


Figure IV-49 :  $R_{carré}$  en fonction de l'épaisseur de la couche  $\mu\text{-Si:B}$ . Les lignes sont des guides pour les yeux.

L'état de l'art mentionne l'utilisation de couches  $\mu\text{-Si}$  dopées sous la forme de couches très minces ( $< 40\text{nm}$ )<sup>123</sup> avec, par conséquence, des  $R_{\text{carré}}$  supérieures à  $1000 \Omega/\square$  [Lee14b], similaires à notre cas. La solution envisagée dans ce cas est de combiner les couches microcristallines dopées à des couches OTC [Yamamoto02] ou de mettre en place une prise de contact pleine plaque (ce qui restreint son intégration à la seule face arrière des cellules<sup>124</sup>). Dans les deux cas, le but est d'améliorer la conduction latérale des charges. Ici, on opte pour un épaissement de la couche, une diminution de la  $R_{\text{carré}}$  (et une éventuelle dégradation des propriétés passivantes) de manière à conserver une structure bifaciale et à adapter le matériau aux procédés industriels actuels (i.e. métallisation par sérigraphie sous forme de grille).

Si l'on s'en tient cette fois-ci exclusivement à l'intégrité de la couche (qui influence ses propriétés de conduction latérale), il a été vu précédemment que la densité et la taille des blisters sont tous deux plus faibles sur les surfaces texturées : il apparaît alors plus favorable de travailler sur cette topographie de surface.

Des tests de prise de contact par sérigraphie<sup>125</sup> (grille) d'une pâte argent/aluminium ont donc été menés sur des couches  $\mu\text{-Si:B}$  de  $120\text{nm}$  d'épaisseur sur substrat texturé<sup>126</sup>. La résistivité de contact a été déterminée par mesure 4 pointes via la méthode de Berger pour différentes températures de recuit firing. Sur la Figure IV-49, on remarque que malgré une  $R_{\text{carré}}$  supérieure, les couches  $\mu\text{-Si:B}$  autorisent un contact convenable avec des valeurs de résistivité de contact équivalentes à notre référence diffusée  $\text{BCl}_3$  ( $7\text{e-}3 \Omega.\text{cm}^2$  à  $830^\circ\text{C}$ ).



**Figure IV-50 : Variation de la résistivité de contact pour plusieurs configurations d'émetteur bore et différentes températures de firing.**

<sup>123</sup> Ce qui peut se comprendre désormais du fait du blistering néfaste sur couche épaisse.

<sup>124</sup> Dans le cas d'une cellule de type n, le  $\mu\text{-Si:B}$  est alors utilisé comme émetteur inversé.

<sup>125</sup> Ecran en toile avec une distance interligne de 2,1mm.

<sup>126</sup> De manière à limiter la formation de blisters qui pourraient biaiser la mesure en laissant la pâte prendre directement contact sur le substrat.

L'empilement combiné d'un émetteur diffusé  $\text{BCl}_3$  et d'un hétéro-émetteur  $\mu\text{-Si:B}$  offre (logiquement) la  $R_{\text{carré}}$  la plus basse. Coté prise de contact, on remarque que la superposition de ces deux objets permet de réduire la résistivité de contact par rapport à la référence  $\text{BCl}_3$  seule, ce qui semble indiquer que la composante  $\mu\text{-Si:B}$  participe au transport des charges.

#### II.4.3 Vers une intégration en cellule solaire

L'état de l'art des acteurs intégrant une couche dopée en poly-silicium est présenté dans le Tableau IV-8. Des  $V_{\text{co}}$  comprises entre 690 et 740mV sont atteintes et permettent de réaliser des cellules dépassant les 21,5%. Dans le cadre de cette thèse, aucune cellule n'a malheureusement été réalisée, à l'heure actuelle, en intégrant les couches  $\mu\text{-Si:B}$  développées.

Aucune structure particulière n'a été arrêtée mais une intégration en face arrière semble préférable de manière à relâcher les contraintes liées aux propriétés optiques de la couche. Il est alors possible d'envisager une intégration en structure de cellule de type PERT hybride inversée. Dans ce cas, une surface polie en face arrière est à privilégier car, malgré la présence d'une quantité importante de blisters, une passivation correcte est atteinte (660mV) même avec des couches épaisses (115nm).

Le  $\mu\text{-Si:B}$  peut aussi être utilisée comme couche tampon pour la prise de contact de l'émetteur diffusé situé en dessous, dans une cellule n-PERT standard. En effet, la  $R_{\text{carré}}$  de l'empilement est basse ( $50\Omega/\square$ ) et la prise de contact est correcte par sérigraphie ( $<6\text{e-}3\Omega.\text{cm}^2$ ). Cette approche entrainerait une dégradation moindre de l'émetteur diffus par les impuretés métalliques contenues dans la pâte pendant la diffusion.

**Tableau IV-8 : Etat de l'art des acteurs intégrant une couche poly-Si dopée (n ou p) en cellule de type n.**

Qui	Fonction du poly-Si dopé	Contact	$V_{\text{co}}$ (mV)	$\eta$ (%)	Surface ( $\text{cm}^2$ )	Référence
ISFH	Em. Inversé $\text{p}^+$ et FSF $\text{n}^+$	OTC	714	14,5 <sup>127</sup>	4,25	[Römer14]
NREL	BSF $\text{n}^+$	Pleine plaque	693	21,5	-	[Lee14a]
Silevo (Triex)	Emetteur $\text{n}^+$ et BSF $\text{p}^+$	OTC + Cuivre	739	23,1	149,8	[Heng14]
ISE (TOPCon)	-	Pleine plaque	719	24,9	4,0	[Glunz15]

<sup>127</sup> Rendement peu élevé, limité par un faible courant ( $28,8\text{ mA/cm}^2$ ) du fait d'une face avant non texturée et d'une couche poly-Si de 200nm (i.e. très absorbante).

### III. Conclusions du chapitre

La première partie de ce chapitre a été consacrée au développement paramétrique des couches en silicium microcristallin dopé bore ( $\mu\text{-Si:B}$ ). La mise en place et la vérification du protocole d'élaboration de ces couches par cristallisation thermique de couches de silicium amorphe dopé bore ( $\text{a-Si:BH}$ ) ont été menées. Le suivi des paramètres clés des couches a permis de détermination des conditions de dépôt et de recuit optimales (débits de gaz et température de recuit...). L'augmentation du débit d'hydrogène a notamment conduit à l'obtention de couches avec une cristallinité supérieure à 90%, une proportion de gros grains similaire et une mobilité dépassant les  $25 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ .

Les propriétés de dopage des hétéro-émetteurs formés par ces couches  $\mu\text{-Si:B}$  ont ensuite été évaluées. Des dopages conséquents ( $R_{\text{carré}} < 80 \Omega/\square$ ) sont atteints tout en limitant la diffusion du bore dans le substrat dans les conditions de recuit standard ( $800^\circ\text{C}$ -30min). La diminution de la température et l'allongement de la durée du recuit n'entraînent aucune diffusion parasite du bore et aucune dégradation des propriétés des couches. La modification de l'orientation cristalline du substrat c-Si et la présence d'une couche d'interface ( $\text{SiO}_x$  ou  $\text{AlO}_x$ ) dégradent la proportion de gros grains dans la couche alors responsable d'une diminution du dopage.

Dans un second temps, la passivation ( $iV_{\text{co}}$  et  $J_{0e}$ ) de différentes structures symétriques ( $\text{p}^+/\text{n}/\text{p}^+$ ) a été déterminée et a montré que le passage à une surface polie et la présence d'un  $\text{SiO}_x$  d'interface sont indispensables pour obtenir une bonne passivation. L'utilisation d'une étape de FGA après recuit a permis d'atteindre  $704\text{mV}$  d' $iV_{\text{co}}$  et  $20 \text{ fA/cm}^2$  de  $J_{0e}$ . Le développement d'un oxyde tunnel adapté (i.e. « troué » pour permettre une bonne cristallisation) permettrait d'obtenir de très bonnes propriétés de passivation tout en conservant une proportion de gros grains élevée. D'autre part, une bonne simulation des courbes de durée de vie effective expérimentales a ensuite été obtenue. Les impacts de certains paramètres des couches  $\mu\text{-Si:B}$  sur la passivation ont donc ensuite pu être évalués, révélant l'importance de l'épaisseur de la couche et celle de son dopage.

Les couches  $\mu\text{-Si:B}$  épaisses ( $>20\text{nm}$ ) cristallisées sur un oxyde d'interface présentent des blisters conduisant à leur dégradation mécanique et électrique. L'origine et les facteurs favorisant la formation des blisters dans les couches ont été mis en lumière. Plusieurs voies de limitation ont été envisagées sans diminution significative simultanée de la quantité et de la taille des blisters.

Certaines pistes d'amélioration restent encore à investiguer afin de limiter l'apparition des blisters lors du dépôt, telles que :

- Remplacer le  $H_2$  par un autre gaz précurseur (Argon, Hélium) pour limiter l'introduction d'hydrogène dans la couche. La littérature montre que l'utilisation d'ozone à la place de l'eau comme précurseur au dépôt d'alumine par ALD diminue significativement la taille des blisters [Beldarrain13].
- Utiliser une bicouche composée d'une première couche fine (en contact avec l'oxyde d'interface) dont la teneur en hydrogène serait plus faible (diminution du débit d'hydrogène pendant le dépôt). La seconde couche, située au-dessus, serait identique à la couche a-Si:BH standard. La quantité moindre d'hydrogène présente à l'interface avec le  $SiO_x$  limiterait la formation des blisters.

Pour finir, des tests de métallisation par sérigraphie (grille) ont montré que la prise de contact sur ces hétéro-émetteurs est similaire à celle des émetteurs diffus issus d'une diffusion gazeuse  $BCl_3$  standard, ce qui ne limite pas son intégration en cellule bifaciale.

A l'heure actuelle, un compromis semble donc inévitable entre un bon dopage (lié à la cristallisation et à l'épaisseur de la couche), une passivation élevée et l'absence de blisters. Dans le cadre de cette thèse, la configuration retenue est composée :

- d'un substrat (100) texturé et poli chimiquement,
- d'une couche  $SiO_x$  chimique d'interface,
- d'une couche  $\mu c$ -Si:B fine (<20nm) avec  $d(H_2) > 1200 \text{ sccm}$  et  $d(B_2H_6) = 400 \text{ sccm}$ , dans les conditions du Tableau IV-1.

Cette configuration permet d'atteindre un niveau de passivation élevé sans FGA ( $iV_{co}$  de 686mV et une  $J_{0e}$  de 46 fA/cm<sup>2</sup>) et garantit l'intégrité de la couche (moins de 5% de la surface ouvert). Cependant, les propriétés structurales et électriques de la couche  $\mu c$ -Si:B en pâtissent : 90% de petits grains et  $R_{carré}$  supérieure à 800 $\Omega/\square$ . En architecture de cellule, cette dernière serait supportée par l'utilisation d'un OTC ou d'une métallisation pleine plaque.

Ce chapitre a permis de mettre en évidence tout le potentiel des hétéro-émetteurs en silicium microcristallin dopé au bore pour la formation d'une jonction abrupte en remplacement du profil diffus issu de la diffusion gazeuse  $BCl_3$  traditionnelle. Les travaux d'élaboration et de caractérisation effectués au cours de cette thèse ont aussi souligné les limitations de ces couches, notamment en termes d'intégration.

## Bibliographie

- [Acco96] Acco, S., Williamson, D.L., Stolk, P.A., Saris, F.W., van den Boogaard, M.J., Sinke, W., van der Weg, W.F., Roorda, S. & Zalm, P.C. (1996). "Hydrogen solubility and network stability in amorphous silicon". *Physical Review B*, 53(8), 4415-4427. [doi:10.1103/PhysRevB.53.4415](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.4415)
- [Arendse09] Arendse, C.J., Malgas, G.F., Muller, T.F.G., van Heerden, B. & Knoesen, D. (2009). "Thermal stability of the optical band gap and structural order in hot-wire-deposited amorphous silicon". *Journal of Materials Science*, 44(23), 6333-6337. [doi:10.1007/s10853-009-3872-2](https://doi.org/10.1007/s10853-009-3872-2)
- [Arora82] Arora, N.D., Hauser, J.R. & Roulston, D.J. (1982). "Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature". *IEEE Transactions on Electron Devices*, 29(2). [doi:10.1109/T-ED.1982.20698](https://doi.org/10.1109/T-ED.1982.20698)
- [Beldarrain13] Beldarrain, O., Duch, M., Zabala, M., Rafi, J.M., González, M.B. & Campabadal, F. (2013). "Blistering of atomic layer deposition  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers grown on silicon and its effect on metal-insulator-semiconductor structures". *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(1), 01A128. [doi:10.1116/1.4768170](https://doi.org/10.1116/1.4768170)
- [Bounaas14] Bounaas, L. (2014). "Etude et intégration de matériaux avancés pour la passivation face arrière de cellules photovoltaïques minces". Thèse de Doctorat. Université Aix-Marseille.
- [Desrues09] Desrues, T. (2009). "Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. [Lien](#)
- [Duffy04] Duffy, R., Venezia, V.C., Heringa, A., Pawlak, B.J., Hopstaken, M.J.P., Maas, G.C.J., Tamminga, Y., Dao, T., Roozeboom, F. & Pelaz, L. (2004). "Boron diffusion in amorphous silicon and the role of fluorine". *Applied Physics Letters*, 84(21), 4283. [doi:10.1063/1.1751225](https://doi.org/10.1063/1.1751225)
- [Edelman08] Edelman, L.A., Phen, M.S., Jones, K.S., Elliman, R.G. & Rubin, L.M. (2008). "Boron diffusion in amorphous silicon-germanium alloys". *Applied Physics Letters*, 92(17), 172108. [doi:10.1063/1.2919085](https://doi.org/10.1063/1.2919085)
- [Feldmann13] Feldmann, F., Bivour, M., Reichel, C., Hermle, M. & Glunz, S.W. (2013). "A passivated rear contact for high-efficiency n-type silicon solar cells enabling high Voc's and FF>82%". *Proceedings 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 988-992. [doi:10.4229/28thEUPVSEC2013-2CO.4.4](https://doi.org/10.4229/28thEUPVSEC2013-2CO.4.4)
- [Glunz15] Glunz, S.W., Feldmann, F., Richter, A., Bivour, M., Reichel, C., Benick, J. & Hermle, M. (2015). "The Irresistible Charm of a Simple Current Flow Pattern – Approaching 25% with a Solar Cell Featuring a Full-Area Back Contact". *Talk 31<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. Hambourg, Allemagne.
- [Gohary09] El Gohary, H.G. & Sivoththaman, S. (2009). "Influence of different RTP temperature profiles on low temperature epitaxially grown PECVD Si emitters". *Proceedings 34<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 1331-1334. [doi:10.1109/PVSC.2009.5411264](https://doi.org/10.1109/PVSC.2009.5411264)

- [Heng14] Heng, J. B., Fu, J., Kong, B., Chae, Y., Wang, W., Xie, Z., Reddy, A., Lam, K., Beitel, C., Liao, C., Erben, C., Huang, Z. & Xu, Z. (2014). ">23.1% High Efficiency Tunnel Oxide Junction Bifacial Solar Cell with Electroplated Cu Gridlines". Proceedings 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 492-496. [doi:10.4229/EUPVSEC20142014-2CO.1.2](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-2CO.1.2)
- [Hoex08] Hoex, B., Schmidt, J., Van De Sanden, M.C.M. & Kessels, W.M.M. (2008). "Crystalline silicon surface passivation by the negative-charge-dielectric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". Proceedings 33<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 7-10. [doi:10.1109/PVSC.2008.4922635](https://doi.org/10.1109/PVSC.2008.4922635)
- [ImageJ] ImageJ. [Lien](#)
- [Jacques03] Jacques, J.M., Robertson, L.S., Jones, K.S., Law, M.E., Rendon, M. & Bennett, J. (2003). "Fluorine-enhanced boron diffusion in amorphous silicon". Applied Physics Letters, 82(20), 3469. [doi:10.1063/1.1576508](https://doi.org/10.1063/1.1576508)
- [Jellison 93] Jellison, G.E., Chisholm, M.F. & Gorbalkin, S.M. (1993). "Optical functions of chemical vapor deposited thin-film silicon determined by spectroscopic ellipsometry". Applied Physics Letters, 62(25). 3348, [doi:10.1063/1.109067](https://doi.org/10.1063/1.109067)
- [Jin08] Jin, H. & Weber, K.J. (2008). "Relationship between interface defect density and surface recombination velocity in (111) and (100) Silicon/Silicon Oxide structure". Proceedings 23<sup>rd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, 244-247. [doi:10.4229/23rdEUPVSEC2008-ICV.1.2](https://doi.org/10.4229/23rdEUPVSEC2008-ICV.1.2)
- [Kerr81] Kerr, J.A. & Trotman-Dickenson, F. (1981). "Strengths of chemical bonds". Handbook of Chemistry & Physics, F-181, F-183.
- [Koch01] Koch, C., Ito, M. & Schubert, M. (2001). "Low-temperature deposition of amorphous silicon solar cells". Solar Energy Materials and Solar Cells, 68(2), 227-236. [doi:10.1016/S0927-0248\(00\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00249-X)
- [Klaassen90] Klaassen, D.B.M. (1990). "A unified mobility model for device simulation". International Technical Digest on Electron Devices, 357-360. [doi:10.1016/0038-1101\(92\)90325-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(92)90325-7)
- [Lee14a] Lee, B.G., Nemeth, W., Yuan, H., Norman, A.G., Lasalvia, V., Page, M.R., Young, L. & Stradins, P. (2014). "Oxide/polysilicon passivated contact with PECVD deposition for n-type Si solar cells". Proceedings 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 1003-1005. [doi:10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.3.13](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.3.13)
- [Lee14b] Lee, B.G., Nemeth, W., Yuan, H., Norman, A.G., Lasalvia, V., Page, M.R., Young, L. & Stradins, P. (2014). "Oxide/polysilicon passivated contact with PECVD deposition for n-type Si solar cells". Poster présenté à la 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.
- [Li10] Li, Z., Zhang, X., & Han, G. (2010). "Electrical and optical properties of boron-doped nanocrystalline silicon films deposited by PECVD". Physica Status Solidi (a), 207(1), 144–148. [doi:10.1002/pssa.200925107](https://doi.org/10.1002/pssa.200925107)
- [Marcins11] Marcins, G., Butikova, J., Tale, I., Polyakov, B., Kalendarjov, R. & Muhin, A. (2011). "Crystallization processes of amorphous Si by thermal annealing and pulsed laser processing". Proceedings IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 23, 012035. [doi:10.1088/1757-899X/23/1/012035](https://doi.org/10.1088/1757-899X/23/1/012035)

- [Mirabella08] Mirabella, S., De Salvador, D., Bruno, E., Napolitani, E., Pecora, E., Boninelli, S. & Priolo, F. (2008). "Mechanism of Boron Diffusion in Amorphous Silicon". *Physical Review Letters*, 100(15), 155901. [doi:10.1103/PhysRevLett.100.155901](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.155901)
- [Munoz08] Munoz, D. (2008). "Silicon heterojunction solar cells obtained by Hot-Wire CVD". Thèse de doctorat. Université Polytechnique de Catalogne. [Lien](#)
- [Nakazawa90] Nakazawa, K. & Tanaka, K. (1990). "Effect of substrate temperature on recrystallization of plasma chemical vapor deposition amorphous silicon films". *Journal of Applied Physics*, 68(3), 1029. [doi:10.1063/1.346740](https://doi.org/10.1063/1.346740)
- [Niikura00] Niikura, C., Guillet, J., Brenot, R., Equer, B., Bour, J. E., Voz, C., Peiro, D., Asensi, J.M., Bertomeu, J. & Andreu, J. (2000). "Comparative study of microcrystalline silicon films prepared in low or high pressure regime by hot-wire chemical vapor deposition". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 269, 385-390. [doi:10.1016/S0022-3093\(99\)00738-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00738-3)
- [Panwar89] Panwar, O.S., Moore, R.A., Mitchell, N.S.J., Gamble, H.S. & Armstrong, B.M. (1989). "Low temperature crystallisation of amorphous silicon films for the fabrication of thin transistors". *Applied Surface Science*, 36, 247-256. [doi:10.1016/0169-4332\(89\)90920-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90920-3)
- [Reggiani00] Reggiani, S., Valdinoci, M., Colalongo, L., Rudan, M. & Baccarani, G. (2000). "An Analytical, Temperature-dependent Model for Majority- and Minority-carrier Mobility in Silicon Devices". *VLSI Design*, 10(4), 467-483. [doi:10.1155/2000/52147](https://doi.org/10.1155/2000/52147)
- [Römer14] Römer, U., Peibst, R., Ohrdes, T., Lim, B., Krügener, J., Bugiel, E., Wietler, T. & Brendel, R. (2014). "Recombination behavior and contact resistance of n+ and p+ poly-crystalline Si/mono-crystalline Si junctions". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 131, 85-91. [doi:10.1016/j.solmat.2014.06.003](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.06.003)
- [Rüther94] Rüther, R. & Livingstone, J. (1994). "Hydrogenated amorphous silicon: Hydrogen content, bonding configurations and morphology in sputter-deposited, in-chamber annealed thin films". *Thin Solid Films*, 251, 30-35. [doi:10.1016/0040-6090\(94\)90836-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90836-2)
- [Said-Bacar12] Said-Bacar, Z. (2012). *Élaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud. [Lien](#)
- [Serenyi13] Serényi, M., Frigeri, C., Szekrényes, Z., Kamarás, K., Nasi, L., Csik, A., & Khánh, N.Q. (2013). "On the formation of blisters in annealed hydrogenated a-Si layers". *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 84. [doi:10.1186/1556-276X-8-84](https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-84)
- [Song13] Song, C., Wang, X., Huang, R., Song, J., & Guo, Y. (2013). "Effects of doping concentration on the microstructural and optoelectrical properties of boron doped amorphous and nanocrystalline silicon films". *Materials Chemistry and Physics*, 142(1), 292-296. [doi:10.1016/j.matchemphys.2013.07.017](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.017)
- [Sriraman06] Sriraman, S., Valipa, M.S., Aydil, E.S. & Maroudas, D. (2006). "Hydrogen-induced crystallization of amorphous silicon thin films. I. Simulation and analysis of film postgrowth treatment with H<sub>2</sub> plasmas". *Journal of Applied Physics*, 100(5), 053514. [doi:10.1063/1.2229426](https://doi.org/10.1063/1.2229426)

[Thurber80] Thurber, W.R., Mattis, R.L. & Liu, Y.M. (1980). "Resistivity-Dopant Density Relationship for Boron-Doped Silicon". *Journal of Electrochemical Society*, 127(10), 2291-2294. [doi:10.1149/1.2129394](https://doi.org/10.1149/1.2129394)

[Vermang11] Vermang, B., Goverde, H., Lorenz, A., Uruena, A., Vereecke, G., Meersschant, J., Cornagliotti, E., Rothschild, A., John, J., Poortmans, J. & Mertens, R. (2011). "On the blistering of atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Si surface passivation". *Proceedings 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 3562-3567. [doi:10.1109/PVSC.2011.6185916](https://doi.org/10.1109/PVSC.2011.6185916)

[Voz00] Voz, C., Peiro, D., Bertomeu, J., Soler, D., Fonrodona, M. & Andreu, J. (2000). "Optimisation of doped microcrystalline silicon films deposited at very low temperatures by hot-wire CVD". *Materials Science and Engineering B*, 70, 278-283. [doi:10.1016/S0921-5107\(99\)00308-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00308-6)

[Yamamoto02] Yamamoto, H., Takaba, Y., Komatsu, Y., Yang, M., Hayakawa, T. & Shimizu, M. (2002). "High-efficiency mc-Si/c-Si heterojunction solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74, 525-531. [doi:10.1016/S0927-0248\(02\)00071-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00071-5)



## Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a été consacrée à l'étude et au développement de solutions dopantes au bore pour la réalisation d'émetteurs  $p^+$  des cellules solaires au silicium cristallin dans le but de réduire le coût des procédés de fabrication et d'améliorer les performances. Dans cette optique, deux approches ont été envisagées (couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  et  $\mu\text{c-Si}:\text{B}$ ) avec en commun une élaboration par voie PECVD et la mise en place d'une étape de recuit à haute température ( $>800^\circ\text{C}$ ) pour former un émetteur  $p^+$ .

Dans ce cadre, un travail a tout d'abord été effectué sur le développement et l'optimisation des procédés de dépôt et de recuit. La caractérisation des propriétés structurales, électriques et de passivation des couches a ensuite été réalisée, ainsi que celles de leurs émetteurs associés. Pour finir, l'intégration de ces émetteurs en cellule solaire de type PERT sur substrat de taille industrielle a été investiguée.

### Couches $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$

L'élaboration d'émetteurs  $p^+$  par diffusion thermique des atomes de bore présents dans les couches diélectriques  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  a constitué un premier axe de recherche. Différents phénomènes ayant lieu lors du recuit ont pu être observés par caractérisation structurale et optique tels que l'expansion parasite de la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  par diffusion de l'oxygène de l'atmosphère et la croissance d'une couche d'oxyde enrichi en bore ( $[\text{B}] > 2,5\text{e}22 \text{ at/cm}^3$ ) à l'interface avec le substrat c-Si. La variation des paramètres du procédé a mis en évidence le fait que la  $R_{\text{carré}}$  des émetteurs associés peut être notamment contrôlée par le débit de diborane et le rapport cyclique du plasma mais aussi par la température et la durée du recuit de diffusion. Ces derniers offrent en outre une grande flexibilité quant à l'allure du profil de diffusion du bore dont les caractéristiques (concentration de surface et profondeur) peuvent alors être équivalentes à celles des émetteurs diffusés par voie gazeuse  $\text{BCl}_3$ . Les résultats des mesures QSSPC effectuées sur des structures symétriques intégrant ces deux types d'émetteur (donc, réalisé soit par voie gazeuse  $\text{BCl}_3$  soit par couche diélectrique  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ ) ont révélé des propriétés équivalentes en termes de niveau de passivation ( $iV_{\text{co}} > 650\text{mV}$ ) et qualité électrique ( $J_{0\text{e}} < 100 \text{ fA/cm}^2$ ).

Des cellules solaires de type n-PERT bifaciales ont ensuite pu être fabriquées par réalisation simultanée de la structure  $p^+/n/n^+$  en couplant les couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  à une étape de co-diffusion thermique. Cette étape a permis de conserver des techniques de fabrication industrielles tout en simplifiant significativement le procédé :

- Le procédé SOLENNA(1), qui intègre une co-diffusion mixte diélectrique-gaz ( $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B-POCl}_3$ ), possède 3 étapes de moins que le procédé référence SOLENN ;

- Le procédé SOLENNNA(2), quant à lui, affiche deux étapes de moins avec un procédé innovant qui ne fait intervenir que des couches diélectriques dopées (co-diffusion  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B-SiN}_x\text{:P}$ ).

L'évaluation des performances des cellules issues de ces deux procédés simplifiés a montré que des rendements de l'ordre de 20% peuvent être atteints sur substrat de taille industrielle ( $239\text{cm}^2$ ). Ces résultats se placent au premier rang mondial (cf. Tableau V-1) et sont remarquables notamment par le fait que :

- aucune couche ALD (alumine) n'intervient dans les procédés ;
- aucune diffusion gazeuse ou implantation ionique n'intervient (cas de SOLENNNA(2)).

**Tableau V-1 : Etat de l'art des meilleures cellules n-PERT bifaciales réalisées par co-diffusion d'une ou plusieurs couches diélectriques dopées sur substrat de grande taille.**

Acteur (Technologie)	Surface ( $\text{cm}^2$ )	$J_{cc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{co}$ (mV)	FF (%)	$\eta$ (%)	Référence
ISC Konstanz	156,2	39,4	653	76,4	19,7	[Frey14]
FISE (CoBiN)	239,0	38,8	648	79,0	19,9	[Rothhardt14]
CEA-INES (SOLENNNA1)	239,0	39,7	648	77,8	20,0	[Blévin14]
CEA-INES (SOLENNNA2)	239,0	39,0	648	79,2	20,0	[Blévin14]

L'analyse des différentes limitations intrinsèques à chaque procédé a permis de définir des pistes d'amélioration, mais les objectifs fixés en début de thèse ont été remplis. Le CEA-INES dispose à présent de deux procédés cellules simplifiés performants permettant d'envisager l'industrialisation des cellules n-PERT bifaciales.

### Couches $\mu\text{c-Si:B}$

Le second axe de recherche de cette thèse a été consacré à l'élaboration d'hétéro-émetteurs  $p^+$  par cristallisation thermique d'une couche a-Si:BH. L'étude de l'influence de différents paramètres de dépôt et de recuit sur les propriétés structurales et électriques des couches  $\mu\text{c-Si:B}$  a conduit à l'obtention d'une bonne cristallinité (proportion de gros grains  $>90\%$ ) et d'une mobilité dépassant les  $25\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . Les émetteurs associés ont montré des dopages significatifs ( $R_{carré} < 80\ \Omega/\square$ ) sans diffusion parasite du bore dans le substrat.

L'évaluation de la passivation ( $iV_{co}$  et  $J_{0e}$ ) de structures symétriques ( $p^+/n/p^+$ ) intégrant ces couches a montré la nécessité de la présence d'un oxyde tunnel ( $\text{SiO}_x$ ) ainsi que celle d'une surface polie de manière à réduire l'activité recombinante à l'interface  $\mu\text{c-Si:B}/c\text{-Si}$ . A

partir de ces dispositifs, l'utilisation d'un traitement FGA a permis d'atteindre 704mV d' $iV_{co}$  et 20 fA/cm<sup>2</sup> de  $J_{0e}$ .

Les courbes de durée de vie effective expérimentales ont ensuite été reproduites par simulation à partir d'un modèle PC1D révélant la prédominance conjointe de l'activité recombinante à l'interface  $\mu\text{-Si:B/c-Si}$  et dans le volume de l'émetteur  $\mu\text{-Si:B}$ , tandis que la passivation à l'interface  $\mu\text{-Si:B/air}$  apparaît secondaire (il n'est pas nécessaire d'intégrer une couche de passivation additionnelle).

Le passage de substrats dédiés « caractérisation » (i.e. polis miroir (100) désoxydés) à des configurations de substrats « réels » (i.e. (100) texturés, polis KOH, présence d'un  $\text{SiO}_x$ ) a montré une dégradation importante des propriétés structurales, et donc électriques, des couches  $\mu\text{-Si:B}$  élaborées. Cette dégradation est la conséquence cumulée :

- d'un retard de la cristallisation induit par la présence du  $\text{SiO}_x$  et amplifié sur orientation (111) (surface texturée). Ce retard a pour effet de dégrader le niveau de dopage actif et la mobilité des porteurs dans l'émetteur ;
- d'un phénomène de blistering (introduit par la couche d'interface  $\text{SiO}_x$ ) néfaste pour l'intégrité du  $\mu\text{-Si:B}$ . Le blistering a pour effet d'ouvrir localement l'émetteur, dégradant ainsi sa conductance ( $R_{carré}$ ) et la passivation de l'interface avec le substrat c-Si.

Dans les conditions de dépôt explorées, il n'a pas été possible de s'affranchir de ce phénomène, qui reste le principal frein à l'intégration de ces couches en cellule solaire. Seule une très faible épaisseur de couche (<20nm), se faisant alors au détriment de leur  $R_{carré}$  (passage de 80  $\Omega/\square$  à plus de 800 $\Omega/\square$ ), a permis de réduire l'ampleur du blistering. Ceci converge vers l'état de l'art actuel des technologies explorant cette approche d'hétéro-émetteur à l'image de la cellule TOPCon [Feldmann14] dont l'épaisseur annoncée des couches poly-Si dopées bore ou phosphore est de 15nm, ce qui limite alors leur utilisation à une association à un OTC ou à une métallisation pleine plaque).

Des tests de métallisation par sérigraphie sur  $\mu\text{-Si:B}$  épais (120nm) ont néanmoins montré que la prise de contact sur nos hétéro-émetteurs  $p^+$  serait pourtant possible (< 7,0 m $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) et permettrait - en l'absence de blistering - d'éviter de recourir à une couche d'OTC additionnelle.

Pris individuellement, il est donc possible de répondre aux trois objectifs<sup>128</sup> fixés en début de thèse sur ce nouveau type d'émetteur. Cependant, la conservation de ces trois critères en dispositif PV, une fois l'émetteur intégré sur substrat réel, n'a pas été possible lors de ce travail.

---

<sup>128</sup> En termes de cristallisation (>90%), de  $R_{carré}$  (< 80 $\Omega/\square$ ) et de passivation ( $iV_{co}$  > 670mV,  $J_{0e}$  < 80 fA/cm<sup>2</sup>).

### Perspectives

- Il a été vu que la croissance en volume la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  pendant le recuit était liée à la migration de l'oxygène provenant de l'atmosphère. Cette hypothèse a été confirmée par le fait qu'en présence d'une encapsulation par un film de  $\text{SiN}_x$  ce phénomène n'existe pas. Cependant, il est aussi possible que la présence de la barrière  $\text{SiN}_x$  bloque (ou ralentisse) le mouvement des atomes d'oxygène déjà présents dans la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$ , comme il le fait pour le bore. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour clarifier ce point.

- Les cellules SOLENNA(1) et (2) offrent de très bonnes performances que ce soit en polarisation directe sous éclairage ou en inverse sous obscurité. Bien que des améliorations demeurent encore nécessaires pour optimiser les procédés, des tests de mise en module apparaissent donc comme la suite logique de ces travaux à court terme.

- Le passage à une phase de mise en production permet de valider techniquement et économiquement un procédé d'élaboration de cellules. Pour ce faire, les procédés doivent faire intervenir des équipements industriels avec des cadences compatibles aux exigences de la production. Les couches diélectriques dopées  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  et  $\text{SiN}_x:\text{P}$  sont actuellement déposées dans un bâti PECVD-LF sous vide, qui limite son intégration en chaîne de fabrication. Cependant, la technique APCVD, méthode de dépôt similaire réalisée à pression atmosphérique, est compatible et a déjà fait ses preuves [Rothhardt14]. A plus long terme, des tests sont donc à mener sur un tel équipement.

- Le défaut de passivation des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  sur l'émetteur  $\text{p}^+$  nécessite actuellement leur retrait (par voie chimique) et l'utilisation d'un empilement  $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$  adéquat. Ces étapes incompressibles limitent sévèrement la réduction du nombre d'étapes des procédés SOLENNA(1) et (2). Une solution serait alors de mettre en place un recuit dit oxydant de manière à oxyder l'interface entre la couche  $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{B}$  et l'émetteur. Dans cette optique, des travaux sur ce point sont en cours.

- En ce qui concerne les couches  $\mu\text{c-Si}:\text{B}$ , il a été vu que la présence d'un  $\text{SiO}_x$  tunnel est indispensable à l'interface  $\mu\text{c-Si}:\text{B}/\text{c-Si}$ . Cependant, l'oxyde chimique actuellement employé conduit à une dégradation significative des propriétés structurales et électriques des couches du fait d'un retard à la cristallisation de la couche  $\text{a-Si}:\text{BH}$  originale. Le développement d'un oxyde tunnel adéquat est alors à envisager. L'approche privilégiée serait de créer un oxyde « craqué » (i.e. « troué ») pour permettre à la fois une bonne cristallisation et une bonne passivation, à l'image de ce qui a été testé par l'ISFH [Römer14].

- La formation des blisters dès le dépôt des couches  $\text{a-Si}:\text{BH}$  est le point principal limitant l'intégration des couches  $\mu\text{c-Si}:\text{B}$  en cellule. Plusieurs solutions ont déjà été considérées et d'autres restent encore à expérimenter. Cependant, afin de mieux comprendre

la formation du blistering, une étude plus approfondie sur la migration de l'hydrogène est à prévoir.

- Enfin, aux vues des performances élevées des dispositifs symétriques intégrant les couches  $\mu\text{-Si:B}$ , une intégration de ces dernières en cellule est envisageable à moyen terme. Différentes architectures sont d'ores et déjà privilégiées, dès la problématique de blistering levée.

### Bibliographie

[Blévin14] Blévin, T., Cabal, R., Grange, B., Vilcot, J.P. & Veschetti, Y. "Development of an industrial process for the fabrication of high efficiency n-type PERT cells". Présentation à la Photovoltaic Technical Conference, Aix-en-Provence, (2014).

[Feldmann14] Feldmann, F., Simon, M., Bivour, M., Reichel, C., Hermle, M. & Glunz, S. W. (2014). "Carrier-selective contacts for Si solar cells". Applied Physics Letters, 104(18), 181105. [doi:10.1063/1.4875904](https://doi.org/10.1063/1.4875904)

[Frey14] Frey, A., Engelhardt, J., Fritz, S., Gloger, S., Hahn, G. & Terheiden, B. (2014). "N-type bifacial solar cells with boron emitters from doped PECVD layers". Proceedings 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 656-660. [doi:10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.4.5](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.4.5)

[Römer14] Römer, U., Peibst, R., Ohrdes, T., Lim, B., Krügener, J., Bugiel, E., Wietler, T. & Brendel, R. (2014). "Recombination behavior and contact resistance of n+ and p+ poly-crystalline Si/mono-crystalline Si junctions". Solar Energy Materials and Solar Cells, 131, 85-91. [doi:10.1016/j.solmat.2014.06.003](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.06.003)

[Rothhardt14] Rothhardt, P., Meier, S., Jiang, K., Wolf, A. & Biro, D. (2014). "19.9 % efficient bifacial n-type solar cell produced by co-diffusion-CoBiN". Proceedings 29<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 653-655. [doi:10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.4.4](https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-2DO.4.4)

## Contributions de l'auteur

### Actes de conférences internationales :

Blévin, T., Lanterne, A., Grange, B., Cabal, R., Vilcot, J.P. & Veschetti, Y., "**Development of industrial processes for the fabrication of high efficiency n-type PERT cells**". SiliconPV, 's Hertogenbosch, (2014).

Blévin, T., Cabal, R., Grange, B., Vilcot, J.P. & Veschetti, Y., "**Development of an industrial process for the fabrication of high efficiency n-type PERT cells**". Photovoltaic Technical Conference, Aix-en-Provence, (2014).

Cabal, R., Blévin, T., Grange, B. & Veschetti, Y., "**Multifunctional Dielectric Layers for the Fabrication of Ultra-Simplified n-PERT c-Si Solar Cells**", SiliconPV, Chambéry (2016).

### Publications journaux avec comité de lecture :

Blévin, T., Lanterne, A., Grange, B., Cabal, R., Vilcot, J. P. & Veschetti, Y. (2014). "**Development of industrial processes for the fabrication of high efficiency n-type PERT cells**". Solar Energy Materials and Solar Cells, 131, 24-29. [doi:10.1016/j.solmat.2014.06.022](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.06.022)

Blévin, T., Cabal, R., Grange, B., Vilcot, J.P. & Veschetti, Y. (2015). "**Characterization of PECVD boron-doped silicon oxide for PERT silicon solar cells**". En cours de soumission.

### Brevet :

Blévin, T., Cabal, R. & Grange, B. "**Procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque**". EN 15 53834, Demande de dépôt Avril 2015.





## **Elaboration et caractérisation de solutions dopantes au bore innovantes par voie PECVD: application à la fabrication de cellules solaires à homojonction.**

### **Résumé**

Cette thèse explore deux voies alternatives d'élaboration de l'émetteur bore des cellules à base de silicium cristallin de type n, afin de simplifier leur procédé de fabrication, d'une part, et d'améliorer leur rendement de conversion, d'autre part. La première voie, orientée transfert industriel, propose l'utilisation d'une couche diélectrique dopante ( $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$ ) déposée par PECVD-LF, recuite par diffusion thermique. Des paramètres d'émetteur similaires à ceux obtenus dans le cas d'une diffusion gazeuse  $\text{BCl}_3$  sont recherchés. La seconde approche, plus amont, envisage quant à elle l'élaboration d'un hétéro-émetteur en silicium microcristallin dopé bore ( $\mu\text{c-Si:B}$ ), obtenu par cristallisation thermique d'une couche de silicium amorphe dopée bore, déposée par PECVD-RF. La formation d'un hétéro-émetteur bore à haute température vise l'obtention de  $V_{\text{co}}$  plus élevées sur cellules n-PERT.

L'élaboration et le suivi des propriétés des couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  ont permis de mettre en évidence différents phénomènes ayant lieu lors de la diffusion. La qualification du dopage et de la passivation de l'émetteur bore a montré de bonnes performances. L'utilisation du  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  lors d'une étape de codiffusion a permis de réaliser des cellules de type n-PERT ( $239 \text{ cm}^2$ ) selon deux procédés simplifiés (3 étapes de moins) avec les rendements les plus hauts atteints à notre connaissance (20%) sur la structure considérée. D'autre part, les couches  $\mu\text{c-Si:B}$  ont été développées puis caractérisées. Le potentiel électrique des hétéro-émetteurs associés a été évalué sur structure symétrique indiquant que des  $iV_{\text{co}}$  supérieures à 700mV peuvent être atteintes. L'évaluation de la prise de contact sur ce nouvel émetteur a été réalisée par sérigraphie. A ce jour, un phénomène de cloquage limite néanmoins l'intégration de cet émetteur en cellule complète.

---

## **Development and characterization of innovative boron doping solutions by PECVD: application to homojunction solar cells fabrication.**

### **Abstract**

This thesis focuses on two alternative boron emitter elaboration routes for n-type crystalline silicon solar cells in order to simplify fabrication processes on one hand, and to improve conversion efficiencies on the other hand. The first route, oriented on industrial integration, proposes the use of PECVD-LF boron-doped dielectric layers ( $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$ ), annealed by thermal diffusion. Similar emitter parameters to those made by  $\text{BCl}_3$  gaseous diffusion are obtained on n-type substrates. The second approach, which is more exploratory, considers a boron-doped microcrystalline silicon layers ( $\mu\text{c-Si:B}$ ) made by boron-doped amorphous silicon recrystallization. The elaboration of this high temperature hetero-emitter targets higher open-circuit voltages than standard n-PERT cells.

$\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  layers elaboration and structural properties monitoring highlighted several phenomena occurring during diffusion annealing. Doping and passivation qualification of associated boron emitters showed good performances. The use of  $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:B}$  layers during a dopant codiffusion step led to industrial size ( $239 \text{ cm}^2$ ) n-PERT solar cells fabrication according to two simplified processes (3 steps suppression) with the highest known efficiencies (20%) on the considered structure. On another hand,  $\mu\text{c-Si:B}$  layers were developed and characterized. The electrical potential of associated hetero-emitters was assessed on symmetrical devices showing that  $iV_{\text{oc}}$  higher than 700mV can be reached. Contacting on this new emitter was evaluated by metal screen-printing. However, to date, blistering issues limit emitter integration into solar cells.