



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID –
TLEMCCEN**

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Physique Energétique et Matériaux*

Par :

M^{lle} Hanane LACHACHI

Sur le thème

***Etude de la diffusion du bore et de la passivation
des défauts dans les cellules solaires au silicium
type N à haut rendement***

Soutenue publiquement le 12 Mai 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENYOUCEF Boumediene	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr ZERGA Abdellatif	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr CHABANE SARI Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr HAMIDAT Abderrahmane	Dir. Recherche	CDER- Alger	Examineur
Mr BOUDGHENE STAMBOULI Amine	Professeur	USTO- Oran	Examineur

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui au long de tout mon cursus se sont sacrifiés pour m'offrir bien être, compréhension, réconfort et amour. Je vous dois tout, ce que je suis et serai au futur j'espère que je pourrai prendre soin de vous autant que vous l'avez fait.

Puisse dieu, le tout puissant, vous accorder bonheur, santé et une très longue vie Nchallah.

A mes Sœurs « Kawther, Wissem et Ines » Sans qui, la vie n'aurait aucun charme, vous me remplissez de joie et de bonheur, je vous aime fort

A mon grand-père et ma grand-mère.

A toute ma Famille, tout particulièrement à Mon très cher Oncle « Lachachi Yaghomraçane », sa Femme et ses Enfants.

A mon défunt oncle « Lachachi Boumediène » avec qui j'ai partagé beaucoup de Bons moments

A mon Fiancé Imad.

A mes Très chères Amies « Hanane Benahmed et Siham Benghabrit »

REMERCIEMENTS

Un nouveau chapitre de ma vie se ferme, qui fut par moment difficile, avec des hauts et des bas et un nouveau chapitre s'ouvre avec la rédaction de ce manuscrit. Mes remerciements vont en tout premier lieu à mon directeur de thèse Professeur **Abdellatif ZERGA**, pour sa rigueur scientifique, sa disponibilité et de m'avoir accordé sa confiance lors de ces années. J'ai beaucoup appris au cours de cette thèse et je vous en suis extrêmement reconnaissante.

Un grand Merci est adressé aux Dr SEMMACHE Bachir de Semco-Technologies de Montpellier (France) et Dr CUMINAL Yvan de L'Institut d'Electronique du Sud de l'Université II de Montpellier (France) de m'avoir accueilli au sein de leur équipe et de m'avoir enrichi par leur grande expérience scientifique dans le domaine.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Boumediene BENYOUCEF, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, de m'avoir honoré par sa présence et d'avoir accepté de présider ce Jury.

Je remercie sincèrement Monsieur Nasr-Eddine CHABANE SARI, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, Monsieur Abderrahmane HAMIDAT, Directeur de recherche au Centre de Recherche des Energies Renouvelables d'Alger et Monsieur Amine BOUDGHENE STAMBOULI d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce Jury.

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis de l'Unité de Recherche Matériaux & Energies Renouvelables qui m'ont beaucoup aidé depuis ma première année au sein de l'équipe. Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de plusieurs personnes que je ne remercierai jamais assez.

Enfin, un grand merci à toute ma famille qui m'a toujours soutenu et épaulé pour la concrétisation de ce travail.

« C'est dans l'effort que l'on trouve la satisfaction et non dans la réussite. Un plein effort est une pleine victoire. »

Mahatma Gandhi

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE
CHAPITRE I : PRINCIPE THEORIQUE ET ETAT DE L'ART
INTRODUCTION	14
I. LE SILICIUM CRISTALLIN COMME MATERIAU DE BASE	15
1. Type de croissance	15
a) Float zone Fz	15
b) Czochralski : Cz.....	16
c) Solidification dirigée: le silicium multicristallin	17
2. Propriétés photoélectriques du silicium	17
3. Mécanismes de recombinaison	20
a) Recombinaison radiative	20
b) Recombinaison Auger	21
c) Recombinaison Shockley Read Hall (SRH)	22
d) Recombinaison de Surface.....	22
4. Intérêt du silicium type N.....	23
II. ELABORATION DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE	26
1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	26
2. Schéma électrique équivalent.....	27
3. Les caractéristiques électriques	28
4. Rendement quantique	30
5. Les pertes physiques et technologiques	31
a. Pertes physiques	31
b. Pertes technologiques	32
6. Les technologies pour la réduction des pertes optiques	33
1. La passivation	34
2. Texturisation	34
3. Couche anti reflet (CAR).....	35
4. Reflecteur arrière (BSR: Back Surface Reflector)	36
7. Méthode Industrielle de fabrication d'une cellule photovoltaïque conventionnelle.....	37
8. Technologies existantes des cellules photovoltaïques au silicium type N.....	39
1. Les principales technologies de cellules photovoltaïques de type n	40

1. 1	Cellule type n avec émetteur face arrière (dopé Al)	40
1. 2	Cellule à hétérojonction au silicium type n	41
1. 3	Cellules au silicium type n avec émetteur dopé Bore	42
CONCLUSION		45
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.....		46
CHAPITRE II : THEORIE ET TECHNOLOGIES EXISTANTES APPLIQUEES AU DOPAGE BORE		
I. NOTIONS THEORIQUES DE LA DIFFUSION THERMIQUE DANS LE SILICIUM		53
1.	Les équations de la diffusion	53
2.	Première loi de Fick	54
2.1	Flux généralisé : Cas d'une impureté soumise à diverses forces motrices	55
2.2	Seconde loi de Fick	56
3.	Résolution des équations de Fick	57
3.1	Cas d'une source dopante infinie – Pré-déposition des dopants	57
3.2	Cas d'une source dopante finie – Redistribution des dopants	58
4.	Les mécanismes de diffusion	60
4.1	Diffusion interstitielle des impuretés.....	60
4.2	Diffusion substitutionnelle des impuretés	61
5.	Coefficient de diffusion	63
II. CARACTERISTIQUE DE LA DIFFUSION DANS LE SILICIUM.....		64
1.	Les paramètres physiques	64
2.	Les paramètres technologiques	67
III. ETAT DE L'ART DE LA DIFFUSION BORE POUR LA FORMATION DES EMETTEURS P+ ET ENJEUX A LEUR DEVELOPPEMENT		71
1.	Les procédés de diffusion Bore	71
2.	Contraintes au développement des émetteurs dopés Bore (p+)	74
IV. CONCLUSION		77
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.....		78

CHAPITRE III: ETUDE DE LA FORMATION DE L'EMETTEUR BORE POUR LA FABRICATION DES CELLULES SOLAIRES	
INTRODUCTION	82
I. DESCRIPTION DU FOUR DE DIFFUSION LYDOP	83
I.1. Intérêt du four à basse pression	83
I.2. Le four Lydop	85
II. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET CARACTERISATION DU FOUR LYDOP BORE	86
II.1. Le principe de fonctionnement	86
II.2. Caractéristiques techniques	86
II.3 Architecture du four Lydop Bore.....	87
II.3.1 Logiciel de pilotage	88
II.3.2 Le Management du process	88
II.3.3 Présentation d'une recette de dopage standard	89
II.4 La diffusion Bore	90
III. LE LOGICIEL SILVACO®-TCAD	92
III.1. Le module Athena®	92
III.2. Le module Atlas®	93
III.3. Deckbuild	94
III.4 Tonyplot	94
VI. MODELE DE DIFFUSION DANS ATHENA®	94
IV.1. Modèle de diffusion avancée (Advanced Diffusion Model).....	95
Le modèle PLS	95
VII. MECANISME DE DIFFUSION DU BORE	96
VIII. PROFIL EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION BORE.....	97
IX. SIMULATION DU PROFIL DE DIFFUSION DU BORE DANS LE SILICIUM	98

V. IMPACTS DES PRINCIPAUX PARAMETRES DU PROCEDE DE DIFFUSION	99
VI.1. La concentration du Bore	99
VI.2. Température de diffusion	100
VI.3. Temps de diffusion	100
VI.4. Influence de la température sur surface texturisée	102
V. TECHNIQUES DE REDUCTION DE LA COUCHE BRL	104
V.1. Formation d'un oxyde barrière	104
VI. LA STRUCTURE DE LA CELLULE A SIMULER	106
VI.1 Modèles physiques et méthode numérique de calcul	107
VI.2 Paramètres de la structure simulée.....	107
VII. OPTIMISATION DE LA CELLULE SOLAIRE TYPE N	110
VII.1. Effet de la base	110
VII.2. Effet de la concentration du dopage de l'émetteur	114
VII.3. Effet du champ de surface arrière (BSF).....	115
CONCLUSION	117
BIBLIOGRAPHIES DU CHAPITRE III.....	118
CHAPITRE IV : PROPRIETES OPTIQUES ET PASSIVANTES DE L'AL₂O₃ POUR L'EMETTEUR P⁺
INTRODUCTION	121
I. MATERIAUX DE PASSIVATION	122
1. Passivation a-SiN :H	122
2. Passivation SiO ₂	123
3. Passivation a-Si :H	124
4. Passivation Al ₂ O ₃	124

II.	TECHNIQUES DE DEPOT DES DIELECTRIQUES	125
1.	Dépôt chimique en phase vapeur	125
2.	Dépôt PECVD.....	126
3.	Dépôt ALD.....	127
III.	ETAT DE L'ART DE LA PASSIVATION AL₂O₃ SUR L'EMETTEUR P⁺ .	128
IV.	LES PROPRIETES OPTIQUES DE AL₂O₃/SiN	130
1.	Modélisation Optique	131
2.	Cellule plane non encapsulée recouverte par une DCAR (Al ₂ O ₃ /SiN) pour une incidence normale 133	
a.	Résultats optiques	133
	CONCLUSION	136
	BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	137
	CONCLUSION GENERALE	142
	PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES.....	144

RESUME

La formation de l'émetteur pour la création de la jonction p-n est une étape cruciale et déterminante durant le processus industriel de fabrication des cellules solaires conventionnelles. Cet émetteur est obtenu habituellement dans un four de diffusion thermique sous des conditions minutieusement contrôlées afin d'assurer à la fois une bonne passivation de surface et en même temps de donner aux contacts formés par sérigraphie leur aspect ohmique.

L'objectif de ce travail est de définir les conditions optimales pour l'obtention d'un profil de dopage bore capable d'assurer un compromis entre une concentration élevée favorisant la métallisation avec une meilleure collecte des porteurs et une basse concentration limitant la formation d'une couche riche en bore connue sous le nom de la « BRL ».

Le dispositif expérimental dans cette étude est un four industriel de dopage bore à partir d'une source gazeuse (BCl_3). Il s'agit du four Lydop® développé et breveté par la société Semco Engineering (Montpellier). Ce procédé innovant opère à basse pression, et permet d'augmenter les volumes de production tout en limitant la consommation des gaz de diffusion.

Notre travail, porte sur une modélisation par les codes Athena et Atlas de Silvaco® a permis d'évaluer l'influence des paramètres de dopage (temps, pression, température et concentration de surface) sur les caractéristiques électriques des cellules formées. Le modèle développé sous Silvaco® a mis en évidence l'importance de l'outil de simulation dans l'évaluation de l'influence de la température et dans l'optimisation du profil de dopage final. Le dépôt d'une couche diélectrique sur les faces avant assure une bonne passivation. On s'est focalisé sur l'optimisation optique de l'empilement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}$ afin d'assurer une bonne passivation de l'émetteur bore et une faible réflectivité.

Mots clés: Cellule solaire, Silicium type N, Emetteur p+, Diffusion Lydop bore, Profil de diffusion, Passivation de surface.

ABSTRACT

The formation of the emitter is considered as a crucial step during the manufacture of solar cells. The most widely known and used in the photovoltaic industry, for the formation of the emitter is the thermal diffusion from a solid source in a cylindrical quartz tube. Indeed, doping of n-type silicon with boron diffusion allows the formation of the p+ emitter. This distribution is often difficult to control and requires an adequate understanding of physical phenomena in order to optimize the best profile of dopant diffusion.

The objective of this work is to define the optimal conditions for obtaining a boron doping profile able to ensure a compromise between a high concentration favoring the metallization with a better collection of the carriers and a low concentration limiting the formation of a boron-rich layer known as the "BRL". The experimental setup in this study is an industrial boron doping furnace from a gaz source (BCl₃). This is the Lydop® oven developed and patented by Semco Engineering (Montpellier). This innovative process operates at low pressure, and allows increasing production volumes while limiting the consumption of gas diffusion. Our work is based on Athena and Atlas modeling of Silvaco® to evaluate the influence of doping parameters (time, pressure, temperature and surface concentration) on the electrical characteristics of the cells formed. The model developed under Silvaco® has highlighted the importance of the simulation tool in the evaluation of the influence of temperature and in the optimization of the final doping profile. The deposition of a dielectric layer on the front faces ensures good passivation. We focus on the optical optimization of the Al₂O₃ / SiN stack to ensure good passivation of the boron emitter and low reflectivity

Keywords: Solar cell, N type silicon, p+ Emitter, Boron Lydop® Diffusion, Doping profile, Surface passivation.

ملخص

يعتبر تشكيل المرسل خطوة حاسمة خلال تصنيع الخلايا الشمسية. الأكثر استخداما على نطاق واسع وتستخدم في صناعة الضوئية، لتشكيل باعث هو نشر الحراري من مصدر صلب في أنبوب الكوارتز اسطوانتي. في الواقع، المنشطات من السيليكون نوع n- مع نشر بورون يسمح تشكيل باعث p+. وغالبا ما يكون من الصعب السيطرة على هذا التوزيع ويتطلب الفهم الكافي للظواهر الفيزيائية من أجل تحسين أفضل صورة من انتشار المنشطات. والهدف من هذا العمل هو تحديد الظروف المثلى للحصول على ملف تعريف بورون المنشطات قادرة على ضمان حل وسط بين تركيز عال لصالح التمدد مع مجموعة أفضل من الناقلين وتركيز منخفض يحد من تشكيل طبقة غنية البورون المعروفة باسم "BRL". الإعداد التجريبي في هذه الدراسة هو فرن بورون المنشطات الصناعية من مصدر غاز (BC13). قمنا خلال هذا العمل بدراسة فرن من نوعية جديدة بتقنية LYDOP® مصنع من طرف شركة SEMCO للهندسة و التي تملك براءة اختراعه. و هو معروف بأنه فرن يعمل تحت ضغط منخفض، وتسمح بزيادة أحجام الإنتاج مع الحد من استهلاك الغاز. ويستند عملنا قمنا بتطوير برنامج جديد تحت لغة SILVACO® لإيجاد العلاقة القوية التي تربط طريقة نشر بورون على سطح باعث الخلية الشمسية لتقييم تأثير المعلمات المنشطات (الوقت والضغط ودرجة الحرارة وتركيز السطح) على الخصائص الكهربائية للخلايا تشكيلها. وقد أبرز النموذج أهمية أداة المحاكاة في تقييم تأثير درجة الحرارة وفي الاستفادة المثلى من ملف تعريف المنشطات النهائي. ترسب طبقة عازلة على وجوه الجبهة يضمن التخميل جيدة. ركزنا على التحسين البصري من Al_2O_3 / SiN كومة لضمان التخميل جيدة من باعث البورون والانعكاسية المنخفضة.

الكلمات المفاتيح : الخلايا الشمسية , السيليكون نوع N ، باعث + p ، نشر LYDOP® بورون ، منظر نشر، إلغاء النشاط السطحي.

INTRODUCTION GENERALE

La problématique de l'énergie est une question majeure dans nos sociétés modernes avec une demande en constante augmentation des pays émergents qui sont passés d'abondance à épuisement enclenchant des problèmes environnementaux (gaz à effets de serre), des crises économiques et des guerres pour la simple raison que l'offre ne suit plus la demande.

Des solutions alternatives existent cependant : développer des énergies alternatives mais aussi améliorer notre consommation d'énergie. Parmi les solutions alternatives, l'énergie solaire est le premier gisement énergétique (1 kW/m²).

Afin de préserver ses ressources énergétiques d'origine fossile et vu son gisement solaire important, l'Algérie compte s'appuyer sur un programme national pour le développement des énergies renouvelables centré essentiellement sur le développement de l'énergie photovoltaïque et thermique.

Aujourd'hui, le photovoltaïque représente une part très faible de la production mondiale, celle-ci a augmenté de plus de 35% par an au cours de la dernière décennie. L'industrie photovoltaïque solaire mondiale a connu une croissance de plus de 75 GW en 2016 (51 GW en 2015) atteignant une capacité totale de 303GW (228 GW selon (Renewable 2017 Global Status Reports) [1] (Figure 1), soit plus de 100 fois la capacité en l'an 2000.

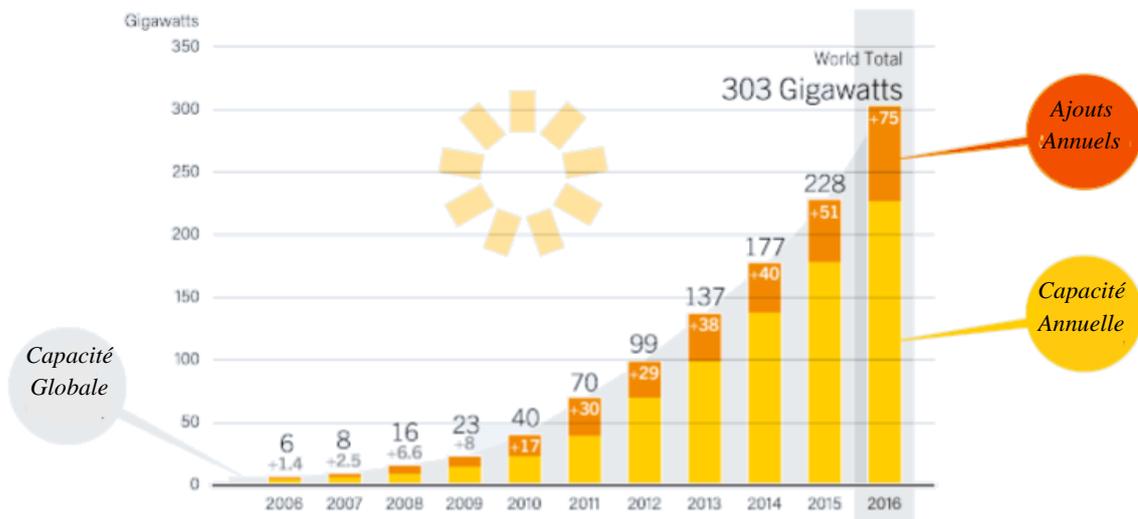


Figure 1 Capacité et ajouts annuels mondiaux d'énergie solaire photovoltaïque (Renewable Energy Policy Network 2017) [1]

Aujourd'hui, la fabrication des cellules solaires est à base de silicium cristallin. Ce dernier représente 90% de la production mondiale. Malgré le développement d'autres filières, comme la filière des couches minces à base de CdTe, CIS, le silicium reste majoritairement le plus avancé sur le plan technologique et industriel.

Cependant le prix de fabrication des wafers en silicium cristallin représente une part importante des coûts d'élaboration des cellules solaires. Afin de réduire le coût, plusieurs voies existent, telles que : la diminution de l'épaisseur pour réduire la consommation en silicium, l'optimisation des structures de cellules afin d'augmenter le rendement de conversion et la minimisation des étapes technologiques de fabrication. Des équipements adaptés à la fabrication de ces nouvelles structures photovoltaïques doivent souvent être développés. Dans le contexte de notre thèse, une autre voie de réduction du coût de fabrication est le recyclage du silicium de type n. En effet, les rebus du silicium de type n formés lors de la fabrication des lingots constituent jusqu'à 40% sur certaines technologies de croissance des lingots et ils peuvent être récupérés sur une échelle industrielle fortement intéressante. Toutefois, cette nouvelle voie de réduction du coût de fabrication des cellules solaires présentent certains verrous technologiques et contraintes physiques liés essentiellement à la diffusion du bore (budget thermique important, dégradation du matériau en volume, etc...) et à la passivation par dépôt des couches antireflets SiNx:H. Le présent travail s'inscrit dans ce contexte.

Le développement d'une structure sur silicium de type n nécessite le développement de nouveaux procédés de fabrication. Parmi ces derniers, la formation de l'émetteur par le dopage au Bore est une de ces nouvelles technologies en voie de développement.

Afin de répondre aux besoins futurs des usines qui fabriquent les cellules photovoltaïques, le procédé de dopage Bore par diffusion est l'utilisation de la technologie LYDOP brevetée par la société Semco Engineering. En effet, il existe aujourd'hui plusieurs solutions permettant ce dopage mais aucune d'entre elles n'a réellement prouvé sa capacité à produire les cellules solaires à l'échelle industrielle. L'objectif étant d'atteindre une production comparables à celle du silicium de type p. C'est pourquoi, on a choisi ce procédé par diffusion, peu couteux dans le cadre de cette thèse. Associé au procédé LYDOP, cette technologie simple est déjà implantée dans de nombreuses usines et a déjà prouvé son efficacité quant à la production d'un grand nombre de wafer à l'échelle industrielle à partir du dopant phosphore. Le procédé Bore a été développé en tenant compte des enjeux industriels associés.

Pour ce faire, nous avons scindé ce travail en quatre chapitres :

Dans le Chapitre 1, nous rappelons quelques notions de base sur le silicium qui est le principal matériau utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Nous discutons plus particulièrement des différentes filières existantes et de ses propriétés intrinsèques. Nous évoquons l'intérêt du silicium de type n par rapport à son homologue de type p. La définition du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque ainsi que des pertes influençant sur le rendement permette de présenter une méthode de fabrication standard d'une cellule photovoltaïque. Enfin un état de l'art sur les technologies des cellules à base de silicium de type n permet d'avoir un aperçu des enjeux à venir pour l'industrie.

Dans le Chapitre 2, nous apportons des notions sur la théorie de la diffusion thermique. Nous définissons les équations régissant la diffusion pour montrer l'influence des paramètres physiques et technologiques sur la diffusion. La compréhension des phénomènes de diffusion des dopants passe par le rappel des équations générales de Fick et surtout par une bonne connaissance des défauts ponctuels dans le silicium. Il est important tout de même, de signaler que les mécanismes de diffusion mettent en jeu les interactions du dopant avec les défauts ponctuels présents dans le silicium. Pour cela, nous avons rappelé les propriétés importantes de ces défauts.

Dans le Chapitre 3, une description du dispositif expérimental de dopage, à savoir le four de diffusion Lydop® (Leaktight Yield Doping) fabriqué et breveté par la société Semco Engineering et déjà en production chez beaucoup de fabricants de cellules à l'échelle mondiale. Son mode de fonctionnement, ainsi que les différents paramètres influençant son rendement, et la qualité des cellules produites sont présentées en détails, suivi de la simulation d'un modèle capable de reproduire efficacement les profils expérimentaux de la diffusion bore dans le silicium. Ce modèle sera intégré dans le code de simulation Atlas de Silvaco® afin d'optimiser les performances de la cellule solaire conventionnelle.

Dans le Chapitre 4, nous présentons dans un premier temps les différents matériaux utilisés comme couche passivante, une attention particulière a été donnée pour l'oxyde d'aluminium. Ensuite, les différentes techniques de dépôt des couches diélectriques la Méthode de Transfert Matriciel (TMM) utilisés dans la partie optique a été employé au cours de ce travail. Cette partie est consacrée à l'étude et l'optimisation de l'empilement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}$ antireflets avec, notamment, leurs propriétés optiques sur la face avant des cellules.

*CHAPITRE I : PRINCIPE THEORIQUE ET ETAT DE
L'ART*

Introduction

Cette thèse porte majoritairement sur la diffusion et la passivation des zones fortement dopées d'une cellule photovoltaïque au silicium type n. Nous nous proposons dans ce chapitre d'introduire les notions théoriques concernant le silicium et les cellules photovoltaïques conventionnelles.

Nous abordons les types et les propriétés du matériau de base qui est le silicium cristallin et nous développons l'intérêt d'utiliser le silicium type n pour la fabrication des cellules solaires

Le principe de fonctionnement de la cellule solaire classique, ses caractéristiques et de ses paramètres électriques ainsi que les limites imposées par la théorie et la technologie de fabrication seront brièvement exposés. La description d'une méthode standard de fabrication d'une cellule photovoltaïque permettra de mettre en évidence une des étapes majeures de la fabrication : le procédé de dopage par diffusion. Enfin nous traitons plus en détail les technologies des cellules photovoltaïques existantes à base de silicium de type n.

I. Le silicium cristallin comme matériau de base

Le silicium est l'élément le plus abondant de la terre après l'oxygène. La croûte terrestre est constituée d'environ 30% en masse de silicium sous forme de silicate (sable, quartz, granit, argile, mica etc.). Le silicium massif domine le marché photovoltaïque industriel. Il est le semi-conducteur le plus utilisé en microélectronique pour réaliser des composants (circuits intégrés ...). Néanmoins, la faible mobilité de ses porteurs et son gap indirect ne conviennent pas bien en optoélectronique ou en électronique pour lesquelles on utilise plutôt des composés comme GaAs. Le grand intérêt du silicium provient de son oxyde SiO_2 qui est électriquement isolant, et stable chimiquement même à haute température. De plus il permet de réaliser d'excellentes interfaces. Sa prédominance sur l'industrie des semi-conducteurs et l'excellente connaissance physique qui en résulte font la difficulté de le rivaliser avec d'autres semi-conducteurs.

On différencie les qualités du silicium aujourd'hui par le degré de purification et la qualité d'impuretés métalliques qu'il contient. Les techniques de cristallisation du silicium en lingot donnent lieu à différents types de silicium cristallin et contribuent aussi à la qualité finale du substrat utilisé pour la fabrication des cellules solaires. Dans la mesure où la structure du cristal obtenue est intimement liée au procédé de croissance sous forme de lingot, il convient de détailler les principales techniques de cristallisation.

1. Type de croissance

a) *Float zone Fz*

La croissance de lingots de type Float zone (Fz) repose sur le principe de la zone fondue. Cette croissance permet d'obtenir du silicium de haute qualité avec un taux extrêmement faible d'oxygène et de carbone (Figure I-1). Un germe monocristallin est placé à l'une des extrémités du lingot polycristallin non dopé et tenu verticalement. Le lingot polycristallin est fondu en surface et est rapproché de la pointe du germe monocristallin qui sert alors de départ à la cristallisation. Dans ce procédé, la zone fondue est soit générée par induction électromagnétique ou par chauffage laser. Il suffit alors de déplacer le système de chauffage de bas en haut le long du lingot polycristallin pour le purifier et le cristalliser en même temps. Le dopage peut être réalisé lors de cette étape en procédant à la purification sous une atmosphère mêlant un gaz inerte (N_2) à un gaz dopant (PH_3 pour le type n et B_2H_6 pour le type p) dans le but de générer un dopage homogène le long du lingot. Ce procédé a l'avantage de ne pas mettre en contact le silicium avec d'autres matériaux durant la croissance ce qui permet de conserver une pureté élevée. Ce type de croissance pour le silicium est essentiellement utilisé pour la microélectronique ou le laboratoire de recherche

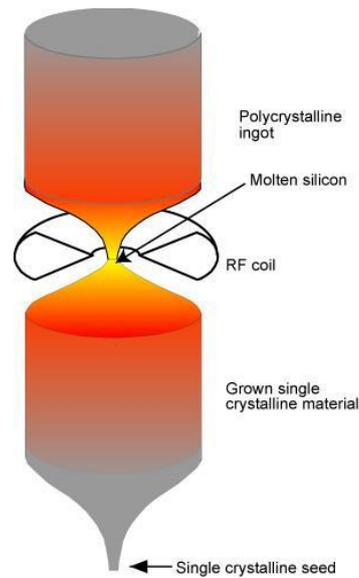


Figure I-1 Schéma de principe de la croissance Float zone (Fz).

b) Czochralski : Cz

La croissance par procédé Czochralski(Cz), du nom de son inventeur Jan Czochralski(1916), la Cz est une technique de moindre coût car elle produit des lingots de grandes dimensions avec une forte résistance mécanique. La présence d'impuretés, telles que l'oxygène (provenant du creuset en quartz) et le carbone (provenant des parois en graphite du four), est liée au procédé de croissance Figure I-2 dont le principe repose sur la fusion de silicium polycristallin. Le dopage est réalisé en ajoutant dans le mélange en fusion de la poudre de dopant. Le creuset en quartz est alors mis en rotation, puis une pointe d'amorce cristalline vient amorcer la cristallisation du lingot. En contrôlant la température et la vitesse de tirage du mélange en fusion, il est possible d'extraire un lingot monocristallin du creuset.

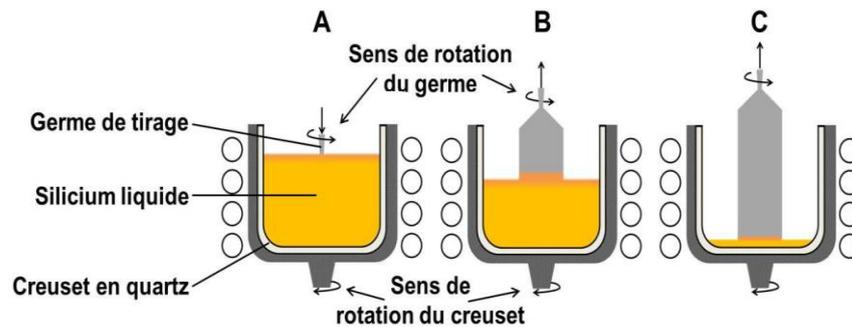


Figure I-2 Cristallisation d'un lingot Cz ; A : mise en contact du germe ; B et C : tirage du corps du lingot [1].

c) Solidification dirigée: le silicium multicristallin

Les lingots de silicium multicristallin (mc-Si) sont produits par solidification unidirectionnelle d'un bain de silicium en fusion [2], dont le principe est la charge de silicium est fondue dans un creuset en quartz, puis un gradient de température est extrait par le bas du lingot. Les premiers cristaux apparaissent par le bas à l'interface solide/liquide puis se déplace vers le haut jusqu'à cristallisation complète. Cette méthode a également pour effet de purifier le silicium lors de la cristallisation, puisque les impuretés métalliques notamment, plus solubles dans la phase liquide vont être ségréguées vers le haut de lingot. Deux technologies de fabrication de mc-Si peuvent être employées, le procédé *Bridgman* et le procédé *block-casting*.

- ❖ Le procédé *Bridgman* utilise un creuset en quartz avec un revêtement de nitrure de silicium (Si_3N_4) dans lequel le silicium est fondu. Le creuset est ensuite tiré vers le bas pour cristalliser le silicium.
- ❖ Le procédé *block-casting* diffère du procédé *Bridgman* puisque le silicium est tout d'abord porté à fusion dans un creuset en quartz puis le mélange est versé dans un second creuset où a lieu la cristallisation.

2. Propriétés photoélectriques du silicium

Lorsque le semi-conducteur (silicium) est illuminé, une partie du rayonnement solaire est absorbée et génère une paire électron-trou. Un photon permet ainsi à un électron de monter dans la bande de conduction en laissant une pseudo-charge positive dans la bande de valence dans laquelle il crée un trou. Cette transition est régie par les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Les différentes transitions inter-bandes possibles selon la nature du gap sont présentées dans la figure I-3. Il s'agit d'un gap direct quand les transitions inter-bandes s'effectuent verticalement et sont donc radiatives (figure I-3 (a)). Dans le cas du silicium les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives à cause de son gap indirect (figure I-3 (b)). Cette transition ne peut se faire par ce dernier qu'en présence d'un phonon résultant de la vibration du réseau cristallin ou d'un photon de haute énergie. Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1,12 eV à 300 K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm) mais que celle du gap direct vaut 3,4 eV (soit 365 nm).

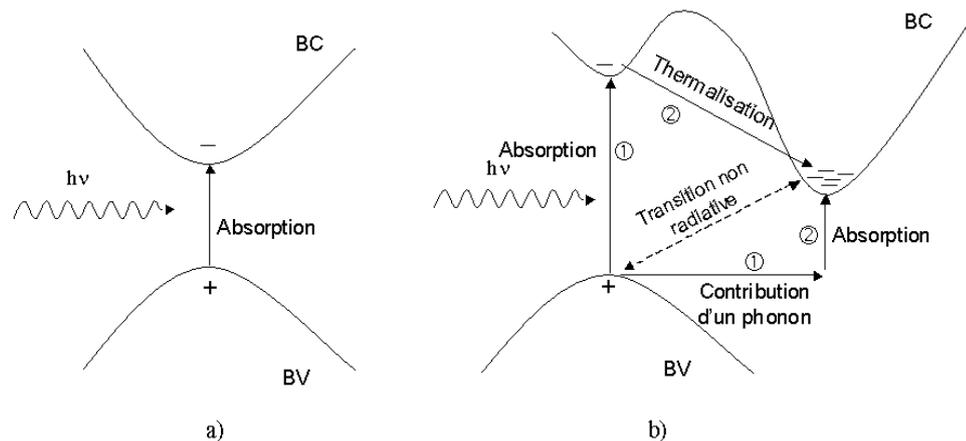


Figure I-3 Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. Le cas a) correspond à un semi-conducteur à gap direct, le cas b) à un gap indirect (d'après [3]).

L'interaction photon/électron peut s'exprimer pour un certain matériau par son coefficient d'absorption. Il exprime le ratio de puissance optique absorbée par unité d'épaisseur du matériau. Pour le silicium (figure I-4), la majorité des photons incidents de longueur d'onde inférieure à 365 nm est absorbée dans les 10 premiers nanomètres du matériau par les transitions directes. Pour les longueurs d'onde plus élevées, les transitions deviennent indirectes et nécessitent alors le recours à un (ou plusieurs) phonon(s) pour assister l'électron et l'aider à passer dans la bande de conduction. La probabilité d'absorption est par conséquent de plus en plus faible aux longueurs d'ondes élevées, ce qui induit une réduction du coefficient d'absorption pour ces dernières. Pour les photons d'énergie inférieure au gap, la transition n'est plus possible et le photon n'est plus absorbé.

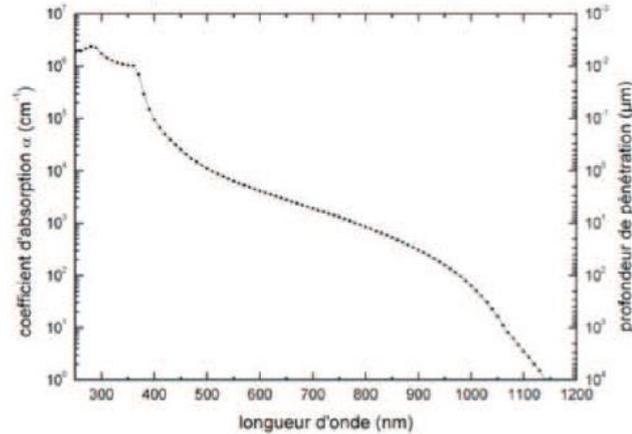


Figure I-4 Coefficient et profondeur d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde [4].

On caractérise généralement l'absorption par le taux de génération optique, noté G qui correspond au taux de création de paires électron-trou (en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Les porteurs minoritaires (électrons dans un matériau de type p et trous dans un matériau de type n) sont métastables et n'existeront, en moyenne, que pour un temps égal à la durée de vie des porteurs minoritaires τ . Cette grandeur définit la durée de vie moyenne avant que les porteurs ne se recombinent. Elle est liée à la longueur de diffusion L_D (en cm) et au coefficient de diffusion D (cm^2/s) du matériau par la relation :

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (\text{I-1})$$

Le photo-courant est généré par la dissociation des paires électron-trou et les collecter dans un circuit électrique extérieur avant qu'elles ne se recombinent. Les phénomènes introduits dans cette partie seront identiques quel que soit le type du silicium choisi comme substrat. Cependant, les longueurs de diffusion pourront différer selon le type de dopage du silicium et la structure que l'on étudie.

3. Mécanismes de recombinaison

Les mécanismes de recombinaison ont tendance à réduire la durée de vie des porteurs minoritaires dans le silicium (électrons dans le type p et trous dans le type n). La recombinaison est l'opposé de la génération et correspond aux mécanismes conduisant à la perte de paires électron/trou, avec l'énergie excédentaire émise sous forme de phonons ou de photons. On distingue trois mécanismes fondamentaux de recombinaison qui se produisent dans le silicium, en volume les recombinaisons radiatives, Auger et SRH (*Schockley-Read-Hall*) et en surface.

a) *Recombinaison radiative*

Ce mécanisme correspond à l'annihilation d'une paire électron-trou avec émission d'un photon d'énergie proche à celle du gap du semi-conducteur comme le montre la figure I-5, c'est un processus inverse de la génération par illumination. Elle implique la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence et donne alors naissance à une radiation sous forme de photon.

Le taux de recombinaison radiative U_{rad} dépend de la concentration d'électrons libres (n) et des trous libres (p) :

$$U_{rad} = \beta np \quad (I-2)$$

Où β est le coefficient de recombinaison radiative $\sim 1.8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ dans le silicium. La durée de vie radiative τ_{rad} est proportionnelle à l'inverse de la densité de porteurs ($\tau_{rad} \propto 1/n$) [5]. Par conséquent, τ_{rad} est constant à faible injection, mais diminue et continue à diminuer à mesure que le niveau d'injection augmente. En général, la vitesse de recombinaison radiative dans le silicium est considérée comme faible ou même négligeable par rapport à d'autres processus de recombinaison [6]. Ceci est dû au fait que le silicium est un semi-conducteur à bande interdite indirecte et doit simultanément émettre un photon et un phonon pour conserver à la fois l'énergie et la quantité de mouvement.

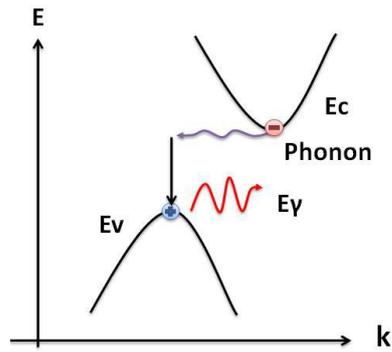


Figure I-5 Mécanisme de recombinaison radiative [7].

b) Recombinaison Auger

La recombinaison Auger est considérée comme une interaction à trois particules (Figure I-6) dans laquelle un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence se recombinent, l'énergie excédentaire étant transférée à un troisième électron ou à un trou libre. Ces charges, considérées comme des particules quasi libres, n'interagissent pas entre elles. Ce mode de recombinaison va donc prédominer pour les forts niveaux d'injection (cas des cellules solaires à concentration) ou pour les dopages importants (cas des émetteurs fortement dopés).

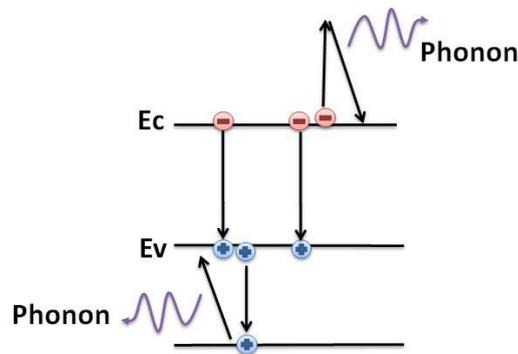


Figure I-6 Mécanisme de recombinaison Auger. L'excès d'énergie issu de la recombinaison peut être transféré à un électron ou à un trou [7].

c) *Recombinaison Shockley Read Hall (SRH)*

Ce mécanisme est le mode de recombinaison dominant dans le silicium, illustré sur la Figure I-6. Il fut pour la première fois explicité par Schockley, Read [8] et Hall [9]. Les recombinaisons SRH sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts (dislocations, lacunes...) au sein de la structure cristalline du silicium. Cela induit la présence de niveaux d'énergie discrets au sein de la bande interdite du matériau. Ces niveaux, appelés pièges, facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en deux étapes. Un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombiner avec un trou de la bande de valence.

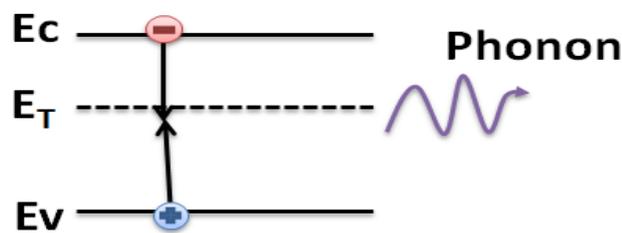


Figure I-7 Mécanisme de recombinaison SRH [7]

En volume, les mécanismes de recombinaison radiatives et Auger sont considérées comme des recombinaisons intrinsèques au matériau. Elles ne dépendent pas du procédé de fabrication utilisé mais plutôt du semi-conducteur lui-même. A l'inverse, les recombinaisons SRH, sont dites extrinsèques car elles peuvent être liées à l'introduction volontaire d'impuretés à l'intérieur du matériau [10].

d) *Recombinaison de Surface*

Les recombinaisons en surface dont le mécanisme est illustré par la figure I-8 représentent une forte discontinuité de la structure cristalline du silicium. L'interruption brutale de la périodicité du cristal entraîne de nombreux défauts structuraux, introduisant dans le gap du silicium des niveaux énergétiques qui vont assister les phénomènes de recombinaison. Ces défauts sont principalement des liaisons pendantes, c'est à dire des atomes de silicium auxquels il manque une liaison covalente et qui ne sont donc pas dans une configuration électronique stable [11].

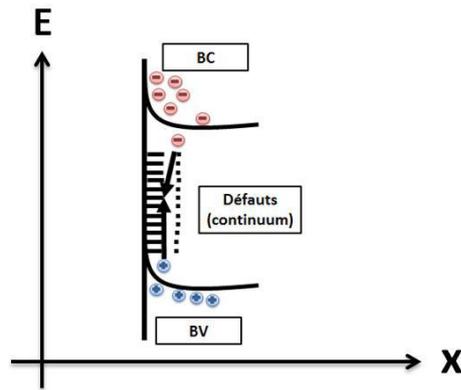


Figure I-8 Mécanisme de recombinaison de surface [[7]]

4. Intérêt du silicium type N

L'amélioration récente des techniques de solidification directionnelle a conduit à une augmentation significative de l'efficacité des cellules solaires à base de silicium cristallin. Jusqu'à présent, le silicium à haute performance fabriqué industriellement est exclusivement du type p. Cependant, il a été démontré qu'en changeant le type de dopage du substrat de type p au type n, il peut être une catégorie de matériau prometteuse pour la production de cellules solaires à haut rendement et à faible coût. Schindler et al [11] ont démontré le potentiel d'efficacité élevée du HPM-Si (High Performance Multicrystalline Silicon) de type N tant sur le matériau que sur le niveau des cellules solaires, avec la meilleure cellule présentant une efficacité de 19,3%.

Le silicium type p domine le marché actuel des cellules solaires. Les raisons de cette dominance sont aussi bien techniques qu'historique. A l'origine du photovoltaïque, les applications spatiales dominaient le marché. A cette période, il a été démontré que le silicium de type p était plus stable dans l'espace que le silicium de type n [12]] et que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires du silicium de type p était perçue comme étant plus longue que celle du silicium de type n. Cette propriété exprimant un meilleur courant de court-circuit car la longueur de diffusion des porteurs est liée à cette grandeur. Pour ces raisons, les cellules en silicium de type p furent privilégiées pour la majorité des applications terrestres jusqu'à ces dernières années, où l'avantage de l'utilisation du silicium de type n est apparu. Selon une étude réalisée par ITRPV (International Technology Roadmap for Photovoltaic) en octobre 2016, il est prédit que le silicium type N dominera le marché industriel photovoltaïque après 2020 (Figure I-9).

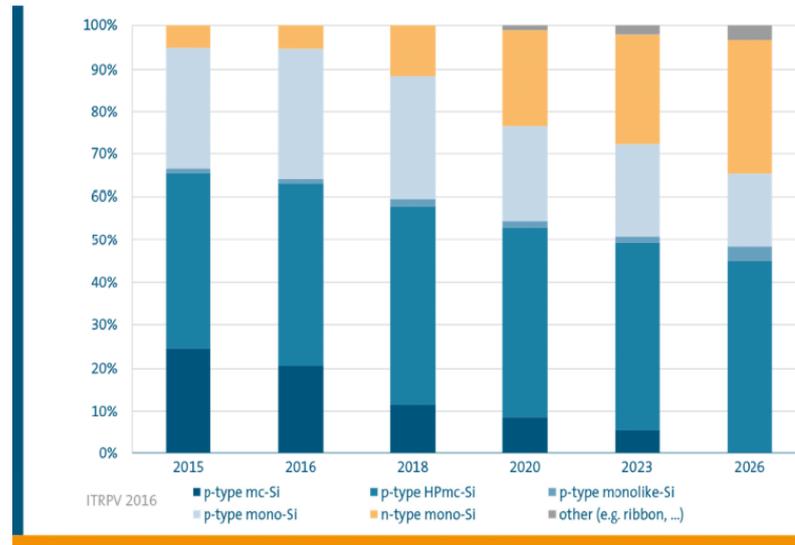


Figure I-9 Développement de différents matériaux C-Si dans la fabrication de cellules solaires [13]. L'un des problèmes les plus connus du silicium cristallin de type p est qu'il souffre de la dégradation due à la lumière induite [[14], [15]]. Celle-ci est attribuée aux complexes bore-oxygène présents dans les substrats de silicium [15]. Il a été prouvé par de nombreux chercheurs [16] que le silicium monocristallin (Cz-Si) de type n est plus stable du fait que sa teneur en oxygène est plus faible que celle dans le type p. Le silicium de type n présente des avantages tels que sa plus grande tolérance vis-à-vis de nombreuses impuretés métalliques comme le fer interstitiel en raison de leurs sections de capture inférieures pour les porteurs minoritaires [17] et l'absence de dégradation liée au bore et à l'oxygène [18]. D'autre part, la mobilité des électrons minoritaires dans le silicium de type p est supérieure à la mobilité des trous minoritaires dans le silicium de type n d'un facteur ~ 2 à 3 (selon la résistivité du substrat). Ainsi, afin d'obtenir des longueurs de diffusion de porteurs minoritaires similaires dans les deux matériaux, la durée de vie du porteur excédentaire dans le silicium de type n doit excéder la durée de vie du porteur en excès dans le silicium de type p, par ce facteur pour compenser la mobilité des porteurs minoritaires. Le silicium multicristallin de type n, peut être très stable avec des durées de vie de porteurs minoritaires très élevées [19].

Il existe des phénomènes de recombinaison de porteurs minoritaires avec les impuretés métalliques contenues à l'intérieur du silicium cristallin à température ambiante (25°C) [20]. *MacDonald et Geerlig* ont démontré aussi que la section de capture des électrons plus large que celle des trous pour la majeure partie des impuretés métalliques du silicium. Cela signifie que le silicium de type n est mieux immunisé contre les effets de la contamination métallique que le silicium de type p, à degré similaire de concentration d'impuretés. Cette étude confirme aussi que pour le silicium de type p, le taux d'injection de porteurs dépend de la section de capture des électrons alors que cela n'est pas le cas pour le silicium de type n. Un modèle de recombinaison SRH a été réalisé dans

cette étude sur des échantillons Fz-Si de type p et de type n contenant des impuretés de fer implantées. Cette étude confirme que la différence de section de capture des électrons et des trous conduit à la dépendance du taux d'injection des courbes de durée de vie pour le silicium de type p, alors que cela n'est pas le cas pour le silicium de type n. Plusieurs autres impuretés (Ti, V, Mo) montrent dans ce modèle plus de recombinaison dans le silicium de type p que dans le silicium de type n. Il est conclu que plusieurs autres paramètres peuvent affecter la performance d'une cellule photovoltaïque mais que le silicium de type n est un meilleur choix si la contamination métallique limite les performances de la cellule.

Nous remarquons que la recherche scientifique dans cette filière ne cesse de croître comme le montre l'historique (Figure I-10) et cela est dû au potentiel que représente le silicium cristallin type N pour la fabrication des cellules photovoltaïques.

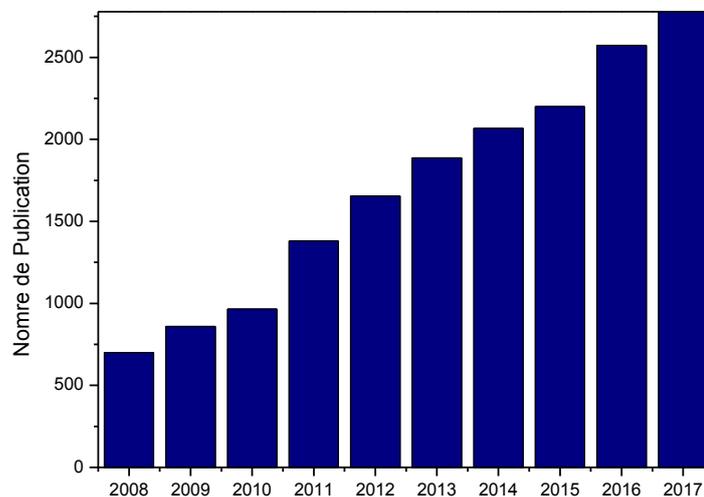


Figure I-10 Histogramme décrivant le nombre de publication « N-type silicon solar cells » dans Science Direct (établi le 28/02/2018).

Enfin, compte tenu de la dominance du silicium de type p dans l'industrie photovoltaïque, les prochaines parties de ce chapitre permettront de comprendre le fonctionnement d'une structure standard de cellule photovoltaïque ainsi que sa méthode de fabrication. Nous reviendrons sur les propriétés intéressantes du silicium de type n en présentant les structures des cellules existantes avec ce type de matériau.

II. Elaboration de la cellule photovoltaïque

1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Bien que l'effet photovoltaïque a été mis en évidence pour la première fois par E. Becquerel en 1839, décrit par H. Hertz en 1887 et développé par A. Einstein en 1905. L'effet photovoltaïque est la transformation directe des rayons solaires en courant continu. C'était presque 120 ans plus tard, en 1954, lorsque les chercheurs du Laboratoire Bell ont développé la première cellule solaire de silicium diffusée avec un rendement de 4,5% [21]. Depuis, le développement rapide de la technologie des cellules solaires au silicium a été principalement motivée pour les satellites en tant que source d'énergie. La technologie des dispositifs développés dans l'industrie de la microélectronique a été d'une grande aide pour l'évolution de la structure des cellules solaires dans les années 1960 illustrée par la Figure II-1. Depuis le milieu des années 1970, les applications terrestres sont devenues une force motrice pour le développement de l'industrie photovoltaïque. Le fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur l'effet photovoltaïque, l'absorption de lumière permet la conversion de la lumière en charges électriques, qui sont ensuite collectées par un circuit extérieur. La structure de base d'une cellule solaire consiste en un substrat de type P (dont les porteurs de charge majoritaires sont les trous), un émetteur en face avant fortement dopée N^+ , (majoritaires : électrons). La jonction de ces deux zones va entraîner la création de la zone de charge d'espace (ZCE). C'est dans cette zone que les porteurs sont séparés : les charges positives (trous) minoritaires dans l'émetteur, arrivent au bord de la ZCE et sont happées par le champ \vec{E} puis se retrouvent dans la base où elles sont majoritaires. Le phénomène inverse se produit pour les électrons, minoritaires dans la base

Le courant résultant I se décrit par :

$$I = I_{obs} - I_{ph} \quad (I-3)$$

$$I_{obs} = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (I-4)$$

Où q : charge élémentaire ($q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C)

V : tension aux bornes de la jonction

k : constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

T : température (K)

I_0 est le courant de saturation en inverse de la diode. Le coefficient n est le facteur d'idéalité de la diode, fonction de la qualité de la jonction (égal à 1 si la diode est idéale et égal à 2 si la diode est entièrement gouvernée par la génération/recombinaison).

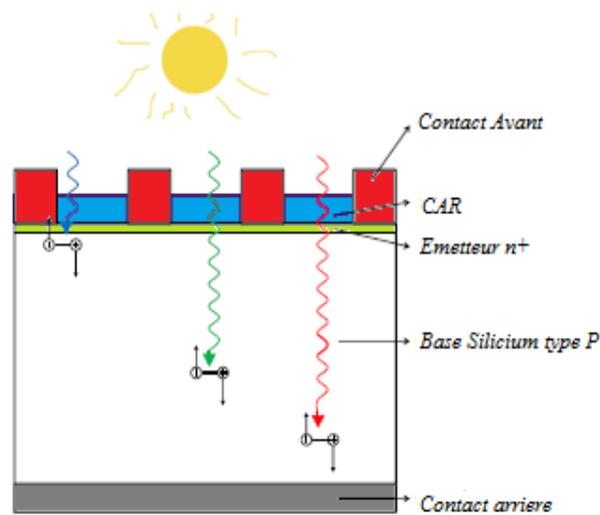


Figure II-11 Schéma de la structure d'une cellule photovoltaïque en silicium et illustration des phénomènes de photogénération.

2. Schéma électrique équivalent

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire est composé d'un générateur de courant et de deux diodes en parallèle. Le générateur de courant représente le courant photo-généré I_{ph} . La première diode (d_1) correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur avec I_{01} comme courant de saturation et n_1 généralement égal à 1 comme facteur d'idéalité de ce phénomène. La deuxième diode (d_2) correspond au courant de génération/recombinaison dans la ZCE avec I_{02} comme courant de saturation et n_2 comme facteur d'idéalité de la seconde diode généralement égal à 2. Auxquelles s'ajoutent une résistance série (R_s) elle prend en compte la résistivité propre aux contacts entre l'émetteur, la base et les contacts métalliques (les différentes régions constitutives de la cellule). Ce terme doit être le plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule. Ceci peut être réalisé en optimisant le contact métal/semi-conducteur, et en diminuant la résistivité du matériau utilisé, Il faut trouver un compromis entre cette dernière et la recombinaison des porteurs : un dopage trop élevé entraîne une augmentation de la recombinaison des porteurs. Une résistance parallèle (R_p) traduit l'existence de shunt (causé par un défaut) à travers l'émetteur. Ceci est le cas lorsque la diffusion des contacts métalliques à haute température

perce l'émetteur. Elle peut aussi être due à un court-circuit sur les bords de la cellule. Cette valeur devra être la plus élevée possible. Le schéma électrique équivalent à deux diodes est représenté sur la figure suivante (figure 1-12)

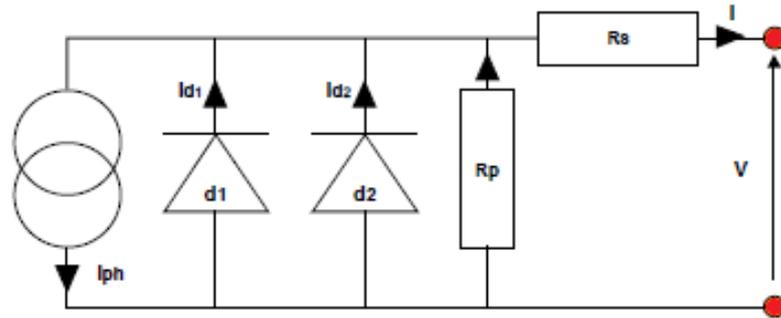


Figure II-12 Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque

En tenant compte des limitations de la cellule et du phénomène de recombinaison des porteurs le courant au sein de la cellule est donc donné par l'équation (I.5)

$$I = I_{01} \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{n_1 kT}\right) - 1 \right] + I_{02} \left[\exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{n_2 kT}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (I-5)$$

3. Les caractéristiques électriques

La caractéristique \$I(V)\$ d'une cellule solaire est la superposition de celle de la diode sous obscurité et du courant photo-généré (voir Figure II-3). Des grandeurs définissant les performances de la cellule sont extraites de ce graphe. La connaissance de ces grandeurs permet d'identifier les différentes pertes influant le facteur de forme et le rendement de la cellule solaire.

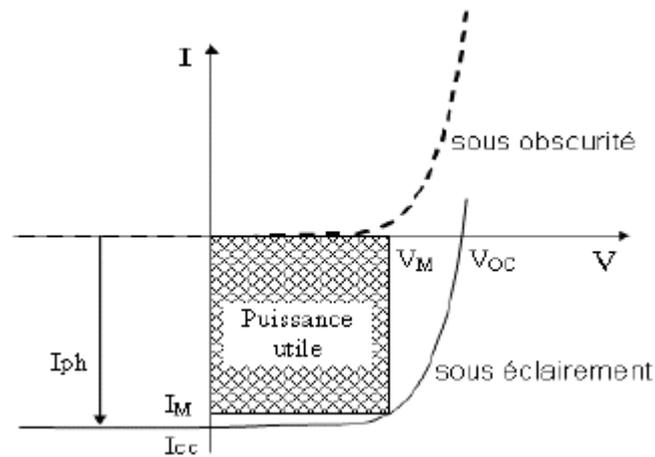


Figure II-13 Caractéristique I(V) de la cellule photovoltaïque sous obscurité et sous éclairage [23].

Les paramètres de fonctionnement de la cellule sont :

- **La tension en circuit ouvert V_{co}** : Caractérise la différence de potentiel entre les deux bornes de la cellule sous éclairage lorsque le courant s'annule. C'est la tension maximale donnée par la cellule, permettant d'évaluer le nombre de recombinaisons (plus le V_{co} est élevé, moins il y a de recombinaisons)

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (I-6)$$

De cette équation, nous remarquons que le V_{co} dépend du courant de saturation I_0 .

- **Le courant de court-circuit I_{cc}** : Caractérise la quantité des paires électrons trous générés, qui traverse la jonction sans être recombinaisons et ce entre les longueurs de diffusion des électrons et trous (L_n et L_p). I_{cc} correspond au courant photo-généré lorsque la tension aux bornes du dispositif est nulle, sauf dans le cas où la résistance série est très élevée.
- **Le facteur de forme FF** : permet de déterminer la qualité de la cellule et il est défini par la puissance électrique maximale représentée par la tension V_m et le courant I_m sur la caractéristique sous éclairage de la cellule par la relation suivante :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (I-7)$$

- **Le rendement η** : correspond au rapport entre la puissance électrique maximale P_m et la puissance solaire incidente P_i :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{FFV_{co}I_{cc}}{P_i} \quad (I-8)$$

4. Rendement quantique

Le rendement et le facteur de forme renseignent sur les performances globales de la cellule. Pour mieux comprendre les défauts structurels de la cellule, il est nécessaire d'introduire le rendement quantique. Le rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency) correspond au rapport du nombre de porteurs collectés sur le nombre de photons incidents pour une énergie donnée. Dans le cas idéal, si chaque photon d'une longueur d'onde donnée génère une paire électron-trou collectée, le rendement quantique est égal à 1. Le rendement quantique externe tient compte des pertes optiques comme la réflexion et la transmission à travers la cellule. Il peut être corrigé pour donner le rendement quantique interne IQE (Internal Quantum Efficiency) qui tient compte des paramètres propres de la cellule comme la longueur de diffusion, les recombinaisons en surface et en volume :

$$IQE = \frac{EQE}{(1 - R)} \quad (I-9)$$

Avec R= coefficient de réflexion de la cellule

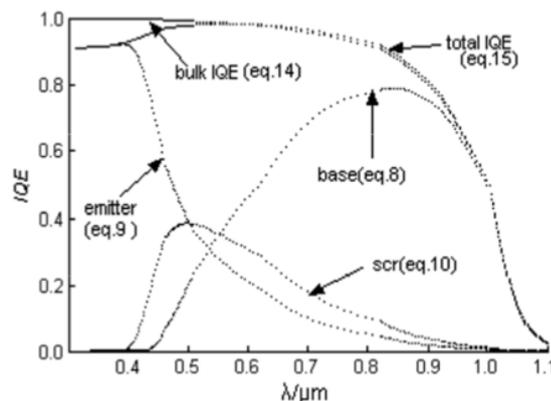


Figure II-14 Rendement quantique d'une cellule solaire (total IQE), avec les contributions des différentes zones de la cellule solaire [23].

Ainsi, on remarque que l'émetteur, en face avant de la cellule, contribue au rendement en dessous de 500 nm, alors que la ZCE (scr sur la figure) a un effet maximal à 500 nm. Quant à la base, elle influe sur le rendement quantique aux fortes longueurs d'onde.

Autrement dit [24] :

- pour $\lambda < 500 \text{ nm}$: l'absorption est élevée et les paires électrons-trous sont générées dans les premiers nanomètres du silicium. Cette partie de la réponse spectrale caractérise l'influence de la face avant (recombinaisons).
- pour $500 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$: l'absorption est plus faible et la génération est répartie sur une plus grande profondeur du silicium. La partie correspondante de la réponse spectrale est généralement élevée et permet par simulation de la cellule d'extraire la durée de vie du substrat.
- pour $900 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$: l'absorption devient faible et la création de paires électrons trous se fait à plusieurs centaines de micromètres dans la profondeur de la cellule. Cette partie de la réponse est liée à la face arrière (réflectivité, recombinaisons). Au-delà de l'énergie du gap, plus aucune paire électron-trou n'est générée. Il est donc possible, grâce à l'évaluation du rendement quantique, de localiser plus précisément les sources limitant les performances de la cellule.

Après avoir défini le fonctionnement de base et les grandeurs caractéristiques, nous allons évoquer les pertes qui limitent le rendement de la cellule.

5. Les pertes physiques et technologiques

Incontestablement, le rendement de la cellule solaire est limité par différents facteurs physiques liés aux matériaux ou technologiques induits par le procédé de fabrication.

a. Pertes physiques

Les pertes physiques sont inévitables car elles sont liées directement aux propriétés de la cellule photovoltaïque. D'après les travaux de Schokley et Quiesser [25], le rendement est limité à une valeur théorique d'environ 30%, qui a été affinée depuis à 29% [26].

Absorption incomplète des photons

Les photons dont l'énergie est inférieure à l'énergie de la bande interdite (soit 1,12 eV) ne peuvent pas être absorbés par le silicium. Ils ne contribuent alors pas à la création de paires électron-trou. Ceci entraîne une perte d'environ 27% sur le rendement.

Excès d'énergie des photons

Les photons dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite perdent l'énergie en excès par thermalisation, qui ne participe donc pas à la création de paires électron-trou. Cette perte représente environ 28% des pertes sur le rendement sous AM1,5. Ces deux premières limitations, influant sur le courant de court-circuit I_{cc} et sur la tension de circuit ouvert V_{co} , réduisent le rendement théorique à 45% [27].

Facteur de tension

La tension de court circuit V_{co} ne peut dépasser l'énergie du gap, soit E_g/q . A cela s'ajoute les recombinaisons Auger, qui limitent le V_{co} à 0,65V pour une cellule solaire épaisse, et à 0,72V pour une cellule de 20 μm d'épais [[28], [29]].

Facteur de forme

Dans l'idéal, le facteur de forme serait égal à 1, si la courbe $I(V)$ était carrée. Cependant, la forme exponentielle de la caractéristique $I(V)$, due à la statistique de Boltzmann, limite le facteur de forme à 0,89.

b. Pertes technologiques

A l'inverse des pertes physiques qui sont inévitables, les pertes technologiques peuvent elles être améliorées. Il s'agit principalement des :

- Pertes optiques

Les pertes optiques sont les pertes technologiques dues à la non absorption d'un photon dans le matériau :

- La face avant de la cellule solaire est recouverte par une grille en métal (elle recouvre environ 10 % de la surface avant dans le cas d'une cellule industrielle standard), qui empêche les photons de pénétrer dans le matériau.
- Le silicium possède un indice de réfraction très élevé, ce qui entraîne une réflexion en surface importante. Ceci peut être amélioré par la couche antireflet, dont la réflectivité est de 10% environ.
- Si la cellule n'est pas suffisamment épaisse, il se peut que les photons de faible énergie (ou de grande longueur d'onde) ne soient pas absorbés dans l'épaisseur du matériau.

Les pertes optiques ont un effet majoritaire sur le courant de court-circuit. Si l'on cherche à réduire l'ombrage, on sera confronté à des problèmes de résistance série (et donc de facteur de forme), la collecte des porteurs étant faite sur une surface amoindrie.

- Pertes résistives

Le rendement de la cellule est également affecté par les pertes résistives. Elles sont dues aux résistances parallèles, telles que les fuites par les bords de la cellule photovoltaïque ou lorsque le métal de la face avant court-circuite l'émetteur. Le deuxième type de pertes est dû aux pertes en puissance dues à la résistivité des différents éléments de la cellule solaire : les résistances séries. L'équation 1.1 néglige les effets parasites dus aux différentes résistances.

La figure I-15 montre les effets des résistances parasites sur la caractéristique I-V de la cellule. Au vu de ces figures, on constate que la résistance série n'a pas d'effet sur la tension de circuit ouvert. Cependant, si elle est trop élevée, elle peut entraîner une réduction du courant de court-circuit. Quant à la résistance parallèle, elle aura d'autant plus d'effet qu'elle est faible. Dans le cas d'une résistance parallèle très faible, elle peut de plus entraîner une diminution de la tension de circuit ouvert. Dans les deux cas, les pertes résistives influenceront évidemment sur le facteur de forme.

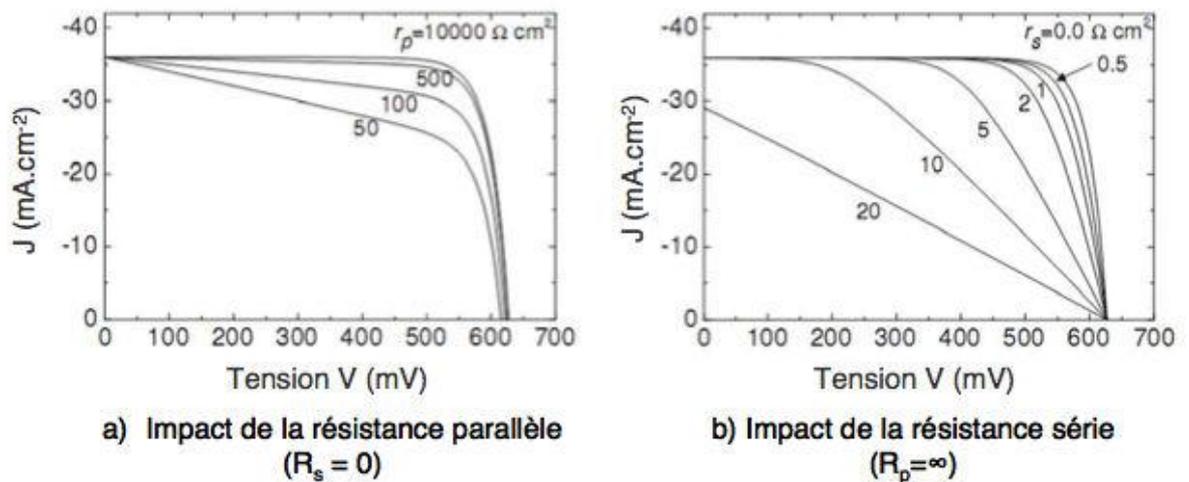


Figure II-15 Caractéristiques I-V sous éclairage mettant en valeur les effets des résistances parasites.

6. Les technologies pour la réduction des pertes optiques

Nous venons de constater que différents mécanismes de pertes sont liés à la technologie employée. Nous allons maintenant nous décrire les procédés mis en place lors de la réalisation de cellule photovoltaïque standard afin de limiter ces pertes.

1. La passivation

La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x:\text{H}$), après un nettoyage chimique.

2. Texturisation

La texturisation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à créer une rugosité de surface. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique (cf. figure I-16). Aujourd'hui, le procédé le plus employé pour réaliser la texturisation de la surface est une attaque chimique (KOH) créant une rugosité en forme de pyramides (de dimensions caractéristiques allant de 5 à 10 μm).

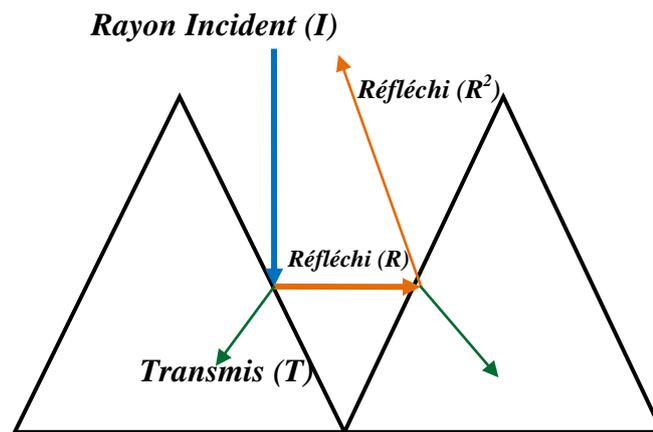


Figure I-16 Trajectoire d'un rayon lumineux émis sur une surface texturisée.

3. Couche anti reflet (CAR)

Afin de minimiser la réflexion de la lumière incidente, une couche antireflet (CAR) est déposée sur la face avant de la cellule. Son principe repose sur les interférences destructives des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces. Le choix d'une couche antireflet d'indice de réfraction n_{CAR} et d'épaisseur d_{CAR} est régi par les lois de l'optique géométrique. Les valeurs optimales de ces deux paramètres sont données par les relations suivantes :

$$d_{CAR} = \frac{(2N+1)\lambda}{4n_{CAR}} \quad (I-10)$$

$$n_{CAR} = \sqrt{n_0 n_{Si}} \quad (I-11)$$

Avec : $N=1, 2, 3, \dots$

λ : longueur d'onde de la lumière incidente

n_{CAR} : L'indice optique de la CAR.

n_0 : L'indice de réfraction du milieu extérieur (verre ou air).

n_{Si} : L'indice de réfraction du silicium.

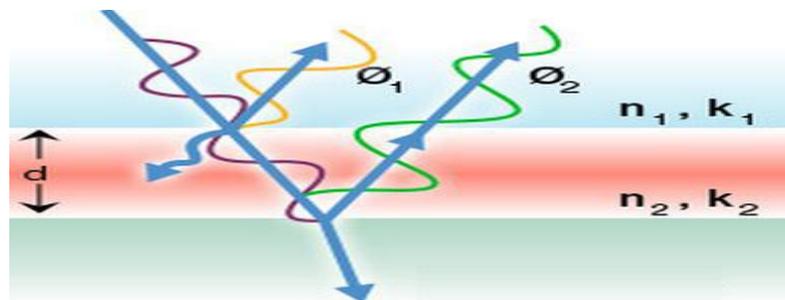


Figure I-18 Comportement d'un faisceau lumineux sur revêtement antireflet.

Dans l'industrie du photovoltaïque, les matériaux présentant des caractéristiques appropriées pour réaliser une couche antireflet sont le dioxyde de titane (TiO₂) et le nitrure de silicium hydrogéné (SiN_x : H). Ce dernier est largement utilisé dans le domaine au vu de ses propriétés supplémentaires de passivation en surface et en volume, ainsi que de son faible coefficient d'absorption. Son indice de réfraction varie entre 1.8 et 2.3 [30].

4. Reflecteur arrière (BSR: Back Surface Reflector)

L'absorption de tout le rayonnement pénétrant dans la cellule solaire est essentielle pour obtenir le meilleur rendement possible. La quantité de lumière absorbée est fonction de la longueur du chemin optique et du coefficient d'absorption. Ainsi, plus l'épaisseur de la cellule est faible, plus il est nécessaire d'accroître le chemin optique au sein du silicium. La texturisation de la face arrière (effectuée en même temps que la face avant) va dans cette direction. Cependant, l'utilisation d'une couche en aluminium (BSF : Back Surface Field) sur toute la surface arrière élimine la texturisation et les propriétés optiques de ce métal ne sont pas satisfaisantes pour faire office de réflecteur arrière [31]. De plus, la diminution souhaitable de l'épaisseur de la cellule, pour des raisons de coût et de rendement, engendre des contraintes mécaniques trop importantes au niveau de cette couche métallique. L'utilisation d'un BSF en aluminium localisé diminuerait ces contraintes. Néanmoins, il deviendrait nécessaire d'ajouter une couche supplémentaire entre les contacts afin de passiver la surface arrière. Le nitrure de silicium pourrait, en conjugaison avec ses propriétés passivantes, jouer le rôle de réflecteur arrière. Un indice de réfraction bien choisi permettrait d'augmenter la probabilité de réflexion interne totale, maintenant un long chemin optique même pour des cellules très minces.

7. Méthode Industrielle de fabrication d'une cellule photovoltaïque conventionnelle

Les matières premières utilisées sont des wafers de silicium mono- ou multicristallins, des plaques rondes, carrées ou « pseudo-carrées » d'une épaisseur variant de 180 à 300 μm . Ces wafers subissent différentes étapes de fabrication afin d'obtenir la structure décrite par la figure I.1(a). Le Tableau I-1 présente ces étapes dans le cas de la fabrication d'une cellule solaire industrielle conventionnelle. Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'étape de diffusion liée à la formation de l'émetteur (étape 2), que nous allons voir dans le chapitre II. L'émetteur est généralement formé à partir d'une diffusion phosphore. Ces quelques pages ont donc permis d'établir les bases nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'une cellule solaire. Nous avons défini les limites fondamentales et technologiques qui limitent le rendement de la cellule.

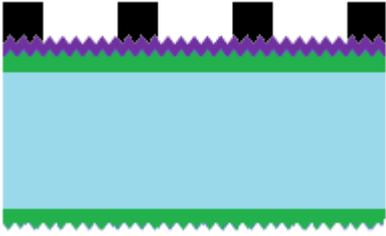
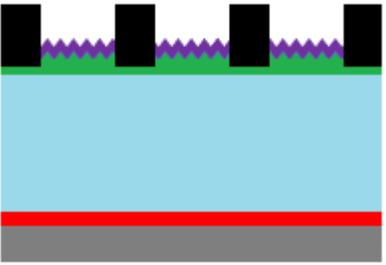
	<p><i>Traitement de surface et Texturisation</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Décapage à la soude. - Texturisation acide ou basique.
	<p><i>Formation de la Jonction N</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Diffusion phosphore ($\text{POCl}_3 / 800^\circ$) - Formation d'une structure $n^+ p n^+$
	<p><i>Ouverture de la jonction</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Elimination de la jonction parasite en bordure. - Gravure plasma latérale ($\text{CF}_4 + \text{O}_2$)
	<p><i>Dépôt de la couche antireflet</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Dépôt PECVD de $\text{SiN}_x : \text{H}$ - Passivation de la surface avant
	<p><i>Métallisation de la face avant</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Sérigraphie Ag grille face avant
	<p><i>Métallisation face arrière et Cofiring</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Four à passage ($800^\circ / 30\text{s}$) - Formation de BSF face arrière - Sérigraphie Al pleine plaque face arrière. - Passivation en volume (hydrogénation à partie du $\text{SiN}_x : \text{H}$)

Tableau II-1 Etapes de fabrication d'une cellule photovoltaïque par une méthode industrielle standard.

8. Technologies existantes des cellules photovoltaïques au silicium type N

Actuellement, le silicium cristallin domine le marché de production des cellules photovoltaïques dans le monde. Malgré tous les avantages liés aux propriétés du silicium type-N, ce dernier n'est pas majoritairement utilisé dans l'industrie photovoltaïque. La principale difficulté de ce dernier par rapport au silicium de type p est due à la formation de l'émetteur bore par diffusion avec les technologies existantes. De plus, la passivation de l'émetteur p^+ était considérée comme un point bloquant, sachant que le nitrure de silicium n'est pas l'idéal pour la passivation de ces émetteurs [32]. La complexité et en conséquence les coûts pour créer et isoler les deux diffusions (émetteur + BSF) sur chaque face de la cellule étaient considérés comme point bloquant. Lorsque l'on sait que l'ajout d'une étape supplémentaire pour la formation d'une cellule au silicium type-N est synonyme d'augmentation des coûts, celle-ci doit nécessairement être compensée par une augmentation du rendement des cellules pour que cette technologie émerge dans l'industrie.

Les verrous technologiques ont évolué ces dernières années ce qui a en conséquence augmenté l'intérêt et les activités portés sur les cellules solaires à base de silicium de type n. Pour la passivation des émetteurs bores, il y a désormais au moins cinq méthodes semblant fonctionner, comme le dépôt d'une couche de trioxyde d'aluminium (Al_2O_3) par déposition de couche atomique (ALD pour Atomic Layer Deposition en anglais) qui est la plus courante [33]. Le courant de saturation des émetteurs bore industriels (J_{oe}) sont en dessous de 30 fA/cm^2 [34] à partir d'une couche de passivation Al_2O_3 . Les valeurs typiques de J_{oe} des émetteurs phosphore sont plus élevées [35]. Ce faible J_{oe} pour les émetteurs bore des cellules de type n montre qu'il est moins sensible aux recombinaisons par les impuretés (comme le fer ou les complexes Bore-Oxygène) ou aux défauts cristallins induits par la diffusion du bore [36].

La variation de résistivité observée le long du lingot de silicium type N peut provoquer une difficulté pour la fabrication des cellules au silicium type N. Cependant pour les cellules de type n à haut rendement, la variation de résistivité du lingot dopé phosphore reste acceptable même dans le cas du silicium multicristallin, cette variation peut induire des problèmes de recombinaisons suivant la qualité du matériau utilisé.

Enfin, les défis rencontrés pour la fabrication des cellules sur silicium de type n se portent beaucoup sur la formation des émetteurs p^+ , la passivation des régions fortement dopées ainsi que la formation des contacts métalliques.

1. Les principales technologies de cellules photovoltaïques de type n

Les différentes structures de cellule solaires au silicium type-n étudiées par la communauté scientifique, que l'on distingue généralement par la formation de leur émetteur :

- Les émetteurs aluminium en face arrière
- Les structures à hétérojonction à base de silicium amorphe p-i-n
- Les émetteurs réalisés par diffusion du Bore

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la structure à émetteur Bore en face avant réalisé par diffusion. Une étude plus approfondie sera l'objet du chapitre II.

1.1 Cellule type n avec émetteur face arrière (dopé Al)

Au cours des dernières années, l'application du processus standard industriel pour les cellules solaires en silicium type p aux substrats de type n, connue sous le nom de concept de cellule "PhosTop" [37], s'est révélée un candidat prometteur pour une fabrication simple et économique des cellules solaires au silicium type n [38], [39]. A partir de cette approche, une cellule solaire avec un champ de surface avant phosphoreux (FSF) et un émetteur arrière allié en Al sérigraphié émerge. La fabrication de cette structure présentée sur la Figure II-6 reste proche du procédé industriel standard et évite l'étape de diffusion du Bore à haute température.

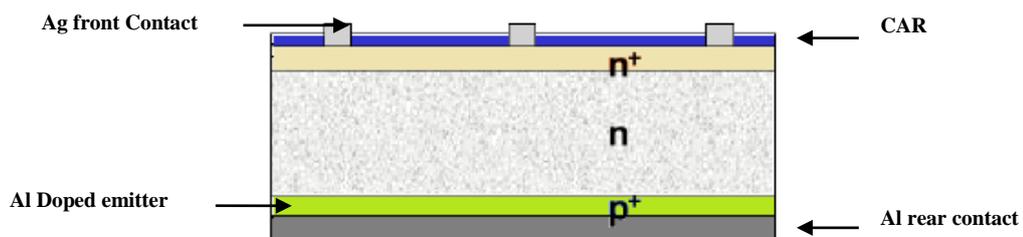


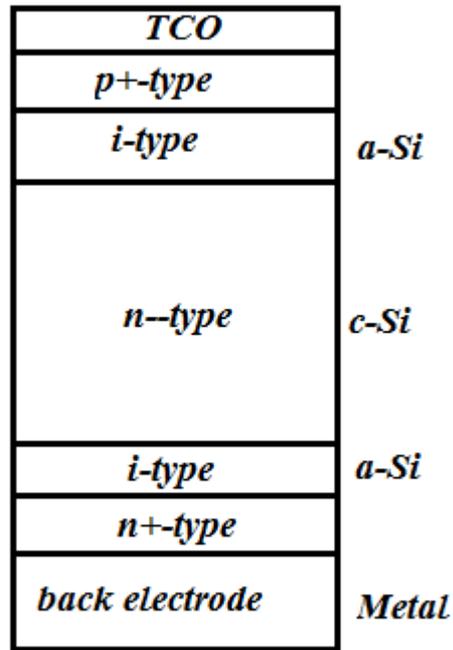
Figure II-18 Structure de type N avec un émetteur en alliage d'aluminium en face arrière.

Afin d'obtenir de bons résultats sur ce type de structure, il faut des substrats fins, un silicium de bonne qualité et des procédés de nettoyage plus importants que sur les autres structures. Le principal inconvénient de cette structure est que les porteurs générés en face avant doivent traverser la structure pour être collectés par l'émetteur en face arrière de la cellule.

Les recherches en laboratoire ont montré des possibilités intéressantes pour cette structure avec des rendements potentiellement supérieurs à 20% [40] en utilisant une passivation adaptée avec des substrats en silicium monocristallin.

1. 2 Cellule à hétérojonction au silicium type n

La cellule solaire hétérojonction avec une couche mince intrinsèque (HIT pour Heterojunction with Intrinsic Thin layer en anglais) a attiré l'attention de la communauté de recherche photovoltaïque en raison de sa faible température de traitement et a une efficacité relativement élevée (η) par rapport à la cellule solaire de silicium cristallin (c-Si) [41]. Bien que les cellules solaires au silicium cristallin ont un bon rendement de conversion, cette technologie est associée à un coût de production plus élevé, un budget thermique et exige un silicium cristallin de bonne qualité. En raison de la température de traitement plus élevée, les défauts existants dans les plaquettes du silicium cristallin peuvent présenter un effet de dégradation supplémentaire. Ainsi, une combinaison de la technologie du silicium cristallin et du silicium amorphe sous la forme d'hétérojonction avec une couche solaire mince intrinsèque (HIT) est devenue l'une des meilleures options. La cellule solaire HIT est brevetée par Sanyo Electric Company et est devenue populaire parmi les chercheurs. Les caractéristiques intéressantes des cellules, telles que le rendement de conversion photovoltaïque élevée (η) et la température de traitement inférieure, ont rendu attractif pour sa commercialisation à grande échelle. Le développement de cellules solaires HIT a été signalé dès 1991 [42], [43], lorsque p / n hétérojonctions cellule solaire a été étudiée avec p-type a-Si: H et le substrat au silicium n-type. Une introduction d'une fine couche intrinsèque a-Si: H entre le type p et le type n a montré une amélioration supplémentaire de la performance du dispositif et de l'efficacité quantique externe (EQE). Une variation systématique de l'épaisseur de la couche a-Si: H de type i a montré qu'avec une augmentation de son épaisseur, le courant de court circuit (I_{cc}), et le facteur de forme (FF), diminue [44], soulignant le besoin d'une épaisseur optimisée. Cleef et al. ont étudié les matériaux a-SiC: H de type p pour la structure HIT en 1998, ce qui a entraîné un FF élevé du dispositif [45], [46]. Il indique que la discontinuité de la bande de valence dans l'interface entre l'émetteur de type p et le silicim de type n conduit à une perte significative de porteuses photo-générées. Il a été suggéré que la recombinaison électron-trou dans l'hétéro-couche peut ne pas influencer la tension en circuit ouvert, bien qu'elle puisse influencer la densité de courant [46].



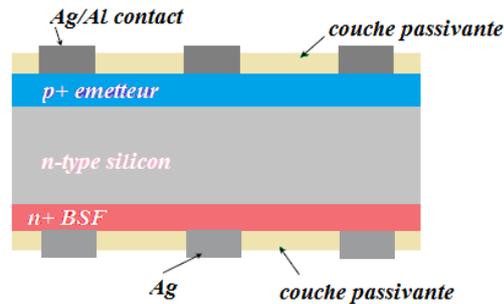
II-19 Structure physique de la cellule populaire HIT.

1. 3 Cellules au silicium type n avec émetteur dopé Bore

Les procédés de la formation de l'émetteur des cellules au silicium type n par diffusion bore [47], [48] ont conduit au développement des structures à très hauts rendements. Plusieurs technologies de cellules utilisant un émetteur dopé bore existent aujourd'hui. Nous présenterons les principales dans cette partie :

a. Les cellules bifaciales de type n à émetteur dopé Bore

L'architecture de cette structure reprend celle de la cellule conventionnelle au silicium type p avec un émetteur en face avant et un BSF en face arrière (Figure II-8), l'avantage de cette structure est la possibilité de collecter la lumière au bien en face avant qu'en face arrière. Leur technologie est simple à mettre en place et peuvent obtenir d'excellents résultats comme l'a montré *V. D. Mihailetchi et al* [49] en obtenant un rendement de 18,6% sur silicium monocristallin.

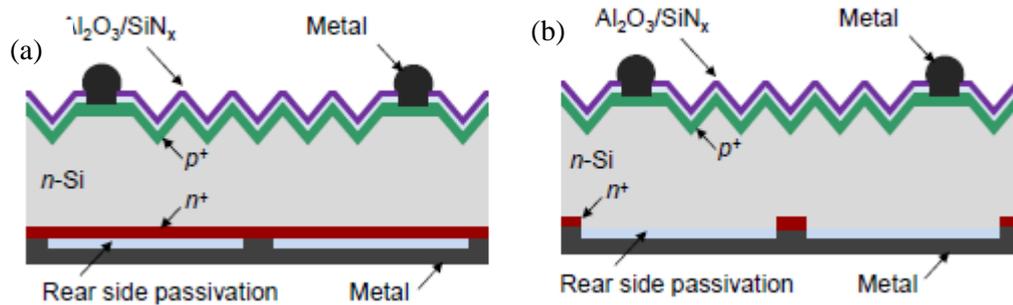


II-20 Cellule bifaciale au silicium type n à émetteur dopé Bore.

Plusieurs instituts développent leur technologie sur ce type de structure (cellule bifaciale) avec une grille Ag déposée en face arrière. En développant des modules adaptés à cette architecture (face arrière transparente, systèmes d'optique permettant de réfléchir la lumière sur la face arrière), un gain en énergie de 30 % est alors possible [50].

b. Les structures PERT et PERL

Les cellules PERT (pour Passivated Emitter Rear Totally diffused) et La structure PERL (Passivated Emitter Rear Locally diffused), présentent un émetteur bore en surface (figure II-9). Cette dernière structure est très proche de la structure PERT, elle se distingue de celle-ci par une diffusion locale du contact en face arrière qui crée une zone de réflexion des porteurs minoritaires entre le contact et le substrat tout en réduisant la résistance de contact.



II-21 Structures de la cellule solaire au silicium type-n : a) cellule PERT, b) cellule PERL [51].

Les structures de cellules solaires PERT et PERL de type-n offrent toutes deux un potentiel d'efficacité élevée. Cependant, des procédés industriellement réalisables pour la fabrication de ces dispositifs à haut rendement sont nécessaires. Pour le dopage de l'émetteur ainsi que la zone complète et les processus BSF locaux doivent être développés pour permettre un traitement facile d'une fabrication reproductible, sans dommage et de haute qualité des zones dopées. Pour l'émetteur bore en face avant ainsi que le BSF d'une cellule solaire PERT, L'implantation d'ions a été identifiée comme une technologie prometteuse, car le processus lui-même est vraiment unilatéral et aucun verre dopé n'est nécessaire [[52]- [53]. Pour la formation du BSF local, un procédé a été développé, à base de laser utilisant une couche de passivation dopée [54]. Pour obtenir les meilleures efficacités, il faut des technologies de métallisation au-delà de l'impression sérigraphique. En utilisant des contacts plaqués, bon nombre des défis à ce jour existants pour la métallisation des dispositifs de type n de haute efficacité peuvent être surmontés. Comme les contacts plaqués ont de nombreuses similitudes avec des contacts évaporés, le potentiel d'efficacité de cette technologie est assez élevé et la mise en œuvre industrielle est possible. Ces structures sont encore étudiées à ce jour par la communauté scientifique dans le cadre du développement des cellules au silicium type-n.

Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis de rappeler les notions de base qui seront utilisées tout au long de cette thèse. La réduction des coûts de fabrication et l'émergence de nouvelles technologies en sont les principaux enjeux. Le choix entre un silicium monocristallin et un silicium multi-cristallin se présente aux industriels comme un choix majoritairement économique. Les cellules à base de silicium multi-cristallin restent moins onéreuses que leurs équivalents sur silicium monocristallin. La différence se fera au niveau du rendement des cellules produites et surtout au coût par watt qu'elles seront capables de fournir. Même si le silicium de type p reste aujourd'hui majoritairement utilisé dans la fabrication des cellules photovoltaïques, il existe aujourd'hui de nombreuses technologies de cellules à base de silicium de type n qui démontrent des rendements équivalents ou supérieurs. Ceci est induit par les propriétés intrinsèques du silicium de type n. Nous avons aussi mis en évidence le principe de fonctionnement ainsi que les pertes théoriques et technologiques de la cellule photovoltaïque conventionnelle. La description du procédé de fabrication industrielle d'une cellule solaire a permis d'introduire l'étape qui nécessite une diffusion thermique : la formation de l'émetteur. L'étude de la théorie de la diffusion et de ses limites sera abordée lors du chapitre suivant

Bibliographie du Chapitre I

- [1] J. Frédéric, Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïques à haut rendement – Cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium, L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES: Thèse, 15/03/2016.
- [2] J. Kraiem, R. Einhaus, F. Lissalde, S. Dubois, N. Enjalbert, B. Drevet, F. Servant et D. Camel, Innovative Crystallisation of Multi-Crystalline Silicon Ingots from different types of Silicon Feedstock., Valencia: Proceedings of the 23rd PVSEC European Conference, 2008.
- [3] E. FOURMOND, Développement de techniques de dépôt plasma et photo assistées pour la réalisation de couches antireflets passivantes en SiN_x:H sur silicium multicristallin pour applications photovoltaïques, Thèse, INSA de Lyon, , 165 p, 2002.
- [4] C. Bowden et S. Honsberg, Photovoltaics : Devices, systems and Applications, ed. Sydney, Australia: p. CDROM, 1998.
- [5] K. Mark, Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells [en ligne]., Canberra, Australie : The Australian National University.,: Thèse, 2002.
- [6] A. Aberle, Crystalline Silicon Solar Cells - Advanced Surface Passivation and Analysis, Sydney: University of New South Wales, 1999.
- [7] M. DAANOUNE, Mesure de durée de vie de porteurs minoritaires dans les structures semiconductrices de basse dimensionnalité, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE: Thèse, 3 février 2015.
- [8] W. J. SHOCKLEY et W. READ, «Statistics of the Recombinations of Holes and Electron.,» *Physical Review*, vol. vol. 87, n° 15, p. pp. 835–842, 1952.
- [9] R. HALL, «Electron-Hole Recombination in Germanium,» *Physical Review*, vol. vol. 87, n° 1, p. p. 387, 1952.
- [10] B. Bazer-Bachi, Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium, INL, Lyon, France, 2010.
- [11] J.-F. Lelièvre «Elaboration de SiN:H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques», INSA Lyon: PhD Thesis, 2007.
- [12] F. Schindler, B. Michla, P. Krenckela, S. Riepe, F. Feldmann, J. Benick, W. Warta et M. Schubert, «Efficiency potential of p- and n-type high performance multicrystalline silicon,» *Energy Procedia*, vol. 77, pp. 633-638, 2015.
- [13] K. D. Smith, R. J. Nielsen, H. K. Gummel, D. B. Cuttriss, W. Rosenzweig et J. D. Bode, «Solar cells and their Mounting,» *Bell System Technical Journal*, p. vol42, 1963.

- [14] I. T. R. f. P. (ITRPV), Seventh Edition, March 2016.
- [15] H. Pschunder et W. Fisher, «Investigation of photon and thermal induced changes insilicon solar cells,» chez *the 10th Photovoltaic Specialists Conference*, Palo Alto, CA, 1973..
- [16] M. Dhamrin, T. Akihida, H. Hasshigami et T. Saitoh, «Light-induced lifetime degradation of commercial multicrystalline silicon wafers,» 2002.
- [17] J. Schmidt, A. G. Aberle et R. Hezel, «Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon,» chez *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997.
- [18] D. Geerligts et L. J. Macdonald, «Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon,» *Appl. Phys. Lett*, p. 4061–4063, 2004.
- [19] J. Schmidt, A. G. Aberle et R. Hezel, «Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon,» chez *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Spec. Conf*, Anaheim, CA, USA, 1997.
- [20] A. Cuevas, M. J. Kerr, C. Samundsett, F. Ferrazza et G. Coletti, «Millisecond minority carrier lifetimes in n-type multicrystalline silicon,» *Melville, NY, ETATS-UNIS: American Institute of Physics*, 2002.
- [21] D. H. MacDonald, L. J. Geerligts et A. Azzizi, «Iron detection in crystalline silicon by carrier lifetime measurements for arbitrary injection and doping,» *Melville, NY, ETATS-UNIS: American Institute of Physics*, 2004.
- [22] D. M. Chapin, C. S. Fuller et G. L. Pearson, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical, *J. Appl. Phys* vol. 25, pp. 676–677, 1954.
- [23] O. Cyril, *Dopage bore du silicium multicristallin de type n : application a la fabrication de cellules photovoltaïques par un procédé industriel*, Montpellier: PhD, 12 Décembre 2011.
- [24] W. J. Yang, Z. Q. Ma, X. Tang, C. B. Feng, W. G. Zhao et P. P. Shi, «Internal quantum efficiency for solar cells,» *Solar Energy*, vol. 82, n° 12, pp. 106-110, 2008..
- [25] P. Papet, Nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts, INSA: Phd Thesis, 2007.
- [26] H. SHOCKLEY et W. QUEISSER, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n°3, pp. 510-519, 1961.
- [27] M. SWANSON, «Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells,» chez *Proc. of the 20th European Solar Energy Conference*, pp. 584-589, Barcelona, Spain, June 2005.

- [28] D. MacDonald, Recombination and trapping in multicristalline silicon solar cells, PhD thesis, Australian National University, 2001..
- [29] J. Szlufcik, S. Sivothythaman, J. N¹/₄s, R. Mertens et R. V. Overstraeten, «Low-cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells,» chez *Conference Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997.
- [30] M. Green, «Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic auger processes.,» *IEEE Transaction on electron devices*, p. 671–678, 1984.
- [31] F. Duerinckx et J. Szlufcik, «Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 72, pp. 231-246, 2002.
- [32] P. LÖLGEN, Surface and volume recombination in silicon solar cells, Utrecht, Pays-Bas: Universiteit Utrecht, Faculteit Natuur en Sterrenkunde, 152 p.: Thèse, 1995.
- [33] P. Altermatt, H. Plagwitz, R. Bock, J. Schmidt, R. Brendel, M. Kerr et Cuevas, «The surface recombination velocity at boron-doped emitters: Comparison between various passivation techniques,» chez *21st EUPVSEC*, Dresden, Germany, 2006.
- [34] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. v. d. Sanden et W. M. M. Kessels, «On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge-dielectric Al₂O₃,» *Journal of Applied Physics*, vol. 104, pp. 113703-7, 2008.
- [35] J. Benick, B. Hoex, M. v. d. Sanden, W. Kessels, O. Schultz et S. Glunz, «High efficiency n-type Si solar cells on Al₂O₃-passivated boron emitters,» *Appl. Phys. Lett*, vol. 92, p. 253504, 2008.
- [36] M. M. Hilali, K. Nakayashiki, A. Ebong et A. Rohatgi, «High-efficiency (19%) screen-printed textured cells on low-resistivity float-zone s Silicon with high sheet-resistance emitters,» *Bognor Regis, ROYAUME-UNI: Wiley*, vol. 14, pp. 135-144, 2006.
- [37] H. Jin, W. E. Jellett, Z. Chun, K. J. Weber, A. W. Blaker et P. J. Smith, «The effect of boron diffusions on the defect density and recombination at the (111) silicon-silicon oxide interface,» *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 122109, 2008.
- [38] D. Meier, H. Davis, R. Garcia, J. Salami, A. Rohatgi, A. Ebong et P. Doshi, «Aluminum alloy back p-n junction dendritic web silicon solar cell.,» *Solar Energy Materials and Solar cells*, vol. 65, n° 11-4, pp. 621-627, 2001.
- [39] F. Book, T. Wiedenmann, G. Schubert, H. Plagwitz et G. Hahn, «Influence of the front surface passivation quality on large area n-type silicon solar cells with Al-alloyed rear emitte,» *Energy Procedia*, pp. 487-492, 2011.
- [40] C. Schmiga, M. Rauer, M. Rüdiger, K. Meyer, J. Lossen, H. Krokoszinski et e. al, «Aluminium-doped p⁺silicon for rear emitters and back surface fields: results and potentials of industrial n- and p-type solar cells,» chez *Proc 25th EU PVSEC*,

- Valencia, Spain, 2010.
- [41] V. D. Mihailetchi, D. S. Sainova, L. J. Geerligs et A. W. Weeber, «High efficiency solar cells with printed Al-alloyed rear contacts,» *Solid State Technology*, vol. 51, pp. 52-55, 2008.
- [42] S. M. Iftiqar, Y. Lee, V. A. Dao, S. Kim et J. Yi, «High efficiency heterojunction with intrinsic thin layer solar cell: A short review,» *Materials and processes for energy: communicating current reaserch and technological developments*, pp. 59-67, 2013.
- [43] K. Wakisaka, M. Taguchi, T. Sawa, M. Tanaka, T. Matsuyama, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi et Y. Kuwano, «More than 16% solar cells with a new 'HIT' (doped a-Si/nondoped a-Si/crystalline) structure,» *Photovoltaic specialists conference*, p. 887 – 892, 1991.
- [44] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa et Y. Kuwano, «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*, n° 131, pp. 3518-3522, 1992.
- [45] T. Sawada, N. Terada, T. Sadaji, T. Baba, T. Takahama, W. Kenichiro, T. Shinya et N. Shoichi, «High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell,» chez *1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Hawaii, 1994 Dec 5-9.
- [46] M. v. Cleef, F. Rubinelli, R. Rizzoli, R. Pinghini, R. Schropp et W. F. v. d. Weg, «Amorphous Silicon Carbide/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells: A Comprehensive Study of the Photocarrier Collection,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, pp. 3926-3932, 1998.
- [47] N. Jensen, U. Rau, R. Hausner, S. Uppal, L. Oberbeck, R. Bergmann et J. H. Werner, «Recombination mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells,» *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 2639-2645, 2000.
- [48] Y. Veschetti, V. Sanzone, F. Diagne, N. Auriac et a. D. Heslinga, «High Efficiency N-Type Silicon Solar Cells with Novel Diffusion Technique for Emitter Formation,» chez *25th EUPVSEC*, Valencia, Spain, 2010.
- [49] L. Yang, J. Yang, X. Fang, Y. Shi, J. Wang, Q. Ye, J. Huang, X. Li et a. C. Wu, «Boron Diffusion of the Silicon Solar Cell with BBr₃,» chez *in Proceedings of ISES World Congress*, 2007.
- [50] V. D. Mihailetchi, J. Jourdan, A. Edler, R. Kopecek, R. Harney, D. Stichtenoth, J. Lossen, T. Böscke et H. Krokoszinski, «Screen Printed n-Type Silicon Solar Cells for Industrial Application,» chez *25th EUPVSEC*, Valencia, Spain, 2010.
- [51] T. SCHUTZ-KUCHLY, Investigation du silicium de qualité solaire de type n pour la fabrication de cellules photovoltaïques, AIX-MARSEILLE UNIVERSITE, 18 octobre 2011.

- [52] J. Benick, B. Steinhauser, R. Müller, J. Bartsch, M. Kamp, A. Mondon et A. Richter, «High efficiency n-type PERT and PERL solar cells,» chez *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th*, 2014.
- [53] T. S. Böschke, D. Kania, C. Schollhorn, D. Stichtenoth, A. Helbig, P. Sadler et e. al, «Fully ion implanted n-type cells – a contender for industrial cells with >20.5% efficiency,» *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, pp. 48-51, 2013.
- [54] C. E. Dubé, B. Tsefreakas, D. Buzby, R. Tavares, W. Zhang, A. Gupta, R. J. Low, W. Skinner et J. Mullin, «High-efficiency selective emitter cells sing patterned ion implantation,» chez *Energy Procedia* 8, Freiburg, Germany, 2011.
- [55] D. Suwito, U. Jager, J. Benick, S. Janz et e. al, «Industrially feasible rear passivation and contacting scheme for high-efficiency n-type solar cells yielding a Voc of 700 mV,» *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 57, pp. 2032-2036, 2010.
- [56] B. Jagannathan, W. Anderson et J. Coleman, «Amorphous silicon/p-type crystalline silicon heterojunction solar cells,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 289-310, 1997.

*CHAPITRE II : THEORIE ET TECHNOLOGIES
EXISTANTES APPLIQUEES AU DOPAGE BORE*

Introduction

Le dopage dans les semi-conducteurs est possible grâce à l'introduction d'atomes (impuretés) dans le cristal, possédant une valence différente de celle des éléments composant le semi-conducteur. Le dopage permet alors de contrôler la concentration de charges et donc la conductivité du semi-conducteur. Cette étape très importante dans la fabrication des cellules photovoltaïques utilise principalement deux procédés de dopage : implantation ionique et la diffusion thermique.

Les émetteurs des cellules photovoltaïques en silicium sont majoritairement fabriqués par le procédé de diffusion thermique qui est moins cher par rapport à l'implantation ionique.

La diffusion, plus simple à mettre en œuvre, a la possibilité de traiter une grande quantité de plaques simultanément avec un coût abordable pour la production de cellules à l'échelle industrielle. L'implantation ionique, longtemps étudiée comme solution alternative à la diffusion, permet de contrôler avec précision la quantité de dopants mais reste onéreuse à l'échelle industrielle.

Dans ce chapitre, nous détaillerons les principales équations régissant la théorie de diffusion et nous présenterons les différents mécanismes. Nous traiterons l'importance des paramètres physiques et technologiques pouvant influencer la diffusion dans le silicium. Un état de l'art des procédés de diffusions existants pour le dopage bore sera présenté. Enfin, nous citerons les contraintes liées au développement de cette technologie pour la réalisation des émetteurs Bore.

I. Notions théoriques de la diffusion thermique dans le silicium

Le phénomène de diffusion thermique est très courant dans la nature. Il correspond à une tendance d'étalement d'espèces, de particules, d'atomes ou de molécules grâce à une excitation énergétique apportée par la chaleur. Suivant le milieu dans lequel se déplacent ces espèces, l'étalement sera plus ou moins grand. A température ambiante, le phénomène de diffusion sera très important dans un milieu gazeux, plus faible dans un milieu liquide et quasi-nul dans un milieu solide. Pour obtenir un phénomène de diffusion dans un solide ou un cristal, le matériau doit être chauffé à des températures parfois supérieures à 1000°C.

La diffusion constitue la méthode traditionnelle avec laquelle les dopants sont introduits dans un substrat pour changer la résistivité d'une couche ou former des jonctions. La compréhension des concepts théoriques, permettant de décrire le transport des dopants et des impuretés au cours des étapes de transformation à hautes températures, est importante puisque. Parallèlement, la réalisation d'une couche diffusée dépend de nombreux paramètres qui vont apporter leur contribution au produit final. Les phénomènes de diffusion nécessitent la prise en compte des différentes modifications physico-chimiques intervenant sur le substrat. Nous limiterons notre étude aux phénomènes de diffusion dans les solides et plus particulièrement dans les semi-conducteurs comme le silicium.

1. Les équations de la diffusion

Lorsque la température est élevée et qu'une non-uniformité thermodynamique de la concentration en impuretés dans le matériau est créée, un transport d'impuretés s'effectue dans le matériau afin de rétablir l'équilibre thermodynamique. Pour obtenir une diffusion il faut d'une part : une non uniformité de la concentration en impuretés et d'une autre part une énergie thermique qui permettra aux impuretés de migrer afin de rétablir l'équilibre en concentration.

La modélisation de la diffusion n'est possible qu'à l'aide de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles. Elles traduisent la diffusion à l'échelle macroscopique.

2. Première loi de Fick

En général, les équations de la diffusion sont basées sur les équations classiques établies par Fick. Même si les modèles de diffusion comportent une multitude d'équations plus complexes, il faut garder à l'esprit que les équations de Fick constituent les fondements de la description du phénomène de diffusion.

L'origine de ces fondements vient de la formule de Nernst-Einstein :

$$\mathbf{J} = - \frac{N D}{k T} \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{x}} \quad (\text{II-1})$$

Où J est le flux d'atomes se déplaçant dans le cristal suivant la direction x

N est la concentration en impuretés par cm^{-3}

D est le coefficient de diffusion pour un mécanisme de migration donné, k la constante de Boltzmann,

T est la température (K) et $\partial\mu/\partial x$ le gradient de potentiel chimique suivant la direction x est la profondeur de diffusion.

Le potentiel chimique peut s'exprimer en fonction de la concentration des atomes [1] :

$$\mu = k T \ln (\gamma N) \quad (\text{II-2})$$

Avec γ le coefficient d'activité des atomes.

Cependant, dans le cas le plus simple d'une seule espèce diffusante soumise uniquement à son gradient de concentration, le phénomène se décrit très simplement à l'aide de la première loi de Fick, qui stipule que le flux d'impuretés J (nombre d'atomes traversant l'unité de surface par unité de temps) est proportionnel (en valeur absolue) au gradient de concentration N de l'impureté :

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla}(N) \quad (\text{II-3})$$

Le signe $(-)$ traduit le fait que les impuretés migrent des zones à forte concentration vers les zones à faible concentration pour atteindre l'homogénéité des concentrations.

Le flux étant généralement exprimé en atomes par centimètre carré par seconde ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et les concentrations en nombre d'atomes par centimètre cube (at/cm^3), D s'exprime alors en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

On pourra facilement faire l'analogie avec l'équation de la chaleur :

$$\vec{J}_Q = -k\vec{\nabla}(T) \quad (\text{II-4})$$

Ou bien la loi d'ohm pour le courant électrique :

$$\vec{J} = -\sigma\vec{E} = -\sigma\vec{\nabla}(V) \quad (\text{II-5})$$

- Simplifications

Il est important de remarquer que le flux est une grandeur vectorielle et donc dans le cas le plus général (milieu anisotrope), D est un tenseur. Néanmoins, pour les mécanismes de diffusion dans le silicium qui est un matériau isotrope (structure cristalline cubique) et s'il n'est pas soumis à des contraintes, dans ce cas, le coefficient de diffusion D devient un scalaire. Nous pourrions par la suite, tout en restant dans un cas général, simplifier la première loi de Fick en une équation à une dimension:

$$J = -D \frac{\partial}{\partial x} N(x, t) \quad (\text{II-6})$$

2.1 Flux généralisé : Cas d'une impureté soumise à diverses forces motrices

Ci-dessus, nous avons considéré que l'impureté diffusante n'était soumise qu'à son gradient de concentration. Considérons maintenant le cas le plus général où l'impureté est soumise à des forces motrices d'origines diverses (gradient de concentration, champ de contrainte, champ électrique, ...) et en admettant que la vitesse moyenne de l'impureté est la somme des vitesses élémentaires qui seraient induites par chacune des forces motrices prises séparément, le flux d'impuretés s'écrit sous la forme : [1]

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} + uN \quad (\text{II-7})$$

Dans cette équation, le premier terme (terme "fickien") traduit la contribution du gradient de concentration seul et le deuxième terme (terme "nernstien" ou "d'entraînement") renferme la contribution de toutes les autres forces motrices. Le problème général revient donc à identifier la nature des différentes forces et à établir la relation entre force et vitesse.

Afin de modéliser le flux des impuretés, il est donc important d'identifier toutes les forces motrices qui interviennent. On retiendra que dans le cas où l'entraînement est seulement dû à un champ électrique, l'équation I.7 devient Dans ces conditions le flux s'écrit simplement : [1]

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} \mp \mu EN \quad (\text{II-8})$$

Où μ est la *mobilité* et E le champ électrique, le signe \pm dépendant du signe de la charge portée par l'impureté.

Cette expression du flux, qui est bien connue en théorie du transport des charges électriques, a aussi son utilité pour le problème de la diffusion des dopants dans un semi-conducteur.

2.2 Seconde loi de Fick

Dans la réalité, la diffusion dépend d'un autre paramètre aussi important que la température : le temps de diffusion.

Dans l'hypothèse où aucune particule n'est créée ou perdue, l'évolution temporelle de la concentration N de la particule dans le volume est égale à la divergence du flux de la particule. C'est la loi de conservation de la masse : [1]

$$\frac{\partial}{\partial x} N(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) \quad (\text{II-9})$$

En substituant l'équation II-6 dans l'équation II-9, on obtient l'équation générale de la diffusion:

$$\frac{\partial}{\partial x} N(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} N(x, t) \right) \quad (\text{II-10})$$

C'est la seconde équation de Fick. Elle est dite parabolique dans le langage des mathématiques. Elle contient une dérivée du premier ordre en t et une dérivée réelle du deuxième ordre en x . Une conséquence de tout cela est que la solution n'est pas réversible dans le temps et n'est donc pas valable pour $t < 0$.

La deuxième loi de Fick est établie pour un système conservatif, c'est à dire où il n'y a ni perte ni création d'atomes de l'espèce diffusante, elle permet de décrire l'évolution temporelle de la concentration en espèce diffusante en un point donné.

Si D peut être considéré comme constant, c'est à dire indépendant de la concentration, et donc indépendant de x et de t , dans l'hypothèse d'une diffusion sous le seul effet d'un gradient de concentration, l'équation (II-6) donne : [1]

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (\text{II-11})$$

Dans le cas où l'impureté est soumise à plusieurs forces d'entraînement supplémentaires, la deuxième loi de Fick devient

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - u \frac{\partial N}{\partial x} - N \frac{\partial u}{\partial x} \quad (\text{II-12})$$

3. Résolution des équations de Fick

A partir des lois de Fick, il est possible de connaître la variation de la concentration en impuretés en fonction du temps et de l'espace, que l'on appellera : le profil de dopage. Il existe plusieurs résolutions mathématiques des équations de Fick.

Pour trouver la solution adéquate, il faut déterminer une condition initiale et deux conditions aux limites. Ces conditions sont généralement imposées d'un point de vue expérimental afin de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion par comparaison entre les profils mesurés et ces lois simples. En général la résolution de ces équations n'est pas possible analytiquement, ce qui implique la nécessité d'avoir recours à des résolutions numériques. Il existe cependant quelques cas où la résolution de ces équations reste simple [2].

3.1 Cas d'une source dopante infinie – Pré-déposition des dopants

La source en impuretés étant infinie, la concentration d'impuretés N_s est constante à la surface du substrat du silicium. On considère alors la concentration d'impuretés à la surface du matériau comme constante. Elle est égale à la solubilité limite de l'impureté à la température de travail. Ce type de diffusion est appelé *pré-dépôt*

Afin de connaître le profil de diffusion, il faut résoudre la deuxième équation de Fick à partir des conditions aux limites (voir Tableau II.1): [3]

	Énoncé	Equation
1^{er} Condition	La concentration d'impureté en surface est constante, elle égale à N_s . On néglige le régime transitoire :	$N(0, t) = N_s$ (II.13)
2^{eme} Condition	La concentration à grande distance est nulle pendant toute la diffusion	$N(\infty, t) = 0$ (II.14)
Instant Initial	On considère qu'à l'instant initial, la concentration dans tout le matériau est nulle	$N(x, 0) = 0$ (II.15)
Solution	$N(x, t) = N_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ Avec $2\sqrt{Dt}$ la profondeur de diffusion, elle correspond à 90% des impuretés ayant diffusées	(II.16)

Tableau II.1 Résolution des équations de Fick dans le cas d'une source dopante infinie.

Pour illustrer l'influence du temps sur le profil de diffusion, on a tracé un profil d'une étape de pré-dépôt du phosphore dans le silicium à une température de 900°C en respectant les conditions initiales et aux limites correspondantes, pour différents temps de diffusion et pour une concentration de surface constante et égale à la solubilité limite.

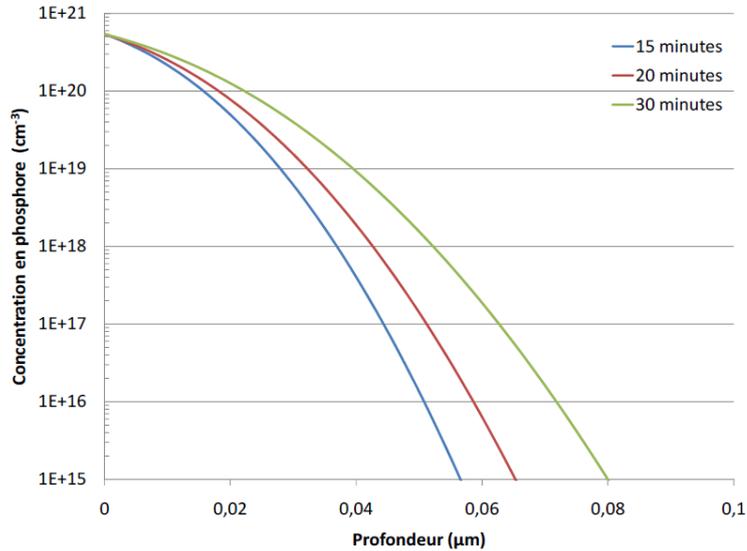


Figure II-1 Exemple de profil de dopage phosphore simulés à 900°C avec une source constante de dopant en surface déposée au cours de plusieurs temps de dépôt [4]

3.2 Cas d'une source dopante finie – Redistribution des dopants

Dans ce cas, l'espèce diffusante est déposée sur le substrat à l'instant initial sous forme d'une couche mince d'impuretés. Puis, ces impuretés diffusent dans le substrat. Cette étape est appelée Redistribution (drive-in). Ce mode de diffusion est basé sur un modèle mathématique utilisant une quantité d'impuretés comme conditions limites sur la surface du substrat. La quantité totale d'impuretés Q est constante tout au long de la diffusion, elle peut s'écrire :

$$Q(t) = \int_0^{\infty} N(x) dx \quad (\text{II.17})$$

Cette quantité Q correspond à celle qu'on a préalablement déposée à partir d'une source infinie pendant un temps t . La concentration initiale de dopant s'écrit :

$$N(x, t) = N_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{II.18})$$

L'intégrale 1.17 permet donc de déduire la quantité Q_T de dopants introduite :

$$Q_T(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N(0, t) \sqrt{D t_p} \quad (\text{II.19})$$

On peut alors résoudre la deuxième loi de Fick en prenant en considération les conditions initiales et aux limites afin d'obtenir le profil de dopage durant l'étape de redistribution (Figure II-1).

	Énoncé	Equation
1^{er} Condition	Le gradient de concentration est nul en surface	$\left \frac{\partial N(0,t)}{\partial x} \right = 0$ (II.20)
2^{eme} Condition	La concentration à grande distance est nulle pendant toute la diffusion	$N(\infty, t) = 0$ (II.21)
Instant Initial	le profil de concentration initial est égale à	$N(x, t) = -erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ (II.22)
Solution	$N(x, t) = \frac{Q_T}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$ (II.23)	

Tableau II.2 Résolution des équations de Fick dans le cas d'une source dopante constante.

Dans ce cas, on déduit que le profil de dopage varie suivant une Gaussienne à l'intérieure du substrat. Durant le drive-in, la variation du temps va faire varier la profondeur de diffusion et la concentration en surface. Cette étape permet donc d'ajuster le profil, comme le montre la figure II-2.

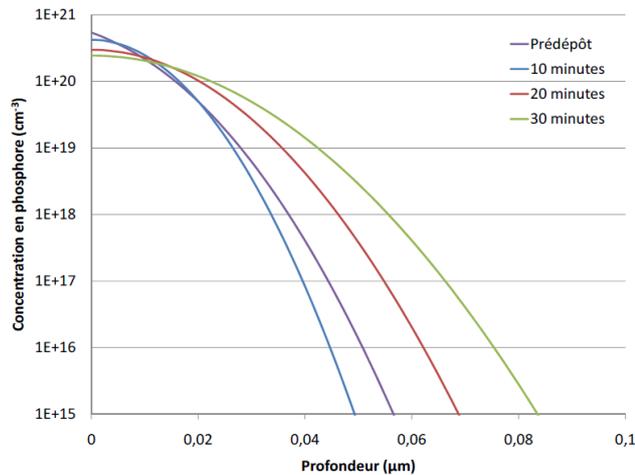


Figure II-2 Exemple de profil de dopage phosphore simulés à 900°C pour une source limitée. Le dépôt est redistribué en fonction du temps de drive-in suivant l'étape de dépôt [4].

L'observation physique des profils de dopage démontre des écarts à la théorie parfois très importants. Il existe donc d'autres paramètres influents sur la diffusion

4. Les mécanismes de diffusion

Il existe différents mécanismes de diffusion des impuretés dans le silicium. Ces phénomènes peuvent être compris en observant leur comportement à l'échelle microscopique. La migration des impuretés peut avoir lieu de différentes façons à l'intérieur du substrat. Dans tous les cas, l'impureté va effectuer une série de sauts d'un site à l'autre. Ces mécanismes sont largement expliqués dans la littérature [1], [5].

4.1 Diffusion interstitielle des impuretés

Ce mécanisme est le plus simple, illustré sur la figure (II-3), l'impureté "saute" de proche en proche de site interstitiel en site interstitiel et peut ainsi parcourir des distances importantes, ce qui se traduit par des coefficients de diffusion élevés.

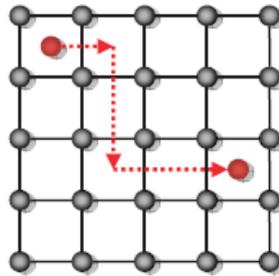


Figure II-3 Diffusion interstitielle simple (en rouge impureté) [6]

Il faut néanmoins signaler que la diffusion interstitielle directe est souvent ralentie par des interactions de l'espèce diffusante avec les autres impuretés présentes (en particulier les dopants) conduisant à la formation de complexes plus ou moins stables. Ceci entraîne une réduction importante du coefficient de diffusion effectif.

4.2 Diffusion substitutionnelle des impuretés

Dans ce cas, la diffusion des impuretés n'est possible qu'en mettant en jeu les défauts ponctuels structuraux du silicium. Les impuretés occupant des sites du réseau cristallin (Figure II-4) sont appelés des défauts Substitutionnels. Elles mettent en jeu deux types de mécanismes de diffusion :

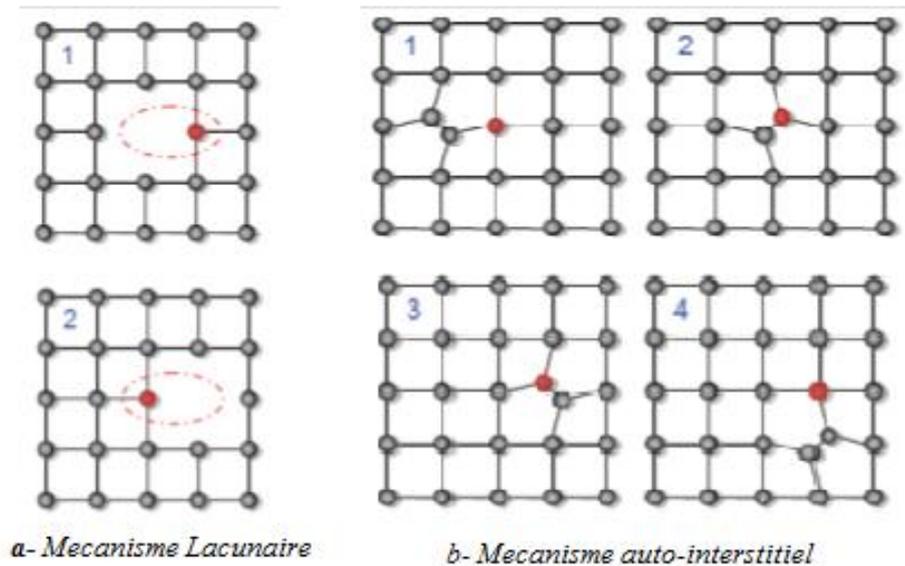


Figure II-4 Mécanisme de diffusion substitutionnel [6].

a- Le mécanisme lacunaire

Dans ce mécanisme, il ne peut y avoir de diffusion que lorsqu'une lacune arrive au voisinage d'une impureté substitutionnelle, les sites peuvent alors s'échanger.

Dans le cas général, après échange des sites, la lacune peut alors s'éloigner de l'impureté par échange de site avec les atomes de Silicium, et l'impureté doit attendre de voir passer une autre lacune pour continuer à diffuser. Mais il peut arriver, du fait d'une forte liaison entre l'impureté et la lacune, que ces deux dernières forment une paire et diffusent ainsi ensemble, c'est une explication des phénomènes de diffusion accélérées qui ont pu être observés expérimentalement.

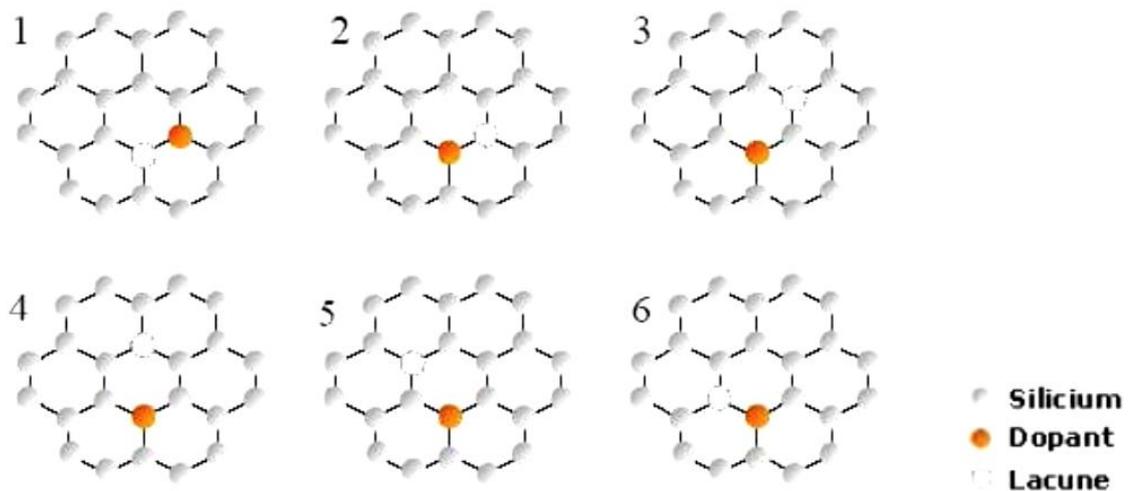


Figure II-5 Explication de la migration d'un dopant selon le mécanisme lacunaire dans le silicium. [7]

L'impureté ne peut diffuser donc, que si une lacune se présente en position de premier voisin. La diffusion s'effectue par échange de sites entre l'impureté et la lacune. Dans le cas du silicium, la lacune va rester liée à l'impureté et c'est le complexe dopant-lacune qui va diffuser dans le réseau cristallin.

b- Le mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels

Ce mécanisme est illustré par la figure II-4 b : En (1), deux atomes de silicium se partagent un seul site du réseau c'est un « auto-interstitiel dissocié ». En (2), si cet « auto-interstitiel dissocié » s'approche d'une impureté substitutionnelle, il peut y avoir interaction, et formation d'une impureté interstitielle sous la forme d'un « interstitiel mixte dissocié » qui peut diffuser sur de longues distances comme si on avait la diffusion d'une « paire » impureté / auto-interstitiel.

Après un saut en (3), (ou plusieurs), l'interstitiel mixte se dissocie en (4) pour reformer un « auto-interstitiel dissocié ».

En fait, dans le vrai réseau du silicium à trois dimensions, l'interstitiel mixte (l'impureté interstitielle) peut effectuer plusieurs sauts et donc diffuser sur de longues distances, avant de se dissocier. Tout se passe alors comme si on avait la diffusion d'une paire : impureté/auto-interstitiel.

Les impuretés dont le site stable est substitutionnel, mais qui ont une probabilité non négligeable de se trouver en site interstitiel où elles diffusent très rapidement, sont régies par les mécanismes dits « dissociatifs », qui sont au nombre de deux :

- Le mécanisme « Frank-Turnbull »
- Le mécanisme « kick-out »

5. Coefficient de diffusion

Ces différents mécanismes peuvent expliquer les changements du coefficient de diffusion selon la nature de l'impureté qui sera introduite dans le silicium le coefficient de diffusion pourra varier de plusieurs ordre de grandeurs.

La diffusion de l'atome sera plus ou moins simple selon le mécanisme de diffusion. En effet, dans le cas d'une impureté interstitielle, la probabilité que l'impureté trouve un site vacant à son voisinage est égale à 1 alors que dans le cas d'une impureté substitutionnelle, le mécanisme est plus lent et plus complexe. Dans ce dernier, il faut que le défaut soit au voisinage de l'impureté et qu'il échange son site avec l'impureté d'où le coefficient de diffusion sera plus faible pour le mécanisme de diffusion par substitution. De plus, les énergies d'activation varient suivant le nombre de liaisons à rompre et la diffusion d'une impureté diffère selon le matériau dans lequel elle s'introduit. La Figure II-8 récapitule les variations des coefficients de diffusion des principales impuretés introduites dans le silicium

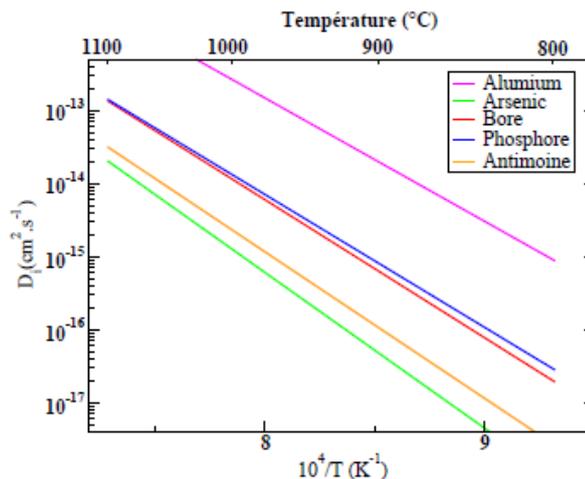


Figure II-6 Variation du coefficient de diffusion intrinsèque du silicium en fonction de la température pour différentes impuretés

Comme on peut le constater sur la Figure II-6, les variations expérimentales du coefficient sont très différentes selon l'impureté de diffusion avec la température peuvent aisément être décrites par une loi d'Arrhénius [8]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (\text{II.24})$$

T correspond à la température en Kelvin (K), k à la constante de Boltzmann et Q correspond à l'énergie d'activation. Dans la littérature, plusieurs équations ont été établies pour déterminer le coefficient de diffusion de différents dopants du silicium en fonction de la température. Les principaux dopants sont présentés dans le Tableau II-3.

Dopants	Coefficient de diffusion (cm ² s ⁻¹)
<i>Bore</i>	$D = 7.87 \exp\left(-\frac{3.75 \text{ eV}}{kT}\right)$ (II.25)
<i>Phosphore</i>	$D = 2.53 \exp\left(-\frac{3.61 \text{ eV}}{kT}\right)$ (II.26)
<i>Aluminium</i>	$D = 4.73 \exp\left(-\frac{3.35 \text{ eV}}{kT}\right)$ (II.27)
<i>Arsenic</i>	$D = 68.6 \exp\left(-\frac{4.23 \text{ eV}}{kT}\right)$ (II.28)

Tableau II-3 Coefficients de diffusion intrinsèques pour différents dopants du silicium [8].

II. Caractéristique de la diffusion dans le silicium

Le profile de diffusion expérimental est dès fois éloigné du profile théorique, cet écart varie selon la concentration en dopants, le type du dopant, la température de diffusion,...etc D'où la modélisation de la diffusion s'avère un peu complexe. Cependant, certains paramètres physiques ou technologiques peuvent expliquer ces variations. Nous présenterons quelques uns.

1. Les paramètres physiques

1.1. Influence de la diffusion par couplage

La diffusion par couplage est particulièrement importante dans le cas du phosphore En plus des mécanismes de diffusion classique que nous avons vus, il est parfois nécessaire de prendre en compte les mécanismes de diffusion par couplage entre impuretés. Le mécanisme de diffusion par couplage implique une interaction des atomes de phosphore entre eux pour former des complexes Phosphore-Interstitiels (P-I) et Phosphore-Valence (P-V). Il semblerait qu'une diffusion des complexes P-I vienne s'ajouter à la diffusion des atomes de phosphore [9]. Une fois diffusés, ces complexes peuvent se dissocier. Si la concentration en phosphore est élevée, cette dissociation provoque une sursaturation des sites auto interstitiels qui doivent s'annihiler. Les sites d'annihilation sont rares dans le silicium monocristallin sauf en surface. Cela entraîne une rétro

diffusion des sites auto-interstitiels de phosphore. Le bore est moins sensible à la diffusion par couplage [10]

1.2. Influence de la solubilité limite

A de fortes concentrations (au-delà de $2-3 \cdot 10^{20}$ at.cm⁻³) la solubilité limite (Cs) des dopants est atteinte et des phénomènes de précipitation surviennent. Les atomes dopants se mettent à réagir les uns avec les autres, et lors de cette réaction les atomes ne sont plus actifs électriquement.

La solubilité limite est à la fois fonction du dopant et de la température. Pour quantifier cette concentration limite on utilise la loi d'Arrhenius :

<i>Dopants</i>	<i>Solubilité limite (cm⁻³)</i>
Bore	$9,2 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0.73 \text{ eV}}{k T}\right)$ (II.29)
Phosphore	$2,5 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0.62 \text{ eV}}{k T}\right)$ (II.30)
Arsenic	$1,3 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0.42 \text{ eV}}{k T}\right)$ (II.31)

Tableau II-4 Solubilité limite entre 700 et 1100°C. [10].

Le profile de dépôt du bore est conforme à la fonction d'erreur complémentaire (Erfc) pour les conditions intrinsèque, tandis que des non-linéarités existent aux concentrations supérieures. L'analyse de Boltzman-Matano [11] du bore révèle une légère accélération du coefficient de diffusion en volume par rapport aux valeurs intrinsèques et une variation proportionnelle à la concentration du bore. Pour le bore il n'y a pas de différence entre la solubilité limite et la concentration maximum en charge électrique.

1.3. Influence du champ électrique induit

Lors de l'introduction de dopants dans le silicium, les atomes dopants sont ionisés. Il faut donc considérer le déplacement simultané de donneurs (ou accepteurs) ionisés et d'électrons (ou de trous) lors de la diffusion thermique. Les deux espèces chargées n'ont pas la même mobilité. Pour rétablir l'équilibre, un champ interne est créé, permettant le déplacement des espèces les plus lentes et ralentissant celui des espèces les plus rapides. Le flux d'impuretés est donc modifié et apparaît sous la forme [12] :

$$J = -D \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1+4\left(\frac{n_i}{c}\right)^2}} \right] \frac{\partial c}{\partial x} = -D_{eff} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{II.32})$$

Où n_i (cm^{-3}) est la concentration intrinsèque à la température de diffusion

c (cm^{-3}) la concentration en impuretés ionisées.

D_{eff} (cm^2s^{-1}) est le coefficient de diffusion effectif. Il prend en compte l'effet dû au champ électrique interne. Ce coefficient effectif varie en fonction de la concentration en ions, et donc en fonction de la concentration en impuretés dopantes.

On appelle h , le facteur d'accélération dû au champ électrique :

$$h = 1 + \frac{1}{\sqrt{1+4\left(\frac{n_i}{c}\right)^2}} \quad (\text{II.33})$$

A une température donnée, pour une concentration intrinsèque n_i :

– Si la concentration en impuretés est faible ($c \ll n_i$), alors $D_{eff} = D$: Il n'y a pas d'effet du champ électrique interne.

– Si la concentration en impuretés est forte ($c \gg n_i$), alors $D_{eff} = 2D$. Au maximum, l'effet du champ électrique interne peut conduire à une valeur du coefficient de diffusion deux fois plus grande et donc à une accélération de la diffusion dans le volume. L'effet du champ induit réduit le gradient de concentration en surface car le champ aide au déplacement des ions sur la majeure partie de la région où la concentration en impuretés est élevée.

Le champ interne peut expliquer certaines augmentations du coefficient de diffusion et donc de la longueur de diffusion. Ainsi, dans le cas du bore, le profil est proche du profil erreur complémentaire pour une température de 850°C . Par contre, il se modifie à mesure que la température augmente (figure II-7). En effet, le champ interne a dans ce cas un effet et le

coefficient de diffusion devient dépendant de la concentration intrinsèque, qui, elle même dépend de la température.

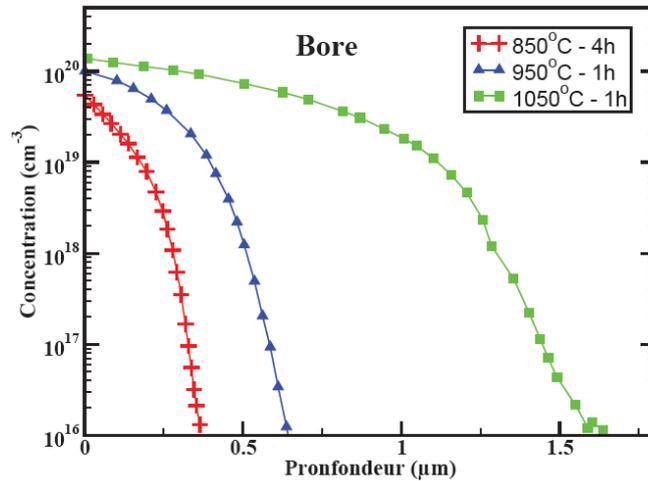


Figure II-7 Profils de concentration du bore pour différentes températures et différents temps de pré dépôt [8].

2. Les paramètres technologiques

2.1. La diffusion latérale.

Dans la résolution des équations de Fick, nous avons par approximation considéré que la diffusion n'avait lieu que dans une seule direction, soit dans la profondeur de la plaque. Il sera cependant nécessaire dans certain cas de tenir compte de la diffusion latérale pouvant se produire au cours du procédé de diffusion. Celle-ci aura une importance lors de l'utilisation de masque barrière à la diffusion [5] ou encore lors de procédé de dopage avec des plaques accolées (back-to-back) pour une diffusion sur une seule face.

2.2. Influence de l'oxydation

2.2.1. *La diffusion améliorée par l'oxydation – OED*

Il a été remarqué, que quelle que soit le type de diffusion (bore ou phosphore), une diffusion sous ambiance d'oxygène favorise fortement la diffusion. Ce phénomène est appelé couramment dans la littérature : Diffusion Améliorée par l'Oxydation (Oxidation Enhanced Diffusion – OED). Les principaux effets de l'OED dépendent fortement de la nature de l'impureté dopante dont la diffusion est généralement accélérée ou diminuée par les propriétés suivantes [13] :

– L'OED est plus importante pour une oxydation en atmosphère humide que pour une atmosphère d'oxygène sec, ce qui est directement lié à l'augmentation de la vitesse d'oxydation.

- Pour chacun des dopants, l'accélération dépend de l'orientation du substrat, l'OED étant plus prononcée pour les orientations (100) que (111).
- La durée de la diffusion influence également l'accélération de la diffusion.
- L'importance relative de l'OED augmente quand la température diminue
- L'addition de composés chlorés diminue l'OED.
- Une diffusion retardée est observée pour le phosphore et le bore dans certaines conditions expérimentales : oxydation de Si (111) à température très élevée pendant des temps très longs
Par ailleurs, il a été montré qu'un recuit oxydant injecte des auto-interstitiels dans le silicium et favorise ainsi la diffusion des éléments utilisant les auto-interstitiels tels que le bore et le phosphore [14]. Le recours à l'OED montre donc que le mécanisme atomique de la diffusion du bore et du phosphore est réalisé préférentiellement par les atomes placés en position auto-interstitiels.

2.2.2. La redistribution en ambiance oxydante

Les mécanismes de diffusion des impuretés sont modifiés au cours de l'étape de redistribution (ou drive-in en anglais) lorsque celle-ci est réalisée sous ambiance oxydante. Deux paramètres influencent particulièrement cette redistribution [5], [15]:

– **Le coefficient de ségrégation m** : Ce coefficient est défini par le rapport des concentrations en impureté à l'équilibre dans les deux phases (silicium et oxyde), après redistribution

$$m = \frac{\text{Concentration à l'équilibre de l'impureté dans le silicium}}{\text{concentration à l'équilibre de l'impureté dans l'oxyde}}$$

On retiendra que le coefficient de ségrégation varie suivant la nature de l'impureté qui diffuse. Ce coefficient est donné par le tableau II-5 pour les deux principaux dopants que l'on utilisera.

Impuretés	coefficient de ségrégation
Bore	0.1 à 0.3
Phosphore	10

Tableau II-5 Coefficient de ségrégation d'impuretés à l'interface SiO₂/Si [3].

- Les coefficients de diffusion de l'impureté dans l'oxyde et dans le silicium :

Selon les valeurs des coefficients de diffusion dans le silicium et dans l'oxyde, les particules vont diffuser plus ou moins rapidement dans l'un ou dans l'autre. Ainsi, l'impureté pourra s'échapper à travers l'oxyde, si le coefficient de diffusion est élevé dans ce dernier.

Le coefficient de ségrégation et le coefficient de diffusion permettent de déduire la distribution de l'impureté dans l'oxyde et dans le silicium dans quatre cas différents (Figure II-8).

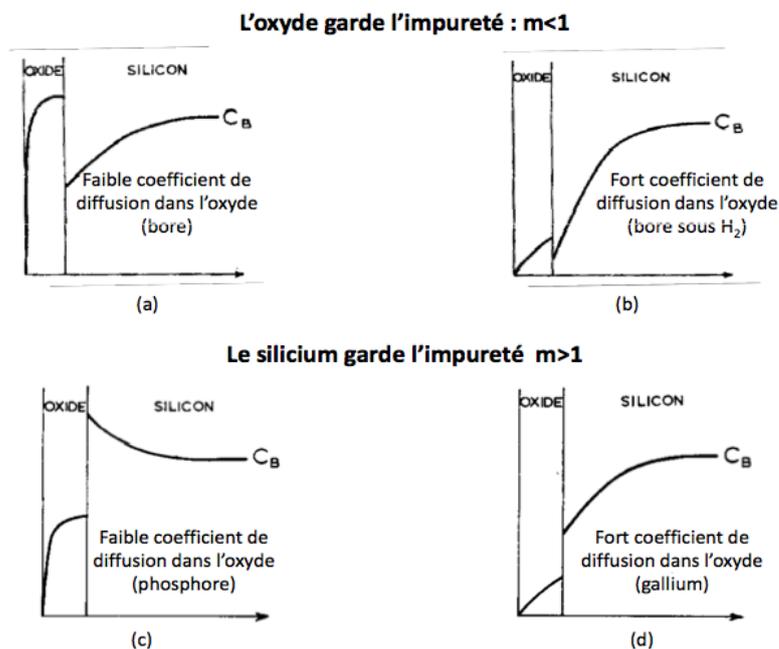


Figure II-8. Redistribition des impuretés dans le silicium après une oxydation thermique [14].

On considère ici que la concentration en impureté dans le substrat est constante et égale à C_B . Dans les deux premiers cas (a et b), le coefficient de ségrégation est inférieur à 1. Ceci signifie que l'impureté va donc avoir tendance à diffuser davantage dans l'oxyde que dans le silicium : il y a donc déplétion de l'impureté dans le silicium. Dans le cas où le coefficient de diffusion dans

l'oxyde est faible, l'impureté a tendance à rester dans l'oxyde (cas (a), bore). Par contre s'il est élevé, l'impureté s'échappe de l'oxyde (cas b, bore sous H₂). Dans ce cas, la déplétion de l'impureté est encore plus importante. Dans les deux autres cas (c et d), le coefficient de ségrégation est supérieur à 1. L'impureté a tendance à rester dans le silicium plutôt que dans l'oxyde. Si le coefficient de diffusion est faible dans l'oxyde, on observe un amoncellement d'impureté à l'interface oxyde/silicium (cas c, phosphore). S'il est élevé, l'impureté va avoir tendance à fuir de l'oxyde vers l'extérieur (cas d, gallium), il y a aussi déplétion de l'impureté. Si l'on considère un substrat de concentration constante égale à C_B , le profil de diffusion, normalement gaussien, sera modifié après l'étape de redistribution sous ambiance oxydante. Les premiers nanomètres montrent l'effet de la déplétion due à la présence de l'oxyde (Figure II-9).

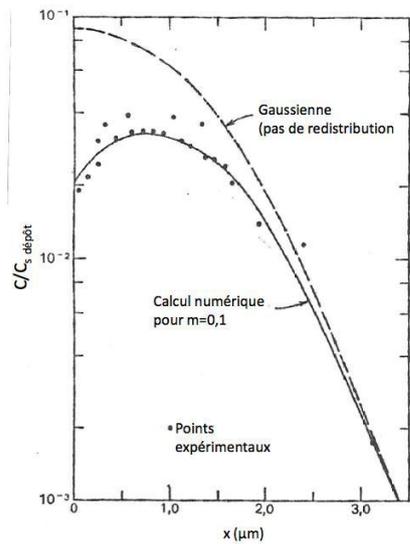


Figure II-9. Redistribution d'une couche Bore sous ambiance oxygénée [12]

III. Etat de l'art de la diffusion bore pour la formation des émetteurs p+ et enjeux à leur développement

1. Les procédés de diffusion Bore

Dans le processus de dopage par diffusion, il est nécessaire d'utiliser un four généralement composé par un ou plusieurs tubes en quartz permettant le dopage simultané de plusieurs plaques de silicium. Dans la technologie des cellules solaires photovoltaïques, la température de diffusion varie entre 800°C et 1200°C. Les procédés de diffusion vont dépendre de la nature des sources de dopants. Il existe trois grands types de sources : gazeuses, liquides ou solides.

Le bore possède une très forte solubilité dans le silicium et sa concentration active en surface peut aller jusqu'à $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [16]. La réaction de diffusion en surface du substrat permettant la formation de la jonction est formée entre le trioxyde de Bore (B_2O_3) et le silicium (Si) suivant la réaction chimique :



Quelque soit la nature de la source dopante, lors de la formation de la jonction bore le B_2O_3 est composée trouvant à l'intérieure le verre de Bore BSG (Boron Silicate Glass en anglais) permettant la diffusion du bore durant l'étape de redistribution.

Dans cette partie nous présenterons, les principales méthodes pour la fabrication des émetteurs dopés bore par diffusion ainsi que leurs réactions chimiques.

❖ A partir de sources liquides

Les dopants liquides sont liquides à température ambiante mais facilement vaporisées. Un gaz porteur passe à travers du conteneur de la source liquide (appelé bulleur), et vient se charger en vapeurs de la source dopante qui sont alors diffusées à l'intérieur du tube. L'injection complémentaire d'oxygène et d'azote permettent de réaliser la réaction.

Parmi les sources liquides, le tribromure de bore (BBr_3) est l'une des plus courantes actuellement sur le marché [17]. La formation du trioxyde de Bore à partir de cette source se traduit par la réaction chimique suivante :



❖ A partir de sources gazeuses

Les dopants gazeux sont introduits directement dans le tube ou bien avant d'être introduits ils peuvent être dilués en amont de l'injecteur par un autre gaz porteur tel que l'azote. Les sources

gazeuses permettant la formation du verre de bore [18], [19] sont le diborane (B_2H_6) et le trichlorure de bore (BCl_3). La relation chimique se traduit par l'expression :



Dans ce procédé de diffusion il n'y a pas de bulleur dans le système.

❖ A partir de sources solides

Dans ce cas, une nacelle dopante est disposée dans le tube. Les sources dopantes solides sous forme de plaquettes sont disposées entre les plaques adjacentes de silicium ou juste à côté. L'azote et l'oxygène sont utilisés comme gaz porteurs, leurs débits à l'intérieur du tube sont contrôlés.

Parmi les sources solides, on distingue plus particulièrement le nitrure de bore BN [20], [21]. Cette source est disponible sous forme de dépôt sur le wafer en céramique. Le substrat est constitué de deux faces déposées avec du nitrure de bore qui est préalablement oxydé à haute température sous atmosphère oxygénée (25%) pour former en surface le B_2O_3 :



Ces techniques de dopage par source solide sont difficilement industrialisables car elles utilisent de l'espace à l'intérieur du tube ce qui réduit le nombre de wafers pouvant être dopés simultanément.

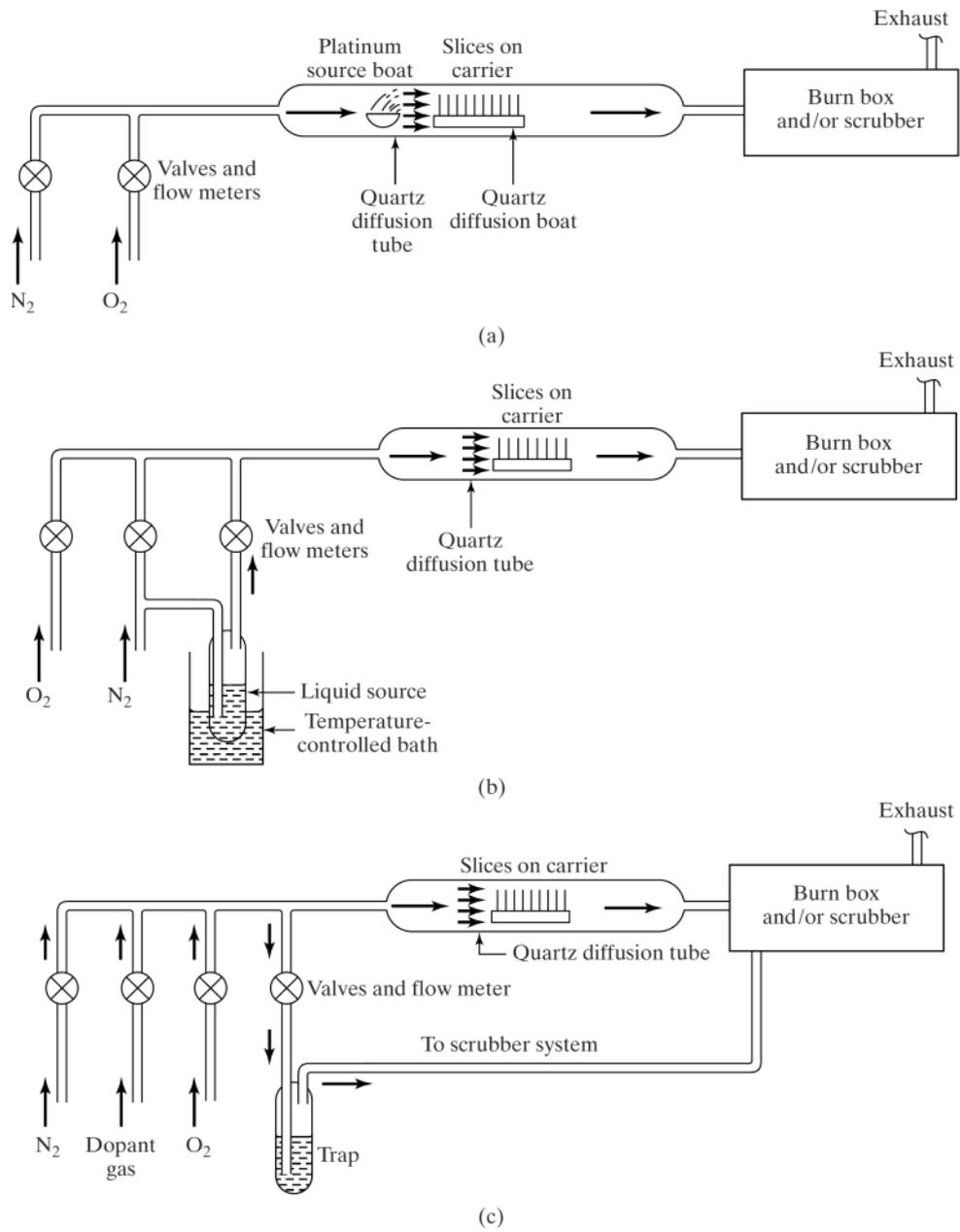


Figure III-10 Les procédé de diffusion : a) source solide, b) source liquide, c) source gazeuse [16].

2. Contraintes au développement des émetteurs dopés Bore (p+)

Le dopage bore permet la formation de l'émetteurs p+ des cellules solaires au silicium type n, c'est une étape clé dans la fabrication de ces dernières. Cependant, la formation des émetteurs Bore à haute performance et à faible coût a été une barrière pour la croissance des cellules solaires de type n, à savoir :

- la formation de la couche riche en bore (BRL) pendant la diffusion,
- Une bonne passivation de l'émetteur p+
- et la métallisation des contacts.

a. La couche riche en bore (BRL)

Les processus de diffusion B les plus courants utilisés pour fabriquer des cellules solaires de type n résultent de la formation de BRL indésirable qui se situe entre le verre de borosilicate (BSG) et la région p+ [22]- [23]. Elle est constituée d'un précipité SiB₆. Le BRL est connu comme un site de recombinaison élevée et peut interférer avec la passivation de surface [23]- [24]. Il a été signalé que le BRL peut également provoquer une dégradation de la durée de vie en vrac due aux défauts de cristaux résultant des différents coefficients de dilatation thermique entre BRL et Si, qui se produit lors du refroidissement [24] [25]. Étant donné que la passivation de surface et la durée de vie en vrac sont la clé des cellules solaires à haute efficacité, le BRL doit être éliminé pour atteindre des cellules solaires de type n de haute efficacité. L'oxydation thermique est souvent utilisée pour éliminer le BRL, mais elle entraîne une dégradation dans la durée de vie en vrac en raison de l'injection d'impuretés du BRL en vrac [23], [26]. Kessler et. Al. a rapporté que la dégradation à vie du transporteur peut être évitée soit en limitant la température du processus à 850 ° C, mais aussi en empêchant la formation de BRL ou en recouvrant le BRL par une étape d'entraînement dans une atmosphère oxydante [24].

Lors de l'étape de pré-dépôt la formation de l'oxyde dopé (B₂O₃) aussi appelé verre de borosilicate (BSG), contient d'une part de la silice SiO₂ et d'autre part le trioxyde de bore (B₂O₃), qui joue le rôle de source dopante pendant la diffusion.

Cependant selon les conditions de diffusion, les réactions suivantes peuvent aussi se produire :



Les réactifs créés lors de la diffusion peuvent ainsi entraîner la formation de SiB (réaction II-37). Il existe un moyen simple de remarquer la présence de SiB. Il faut voir l'affinité de la surface du

substrat avec l'eau, une fois que la diffusion est établie (le BSG est déposé complètement). En effet la couche BRL est une phase hydrophile, contrairement au silicium. Si la surface est hydrophile, le SiB est présent. Si elle est hydrophobe, il n'y a pas de SiB. Ce composé est insoluble dans l'acide fluorhydrique, qui par contre permet de dissoudre le BSG formé [16].

b. Passivation des émetteurs p+

La recombinaison des porteurs dans le silicium est l'un des mécanismes de perte les plus importants dans les cellules solaires conventionnelles, et les pertes de recombinaison doivent être diminuées afin d'obtenir des cellules solaires à haute performances. Les pertes de recombinaison sont réduites en passivant les émetteurs en utilisant des films diélectriques.

Les techniques de passivation de surface sont également différentes pour les cellules solaires type N par rapport au type p. Etant donné que les durées de vie sont élevées (~ 700 μ s) les performances d'une cellule type N dépend sensiblement de la qualité de passivation de l'émetteur dopé bore.

Généralement, pour une cellule conventionnelle de type p à émetteur dopé phosphore, le dépôt d'une couche de nitrure de silicium (SiN_x) par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition en anglais) est favorisé comme méthode de passivation. Celle-ci étant réalisée à basse température (< 400°C), elle n'entraîne pas de dégradation du substrat ni de modification de l'émetteur. Le nitrure de silicium hydrogéné amorphe, a-SiN_x: H, est commun pour la passivation de l'émetteur n+ des cellules solaires de silicium p-type [27], [28]. Il existe deux effets avantageux de a-SiN_x: H sur la passivation. La passivation chimique due à la liaison inter faciale se produit entre la couche a-SiN_x: H et le substrat de silicium, tandis que la passivation à effet de champ est causée par une charge positive fixe près de la surface du silicium [29]. De même, les couches a-SiN_x: H jouent souvent le rôle important de la couche antireflet. Cependant plusieurs études montrent que ce dernier n'est pas le plus adapté à la passivation des émetteurs bore [30], [31]. Puisque les émetteurs dopés bore utilisés pour les cellules de type n sont raisonnablement profonds (60 à 100 ohm/sq) afin d'obtenir une résistance de contact faible et diminuer les recombinaisons sous les contacts, la couche de nitrure génère des défauts qui créent de plus grandes sections de capture des électrons [32] et qui par conséquent dégradent la passivation. Cette dégradation est attribuée à la présence des charges positives qu'il contient et qui ne sont pas adaptées à la passivation des liaisons pendantes des émetteurs dopés bore profonds et fortement concentrés [16].

Le SiN_x n'est par conséquent pas le meilleur choix de passivation pour les émetteurs bore même s'il demeure utilisé dans plusieurs travaux de recherches sur les cellules de type n. C'est pourquoi plusieurs solutions alternatives sont largement étudiées par la communauté scientifique.

Plusieurs études ont montré, les propriétés avantageuses de la couche de passivation formée par le dioxyde de silicium (SiO_2). En effet la formation d'une petite couche à l'interface suffit pour permettre une bonne passivation des émetteurs dopés bore. Cette solution simple est généralement réalisée par la formation d'un oxyde thermique à l'interface [33]. L'inconvénient de ce dernier est élaboré par des procédés à haute température qui augmentent le budget thermique du substrat et qui ont tendance à le dégrader. D'autre part, les profils des émetteurs bore passivés thermiquement par le SiO_2 montre une zone de déplétion en surface principalement due à la grande solubilité du bore dans l'oxyde. Cette baisse de concentration en surface de l'émetteur est accélérée par la température et entraîne une concentration plus importante de bore dans l'oxyde qui contribue à abaisser l'efficacité de ce type de passivation pour les émetteurs fortement dopés [34]. Cependant les hauts rendements obtenus par les cellules de type n utilisant cette passivation en fait une solution alternative au SiN_x . Cette couche de passivation pouvant être complétée par une couche de nitrure de silicium standard qui vient former alors la couche antireflet [35].

Parmi toutes les techniques de passivation possibles, on distinguera que le dépôt d'une fine couche d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) à la surface de l'émetteur bore par dépôt de couche atomique (ALD) est l'une des meilleures solutions. Contrairement aux $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ (PECVD), Al_2O_3 (ALD) porte des densités de charges négatives, et n'introduit pas de couche d'inversion mais plutôt une couche d'accumulation. Cela fournit un degré de passivation sur l'effet de champ qui réduit la vitesse de recombinaison de surface et permettent d'obtenir de très hauts rendements sur les cellules de type n [36], [37].

c. La métallisation

La métallisation des contacts est également une contrainte au développement des émetteurs bore par conséquent au développement des cellules solaires type n. La qualité des contacts des ces dernières est essentielle pour obtenir des rendements élevés en énergie et leur optimisation prévoit deux objectifs principaux: faible résistivité des contacts entre les cellules solaires et l'émetteur, et des contacts à faible résistance de ligne. La technologie industrielle standard pour former des contacts de cellules solaires est la sérigraphique d'une pâte métallique, suivie d'un Firing des contacts. Les principaux avantages du traitement de la sérigraphique sont sa simplicité et son débit élevé. Pour la formation des contacts métalliques des émetteurs p+, il faut trouver le bon compromis entre l'émetteur bore et les conditions de recuit des encres qui seront utilisés. L'encre se compose généralement d'un mélange d'argent avec un faible pourcentage d'aluminium. Elle doit venir contacter l'émetteur en surface tout en traversant les couches de passivation et d'antireflet.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions théoriques de la diffusion thermique. Les mécanismes de diffusion des atomes sont dépendants de l'élément à diffuser, la prise en compte de ces mécanismes au sein de la matrice du silicium est primordial afin de pouvoir modéliser le profile de diffusion. Le coefficient de diffusion variera suivant l'impureté dopante et la température de diffusion choisie. Le procédé de dopage Bore du silicium est généralement composé par deux étapes clés: l'étape de pré-dépôt et l'étape de redistribution qui permettent de définir les paramètres et les conditions de la diffusion. Pour la réalisation des émetteurs bore p^+ plusieurs sources dopantes (liquide, gazeuse ou solide) peuvent être utilisées. Ce nouveau procédé de dopage émergeant dans l'industrie photovoltaïque s'appuie sur des équipements déjà existant pour les émetteurs phosphore n^+ .

Bibliographie du Chapitre II

- [1] D. Mathiot, «Dopage et diffusion dans le silicium,» disponible sur : www-iness.c-strasbourg.fr/~mathiot/ressourceDopageDiff.pdf, Cours DEA, InESS Strasbourg.
- [2] S. M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology*, Wiley, 2002.
- [3] W. Scotten, *Diffusion in silicon*, IC Knowledge LLC, 2000.
- [4] B. Bazer-Bachi, *Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium*, INL, Lyon, France: PhD, 2010.
- [5] S. M. Sze, «*Semiconductor devices Physics and Technology*,» 2002.
- [6] S. Coutanson, *Étude Du Dopage Laser En Phases Solide Et Liquide : Application À La Formation De Jonctions Ultra-Minces Dans Le Silicium*, Strasbourg I France, Université Louis Pasteur: PhD, 2008.
- [7] N. Rodriguez, *Diffusion des dopants dans les dispositifs de la microelectronique : Co-diffusion de l'arsenic et du phosphore dans le silicium monocristallin, Etudes unidimensionnelle et bidimensionnelle*, Marseille, Université Paul Cézanne: Phd, 2008.
- [8] F. Boucard, *Modélisation de la diffusion des dopants dans le silicium pour la réalisation de jonctions fines*, Université Louis Pasteur: PhD, 2003.
- [9] A. Ural, P. B. Griffin et J. D. Plummer, «Fractional contributions of microscopic diffusion mechanisms for common dopants and self-diffusion in silicon,» *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 6440-6446, 1999..
- [10] S. Solmi, E. Landi et F. Bruffaldi, «High-Concentration Boron Diffusion in Silicon : Simulation of the Precipitation Phenomena,» *Journal of Applied Physics*, vol. 68, n° 17, p. 3250, 1990.
- [11] C. Kim, Z. Zhu, R. Kang et K. Shono, «Boltzmann-Matano Analysis of Boron Profiles in Silicon,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, pp. 2962-2964, 1984.
- [12] A. S. Grove, *Physics And Technology Of Semiconductor Devices*, 1967.
- [13] D. Mathiot, «Diffusion modelling from a fundamental view point,» chez *Proceeding of the 5th International Symposium on Silicon Materials Science and Technology*, 1986.
- [14] R. B. Fair, «Oxidation, Impurity Diffusion, and Defect Growth in Silicon---An Overview,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 128, pp. 1360-1368, 1981.

- [15] A. S. Grove, O. Leistiko et C. T. Sah, «Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon,» *Journal of Applied Physics* , vol. 35, n° 19, p. 2695, 1964..
- [16] O. Cyril, *Dopage bore du silicium multicristallin de type n : application a la fabrication de cellules photovoltaïques par un procédé industriel*, Montpellier: PhD, 12 Décembre 2011.
- [17] L. Yang, J. Yang, X. Fang, Y. Shi, J. Wang, Q. Ye, J. Huang, X. Li et C. Wu, «Boron Diffusion of the Silicon Solar Cell with BBr₃,» *chez in Proceedings of ISES World Congress*, 2007.
- [18] F. Ren, W. S. Hobson, J. R. Lothian, J. Lopata, J. A. Caballero, S. J. Pearton et M. W. Cole, «High rate dry etching of InGaP in BCl₃ plasma chemistries,» *Applied Physics Letters*, vol. 67, p. 2497, 1995.
- [19] F. Sarubbi, L. K. Nanver et T. L. M. Scholtes, «High Effective Gummel Number of CVD Boron Layers in Ultrashallow p+n Diode Configurations,» *Electron Device, IEEE*, vol. 57, n° 16, pp. 1269 - 1278, 2010.
- [20] M. Shohno et K. Hirayama, «CVD-BN for Boron Diffusion in Si and Its Application to Si Devices,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 122, pp. 1671-1676, 1975..
- [21] K. Choong-Ki et K. Kyeong-Tae, «Formation of shallow p+-n junctions using boron-nitride solid diffusion source,» *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 8, pp. 569-571, 1987.
- [22] P. Negrini, A. Ravaglia et S. Solmi, «Boron predeposition in silicon using BBr₃,» *Journal of Electrochemical Society* ., vol. 125, n° 14, p. 609–613., 1978.
- [23] K. Ryu, A. Upadhyaya, V. Upadhyaya, A. Rohatgi et Y. Ok, «High efficiency large area n-type front junction silicon solar cells with boron emitter formed by screen printing technology,» *Progress in Photovoltaic: Research and Applications*, vol. 23, n° 11, p. 119–123, 2015.
- [24] M. Kessler, T. Ohrdes, B. Wolpensinger et N. Harder, «Charge carrier lifetime degradation in Cz silicon through the formation of a boron-rich layer during BBr₃ diffusion processes,» *Semiconductor Science and Technology*, vol. 25, n° 15, p. 055001, 2010.
- [25] P. Cousins et J. Cotter, «The influence of diffusion-induced dislocations on high efficiency silicon solar cells,» *IEEE Transactions on Electron Devices* , vol. 53, n°13, p. 457–464, 2006.
- [26] P. S. Pheng, L. Wensheng, B. Wolpensinger, M. Kessler et D. Macdonald, «Tradeoffs between impurity gettering, bulk degradation and surface passivation of boron-rich layers on silicon solar cells,» *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, n°11, p. 261–266, 2013.

- [27] R. Hezal et R. Schoner, «Plasma Si nitride—A promising dielectric to achieve high-quality silicon MIS/IL solar cells,» *Journal of Applied Physics*, vol. 52, n°14, p. 3076, 1981.
- [28] W. Soppe, H. Rieffe et A. Weeber, «Bulk and surface passivation of silicon solar cells accomplished by silicon nitride deposited on industrial scale by microwave PECVD,» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 13, p. 551–569, 2005.
- [29] A. G. Aberle, «Crystalline Silicon Solar Cells: Advanced Surface Passivation and Analysis,» *University of New South Wales, Sydney*, 1999.
- [30] W. L. F. Chen, «PECVD Silicon Nitride for n-type silicon solar cells,» Centre for photovoltaic engineering, New South Wales, Sydney, Australia, 2008..
- [31] N. M. Nursam, Y. Ren et K. J. Weber, «PECVD Silicon Nitride Passivation on Boron Emitter: The Analysis of Electrostatic Charge on the Interface Properties,» *Advances in OptoElectronics*, p. 487406, 2010.
- [32] P. Altermatt, H. Plagwitz, R. Bock, J. Schmidt, M. Brendel, M. Kerr et A. Cuevas, «The surface recombination velocity at boron-doped emitters: Comparison between various passivation techniques,» chez *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Dresden Germany, 2006.
- [33] N. M. Nursam, K. J. Weber, Y. R. H. Jin et P. Smith, «Investigation of interface properties in oxide passivated boron diffused silicon,» *Current Applied Physics*, vol. 10, pp. S361-S364, 2010.
- [34] J. Benick, B. Hoex, O. Schultz et S. W. Glunz, «Surface passivation of boron diffused emitters for high efficiency solar cells,» chez *Photovoltaic Specialists Conference, 33rd IEEE*, San Diego, USA, 2008.
- [35] Y. Larionova, V. Mertens, N. Harder et R. Brendel, «Surface passivation of n-type Czochralski silicon substrates by thermal-SiO₂/plasma-enhanced chemical vapor deposition SiN stacks,» *Applied Physics letters*, vol. 96, n°13, p. 032105, 2010.
- [36] V. D. Mihailetchi, Y. Komatsu, G. Coletti, R. Kvande, L. Arnberg, C. Knopf et a. L. J. G. ". i. ., V. K. Wambach, «High efficiency industrial screen printed n-type solar cells with boron emitter,» chez *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, San Diego, USA, 2008.
- [37] A. Richter, J. Benick, M. Hermle et S. W. Glunz, «Excellent silicon surface passivation with 5 Å thin ALD Al₂O₃ layers: Influence of different thermal post-deposition treatments,» *physica status solidi: Rapid Research Letters (RRL)*, vol. 5, pp. 202-204, 2011.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA FORMATION DE L'EMETTEUR BORE POUR LA FABRICATION DES CELLULES SOLAIRES

Introduction

La formation de l'émetteur via une diffusion Lydop BCl_3 est bien connue et utilisée avec succès au sein de l'industrie de production des cellules photovoltaïques à travers le monde [1]. Parmi les technologies des cellules solaires émergentes, nous distinguons plus particulièrement les cellules à base de silicium de type n à émetteur dopé bore. En effet, l'intérêt porté à cette structure par la communauté scientifique montre son potentiel pour l'augmentation de la production industrielle dans les prochaines années (voir histogramme Figure I.10).

Ce procédé de dopage au Bore est basé sur une source dopante très peu utilisée pour la fabrication des émetteurs de cellules photovoltaïques : le trichlorure de Bore (BCl_3). La diffusion BCl_3 dans le four Lydop bore pour la formation des émetteurs p^+ est la solution la mieux adaptée permettant de diminuer les coûts de production tout en assurant une bonne production à l'échelle industrielle.

Dans ce chapitre, nous présentons d'une façon détaillée un four de diffusion Lydop bore disponible au sein de l'entreprise IRYSOLAR (Montpellier), filiale de recherche et de développement de la société qui détient son brevet « SEMCO ENGINEERING », une comparaison a été établie entre le Lydop® bore et le Lydop®phosphore.

La simulation numérique multidimensionnelle de la diffusion du bore est d'une grande pertinence pour l'amélioration de la cellule solaire au silicium cristallin de type n.

Un travail d'optimisation des paramètres de la diffusion a été mené en utilisant le module ATHENA/SILVACO. Nous décrivons la structure de la cellule solaire type n à simuler et nous ferons une étude de simulation à deux dimensions effectuée sous ATLAS/SILVACO en exposant les résultats obtenus par simulation numérique, les résultats sont présentés et discutés.

I. Description du four de diffusion Lydop

Le four Lydop (Leak tight Yield Doping) a été développé et breveté par la société Semco Engineering, basée à Montpellier. Ce procédé de dopage est une combinaison entre la diffusion à pression atmosphérique et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à basse pression [2]. L'équipement utilisé pour le développement du procédé Lydop du dopage bore est un four de quatre tubes. Les systèmes d'automatisations en amont et en aval permettent la gestion du chargement et du déchargement des tubes [3].

I.1. Intérêt du four à basse pression

Le four Lydop permet la diffusion des dopants à partir de sources liquides ou gazeuses (tableau III-1).

<i>Noms</i>	<i>Formule</i>	<i>Etat</i>
Tribromure de Bore	BBr_3	Liquide
Trichlorure de Bore	BCl_3	Gazeux
TriMethyleBorate (TMB)	$B(OHC_3)_3$	Liquide

Tableau 3-1. Les sources dopantes pour la diffusion Bore.

Dans le cas de la diffusion bore, la source dopante est le trichlorure de bore (BCl_3). C'est une source gazeuse déjà utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour les procédés de dopage. La composition du BCl_3 permet de produire du chlore ou de l'acide chlorhydrique (HCl) en présence de l'hydrogène (H_2) qui peuvent réagir avec les impuretés métalliques et assurent un bon gettering des plaques de silicium.

La diffusion à basse pression permet d'augmenter le libre parcours moyen des espèces dopantes dans le four et améliorer leur coefficient de diffusion entre les wafers. Par rapport à la diffusion à pression atmosphérique, le Lydop, présente les avantages suivants:

Une meilleure uniformité de la diffusion sur wafer et de wafer à wafer. Il est également possible de réduire la distance entre les wafers et augmenter ainsi la charge de wafers dans le tube de diffusion.

Une moindre condensation d'acide phosphorique H_3PO_4 . La diffusion du phosphore entraîne une formation d'acide phosphorique qui se condense dans le four. Dans le cas d'une diffusion sous basse pression, cette condensation est beaucoup moins importante que pour un four à pression

atmosphérique [4]. Cette condensation peut entraîner une dégradation des éléments du four par corrosion et a des répercussions sur la reproductibilité de la diffusion d'une diffusion à l'autre.

Une consommation de gaz et de précurseurs inférieure.

Le tableau III-2 permet d'établir une comparaison entre un four à pression atmosphérique et un four basse pression.

	Four Atmosphérique	Four basse pression (Lydop)
Wafers/run	250	500
Pression (mBar)	1000	100-500
Uniformité sur un wafer (50Ω□)	8%	4%
Uniformité wafer/wafer	9%	4%
Consommation en POCl ₃	100	12
Consommation en N ₂	100	65
Consommation en O ₂	100	50
Fréquence de nettoyage	100	30
Capacité de production (MWc)	12.5	20

Tableau III-2 Tableau comparatif entre la diffusion atmosphérique et la diffusion basse pression [3].

I.2. Le four Lydop

Le four est composé de quatre parties fonctionnelles distinctes :

- La chambre de réaction : élément tubulaire en quartz dans lequel se fait la diffusion. Il comprend plusieurs ouvertures pour les arrivées de gaz (azote, dopants, oxygène...), la mesure de température et l'extraction des gaz.
- Le panneau de gaz : comprenant les différentes vannes et débitmètres massiques nécessaires au contrôle de la quantité de gaz introduite dans le tube, il est relié au tube par les différentes arrivées.
- Un dispositif de pompage : composé d'une pompe et d'un ballast qui aide à la régulation de pression.
- Le système de fermeture : le four doit être fermé hermétiquement, une porte en quartz est placée au bout du tube, équipée d'un joint torique qui est protégé par un écran en quartz opaque afin d'éviter qu'il ne brûle

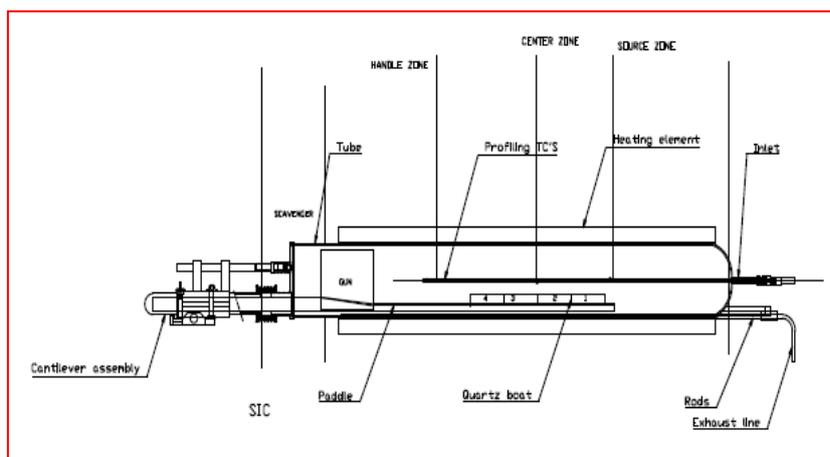


Figure III-1 Vue en coupe d'un tube de four LYDOP [3].

II. Principe de fonctionnement et caractérisation du four Lydop Bore

II.1. Le principe de fonctionnement

Basé sur le dopage par diffusion thermique de l'émetteur, le four à pression réduite permet d'augmenter la vitesse des gaz introduits à l'intérieur du réacteur et d'avoir une meilleure uniformité en surface de chaque wafer. Le contrôle du vide est obtenu par la régulation d'un flux d'azote directement injecté au niveau de la pompe. A l'intérieur du tube, seuls les gaz participant aux réactions de dopage sont présents. Un flux d'azote est tout de même présent dans le tube pour contrôler l'homogénéité des dépôts effectués. La technologie est adaptée pour améliorer au mieux la diffusion de l'impureté dopante à l'intérieur du tube.

II.2. Caractéristiques techniques

Les principales caractéristiques techniques du LYDOP Bore d'Irysolar sont détaillées dans le Tableau III.3 en comparaison au LYDOP Phosphore :

Caractéristiques	Lydop Bore	Lydop Phosphore
Pression (mbars)	50-500	100-600
Températures (°C)	600-1100	600-1100
N ₂ (sccm)	10000	10000
N ₂ Carrier (sccm)	10000	5000
BCl ₃ (sccm)	1000	x
POCl ₃ (mbar)	x	800-1000
O ₂ Dilute (sccm ¹)	1000	2000
O ₂ Mix (sccm)	5000	2000
Wafers/run	400 (b-b ²)	800 (b-b)
Espacement wafers (mm)	2,38	2,38
P.E.T ³ (wfs/h)	200	400

Tableau III-3 Comparaison des caractéristiques techniques du LYDOP Bore au LYDOP Phosphore.

La configuration actuelle du LYDOP Bore permet d'obtenir un dopage de 400 wafers de silicium simultanément (156x156) [3]. Pour cela, il est nécessaire d'ajuster le dopage et le positionnement des wafers aux différents formats disponibles car la répartition des gaz dans le tube peut être influencée par les caractéristiques géométriques des wafers. La qualité et le type du wafer utilisées peuvent avoir une influence sur le résultat final du procédé de dopage. La caractérisation principale du procédé de diffusion est effectuée par la méthode 4 pointes, cette mesure consiste à injecter un courant en surface de la plaque et mesurer la tension obtenue. Elle permet d'obtenir la mesure de la résistance carrée qui

¹ (sccm) : L'unité sccm, de l'anglais "standard cubic centimeters per minute", soit $\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ dans les conditions standard de température et de pression suivantes : $T = 0^\circ\text{C}$ et $P = 101\,325\text{ kPa}$.

² b-b (back to back)

³ P.E.T : Process Equipment Throughput

est le paramètre le plus couramment utilisé pour caractériser l'émetteur et l'uniformité des plaques après la diffusion. Généralement le fait de connaître la valeur de cette résistance permet l'ajustement des paramètres du procédé de diffusion comme nous le verrons plus loin.

II.3 Architecture du four Lydop Bore

Des modifications du procédé de diffusion phosphore ont été nécessaires pour la mise au point du procédé du nouveau procédé de dopage bore.

Les premières modifications ont été dans le panneau de gaz. Le bulleur utilisé par la source liquide (POCl_3) mais inutile pour la source gazeuse (BCl_3) a été remplacé par un mélangeur (Figure III-2). Ce dernier permet la dilution du BCl_3 dans de l'azote (gaz porteur) en amont de l'injection dans le tube. Cette modification a été suivie par le remplacement d'une vanne adaptée au gaz BCl_3 et l'implantation d'un nouveau contrôleur de débit appelé Mass Flow. L'aspect corrosif du BCl_3 a nécessité le remplacement le clapet d'ouverture et de fermeture du mass flow pour éviter sa détérioration prématurée. [3]

À l'arrière du tube, l'injection des gaz a été modifiée. Un double injecteur central permet l'injection du mélange d'azote (N_2 Carrier) et du gaz dopant BCl_3 associé à l'injection d'oxygène (O_2) alors qu'un double injecteur bas permet l'injection d'une seconde arrivée d'oxygène (O_2), d'hydrogène (H_2), et d'azote (N_2). Tous les gaz arrivant dans le four peuvent alors être utilisés au cours du procédé Lydop.

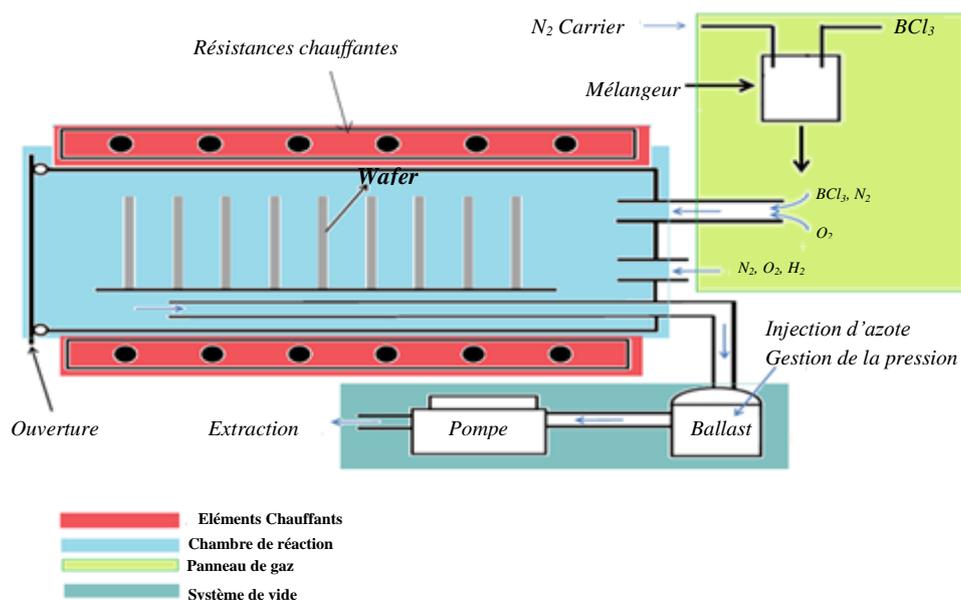


Figure III.2 Schéma d'injection des gaz et du système de pompage pour le Lydop Bore.

La deuxième modification a été dans le panneau de pompage. Afin d'obtenir un vide plus profond et plus rapide qu'avec le système de pompage utilisé dans le dopage phosphore, une nouvelle pompe a été placée pour assurer la régulation du procédé de dopage entre 50 et 500 mbar. Par ailleurs cette modification permet une bonne répartition des flux gazeux au sein du tube. La nouvelle pompe a permis une aspiration plus rapide des gaz avec un volume d'air trois fois supérieur à celui des pompes utilisées pour le procédé phosphore.

Aucune modification n'a été apportée aux éléments chauffants, car leur utilisation est convenable aux températures élevées du procédé de diffusion Bore. L'équipement est composé de trois zones de chauffe contrôlées en interne et en externe à l'aide de la canne de température interne et des thermocouples externes répartis le long du tube.

II.3.1 Logiciel de pilotage

En tenant en compte des modifications apportées aux panneaux de gaz ainsi que du système de pompage du four, le logiciel de pilotage MyCore, développé sous Labview a été lui aussi mis à jour. Le four est piloté par ce dernier, il est au cœur de l'équipement et permet d'élaborer les procédés de dopage en contrôlant tous les paramètres utilisés au cours du procédé. Il permet aussi la gestion et l'utilisation de plusieurs tubes en simultané. Les principaux paramètres contrôlables sur l'interface MyCore sont :

II.3.2 Le Management du process

Permet de concevoir « une recette » de dopage pour chaque nouvelle application souhaitée. Cette recette inclut toutes les étapes du procédé de dopage, elle intègre les principaux paramètres du dopage : le contrôle de la température, des flux gazeux, du chargement et du déchargement des wafers...

- ❖ Contrôle de la température : autorise la régulation des températures très élevées du procédé de dopage du silicium.
- ❖ Contrôle des flux de gaz : permet d'injecter précisément les quantités de gaz en régulant leur débit et en effectuant leurs mélanges dans des ratios demandés par les réactions chimiques du dopage.
- ❖ Chargement/Déchargement des wafers : permet de maintenir le haut rendement de l'équipement, la fiabilité et la répétition des procédés. Cette étape permet le pilotage du chargement et du déchargement automatique des wafers de silicium.

II.3.3 Présentation d'une recette de dopage standard

La recette de dopage peut être programmée via l'interface de pilotage et doit cependant être adaptée au type d'émetteur que l'on souhaite réaliser. Une recette de diffusion standard comporte quatre étapes majeures :

1. Dans la première étape, on charge les wafers dans la chambre de diffusion laquelle est mise sous vide alors que le four monte en température. Les paramètres de température et pression sont stabilisés avant d'amorcer l'étape suivante de diffusion..
2. Une étape dite de dépôt, « Deposit ». Lors de cette étape on injecte la source dopante dans une atmosphère oxydante. Cette étape permet la formation d'une couche dopante en surface des wafers qui constitue la source de diffusion de l'élément dopant pendant le procédé de dopage
3. L'étape de redistribution, « Drive in ». Cette étape se déroule dans une atmosphère neutre ou oxydante généralement à une pression de 300-500 mbar. Elle permet la redistribution de l'élément dopant à l'intérieur des wafers de silicium. Elle nécessite d'être parfaitement contrôlée en pression, en température, en temps et en débit de gaz. Elle permet la création de l'émetteur sur les wafers du silicium.
4. Lors de la dernière étape le *Backfill*, on abaisse la température pour stopper la diffusion et monter à la pression atmosphérique avant ouverture du tube et évacuation de la charge vers la zone de refroidissement et déchargement

II.4 La diffusion Bore

L'azote est injecté en tant que gaz porteur pour diluer le BCl_3 à l'entrée du tube, il assure une bonne homogénéité de l'atmosphère gazeux autour des wafers de silicium et de répartir le gaz dopant sur l'ensemble de la charge. L'uniformité du dopage à la surface des wafers et celle à travers le tube sont essentiellement réglées en jouant sur la pression et sur le débit de l'azote (N_2) à l'intérieur du réacteur. Une ambiance oxydante [5] est préférable avec un débit d'oxygène élevé pour la production du B_2O_3 stœchiométrique. L'oxyde de bore se dépose à la surface du silicium et constitue la source d'atomes de bore dopants. D'autre part, si l'oxygène est en quantité insuffisante, le B_2O_3 peut se dissocier pour former une couche riche en bore (BRL pour Boron Rich Layer) [6]. Il s'agit d'un composé à base de SiBx indésirable qui est difficile à éliminer de la surface du silicium (Chapitre II. III.2.1). Une étape d'oxydation supplémentaire peut être alors nécessaire pour oxyder la couche de SiBx et faciliter ainsi sa gravure après le procédé de dopage, cette couche sera plus détaillé dans la suite du chapitre.

Le procédé de dopage se fait suivant ces étapes (figure III-3):

- la formation de la couche d'oxyde suivant l'équation (III-1) permet de protéger le wafer de la Chlorine produite lors de la réaction du BCl_3 avec O_2 (l'équation (III-2))



- L'étape de pré-dépôt permet de former le verre de borosilicate (Boron Silicate Glass : BSG) à la surface des plaques de silicium suivant l'équation (III-2). Cette étape définit ainsi la concentration de dopant en surface



- L'étape de Drive-in permet la redistribution des atomes de bore contenus dans le verre de bore (B_2O_3) à l'intérieur du substrat de silicium. Cette étape permet de contrôler la profondeur de jonction de l'émetteur.



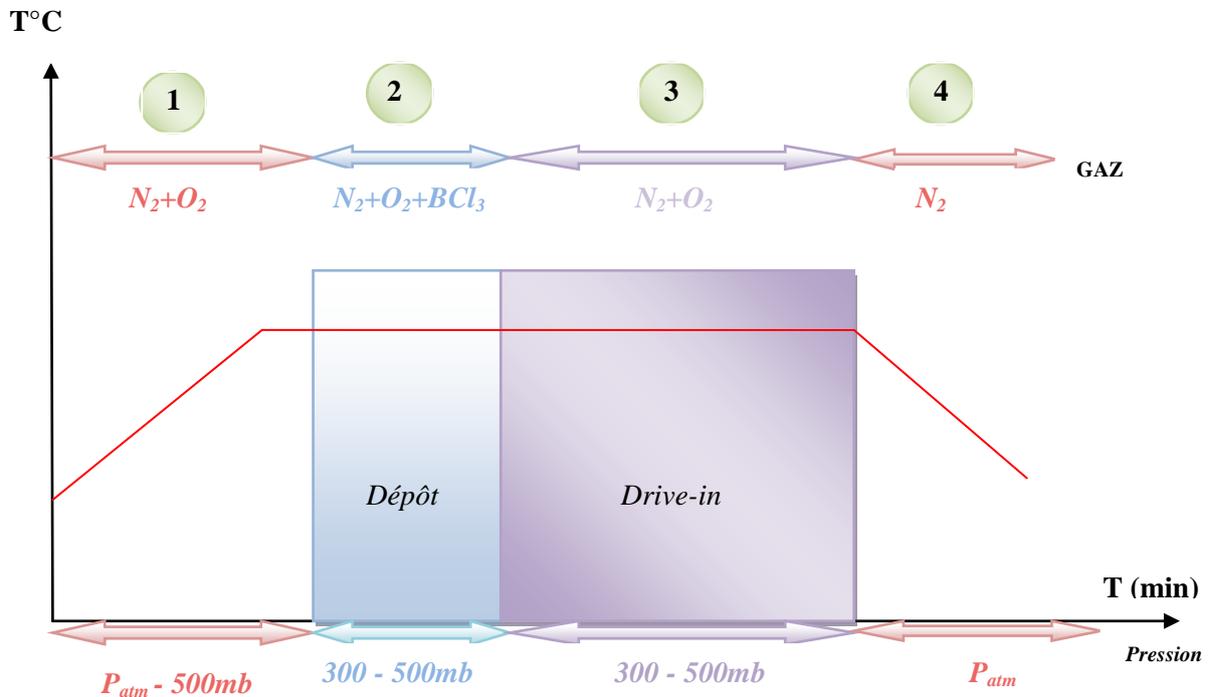


Figure III.3 schéma d'un procédé de diffusion

Les conditions de dépôt sont contrôlées par les principaux paramètres utilisés au cours du procédé Lydop:

- La pression
- Le débit des gaz (N_2 , O_2 et BCl_3)
- La température (de $900^\circ C$ à $1000^\circ C$)
- La durée des étapes: le pré-dépôt (15 à 30 min) et le Drive-in (3 à 30 min)

Ces paramètres permettent de fixer les conditions de dépôt à l'intérieur du four lors du procédé de dopage des wafers. Chaque modification de ces paramètres modifie le procédé de dopage. C'est pourquoi, il faut établir une « recette » de dopage adaptée au type d'émetteur choisi pour avoir un procédé de dopage reproductible. Dans la suite du travail, nous traitons l'impact de ces principaux paramètres sur les profils de diffusion sous le simulateur Silvaco® TCAD, en utilisant le model PLS (Phase-Lite-Silvaco) pour la diffusion des dopants inclus dans le module Athena® de Silvaco.

III. Le logiciel Silvaco®-TCAD

Silvaco® est un environnement de logiciel qui permet de concevoir et prévoir les performances des dispositifs à semi-conducteurs. Cet outil sert à la modélisation des composants électroniques avant leur fabrication. Il est employé par les compagnies de microélectronique dans le domaine de la recherche, du développement et de la conception de dispositifs. La CAD Silvaco inclut de nouveaux modèles physiques qui emploient des méthodes et des algorithmes numériques efficaces, de nouvelles techniques de maillage, l'optimisation des solutions lineaires.etc... tout en permettant d'obtenir des résultats de simulation très proches de ceux de la pratique.

Sous Silvaco® l'ensemble des outils de simulation et des outils interactifs permettant la conception et l'analyse de la plupart des dispositifs semi-conducteurs s'appel VWF (Virtual Wafer Fab) [7]. Le package Silvaco® est divisé en plusieurs modules. Dans le cadre de ce travail de thèse, les simulations sont effectuées par les modules ATHENA et ATLAS.

III.1. Le module Athena®

Athena est un simulateur 2D des processus utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs : la diffusion, l'oxydation, l'implantation ionique, la lithographie, la gravure et le procédé de dépôt. Il permet des simulations rapides et précises de toutes les étapes de fabrication utilisé dans l'optoélectronique, les composants de puissance, CMOS,... Athena® possède des extensions modulaires comme SSUPREM, ELITE, OPTHOLITH qui sont utilisées selon la modélisation souhaitée et du dispositif à simuler. Il permet aussi de fournir des informations importantes pour l'optimisation et la conception des procédés technologiques tels que la profondeur de jonction, la concentration des porteurs ...etc. Dans un cadre général, sous Athena®, le problème à simuler doit être spécifié en définissant :

- La géométrie initiale de la structure à simuler,
- L'ordre des étapes du processus qui doivent être simulées (par exemple, implantation, gravure, diffusion, ...),
- Les modèles physiques à utiliser selon les cas.

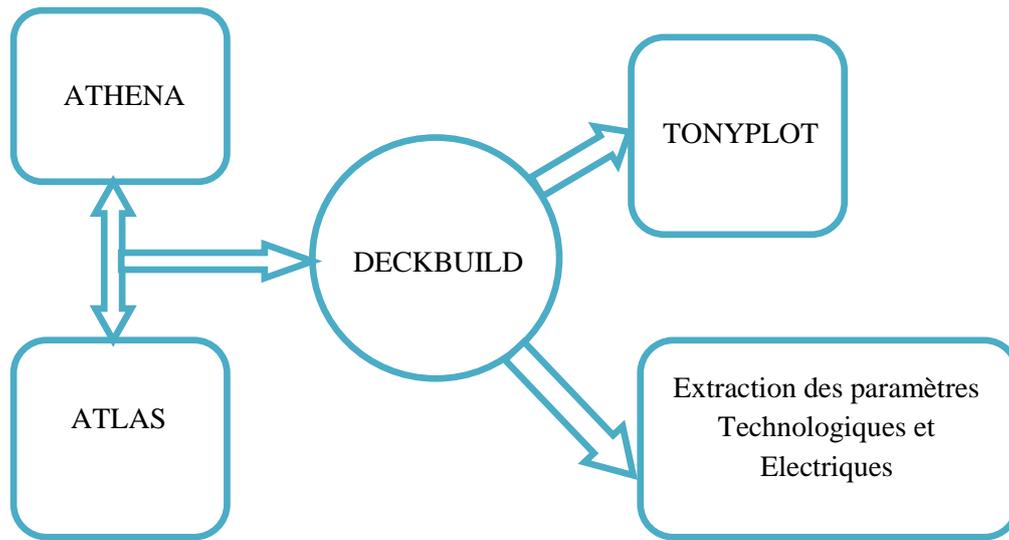


Figure III.4 Schéma Synoptique des modules utilisés dans la simulation TCAD-SILVACO.

III.2. Le module Atlas[®]

Atlas[®] est un simulateur de modélisation 2D et 3D des dispositifs basés sur la physique de semi-conducteurs.

Atlas[®] est capable de prédire les caractéristiques électriques des composants semi-conducteurs simulés, en associant les structures physiques spécifiques sous les conditions expérimentales et en un nombre fini de point formant le maillage. En appliquant les équations différentielles dérivées des lois de Maxwells sur ces nœuds, on peut simuler le transport des porteurs de charges dans la structure. Ceci nous permet de modéliser les performances et les caractéristiques électriques du dispositif final. La simulation des dispositifs sous Atlas[®] passe nécessairement par la définition physique du dispositif à simuler en spécifiant :

2. La structure physique à simuler,
3. Les modèles physiques à utiliser,
4. Les caractéristiques électriques qui doivent être simulées.

III.3. Deckbuild

C'est l'environnement où est défini le programme de simulation à travers des commandes spécifiques. De multiples simulateurs considérés comme des entrées peuvent être utilisés avec Deckbuild : ATHENA, ATLAS, SSUPREM3....

L'affichage des résultats de simulation tels que les paramètres électriques (tension de seuil, courant ...etc) et même les paramètres technologiques (profondeur de jonction, concentration de porteurs) est effectué à l'aide d'une fenêtre d'information (output window).

III.4 Tonyplot

Tonyplot est l'environnement, qui permet de visualiser les résultats des simulations en 1D, 2D ou 3D. Il donne des possibilités complètes pour la visualisation et analyse les caractéristiques de sortie (profil de dopage, caractéristique électrique, ...etc).

VI. Modèle de diffusion dans Athena[®]

Dans le chapitre II, il a été démontré que la diffusion des impuretés n'est possible qu'en mettant en jeu les défauts ponctuels structuraux du silicium. Il existe de nombreux modèles sur ce sujet [8], chacun ayant plus ou moins axé son développement sur la physique du problème. Le modèle de diffusion dans Athena[®] décrit comment les profils de diffusion des dopants sont redistribués après un traitement thermique dû au gradient de concentration et aux champs électriques internes. La diffusion des dopants dans Athena[®], repose sur un grand nombre de modèles spécifiques. Les trois principaux sont les suivants :

- Le modèle de diffusion de Fermi (The Fermi diffusion model).
- Le modèle de diffusion bidimensionnelle (The two dimensional diffusion model).
- Le modèle de diffusion complet (The fully coupled diffusion model).

Le modèle intégré dans Athena est l'extension naturelle de chacun de ces trois modèles, dans le sens où le modèle de Fermi est inclus dans le modèle bidimensionnel, qui est à son tour inclus dans le modèle de diffusion complet. La principale différence significative entre eux est la façon avec laquelle les défauts ponctuels sont présentés et traités tout au long de la simulation et comment la diffusivité des dopants est formulée. Les trois modèles sont réunis autour de l'idée qu'aucun dopant ne peut diffuser seul, il doit mettre en jeu un défaut ponctuel (lacune ou interstice), et diffuser ainsi selon la paire dopant-défaut. D'une façon générale, la définition mathématique d'un modèle de diffusion doit prendre en considération, pour chaque impureté :

- L'équation de diffusion.
- Un ou plusieurs termes du flux.
- Des conditions initiales et aux frontières notamment aux interfaces gaz/solide et solide/solide.

Dans le cas de la diffusion dans les semi-conducteurs, nous avons besoin d'un ensemble d'équations pour chaque dopant présent et pour chaque type de défauts ponctuels. L'équation de continuité des dopants est en fait la même pour les paires dopants-défauts.

IV.1. Modèle de diffusion avancée (Advanced Diffusion Model)

Le modèle PLS

Le nouveau modèle de la diffusion des dopants dans Athena™ est nommé PLS (Phase-Leti- Silvaco®). Il est développé en collaboration avec CNRS-Phase (Strasbourg, France), CEA-LETI (Grenoble, France) et Silvaco®. Il est mis à jour avec les modèles et les paramètres physiques actuels. Le modèle PLS est composé de trois modèles à savoir :

- Le modèle de diffusion classique (classical dopant diffusion (CDD) model) ;
- Le modèle relatif aux amas d'interstitiels (interstitials clusters (IC) model) ;
- Le modèle relatif aux amas mixtes de dopants et d'interstitiels (the model of mixed dopant-defect clustering (DDC))

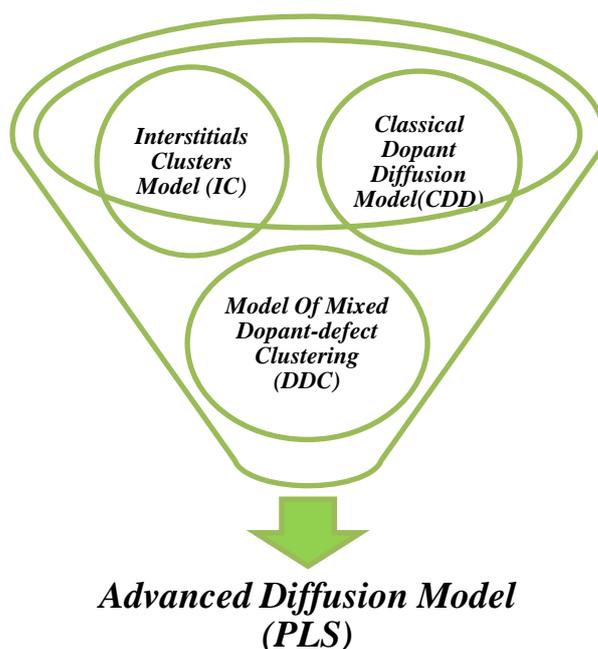


Figure III.5 Principe du modèle de diffusion PLS d'Athena® [9]

Ce modèle est différent du modèle de diffusion complet, et il comporte les points importants suivants :

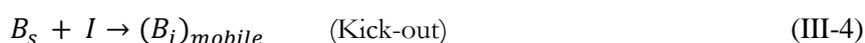
- La diffusion des dopants est assistée par les lacunes (V) et les auto-interstitiels (I). Ces défauts ponctuels existent suivant différents états de charges et leur concentration dépend de la position du niveau de Fermi.

Les lacunes et auto-interstices ont de fortes énergies d'attraction avec les atomes des dopants et par conséquent, ils diffusent ensemble. Dans le modèle PLS, à haute concentration des dopants, les concentrations de ces paires ne sont pas négligeables par rapport aux dopants substitutionnels actifs.

- Le flux de chaque espèce diffusante (paires dopant-défaut et défauts libres) inclut le terme « drift » causé par l'action du champ électrique induit, dû au gradient des dopants.
- Les lacunes et auto-interstices ne sont considérées en équilibre local mais, peuvent être annulées par la recombinaison bi-moléculaire, donc, le taux de la recombinaison (I)-(V) est fortement poussé à haute concentration des dopants.

IV. Mécanisme de diffusion du bore

Dans la littérature, le bore diffuse principalement par le mécanisme interstitiel [10]. Les mécanismes possibles pour la diffusion bore sont les réactions kick-out et interstitielles, où l'interaction entre bore substitutive (B_s) et une auto-interstitielle (I) conduit à une espèce mobile formée par un couple interstitiel B ou BI, respectivement,



D'un point de vue expérimental, il est difficile de distinguer entre eux, car aucune différence n'est provoquée dans le profil diffusé. En ce qui concerne le mécanisme microscopique, les simulations ab initio de Monte Carlo ont encore révélé que le bore diffuse via le mécanisme d'interstitiel au lieu du mécanisme de kick-out. [11]- [12] Par conséquent, la diffusion du bore est liée aux paires interstitielles du bore au lieu des atomes du bore interstitiels. Les interstitiels impliqués ont initialement été considérés comme des interstitiels neutres (I^0) et des interstitiels chargés positivement (I^{++}) [13]. Récemment, les études théoriques et expérimentales ont prouvé que les interstitiels responsables sont I^0 et les interstitiels doublements positifs (I^{++}). [14]- [15] Puisque les espèces diffuses sont BI^0 , elles interagissent avec un bore substitutif chargé négativement (B_s^-) et deviennent BI^0 en capturant ou en perdant un trou.

Selon les lois de Fick, la diffusion de bore avec une source finie aboutit à un profil gaussien dont le pic de dopage diminue avec le temps de drive-in.

V. Profil expérimentale de la diffusion bore

Le processus de diffusion du bore s'effectue dans un tube de diffusion Lydop® à quartz à échelle industrielle fonctionnant à basse pression dans les gammes 200-500 mbar. Les wafers sont disposés horizontalement sur une nacelle à 2.38 mm de distance entre chaque wafer. Les gaz sont introduits au moyen de deux injecteurs différents positionnés à l'arrière du tube. Le BCl_3 est dilué avec l'azote (N_2) dans le panneau de gaz avant injection dans le tube. L'oxygène (O_2) est introduit à partir du second injecteur afin d'assurer une bonne distribution de gaz le long du tube. Le BCl_3 est oxydé à haute température de dépôt (900-960 ° C) pour former la couche BSG. Avant la diffusion, les wafers ont reçu un nettoyage conventionnel. Un flux d'oxygène à 500sccm pénètre le four, ouvrant la voie aux réactions chimiques tel que l'oxydation et la diffusion, ceci tout en augmentant la température. Les atomes de bore commencent à diffuser dans la matrice du silicium selon les mécanismes et les réactions déjà décrites plus haut. Le substrat dopé initialement phosphore à une concentration d'environ 10^{16} cm^{-3} possède une résistivité de 1.5 $\Omega\cdot\text{cm}$. Tous les wafers ont une épaisseur de 180 μm . Avant de tracer le profil de diffusion par des mesures SIMS ((Secondary Ion Mass Spectroscopy), les wafers passent par une gravure HF à 10% pendant 5 minutes afin de décaper le verre de bore restant à la surface des cellules. Un profil de diffusion est alors obtenu, il caractérise la distribution des atomes de bore dans le substrat. Lors de mon stage pratique au sein de l'entreprise IRYSOLAR sous la direction de Dr Semmache nous avons établie une diffusion sur des wafers et il m'a été attribué la mesure SIMS d'un émetteur de résistance carrée de 60 Ohm/sq (*Figure III. 6*)

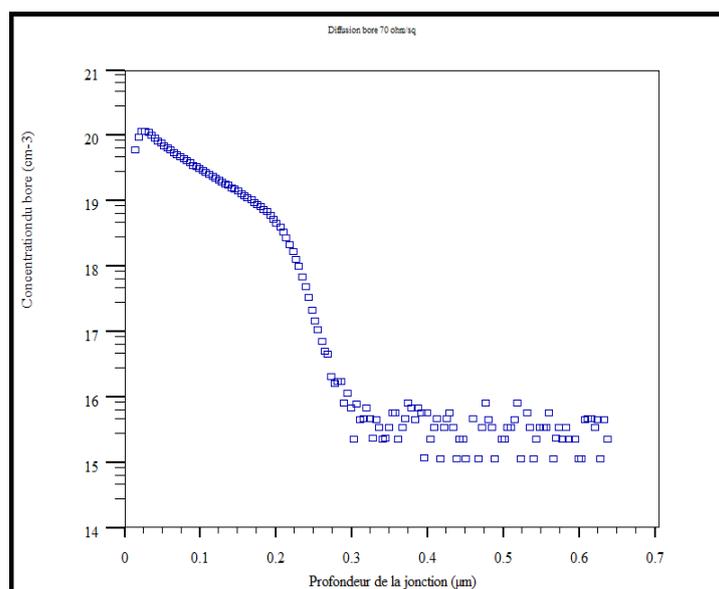


Figure III. 6 Profil de diffusion expérimental du bore dans le silicium obtenu par SIMS.

VI. Simulation du profil de diffusion du bore dans le silicium

Le profil de diffusion du bore a un fort impact sur l'activité de recombinaison dans la région d'émetteur via Auger et la recombinaison de surface. Il est recommandé d'optimiser le profil de diffusion du bore afin de minimiser la recombinaison Auger et en surface tout en maintenant une résistance de contact raisonnablement faible. L'optimisation du profil du bore est généralement réalisée en accordant un processus de diffusion. La figure III.6 montre le profil expérimental du dopage au bore (BCl_3) lors de la formation de l'émetteur dans le mc-Si du type n obtenu par analyse SIMS (spectroscopie de masse des ions secondaires). En considérant une gamme d'erreur tolérable, une excellente corrélation entre le profil de dopage expérimental confirme la validité du modèle de simulation et les paramètres qui ont été adoptés, cette modélisation est obtenue sous le code de simulation Athena de Silvaco® en utilisant le modèle de diffusion avancée (PLS). Comme prévu, le profil présente une concentration superficielle relativement élevée pour une profondeur de $0,3 \mu\text{m}$. La simulation du processus fournit une prédiction précise des profils de dopage résultant et de précieux conseils en matière d'optimisation des processus. Nous avons procédé à la recherche numérique opérationnelle du profil optimal de diffusion bore à partir d'une source gazeuse BCl_3 en utilisant le module Athena du logiciel SILVACO. Cette partie est dédiée à la détermination des effets des paramètres physiques sur le profil de diffusion du bore (température, temps, gaz, pression et pré-oxydation) afin de pouvoir approcher au maximum le profil SIMS (spectroscopie de masse des ions secondaires). Les résultats obtenus ont montré une excellente corrélation entre la théorie et l'expérimental (profil de diffusion Lydop du bore utilisé en industrie photovoltaïque-four SEMCO).

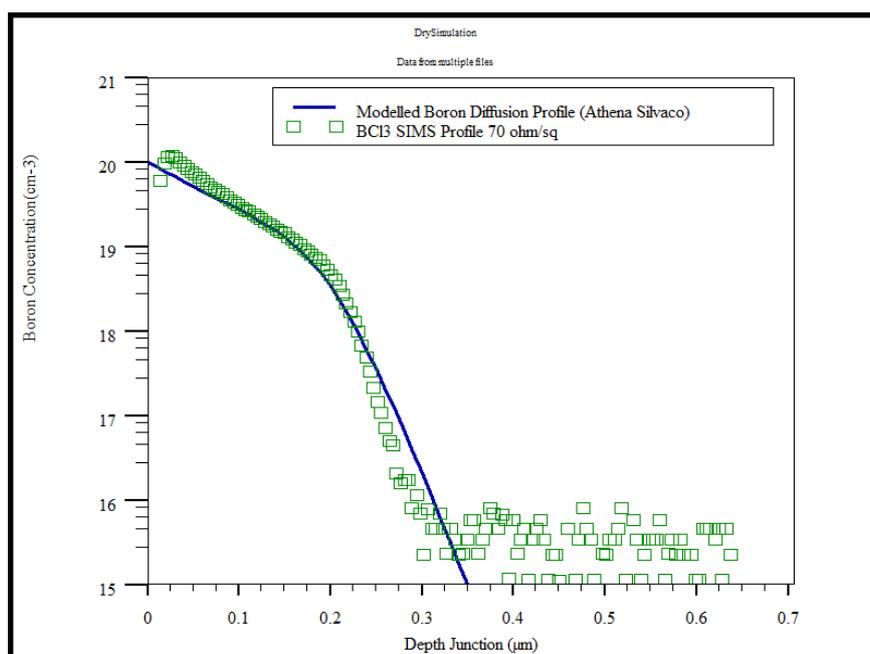


Figure III.7 Simulation du profil de diffusion BCl_3 obtenu par SIMS sous Athena®

V. Impacts des principaux paramètres du procédé de diffusion

Dans cette partie nous allons discuter l'impact des principaux paramètres du procédé de dopage bore pouvant être modifié, car la qualité de l'émetteur p⁺ est liée aux conditions de diffusion thermique du four Lydop (pression, concentration du dopant, température, temps). La diffusion Lydop est un dopage à basse pression (entre 200~ 500 mbar) qui facilite le passage des gaz entre les wafers sur un espacement réduit. L'uniformité moyenne sur la nacelle pour les basses pressions passe de 2,31% à 0.81%, lorsque la pression passe de 500 mbar à 200 mbar [3]. Ce phénomène vient confirmer l'intérêt apporté par la basse pression dans le procédé de diffusion bore. La pression utilisée pour un dopage de wafer en silicium sur les deux faces pourra être différente de celle utilisée pour un dopage où les wafers sont positionnés dos à dos (back-to-back) permettant le dopage d'une seule face. La pression sera donc ajustée lorsque le procédé de dopage bore le nécessite.

Dans la suite de notre travail, nous avons effectué une modélisation du comportement de trois paramètres importants (concentration, temps et température) sur l'allure du profil de diffusion sur surface plane et l'influence de la température sur surface texturisée.

VI.1. La concentration du Bore

Lorsque la concentration du BCl₃ est élevée, la profondeur de la jonction est plus profonde, puisqu'aux faibles concentrations de dopants, la quantité de bore est insuffisante pour obtenir un verre de bore (BSG) uniforme. La concentration considérée dans cette partie concerne uniquement la quantité totale des dopants pour le pré-dépôt, puisque cette quantité définit la concentration de dopant en surface.

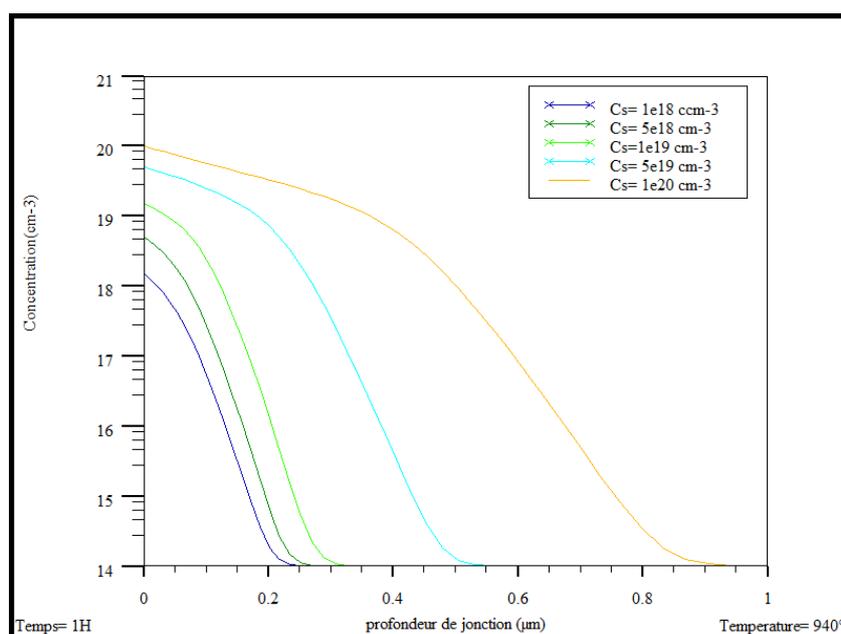


Figure III.8 Variation des profils de diffusion avec différentes concentrations de surface.

VI.2. Température de diffusion

La température est un paramètre très important dans le procédé de diffusion. Sa variation permet d'obtenir une large gamme de résistances carrées de l'émetteur. Lorsque la température augmente, la profondeur de la jonction augmente, ce qui traduit une diminution de la résistance carrée comme il est illustré sur la figure III.9

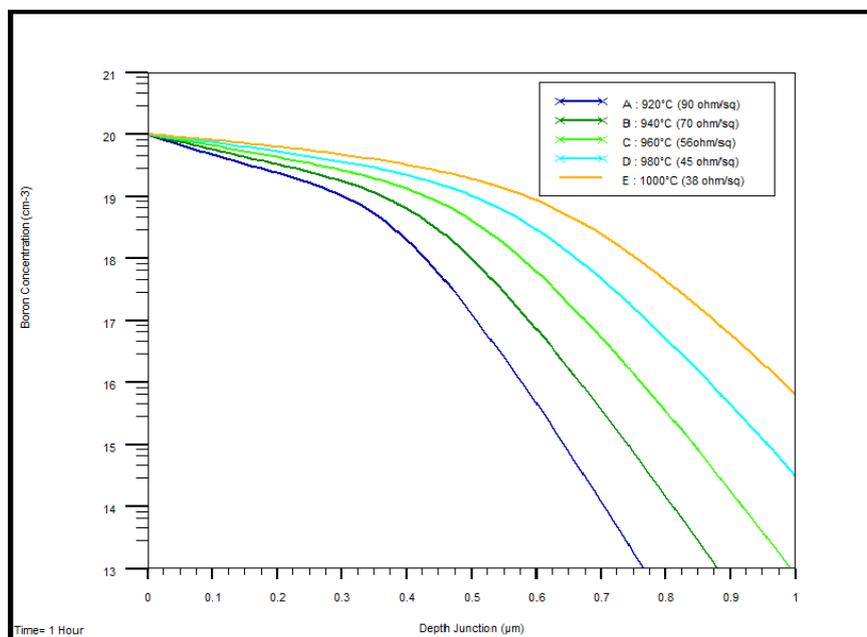


Figure III.9 Variation des profils de diffusion bore dans le silicium avec la température.

Il a été montré expérimentalement que l'augmentation de la température de diffusion peut entraîner la formation d'une couche riche en Bore (BRL pour Boron Rich Layer) qui est indésirable à l'interface émetteur/substrat qui va dégrader la durée de vie des porteurs minoritaires de la cellule sous certaines conditions [3]. Cette couche de BRL est présente lorsque la température de diffusion est élevée, elle est représentée par une concentration plus élevée (10^{20} at/cm³) d'atomes de bore en surface du wafer. La prise en compte de la formation du BRL est nécessaire. Nous allons voir par la suite les différentes méthodes pour éviter sa formation ou pour supprimer les précipités.

VI.3. Temps de diffusion

Le temps est un paramètre très important dans la diffusion du bore. Nous nous intéressons ici à ce paramètre au cours des deux étapes clés de la diffusion : le dépôt et le drive-in. Le temps de dépôt permet de fixer la quantité d'espèce dopante entrant dans l'enceinte. C'est au cours de cette étape que le dopant est introduit dans le tube et vient former le verre de bore B₂O₃ sous forme liquide à la température de diffusion. La figure III.10 montre l'impact du temps de la diffusion sur la profondeur de la jonction.

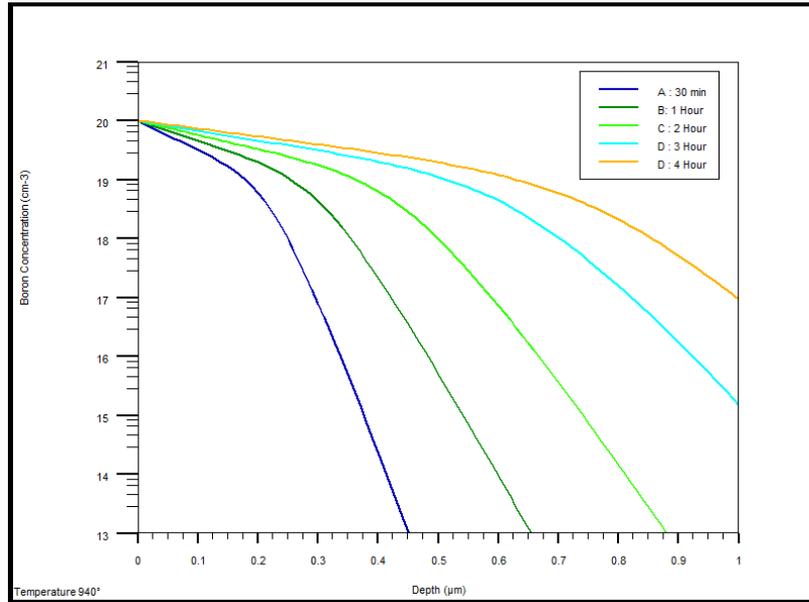


Figure III.10 Variation des profils de diffusion bore dans le silicium en fonction du temps de diffusion.

L'influence de la durée de diffusion sur la résistance carrée de l'émetteur est étudiée pour un temps de pré-dépôt fixe et un temps de drive-in variable. A une température fixée, même si on varie le temps de pré-dépôt, l'étape de redistribution ou drive-in débute. Le mode de diffusion peut être assimilé au modèle de diffusion par source infinie puisqu'on assiste à une injection continue des gaz réactifs à l'intérieur qui viennent alors former une couche de dopant qu'on peut considérer comme infinie au cours de cette étape.

Un temps de drive-in plus long permet une diminution de la résistance carrée (figure III.11) et une augmentation du profil de concentration. En effet, en considérant que le verre de bore déposé pendant le pré-dépôt est une source infinie, une durée de drive-in plus longue permet d'augmenter la quantité de bore introduite dans le silicium

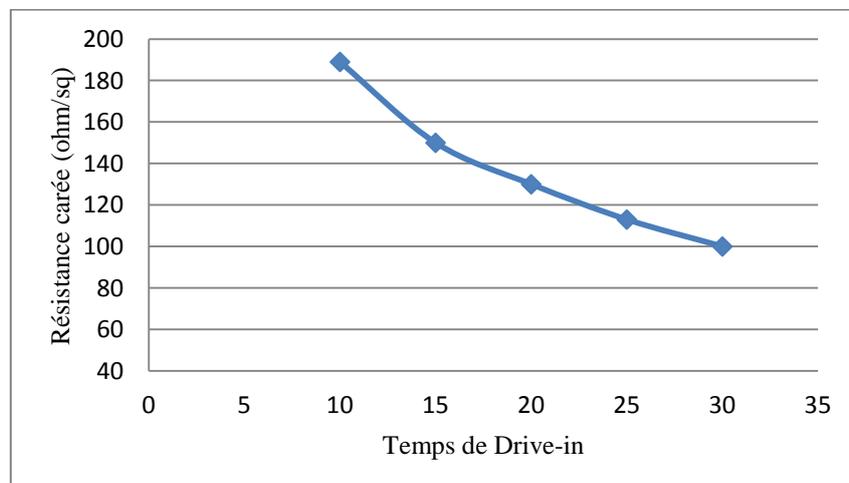


Figure III.11 Influence du temps de Drive-in sur la résistance carrée de l'émetteur

VI.4. Influence de la température sur surface texturisée

Après avoir vu l'influence des paramètres de diffusion sur surface plane, où les effets de la texturisation pyramidale sont négligés, nous allons simuler l'effet de la température de diffusion utilisant une surface bidimensionnelle texturisée (pyramidale). La caractérisation de la distribution de bore sous des surfaces texturées est une tâche difficile. Pour les surfaces texturisées, nous utilisons les mêmes paramètres des profils de thermiques B et C (Figure III.9), les étapes de pré-dépôt et de drive-in contribuent à ces profils. La largeur des micro-pyramides inversées simulées est de $3,5 \mu\text{m}$.

La figure III.12 montre l'effet de la diffusion de la température sur la profondeur de jonction de l'émetteur. Pour le profil C, la profondeur de jonction est plus profonde par rapport à celle du profil B, la profondeur de jonction est de $0,4 \mu\text{m}$ et $0,3 \mu\text{m}$, respectivement. Les résultats du profil de bore 2D simulé montrent également que les profondeurs de jonction de l'émetteur diffèrent considérablement pour la température de diffusion.

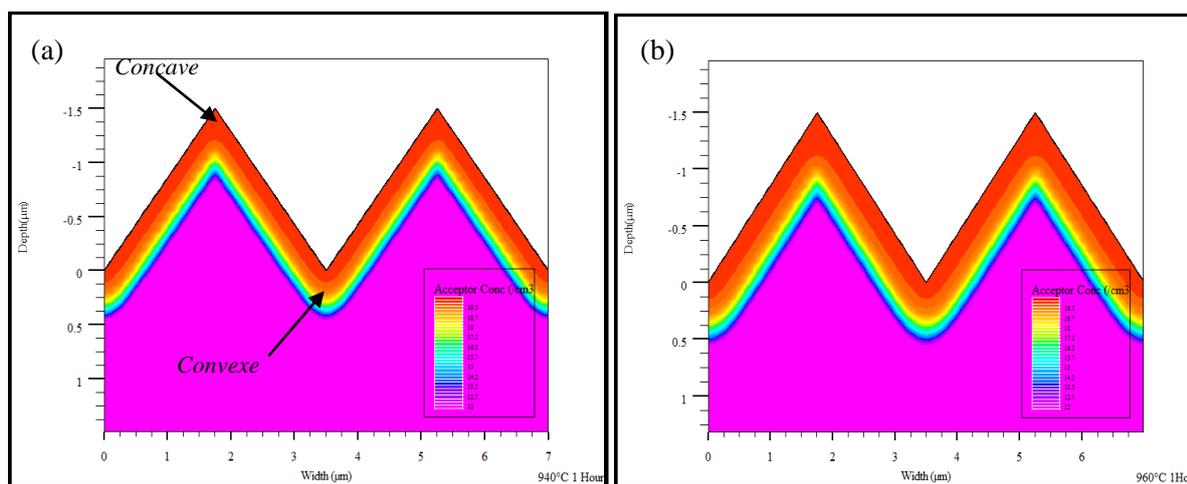


Figure III.12 Profils de bore 2D simulés sur surface texturisée pyramidale (a) profil B et (b) profil C.

La figure III.13 montre la profondeur de jonction formée en région concave et convexe en pyramide. Pour les profils B et C, la profondeur de jonction est plus profonde dans la partie supérieure de la pyramide que dans la partie inférieure et les parois latérales. En raison de la géométrie des pyramides, la concentration de self-interstitiel de silicium est dense dans les régions concave (figure III.13 a et b) et est moins dense dans le convexe (figure III.13 c-d). Ceci est le résultat de la géométrie des pyramides sur la surface texturisée, ce qui provoque l'inégalité de la région émetteur.

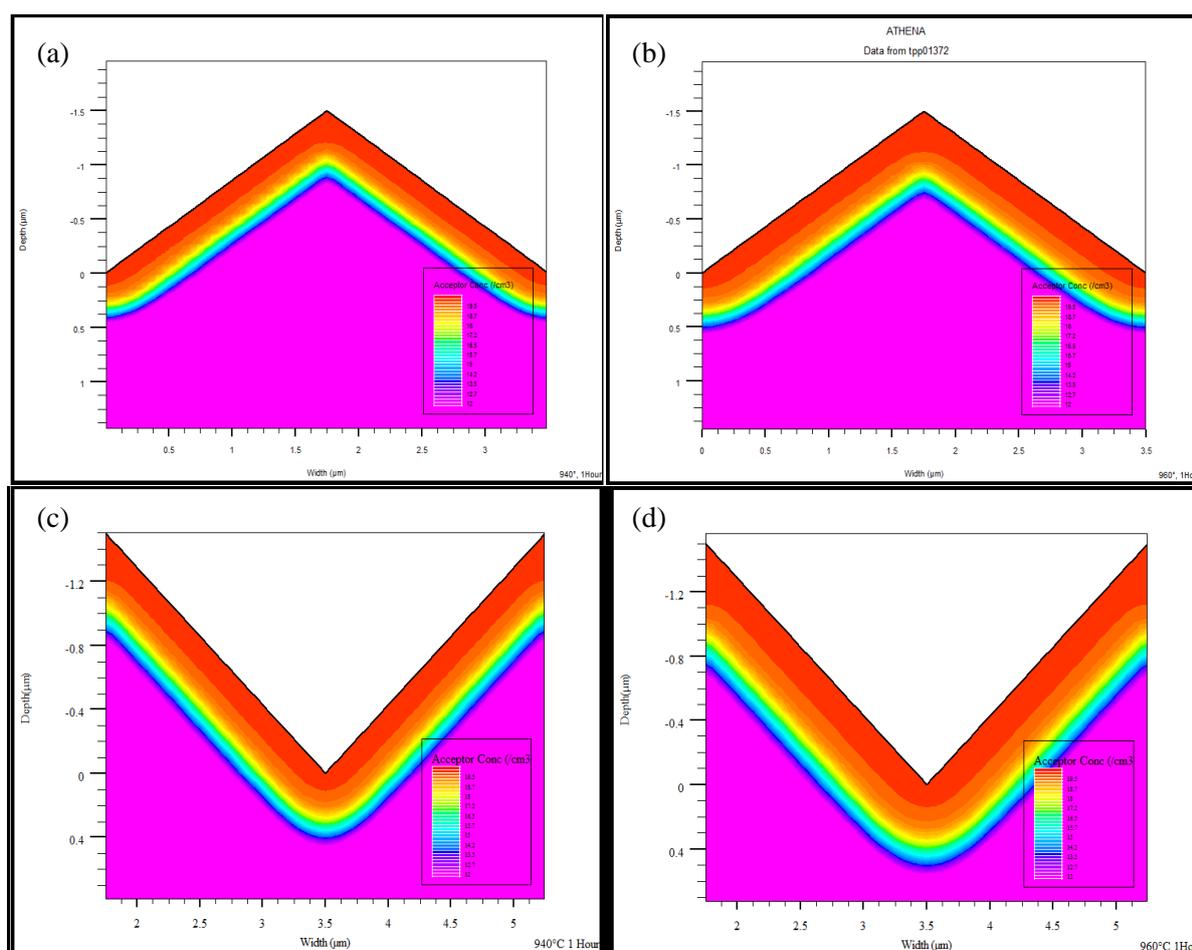


Figure III.13 Image transversale de l'émetteur sous le module Athena SILVACO. Profil de diffusion à 940°C dans (a) pyramide supérieure, (c) pyramide inférieure. Profil de diffusion 960°C dans (b) pyramide supérieure, (d) pyramide inférieure.

V. Techniques de réduction de la couche BRL

Dans le cas de la simulation, la couche BRL (SiB_x) n'est pas observée. Cette lacune du modèle est tout à fait normale, car la réaction chimique à l'origine de la couche riche en bore n'est pas intégrée dans notre modèle. Nous proposons ici plusieurs solutions pour éviter sa formation ou pour supprimer les précipités. Chaque solution intervient à différentes étapes de la formation de la zone p^+ . L'idéal serait bien sûr de l'éviter en agissant en aval de la diffusion. En effet, comme l'ont montré Kessler *et al.*, la formation de SiB entraîne une diminution de la durée de vie, due à l'apparition de dislocation [16]. De plus, éviter la formation de ces précipités permettrait de s'affranchir de l'ajout d'une étape d'oxydation après la diffusion.

V.1. Formation d'un oxyde barrière

La formation de SiB a lieu à la surface de la zone p^+ . L'ajout d'un oxyde barrière lors du dépôt pourrait permettre de filtrer le SiB, qui se formerait alors dans la zone SiO_x , agissant ainsi comme une barrière partielle de diffusion au bore. En supposant que le SiB se forme sur une dizaine de nanomètres, un oxyde barrière de 10 nm environ doit convenir à éviter le SiB. La vitesse de dépôt d'un oxyde non dopé étant d'environ 16 nm/min, un dépôt d'une minute est donc suffisante. Les résultats observés peuvent paraître étonnants : quel que soit le temps de dépôt utilisé (de 10 secondes à 1mn30), l'oxyde non dopé agit comme une barrière totale au bore, et le substrat reste de type N. Or, le bore a tendance à rester dans l'oxyde non dopé (le coefficient de ségrégation du bore étant inférieur à 1). De plus, Brown *et al.* détectent une diminution du coefficient de diffusion du bore dans le silicium lorsqu'une couche barrière est présente [17] cette solution n'est donc pas adaptée.

V.2. Atmosphère gazeuse durant la diffusion

Il est possible d'éviter la formation de SiB en introduisant de l'oxygène lors de la diffusion. Malheureusement, la diffusion sous oxygène n'empêche pas la formation de la phase riche en bore. Nous pouvons supposer que l'oxyde capant déposé au dessus du BSG ne permet pas à l'oxygène de pénétrer et de réagir à l'interface BSG/Si pour dissocier la phase SiB. En utilisant une atmosphère de diffusion neutre (sous azote) ou oxydante une différence de résistance carrée apparaît [2], selon l'atmosphère de diffusion choisie, du fait de l'amélioration de la diffusion par l'oxygène (OED, voir chapitre2 section 2.2.1). La diffusion étant améliorée par la présence d'oxygène, cela signifie que malgré la présence de la couche capant, l'oxygène pénètre dans le silicium. Malgré cela, il ne réagit pas avec les précipités pour empêcher leur formation.

V.3. Traitement post diffusion - Low Thermal Oxydation (LTO)

Les solutions permettant d'éviter la formation des précipités ne donnant pas de résultats satisfaisants, une autre méthode pour enlever la couche riche en bore est l'oxydation thermique à basse température (LTO) après la diffusion (donc après leur formation).

Cette méthode consiste en la formation d'un oxyde thermique fin après la diffusion et le décapage du BSG, qui est ensuite retiré par une attaque HF. Lorsque la quantité de bore diffusée est peu importante, il est relativement aisé de retirer le SiB ; un traitement LTO de 20 minutes suffit. Par contre, lorsque le dopage est plus important, il devient plus difficile de retirer la couche riche en bore. Nous avons donc effectué ce traitement pour différents temps, soit 20, 30 et 40 minutes. Quelque soit le dopage, la couche s'enlève parfaitement au bout de 30 minutes. Cependant, l'application de ce traitement entraîne une augmentation de la résistance carrée de 10 à 20% selon les mesures expérimentales effectuées par C.Oliver [3]. Évidemment, plus le temps du LTO est important, plus la résistance carrée en sera affectée.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons à l'effet de la manipulation du profil de diffusion sur les caractéristiques électriques de la cellule solaire au silicium type n qui peut être produite sous les conditions du four Lydop. Pour ce faire nous nous sommes orientés vers le code de simulation Atlas® en définissant une structure élémentaire de la cellule.

VI. La structure de la cellule à simuler

Pour expliquer l'évolution du rendement de conversion avec les paramètres de la diffusion, nous avons réalisé des simulations avec une structure de cellule solaire conventionnelle en silicium cristallin. La figure III.13 représente la partie élémentaire de la structure conventionnelle et les paramètres géométriques utilisées pendant la simulation.

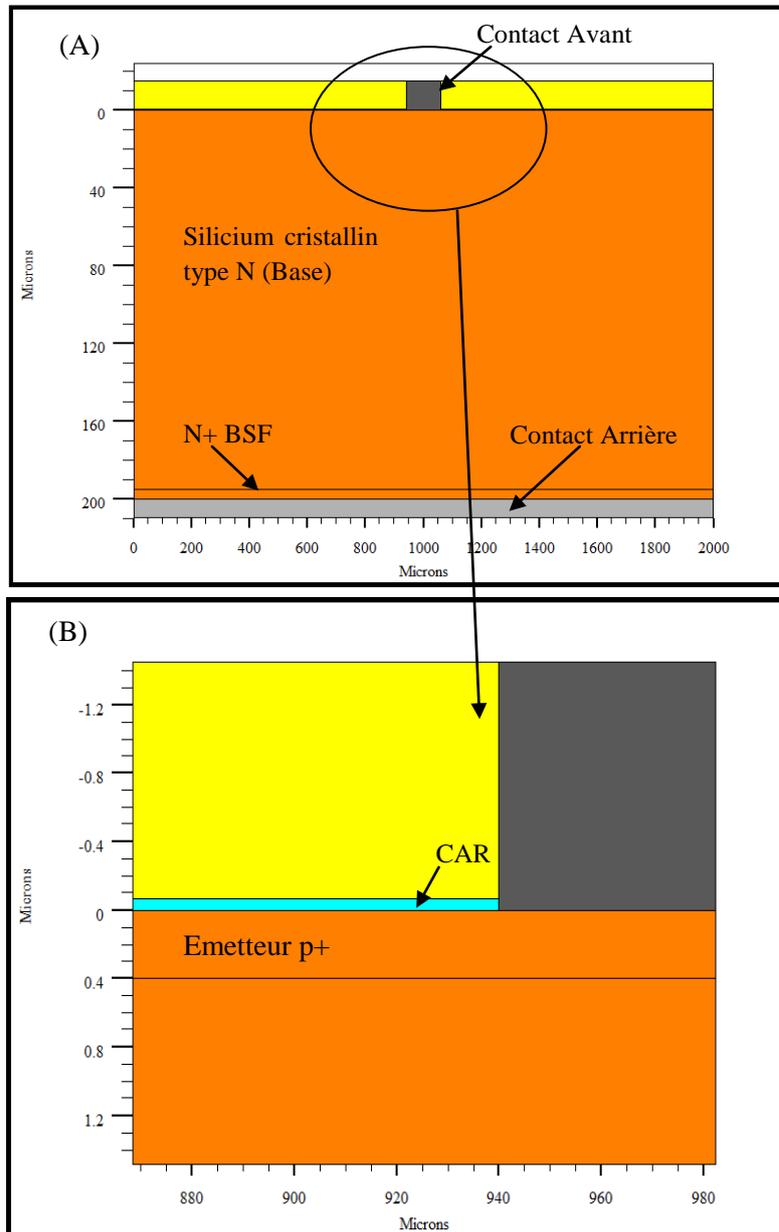


Figure III.14 (A) Structure bidimensionnelle de la cellule solaire au silicium type N simulée, (B) zoom sur la région de l'émetteur.

VI.1 Modèles physiques et méthode numérique de calcul

La simulation sous Atlas nous permet de définir le type de dopage dans chaque région de la structure et les modèles physiques de : transport, concentrations, mobilité, recombinaisons. Après la spécification du modèle, le choix de la méthode numérique de résolution doit être spécifié. Trois méthodes numériques de résolution sont utilisées dans le simulateur Silvaco Atlas:

- La méthode Gummel,
- La méthode Newton
- La méthode de résolution en Bloc

Chacune de ces méthodes a sa propre façon de résoudre les systèmes d'équations considérés. La méthode Gummel résout pour chaque inconnue en gardant les autres inconnues constantes. Le processus est répété jusqu'à une stabilité de la solution. La méthode de Newton résout toutes les inconnues simultanément et la méthode de résolution en bloc combine les deux premières.

VI.2 Paramètres de la structure simulée

Nous avons injecté dans le module ATLAS les résultats de diffusion obtenus dans le module ATHENA. C'est une cellule solaire $p^+ n n^+$ au silicium monocristallin, de type FZ avec une résistivité de $1 \Omega \cdot \text{cm}$, l'émetteur est dopé par diffusion thermique au bore avec une résistance carrée de $70 \Omega/\square$ et la face arrière est dopée par diffusion au phosphore (n^+) avec une résistance carrée de $30 \Omega/\square$, ces paramètres sont calculés sur PC1D.

Les paramètres de simulation numérique sous Atlas-SILVACO sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Substrat	Epaisseur W= 200 μm Largeur L= 2000 μm	
La base Si-N	$W_B= 194.6 \mu\text{m}$ $C_B= 5^{e15} \text{ cm}^{-3}$	
L'émetteur p+	$X_j=0.4 (\mu\text{m})$ $C_E= 8^{e19} \text{ cm}^{-3}$ Profil de dopage : Gaussien	
BSF n+	$X_{BSF}= 0.5$ $C= 1^{e20} \text{ cm}^{-3}$ Profil de dopage : ERFC	
CAR	SiN 75nm ; n=2.05	
Contacts métalliques	Face Avant	Epaisseur= 15 μm Largeur Doigts= 120 μm
	Face Arrière	Epaisseur= 10 μm Largeur Doigts= 2000 μm
Vitesse de recombinaison	FAV = 10 ³ cm/s FAR = 10 ⁵ cm/s	
Modèle utilisé	Models srh auger conmob fldmob	

Tableau III.4 : Paramètres de la structure simulée

En ce qui concerne la méthode numérique utilisée dans le programme de simulation c'est la méthode Newton. Elle est utilisée dans les cas de la convergence quadratique afin d'améliorer la vitesse de simulation. Après compilation du programme on obtient deux résultats, un de la structure et l'autre les caractéristiques I-V, notre structure est représenté sur la figure III.14, on voit bien la distribution du dopage bore dans l'émetteur. Les résultats électriques sont regroupés dans le tableau III.2.

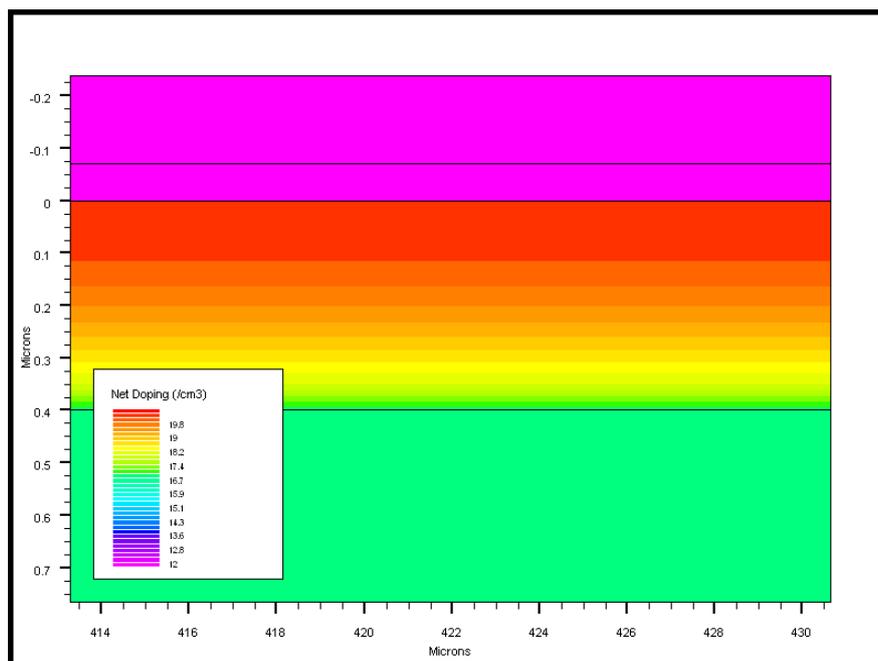


Figure III.15 Profil de dopage de l'émetteur de la cellule solaire au silicium type N sous Atlas.

Paramètres	Cellule Solaire type N
I_{cc} (mA/cm ²)	30
V_{OC} (V)	0.686
FF (%)	82
η (%)	19

Tableau III.5 : Résultats de la cellule solaire conventionnelle au silicium type N

En comparant les résultats électriques obtenus par notre structure à ceux de la structure au silicium type p [18], un gain significatif en rendement de conversion de l'ordre de 2.5% est obtenu. Cette différence est due essentiellement à la durée de vie élevée du substrat de type n qui est de l'ordre de la milliseconde par rapport à celle du type p qui est de l'ordre d'un dixième de la milliseconde. Ces résultats justifient clairement l'intérêt qu'a porté la recherche sur ce matériau pour l'amélioration de l'énergie photovoltaïque à l'échelle industrielle.

Du moment qu'on a obtenu une amélioration des performances des cellules solaires au silicium type n conventionnelle, on passe à l'optimisation des différentes régions (base, émetteur et BSF)

VII. Optimisation de la cellule solaire type N

L'optimisation des paramètres des différentes régions (base, émetteur et du BSF) ont un effet considérable sur l'efficacité de la cellule solaire

La durée de vie, la résistivité et l'épaisseur sont les paramètres les plus importants du substrat (la Base). Ces paramètres ont un rôle dans la collecte des porteurs de charge et donc indirectement sur son rendement de conversion.

D'autre part, la résistance carrée de l'émetteur a également un effet sur les courants de recombinaisons, et par conséquent sur la tension de circuit ouvert.

Par ailleurs, la couche du BSF a aussi un effet important sur les performances de la cellule. Le BSF crée une barrière de potentiel tendant à confiner les porteurs minoritaires (trous) dans la région la moins dopée et aide à les conduire vers la face avant, en améliorant ainsi le rendement de conversion.

VII.1. Effet de la base

1. L'épaisseur du substrat

L'avantage d'augmenter l'épaisseur du substrat est pour absorber plus de photons, mais si la longueur de diffusion L est inférieure à l'épaisseur de la base, le photo-courant est fortement diminué. Les résultats optimisés (Figure III-16), le courant de court-circuit et le rendement de conversion sont de 36.75 mA/cm² et 20.09 % respectivement au voisinage 450µm d'épaisseur

On constate que le facteur de forme diminue de 84 % pour l'épaisseur de 100µm à 82.8 % pour 600µm. Cette diminution est due à l'augmentation de la résistance de la base, puisque le facteur de forme est affecté par la résistance série. Notant par ailleurs qu'un substrat trop épais accroît le coût de fabrication des cellules solaires industrielles.

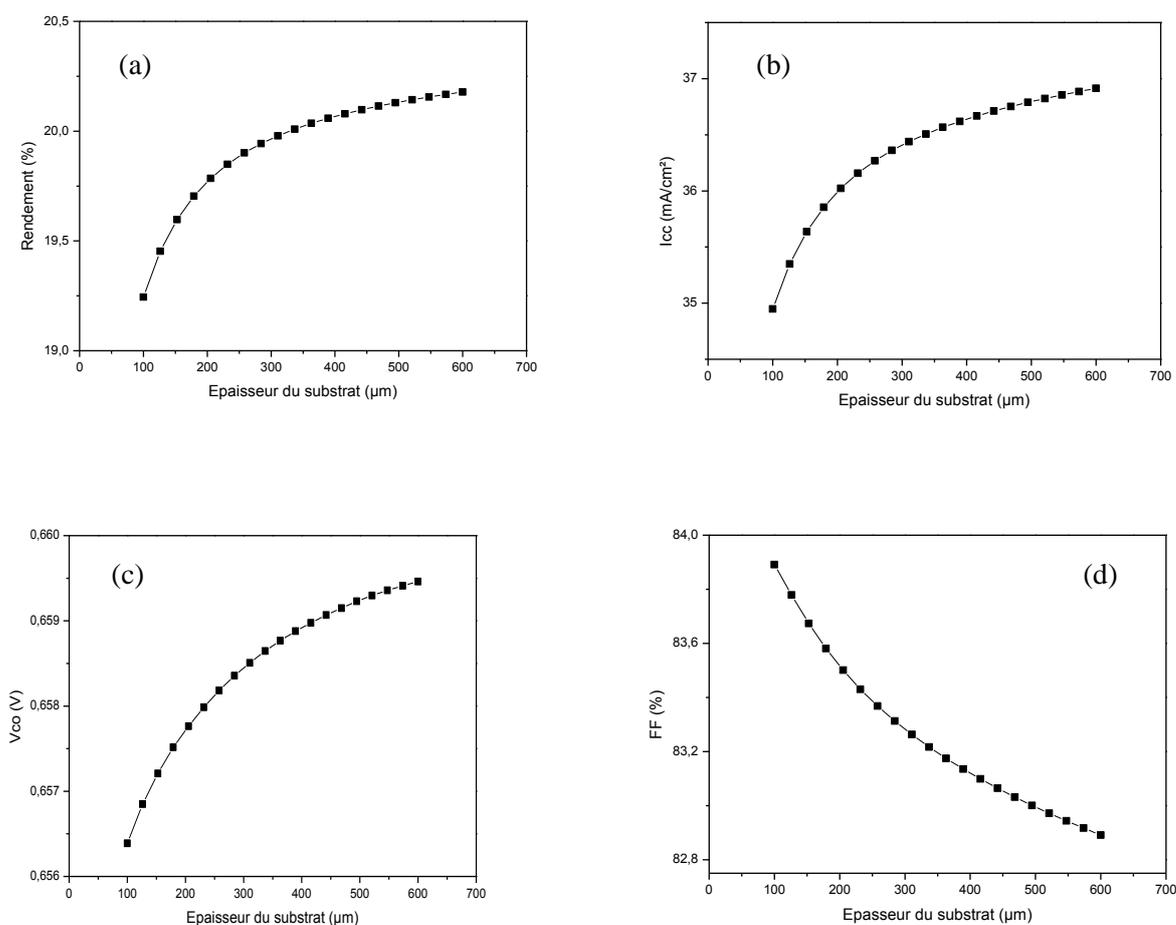
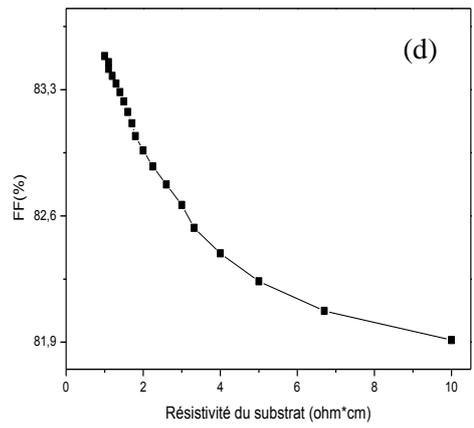
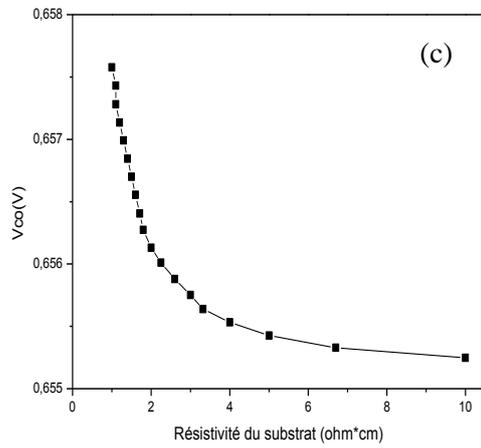
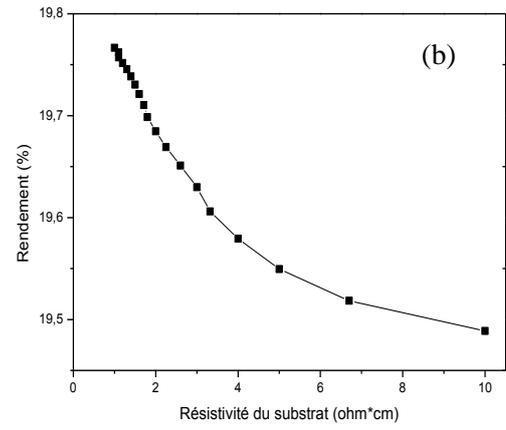
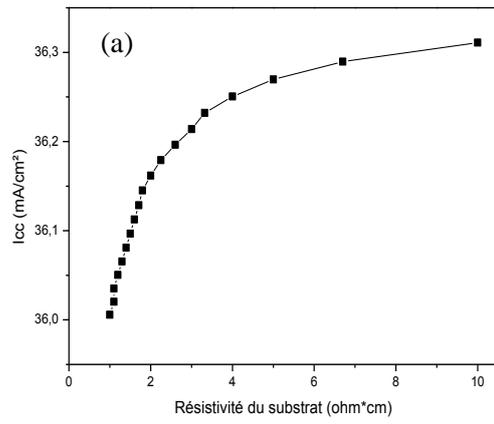


Figure III-16 Effet de l'épaisseur du substrat sur les paramètres de la cellule solaire : (a) le rendement, (b) I_{cc} , (c) V_{co} et (d) FF.

2. La résistivité

On constate que le courant de court-circuit augmente durant la variation de la résistivité de la base de 1 à 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ (Figure III-17), le I_{cc} augmente jusqu'à la valeur de 36.28 mA/cm^2 correspondant à une résistivité de base de l'ordre de 6 $\Omega\cdot\text{cm}$. Au-delà de cette valeur, l'amélioration n'est pas trop significative. Cette progression est due à la diminution du courant de recombinaison car le dopage du substrat (la base) diminue. Théoriquement, ce résultat est attendu car la diminution du dopage de la base augmente le courant de saturation qui réduit la tension de circuit ouvert, cette diminution est faible car cette tension est également fonction du courant de court-circuit.



FVII III-17 Effet de la résistivité du substrat sur les paramètres de la cellule solaire : (a) I_{cc} , (b) le rendement, (c) V_{co} et (d) FF.

3. La durée de vie

En variant la durée de vie des porteurs minoritaires de 100 μ s à 2.5 ms, les résultats obtenus possèdent la même allure. Tous les paramètres de la cellule augmentent rapidement jusqu'à environ 1 ms correspondant à 657 mV de V_{co} , 36 mA/cm² de J_{cc} , 83.4 % de FF et 19.74 % du rendement (η)

Au-delà de cette valeur de la durée de vie, la croissance des courbes devient lente (Figure III-18). Ceci est expliqué que l'augmentation de la durée de vie entraîne une meilleure collecte des porteurs de charge.

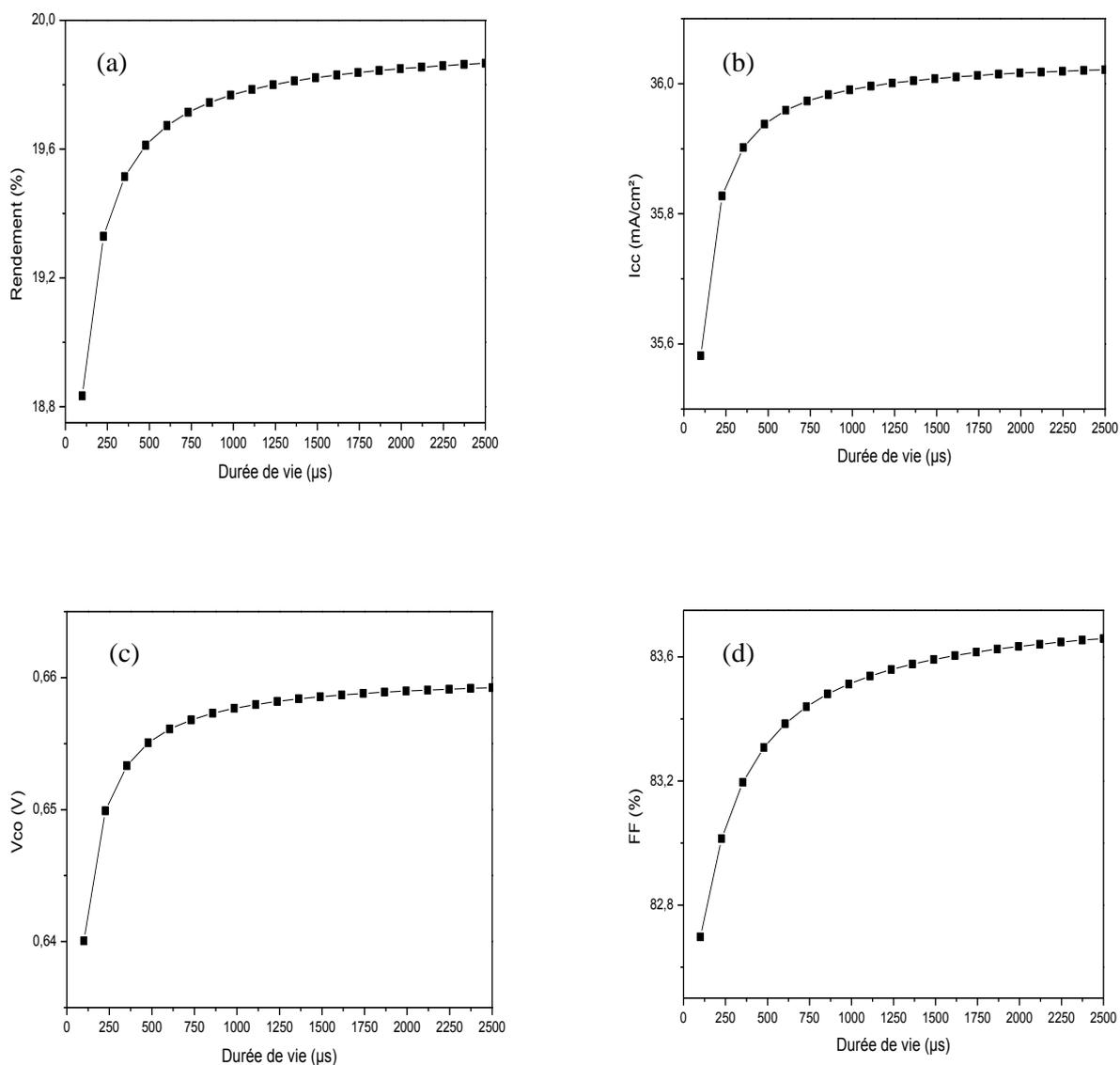


Figure III-18 Effet de la durée de vie sur les paramètres de la cellule solaire : (a) le rendement, (b) J_{cc} , (c) V_{co} et (d) FF.

VII.2. Effet de la concentration du dopage de l'émetteur

L'augmentation de la concentration de l'émetteur (Figure III-19), engendre la diminution du rendement, le courant de court circuit et la tension circuit ouvert de la cellule. Ceci est expliqué par l'augmentation de courant de recombinaison dans l'émetteur

On a obtenu une optimisation du rendement de conversion de la concentration de $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (70 Ω/\square résistance carrée de l'émetteur) donnant une valeur de 19.88 %, car une résistance de couche élevée cause un faible courant de recombinaison. Au-delà de cette gamme de valeurs, le rendement de conversion diminue puisque la résistance série devient prédominante.

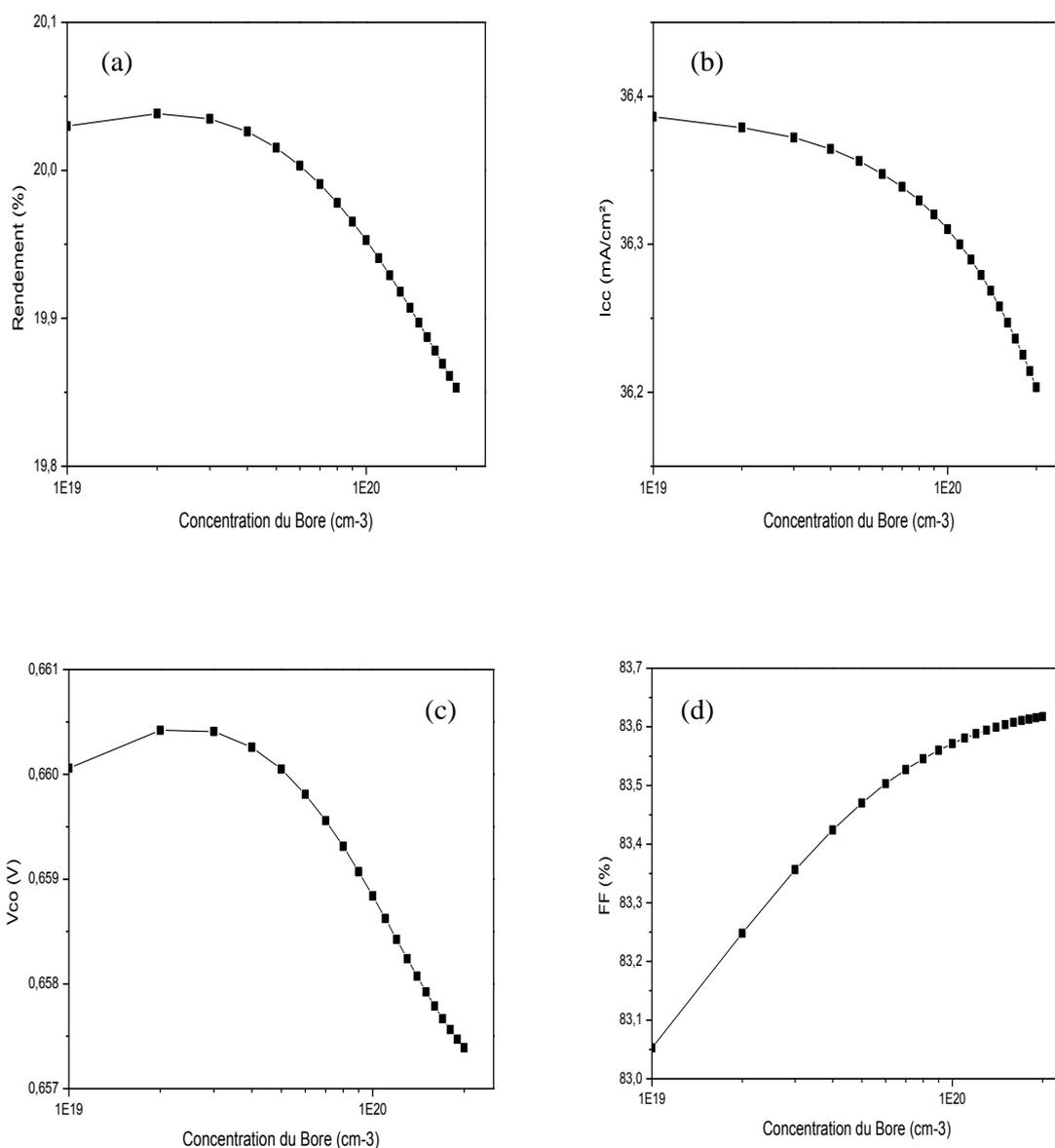
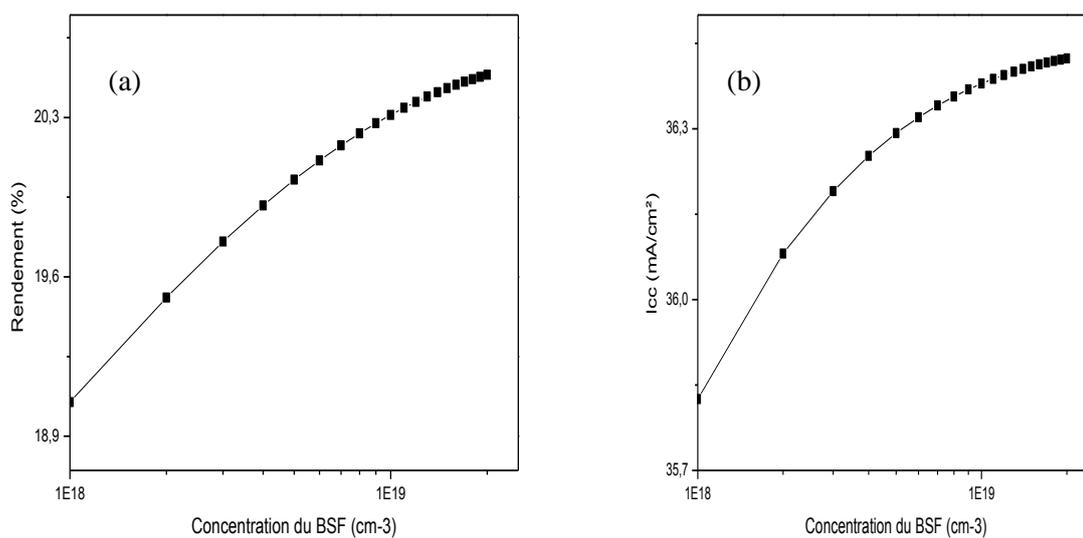


Figure III-19 Effet de la durée de vie sur les paramètres de la cellule solaire : (a) le rendement, (b) I_{cc} , (c) V_{co} et (d) FF

VII.3. Effet du champ de surface arrière (BSF)

Les quatre courbes (Figure III-20) montrent que les quatre paramètres de la cellule augmentent avec l'augmentation de la concentration du BSF. L'augmentation du dopage BSF provoque une amélioration de l'intensité du champ de surface arrière dans la jonction n+/n créant une barrière de potentiel qui tend à confiner les porteurs minoritaires (trous) dans la région légèrement dopée et aide à les pousser vers la face avant. Par conséquent, le courant de court-circuit augmente. La tension de circuit ouvert aussi en raison de sa relation avec le courant de court-circuit. L'optimisation du rendement passe à 19.8 % pour une résistance carrée du BSF d'environ $20 \Omega/\square$.



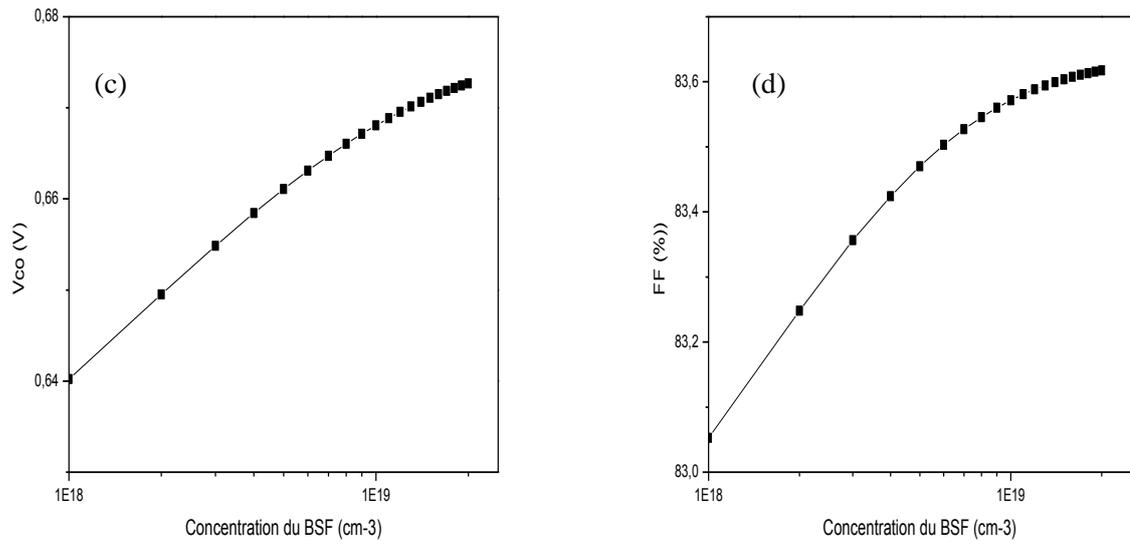


Figure III-20 Effet de la concentration du BSF sur les paramètres de la cellule solaire : (a) le rendement, (b) I_{cc} , (c) V_{co} et (d) FF .

Conclusion

La simulation a montré que le profil final du dopant ayant diffusé dans le silicium est fortement lié par les paramètres de la surface. Deux effets importants doivent principalement être pris en compte lors de la diffusion thermique dans le silicium, la température et l'influence du temps de diffusion. Les profils obtenus par simulation mettent clairement en évidence ces effets.

A la fin du chapitre une optimisation des paramètres les plus importants de la cellule solaire. Pour la base, on a constaté que tous les paramètres de la cellule (J_{cc} , V_{co} , FF et η) augmentent rapidement jusqu'à la valeur de 1 ms de la durée de vie, de même, le courant de court-circuit et le rendement de conversion augmentent avec l'épaisseur de la base, puis ils diminuent en raison de l'augmentation de la résistance série.

L'analyse de l'émetteur de la cellule solaire montre que le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert diminuent en augmentant la concentration du dopage, ceci est dû à l'augmentation du courant de recombinaison de l'émetteur, et enfin l'introduction du BSF a considérablement amélioré les quatre paramètres de la cellule.

Bibliographies du chapitre III

- [1] M. Gauthier, M. Grau, O. Nichiporuk, F. Madon, V. M.-T. Yen, N. L. Quang, A. Zerga, A. Slaoui, D. Blanc-Pélissier, A. Kaminski et a. M. Lemiti, «"Industrial Approaches of Selective Emitter on Multicrystalline Silicon Solar Cells,» chez *24th EPVSEC*, Hamburg, 2009.
- [2] B. Bazer-Bachi, *Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium*, Lyon: INSA, 2010.
- [3] O. Cyril, *Dopage bore du silicium multicristallin de type n : Application à la fabrication de cellules photovoltaïques par un procédé industrie*, Université Montpellier II, 2011.
- [4] G. L. Q. Goaer, N. Bourcheix, C. Pellegrin, Y. Loretz, J. C. Martinuzzi, S. Perichaud et I. Warchol, «Cost Reduction in Mass Production of Large Dimension Multi-Crystalline Solar Cells by Introduction of LYDOP® Process,» chez *19th European photovoltaic solar energy conference*, Munich, Germany.
- [5] B. Fair, «Oxidation, Impurity Diffusion, and Defect Growth in Silicon---An Overview,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 128, pp. 1360-1368, 1981..
- [6] M. Kessler, T. Ohrdes, B. Wolpensinger, R. Bock et N. .Harder, «Characterisation and implications of the boron rich layer resulting from open-tube liquid source BBr₃ boron diffusion processes,» chez *presented at the 34th IEEE PVSC*, Philadelphia, USA, 2009.
- [7] [En ligne]. Available: <http://www.engr.sjsu.edu/dparent/Silvaco/vwf2.pdf>.
- [8] E. M. Bazizi, *Modélisation physique et simulation de défauts étendus et diffusion des dopants dans le Si, SOI et SiGe pour les MOS avancés*, l'université de Toulouse, 2010.
- [9] ATHENA/SILVACO « user's manual», Avril 2008..
- [10] N.-B. Cowern, K. Janssen, G. V. d. Walleand et D. Gravesteijn, «Impurity diffusion via an intermediate species: The B-Si system,» *Physical Review Letters*, vol. 65, p. 2434, 1990.
- [11] B. Sadigh, T. Lenosky, S. K. Theiss, M. Caturla., T. D. d. I. Rubia et M. Foad, «Mechanism of Boron Diffusion in Silicon: An Ab Initio and Kinetic Monte Carlo Study,» *Physical Review Letters*, vol. 83, p. 4341, 1999.
- [12] W. Windl, M. M. Bunea, R. Stumpf, S. T. Dunham et M. P. Masquelier, «First-Principles Study of Boron Diffusion in Silicon,» *Physical Review Letters*, vol. 83, p. 4345, 1999.
- [13] M. Uematsu, «Simulation of boron, phosphorus, and arsenic diffusion in silicon based on an integrated diffusion model, and the anomalous phosphorus diffusion

- mechanism,» *Journal of Applied Physics*, vol. 82, p. 2228, 1997.
- [14] H. Bracht, H. H. Silvestri, I. D. Sharp et E. E. Haller, «Self- and foreign-atom diffusion in semiconductor isotope heterostructures. II. Experimental results for silicon,» *Physical Review B*, vol. 75, n° 13, p. 035211, 2007.
- [15] D. D. Salvador, E. Napolitani, G. Bisognin, M. Pesce, A. Carnera, E. Bruno, G. Impellizzeri et S. Mirabella, «Boron diffusion in extrinsically doped crystalline silicon,» *Physical Review B*, vol. 81, n° 14, p. 045209, 2010.
- [16] M. A. Kessler, T. Ohrdes, B. Wolpensinger, R. Bock et N. Harder, «Characterisation and implications of the boron rich layer resulting from open-tube liquid source BBr₃ boron diffusion processes,» chez *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Philadelphia, USA, 2009.
- [17] D. Kennicott et P. Brown, «Glass source diffusion in Si and SiO₂,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 118, p. 293–300, 1971.
- [18] H. Ghembaza, Optimisation du profil de distribution du phosphore dans les émetteurs dopés "Lydop®" des cellules solaires conventionnelles à base de silicium cristallin, PhD Thesis, 2016.
- [19] G. Goer, N. L. Quang, C. Bourcheix, Y. Pellegrin, J. Loretz, S. Martinuzzi, I. Perichaud et F. Warchol, «Cost reduction in mass production of large dimension multicrystalline solar cells by introduction of Lydop process.,» chez *In Proceedings of the 19th European Photovoltaic*, 2004.
- [20] B. Bazer-Bachi, P. Papet, B. Semmache, Y. Pellegrin, O. Nichiporuk, N. L. Quang et M. Lemiti, «Control of Phosphorus Diffusion Using Lydop® Technology for Obtaining Various of Phosphorus Emitters,» chez *23rd EUPVSEC*, Valencia, Spain, 2008.

*CHAPITRE IV : PROPRIETES OPTIQUES ET
PASSIVANTES DE L'AL₂O₃ POUR L'EMETTEUR P⁺*

Introduction

La réduction des pertes de recombinaison électronique par la passivation des surfaces de silicium est un facteur essentiel pour les cellules solaires à haute efficacité.

L'émetteur est une zone susceptible aux recombinaisons en raison de son dopage élevé.

Pour les applications photovoltaïques, l'ajout d'une couche de passivation à la surface permet de diminuer les recombinaisons en surface dans l'émetteur. Cette couche de passivation est aussi utilisée comme couche antireflet. Dans la majorité des cas, elle est constituée de nitrure de silicium hydrogéné $SiNx : H$ [1]. Cependant, le dépôt de ce dernier fait apparaître des charges positives à l'interface avec le silicium [2]. Ces charges positives sont à l'origine d'un courant de court-circuit parasite lorsque la passivation est réalisée sur un substrat au silicium type p [3]. En effet, des charges positives sur du silicium type p peuvent induire une couche d'inversion en surface. Cette problématique a alors justifié l'étude de l' Al_2O_3 , en tant que couche de passivation des émetteurs dopés bore.

Dans ce chapitre, les matériaux de passivation sont présentés avec une attention particulière sur l'alumine (Al_2O_3). Un état de l'art de la passivation par Al_2O_3 sera présenté.

Nous attacherons donc aussi à étudier les propriétés optiques de l'empilement SiN/Al_2O_3 utilisés comme couche antireflet et couche passivante, de manière à déterminer les couches optimales conduisant à la transmission la plus efficace des photons incidents vers le substrat de silicium pour des surfaces planes et dans le cas où les cellules sont non encapsulées.

I. Matériaux de passivation

Les plus importants matériaux de passivation de surface utilisés dans le photovoltaïque comprennent SiO_2 , $a-SiNx:H$ et $a-Si:H$. et Al_2O_3 . Toutefois, leur domaine d'utilisation diffère.

Le matériau choisi doit réduire les effets de piégeage des défauts de surface, doit être transparent avec un coefficient d'absorption le plus faible possible car la surface est soumise à un éclairage. Ainsi, il faut garder ces propriétés lors des procédés de fabrication de la cellule solaire et notamment à des températures allant jusqu'à $850^\circ C$ utilisées pour l'étape de firing des contacts.

1. Passivation $a-SiN:H$

Le nitrure de silicium est un matériau diélectrique qui a été intégré avec succès dans les dispositifs électroniques. Pour l'application des cellules solaires, le nitrure de silicium est principalement déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) car elle permet la fabrication de couche mince à basse température avec un taux de dépôt élevé, qui sont des conditions préalables importantes à grande échelle et à haut débit de production. La méthode utilisée des précurseurs contenant de l'hydrogène comme SiH_4 et NH_3 , et produit des couches amorphes, non chromatiques avec jusqu'à 40% atomiques de H. Le matériau est donc mieux appelé $a-SiNx:H$, où x désigne le rapport atomique azote / silicium. $a-SiNx:H$ est le diélectrique le plus important dans la production de cellules solaires au silicium cristallin, principalement en raison des propriétés importantes suivantes:

- Propriété optique adéquate pour un revêtement antireflet avec un indice de réfraction $n \approx 2$.
- Une grande densité de charge positive adaptée à la passivation des émetteurs au silicium type N
- Bonne stabilité thermique et chimique.
- Une grande concentration d'hydrogène. L'hydrogène libéré pendant le processus de cuisson à haute température joue un rôle important dans la passivation à la fois de l'interface et en volume du substrat.

Selon la composition de la couche $SiNx$, cette dernière offre une bonne passivation. La passivation de surface optimale est généralement obtenue pour des couches relativement riches en silicium. Cependant, celles riches en azote présentent une stabilité thermique et chimique supérieure et peuvent être utilisées comme couche antireflets sur Al_2O_3 . Les mécanismes de passivation des films $a-SiNx:H$ dépendent fortement de la teneur en azote. Même si la densité de défauts d'interface avec le silicium est plus élevée que celle obtenue par oxydation thermique, les charges

fixes induites sont d'un ordre de grandeur supérieur (10^{12} cm^{-2}), ce qui permet d'obtenir une passivation par effet de champ plus efficace [4].

Une densité de charge positive significative conduit à des conditions d'inversion pour le silicium type p. En effet, des charges positives sur du silicium type p peuvent induire une couche d'inversion en surface. Il apparaît alors l'effet inverse de la passivation par effet de champ qui au lieu de repousser les porteurs les attire près des centres de recombinaison.

2. Passivation SiO₂

La première couche de passivation étudiée était l'oxyde de silicium, le SiO₂. L'oxydation thermique peut être utilisée pour créer une interface de haute qualité avec une très faible concentration de défauts. La haute qualité de cette interface et les excellentes propriétés diélectriques des couches thermiques du SiO₂ ont contribué de manière significative à la dominance dans l'industrie de la microélectronique [5] et sont également responsables de l'efficacité élevée des cellules solaires. [6], [7].

La passivation SiO₂ obtenu par oxydation thermique sous atmosphère humide H₂O (850-900°C) ou atmosphère sec O₂ (950-1000°C) [6] permet de conduire à des vitesses de recombinaison de surface très faibles ($S_{\text{eff}} < 10 \text{ cm}^2/\text{s}$), Le taux de croissance pour le premier processus thermique "humide" est significativement plus élevé que pour le processus "sec". La passivation par effet de champ n'est pas importante avec des valeurs comparativement faibles des densités de charges fixes positives (Q_f) de l'ordre de 10^{10} - 10^{11} cm^{-2} . Cependant, de telles températures d'oxydation peuvent endommager le silicium et réduire les durées de vie en volume [8] qui engendrent des coûts de fabrication trop élevés.

Diverses autres méthodes ont été explorées pour développer des couches de passivation de surface SiO₂ à basse température. Le traitement à basse température peut être technologiquement intéressant, car il ouvre la possibilité d'utiliser des matériaux moins stables thermiquement et évite le risque de dégradation de la durée de vie en volume. La méthode à basse température la plus étudiée est le dépôt chimique en phase vapeur (PECVD) amélioré par plasma, ce qui permet un traitement à haut débit. [9], [10], [11] Une autre option pour la synthèse de SiO_x est une oxydation chimique de la surface du silicium, par exemple en utilisant HNO₃. [12], [13] Un inconvénient de cette méthode est qu'il ne peut produire que SiO_x avec une épaisseur de quelques nanomètres. En général, le niveau de passivation induit par le SiO₂ à basse température est très inférieur à celui obtenu par des procédés d'oxydation thermique.

3. Passivation a-Si :H

Le Si amorphe hydrogéné (a-Si:H) est un semi-conducteur, contrairement aux diélectriques discutés jusqu'ici. A-Si:H conduit à d'excellentes propriétés de passivation avec une vitesse de recombinaison effective (S_{eff}) aussi faible que 2 cm/s. [[14]- [15]] Les propriétés du matériau liées à la croissance de PECVD a-Si: H ont été étudiées en profondeur pour des applications telles que des cellules solaires à couche mince. [16]- [17]. Cette connaissance est également utile pour l'optimisation et la compréhension des propriétés a-Si: H pour la technologie du silicium cristallisé. En particulier, les cellules solaires à hétérojonction ont attiré une attention considérable ces dernières années [18], [19]- [20]. Pour de telles cellules, les processus de diffusion de dopants à haute température sont remplacés par le dépôt d'une couche a-Si:H dopés à basse température. La passivation de surface et l'approche de contact unique contribuent à des tensions de circuit ouvert élevées (> 700 mV). Des efficacités de 23,7% ont été réalisées à l'aide de procédés industriels [21].

4. Passivation Al_2O_3

La problématique de la couche d'inversion due aux charges positives a donc orienté la recherche vers un matériau amenant des charges négatives en surface du silicium. L'oxyde d'aluminium de formule chimique Al_2O_3 , est un diélectrique qui répond à ce critère. La possibilité d'être déposé à faible température, son indice optique de 1,7 à 633 nm et sa forte densité de charges fixes négatives ont développé son intérêt en tant que couche de passivation pour le silicium cristallin de type p. Un état de l'art détaillé est présenté dans la partie suivante.

II. Techniques de dépôt des diélectriques

1. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD- Chemical Vapor Deposition) peut être défini comme le dépôt d'un solide sur une surface à partir de réactions chimiques en phase gazeuse. Le procédé de ce dépôt consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions. Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique. Néanmoins, Les techniques de dépôt en phase vapeur s'effectuent généralement à très hautes températures limitant ainsi le choix du substrat à utiliser et le domaine d'application.

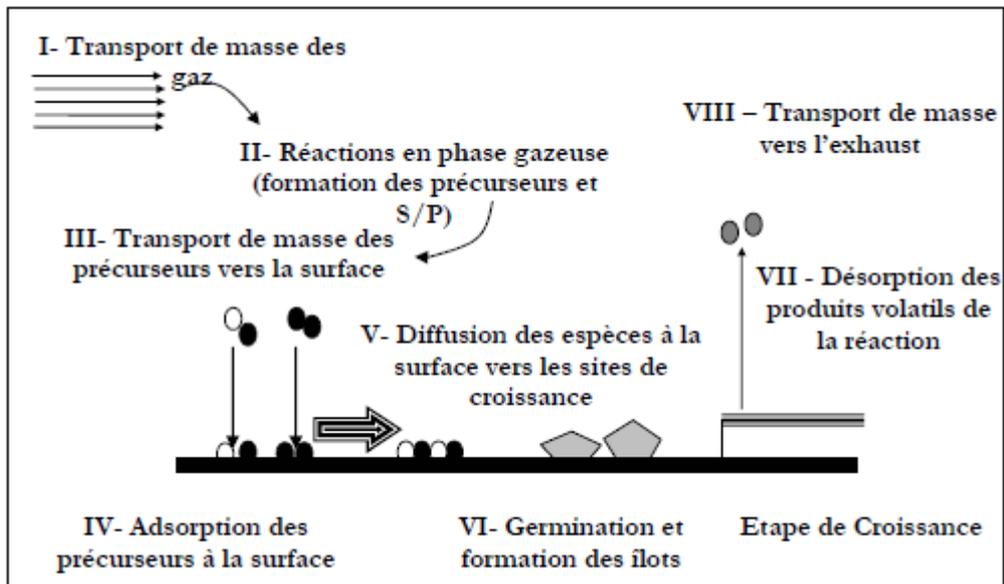


Figure IV-1 Schéma descriptif d'un dépôt en phase vapeur chimique [22].

2. Dépôt PECVD

Dans le dépôt de vapeur chimique améliorée par plasma (PECVD- Plasma-enhanced chemical vapor deposition), un grand champ électrique est utilisé pour ioniser les gaz précurseurs, en formant un plasma énergétique. La forte concentration de radicaux libres dans le plasma signifie que de larges taux de dépôt et de faibles températures de traitement (généralement inférieures à $400\text{ }^\circ\text{C}$) sont possibles. Pour cette raison, le traitement PECVD est largement utilisé pour déposer des revêtements anti-reflet et des couches de passivation dans l'industrie des cellules solaires [26].

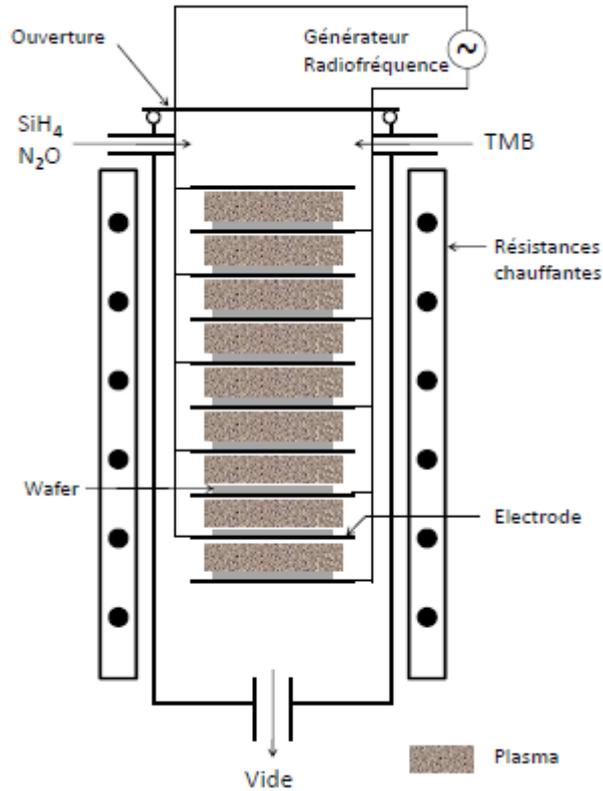


Figure IV- 2 Schéma descriptif du dispositif LF-PECVD direct avec chambre de dépôt à configuration verticale (SEMCO Engineering). [1]

3. Dépôt ALD

Le dépôt de couche atomique (ALD- Atomic layer deposition) est une technique en phase vapeur capable de produire des couches minces d'une variété de matériaux. Cette technique offre une conformité exceptionnelle sur les structures du rapport d'aspect élevé, le contrôle de l'épaisseur au niveau Angstrom et la composition du film accordable. Avec ces avantages, ALD est apparue comme un outil puissant pour de nombreuses applications industrielles et de recherche. Elle s'est révélée prometteuse dans les technologies émergentes de conversion de semi-conducteurs et d'énergie.

Les avantages de l'ALD par rapport à PECVD et CVD sont l'excellente uniformité qui peut être obtenue sur de grands substrats, les températures de substrat relativement faibles utilisées dans le processus (fenêtre de température typiquement 100-350 °C) et le fait que ALD peut facilement produire des structures multicouches. D'autre part, en raison des étapes de purge, les temps de cycle ALD sont typiquement de l'ordre de quelques secondes (réacteur à une seule plaquette), ce qui conduit à de faibles taux de dépôt pour ALD temporel. Cependant, le débit peut être considérablement amélioré en utilisant des réacteurs discontinus ALD ou une nouvelle approche basée sur la séparation spatiale des précurseurs ALD.

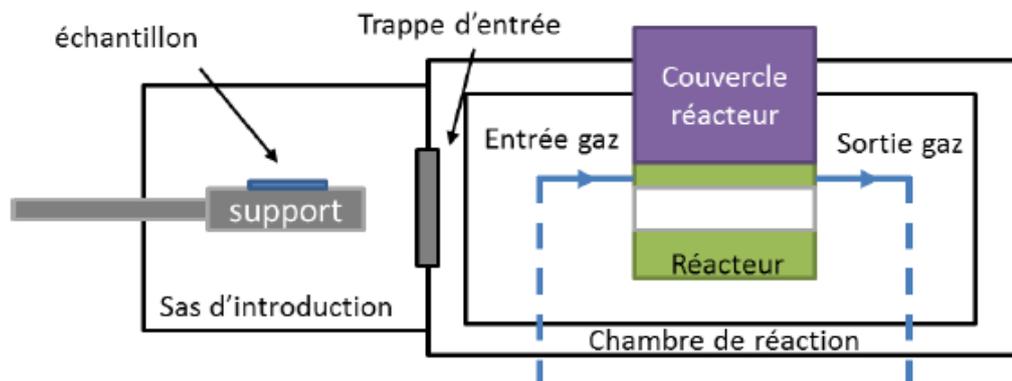


Figure IV- 3 Schéma descriptif du principe de fonctionnement de l'ALD TFS200 [23]

III. Etat de l'art de la passivation Al_2O_3 sur l'émetteur p^+

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est apparu récemment comme un autre matériau de passivation. Bien que n'étant pas remarquables à ce moment-là, les propriétés de passivation d' Al_2O_3 ont déjà été présentées en 1989 par Hezel et Jaeger.¹² Néanmoins, leur publication est restée sans suite. La technologie Al_2O_3 n'a pris de l'ampleur qu'après sa réintroduction - cette fois synthétisée par le dépôt de couche atomique (ALD). Le niveau de passivation démontré par Hoex et al en 2006, pour Al_2O_3 sur les émetteurs dopés bore peu dopés était au moins aussi bon que celui obtenu par SiO_2 déposé thermiquement. Par rapport à d'autres matériaux étudiés, une propriété distinctive d' Al_2O_3 semblait être la passivation d'effet de champ induite par des charges fixes négatives.

✓ *Quelles sont les propriétés matérielles de base des couches Al_2O_3 utilisées pour la passivation du silicium ?*

Al_2O_3 est un diélectrique large bande ($\sim 8,8$ eV) qui se compose de différentes formes cristallines. Cependant, pour les couches de passivation, les couches Al_2O_3 amorphes sont utilisés avec un band-gap un peu plus faible ($\sim 6,4$ eV) et avec un indice de réfraction de $\sim 1,65$ à une énergie de photon de 2 eV. Les couches sont généralement assez stœchiométriques ($[\text{O}] / [\text{Al}]$ ratio = $\sim 1,5$) bien qu'il puisse y avoir un léger excès d'oxygène (O) dans la couche. Lorsqu'ils sont préparés par des techniques basées sur les CVD, les couches présentent également une faible teneur en hydrogène (généralement 2-3 %) et cet hydrogène est principalement lié aux groupes (excès) O-OH. On a cependant observé que les excellentes propriétés de passivation ne dépendent pas sensiblement des propriétés Al_2O_3 telles que la stœchiométrie et la pureté du matériau [24]. Cependant, la teneur en hydrogène des couches Al_2O_3 est très importante pour la passivation chimique du silicium cristallin obtenu à partir des couches Al_2O_3 . Cela tient également à la couche inter faciale de SiO_x (1-2 nm d'épaisseur) qui est (toujours) formée entre Al_2O_3 et le silicium lors de l'application de techniques CVD [25], [26]].

✓ *Quelles techniques peuvent être utilisées pour préparer des films minces Al_2O_3 ?*

Les couches Al_2O_3 pour la passivation de la surface silicium ont été déposées par ALD thermique et assisté par plasma utilisant le dosage du précurseur $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ avec différentes sources d'oxydants (H_2O , O_3 et O_2 plasma) [[24], [27]]. Le CVD amélioré par plasma (PECVD, provenant de mélanges $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ et N_2O ou CO_2) a également été utilisé pour déposer Al_2O_3 [[24], [28], [29]] ainsi que pour la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) de la pulvérisation cathodique [30]. Dans les premiers travaux (1989), Hezel et Jaeger ont utilisé la pyrolyse de $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ pour le dépôt de l' Al_2O_3 qui ont été les premiers résultats sur la passivation du silicium jamais rapporté [31]. De même, des procédés sol-gel ont été étudiés pour la synthèse Al_2O_3 [32],

Dans tous ces cas, le recuit des couches est à ~ 400 °C est bénéfique ou même nécessaire pour atteindre un niveau élevé de passivation de surface.

✓ ***Qu'est-ce qui rend l' Al_2O_3 si unique pour la passivation de surface?***

Deux mécanismes de passivation peuvent être discernés pour les surfaces du silicium. Le premier mécanisme est la réduction de la densité d'état d'interface (D_{it}) à la surface, par exemple, par la passivation de liaisons pendantes du silicium par des atomes d'hydrogène. Ce mécanisme est appelé "passivation chimique". Le deuxième mécanisme est la réduction de la densité des porteurs de charges minoritaires présents sur la surface du silicium à travers un champ électrique intégré à la surface. Cette "passivation d'effet de champ" peut être obtenue par des profils de dopage ou par des charges fixes Q_f présente dans une couche mince déposée sur le silicium. L'excellente passivation par Al_2O_3 est généralement une combinaison des deux mécanismes. Le fait que l' Al_2O_3 puisse contenir une densité très élevée (jusqu'à 10^{13} cm^{-3}) de charges négatives rend le matériau unique [33]. Presque tous les autres matériaux (en particulier SiO_2 et a-SiNx:H) contiennent des charges fixes positives et à une densité plus faible. Pour Al_2O_3 , les charges fixes sont situées à l'interface entre l' Al_2O_3 et le SiO_x inter-faciale sur le silicium [34]. En outre, il est intéressant de noter que la densité des charges fixes dans l' Al_2O_3 dépend de la méthode de préparation. Pour les couches préparées par ALD et PECVD assistés par plasma, on trouve généralement un Q_f plus élevé que pour les couches préparés par ALD thermique. Dans ce dernier cas, l'excellent niveau de passivation peut être principalement attribué à un faible niveau D_{it} .

✓ ***Quelle est la performance de la passivation sur le silicium type p, p^+ et type n?***

Ayant une densité de charge négative l' Al_2O_3 est un matériau essentiellement utilisé sur des surfaces de silicium type p.

La caractérisation de la qualité de la passivation se fait par la mesure de la vitesse de recombinaison effective qui doit être faible ou par la durée de vie des porteurs minoritaires de charge qui doit être élevée. Les valeurs de ces deux paramètres dépendent du type du substrat, de son dopage et du type de polissage, donc il est difficile de faire une comparaison objective des différents résultats de la littérature.

Dans le cas des surfaces fortement dopées (formation de l'émetteur) l'influence des recombinaisons Auger ne sont plus négligeable et la mesure de τ_{eff} est dominé par cette recombinaison quelque soit le niveau d'injection, afin de mieux caractérisé la passivation, il faut donc étudier de nouveau paramètres tel que la densité de courant de saturation. Ce dernier apparait comme l'un des deux paramètres clef pour la mesure de la qualité de passivation dans le cas de surfaces avec émetteur. Une bonne passivation se traduit par un faible J_{0e} (densité de courant de saturation de l'émetteur) et une tension circuit ouvert V_{oc} élevé.

IV. Les propriétés optiques de Al_2O_3/SiN

Les pertes optiques affectent rigoureusement la puissance des cellules solaires en diminuant le courant de court-circuit, de ce fait l'utilisation d'une couche antireflet avec une texturisation du substrat permet de réduire considérablement ces pertes. Dans le cas de la cellule solaire au silicium type n il a été montré qu'une bonne passivation est obtenue par l' Al_2O_3 , mais ce dernier ne fonctionne pas comme couche antireflet d'où vient la nécessité de déposer un empilement de couche diélectrique. Dans notre cas nous allons étudier l'effet optique de la double couche Al_2O_3/SiN .

Pour combiner entre la réflectivité et la passivation des diélectriques en surface, le dépôt d'une double couche antireflet (DCAR) composé d'un empilement de deux matériaux avec des indices optiques différents ont été étudiés. Il est important de noter que les propriétés optiques des matériaux utilisés varient considérablement avec la méthode et les conditions de dépôt ce qui engendre une non-homogénéité de l'indice de réfraction le long de la profondeur des matériaux.

Au sein de notre équipe des codes de simulation des propriétés optiques (Réflexion, Transmission et Absorption) ont été développés sous le logiciel MATLAB [[35]] afin de déterminer la couche la plus adéquate. Pour cela, nous avons cherché la meilleure configuration de la DCAR permettant d'avoir le minimum de réflexion et le maximum de transmission, nous avons fait varier l'épaisseur de notre DCAR en fixant l'indice de réfraction des diélectriques (SiN $n=2.03$, Al_2O_3 $n=1.68$). Les résultats d'étude qu'on a effectués sur l'empilement Al_2O_3/SiN , sont représentés dans la partie suivante. L'influence de cette dernière sur les propriétés électriques de la cellule solaire au silicium cristallin est vérifiée par le logiciel PC1D.

1. Modélisation Optique

Si un rayonnement électromagnétique tombe sur une structure composée de couches minces de plusieurs matériaux différents, de multiples réflexions auront lieu au sein de la structure. En fonction de la source de lumière, des indices et des épaisseurs des couches, les faisceaux réfléchis peuvent être cohérents et interférer avec l'autre. Cette interférence optique peut être utilisée pour concevoir des filtres optiques multicouches sur différents gammes spectral. Dans cette section, un résumé des équations optiques de base pour les calculs des propriétés optiques des films minces est présenté.

Une onde électromagnétique a deux composantes, une composante magnétique H et une autre électrique E. Dans le milieu d'incidence, les composantes magnétique et électrique sont reliées par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} E(0) \\ H(0) \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} E(s) \\ H(s) \end{pmatrix} \quad (\text{IV.1})$$

Avec $M = M_L M_{L-1} \dots M_j \dots M_2 M_1$ qui représente la matrice caractéristique de la couche. M_j est une matrice 2×2 qui représente la j^{ième} couche du système.

$$M = \begin{pmatrix} \cos \varphi & j \sin \varphi / n_c \\ j n_c \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (\text{IV.2})$$

La matrice caractéristique d'une multicouche est un produit de matrices monocouche correspondantes. Si i est le nombre de couches, alors le champ au premier ($z = z_0$) et le dernier ($z = z_i$) sont liés comme suit

$$\begin{pmatrix} E(Z_0) \\ H(Z_0) \end{pmatrix} = M_1, M_2 \dots M_i \begin{pmatrix} E(Z_i) \\ H(Z_i) \end{pmatrix} \quad (\text{IV.3})$$

La méthode de la matrice de transfert est utilisée pour évaluer les propriétés optiques d'un système multicouche déposé sur un substrat. Un système de N couches est caractérisé par la matrice équivalente M_i

$$M_i = \prod_{i=1}^N \begin{pmatrix} \cos \varphi_i & j \sin \varphi_i / n_i \\ j n_i \sin \varphi_i & \cos \varphi_i \end{pmatrix} \quad (\text{IV.4})$$

Avec $j^2 = -1$, n_i l'indice de réfraction de la i^{ème} couche, φ_i est en déphasage entre les ondes réfléchies des couches i et $i + 1$

$$\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i d_i \cos \varnothing \quad (\text{IV.5})$$

\varnothing est l'angle de propagation de l'onde dans la couche. La dérivation détaillée des coefficients de réflexion d'amplitude (r) et de transmission (t). Les expressions résultantes sont montrées dans les équations 6 et 7

$$r = \frac{n_0 M_{11} + n_0 n_s M_{12} + M_{21} - n_s M_{22}}{n_0 M_{11} + n_0 n_s M_{12} + M_{21} + n_s M_{22}} \quad (\text{IV.6})$$

$$t = \frac{2n_0}{n_0 M_{11} + n_0 n_s M_{12} + M_{21} - n_s M_{22}} \quad (\text{IV.7})$$

M_{ij} sont les éléments de la matrice caractéristique de la multicouche. Les coefficients d'énergie (réflectivité, transmissivité et absorption) sont donnés par

$$R = |r|^2 \quad (\text{IV.8})$$

$$T = \frac{n_s}{n_0} |t|^2 \quad (\text{IV.9})$$

$$A = (1 - R) \left[1 - \frac{R_e(n_s)}{R_e[(M_{11} + n_s M_{12})(M_{21} + n_s M_{22})]} \right] \quad (\text{IV.10})$$

Avec R_e la partie réelle, n_s et n₀ est l'indice de réfraction du silicium et du vide respectivement.

$$R + A + T = 1 \quad (\text{IV.11})$$

Le coefficient d'absorption α est défini par l'équation suivante.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{IV.12})$$

Pour les cellules solaires, il est important d'avoir une réflexion minimale sur tout le spectre solaire (300-1100 nm). La performance de la cellule est influencée par d'autres paramètres, tels que le flux de photons $F(\lambda)$. Puisque le coefficient de réflexion doit être minimisé lorsque $F(\lambda)$ ont leurs valeurs maximales, la réflectance pondérée R_w est calculée à partir de

$$R_w = \frac{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} F_i(\lambda)R(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_2}^{\lambda_1} F_i(\lambda)d\lambda} \quad (IV.13)$$

La valeur $F(\lambda)$ est extraite selon le spectre solaire AM 1,5, et $\lambda_1 = 300$ nm, $\lambda_2 = 1100$ nm.

2. Cellule plane non encapsulée recouverte par une DCAR (Al_2O_3/SiN) pour une incidence normale

a. Résultats optiques

Les calculs ont été effectués sous Matlab en considérant le cas d'une cellule avec une surface plane non encapsulée ($n_0 = 1$) (les réflexions multiples n'ont pas été prises en considération dans ces calculs) et en faisant varier d_1 et d_2 dans la région permise.

La Figure IV-4 montre l'influence des épaisseurs de SiN, et d' Al_2O_3 sur la réflectivité moyenne de la surface. Une réduction de ces épaisseurs engendre des pertes importantes par réflexion, les minimums des réflexions sont pour des épaisseurs assez importantes.

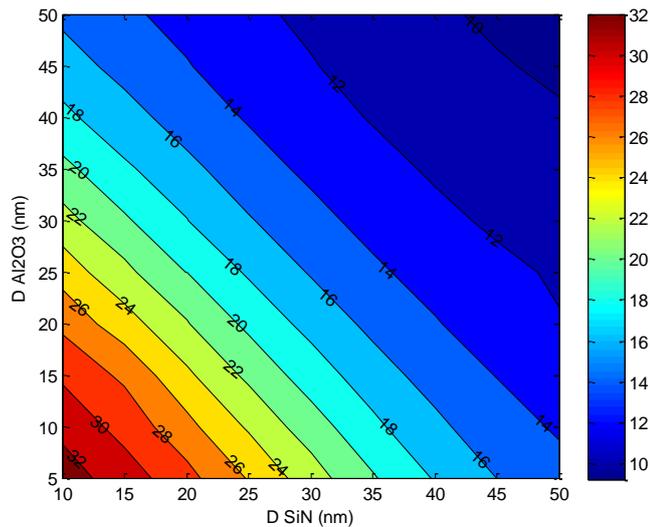


Figure IV-4 Variation de la réflectivité en fonction de d SiN, et d Al_2O_3

Les Figures IV.5 montrent les réflectivités et les pertes du flux par réflexion d'une simple couche anti reflet (SiN) et d'une double couche antireflet (Al₂O₃/ SiN). La réflectivité effective de la SCAR (R_{eff}= 11.68 %) et celle de la DCAR (R_{eff}= 6.8 %),

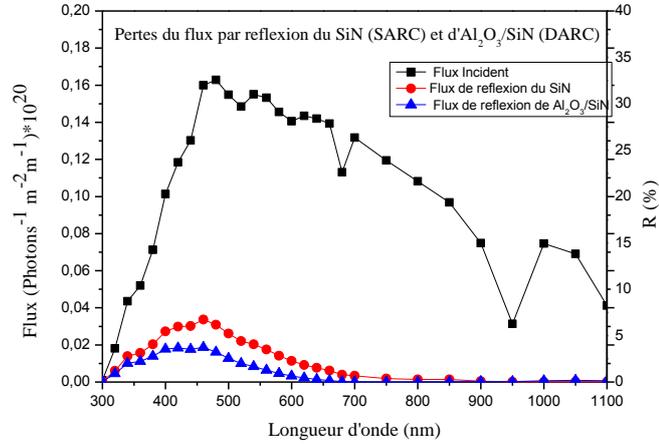


Figure IV-5 Les pertes de flux par réflexion de la CAR en SiN et la CAR en Al₂O₃ en fonction de la longueur d'onde.

b. Résultats électriques

Les spectres de réflectivité de SARC et DARC que nous avons étudié ont été incorporés dans le simulateur de base de données PC1Dmod6.1. Ces simulations ont permis de comparer les caractéristiques électriques de la cellule solaire. Les paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau III-4 qu'on a initiée dans le chapitre III partie VI.2.

Comme le montre le tableau IV-1, on remarque un gain de courant de court-circuit (J_{cc}) d'environ 0.8 mA/cm² avec le revêtement Al₂O₃/SiN par rapport à une simple couche standard. Les valeurs de la tension en circuit ouvert V_{co} sont principalement influencé par les valeurs des vitesses recombinaisons en surface qu'on a introduit dans le PC1Dmod6.1 qui sont assez importante (surface avant = 10³ cm/s et la surface arrière = 10⁵ cm/s). Les propriétés électriques peuvent être meilleures pour des cellules avec des recombinaisons en surface moins importantes que celles utilisées dans nos simulations.

Tableau VI-1 Les paramètres électrique de la cellule solaire avec DCAR et SCAR : Court-circuit courant J_{cc}, tension en circuit ouvert V_{co} et l'efficacité η calculées par le logiciel PC1Dmod6.1.

	R _{eff} (%)	V _{co} (mV)	I _{cc} (mA/cm ²)	η (%)
SiN	11.68	657	36	19.8
Al ₂ O ₃ / SiN	6.8	660	36.8	20.16

La figure IV-6 montre une bonne amélioration du rendement quantique externe (EQE) de la cellule solaire avec la DARC par rapport à la SARC. Cette amélioration pour $\lambda < 600$ nm est importante et elle est principalement due au rôle de l'empilement Al_2O_3/SiN de la DARC. Ainsi, cette couche peut réduire la réflexion des photons de haute énergie.

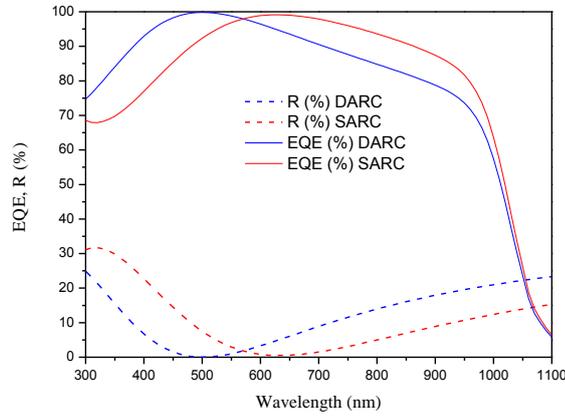


Figure IV-6 Le rendement quantique externe et la réflectivité simulé par MATLAB et PCID pour SCAR (SiN) et DCAR Al_2O_3/SiN

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré les performances des cellules solaires au silicium type-n par le dépôt d'empilement d'Al₂O₃/SiN, qui est une couche prometteuse pour l'obtention de meilleures performances électriques.

Les résultats optiques pour différentes épaisseurs de diélectriques, confirment les différents résultats prédits par nos simulations. Dans ce cas, l'utilisation de nos programmes pour le calcul de différentes propriétés optiques peut être une bonne solution pour gagner du temps et tester les différentes combinaisons des couches antireflets avant de les réaliser.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] B. B. Bachi, Développement et mise au point d'un procédé innovant de diffusion des dopants N et P pour la fabrication de cellules photovoltaïques silicium, PhD Thesis, 2010.
- [2] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast et a. D. Biro, «Impact of thin intermediate thermal oxide films on the properties of PECVD passivation layer systems,» chez *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 37th IEEE*, 2011.
- [3] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz et R. Hezel, «Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells,» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 10, pp. 271-278, 2002.
- [4] J. Schmidt, J. D. Moschner, J. Henze, S. Dauwe et R. Hezel, «Recent progress in the surface passivation of silicon solar cells using silicon nitride,» chez *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Paris, France, Jun. 2004.
- [5] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve et E. L. Garfunkel, «Ultrathin (<4 nm) and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits,» *Journal of Applied Physics*, vol. 90, pp. 2057-2121, 2001.
- [6] O. Schultz, A. Mette, M. Hermle et S. W. Glunz, «Thermal oxidation for crystalline silicon solar cells exceeding 19% efficiency applying industrially feasible process technology,» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 16, n° 14, p. 317–324, 2008..
- [7] J. Benick, K. Zimmermann, J. Spiegelman, M. Hermle et S. W. Glunz, «Rear side passivation of PERC-type solar cells by wet oxides grown from purified steam,» *Progress in Photovoltaics*, vol. 19, p. 361–365, 2011.
- [8] G. Dingemans et W. M. M. Kessels, «Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 30, pp. 040802-27, 2012.
- [9] M. Hofmann, S. Janz, C. Schmidt, S. Kambor, D. Suwito, N. Kohn, J. Rentsch, R. Preu et S. W. Glunz, «Recent developments in rear-surface passivation at Fraunhofer ISE,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 1074-1078, 2009.
- [10] B. Hoex, F. J. J. Peeters, M. Creatore, M. A. Blauw, W. M. M. Kessels et M. C. M. v. d. Sanden, «High-rate plasma-deposited SiO₂ films for surface passivation of crystalline silicon,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 24, p. 1823, 2006.
- [11] G. Dingemans, M. C. M. v. d. Sanden et W. M. M. Kessels, «Excellent Si surface passivation by low temperature SiO₂ using an ultrathin Al₂O₃ capping film,» *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, vol. 5, p. 22–24, 2011.

- [12] V. D. Mihailetchi, Y. Komatsu et L. J. Geerligs, «Nitric acid pretreatment for the passivation of boron emitters for n-type base silicon solar cells,» *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 16, p. 063510, 2008.
- [13] S. Bordihn, P. Engelhart, V. Mertens, G. Kesser, D. Kohn, G. Dingemans, M. M. Mandoc, J. W. Muller et W. M. M. Kessels, «High surface passivation quality and thermal stability of ALD Al₂O₃ on wet chemical grown ultra-thin SiO₂ on silicon,» *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 654-659, 2011.
- [14] M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz et R. Brendel, «20.1% efficient crystalline silicon solar cell with amorphous silicon rear-surface passivation,» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 13, p. 381-386, 2005.
- [15] A. Illiberi, M. Creatore, W. M. M. Kessels et M. C. M. v. d. Sanden, «Hydrogenated amorphous silicon based surface passivation of c-Si at high deposition temperature and rate,» *Physica Status Solidi Rapid Research Letter*, vol. 4, p. 206-208, 2010.
- [16] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh et H. Keppner, «Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells,» *Science*, vol. 285, pp. 692-698, 1999.
- [17] G. Dingemans, M. N. v. d. Donker, D. Hrunski, A. Gordijn, W. M. M. Kessels et M. C. M. v. d. Sanden, «The atomic hydrogen flux to silicon growth flux ratio during microcrystalline silicon solar cell deposition,» *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 111914, 2008.
- [18] Y. Tsunomura, T. Yoshimine, M. Taguchi, T. Baba, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama et M. Tanaka, «Twenty-two percent efficiency HIT solar cell,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 670-673, 2009.
- [19] N. Mingirull et &. al, «Efficient interdigitated back-contacted silicon heterojunction solar cells,» *Physica Status Solidi RRL*, vol. 5, p. 159-161, 2011.
- [20] D. L. Batzner et &. al, «Properties of high efficiency silicon heterojunction cells,» *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 153-159, 2011.
- [21] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta et E. D. Dunlop, «Solar cell efficiency tables (version 39),» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, p. 12-20, 2012.
- [22] A. Zerga, «Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique des Cellules Photovoltaïques à base de Silicium Polycristallin en Couche Mince Déposée par "RT-CVD,» PhD Thesis, 2005.
- [23] M. PAWLIK, «Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement,» PhD. Thesis, 2015.
- [24] G. Dingemans, M. v. d. Sanden et W. Kessels, «Influence of the deposition temperature on the c-Si Surface passivation by Al₂O₃ films synthesized by ALD and

- PECVD,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 13, pp. H76-H79, 2010.
- [25] B. Hoex, S. Heil, E. Langeries, M. V. d. Sanden et W. Kessels, «Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al_2O_3 ,» *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 042112, 2006.
- [26] G. Dingemans, W. Beyer, M. C. M. v. d. Sanden et W. M. M. Kessels, «Hydrogen induced passivation of Si interfaces by Al_2O_3 films and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ stacks,» *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 152106, 2010.
- [27] G. Dingemans, N. M. Terlinden, D. Pierreux, H. B. Profijt, M. C. v. d. Sanden et W. M. Kessels, «Influence of the Oxidant on the Chemical and Field-Effect Passivation of Si by ALD Al_2O_3 ,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, pp. H1-H4, 2011.
- [28] S. Miyajima, J. Irikawa, A. Yamada et M. Konagai, «High Quality Aluminum Oxide Passivation Layer for Crystalline Silicon Solar Cells Deposited by Parallel-Plate Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition,» *Applied Physics Express*, vol. 3, n° 11, p. 012301, 2010.
- [29] P. Saint-Cast, J. Benick, D. Kania, L. Weiss, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu et S. W. Glunz, «High-Efficiency c-Si Solar Cells Passivated With ALD and PECVD Aluminum Oxide,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, pp. 695- 697, 2010.
- [30] T. T. Li et A. Cuevas, «Effective surface passivation of crystalline silicon by rf sputtered aluminum oxide,» *Physica Status Solidi RRL*, vol. 3, p. 160–162, 2009.
- [31] K. Hezel et R. Jaeger, «Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, pp. 518-523 , 1989.
- [32] P. Vitanov, A. Harizanova, T. Ivanova et T. Dimitrova, «Chemical Deposition of Al_2O_3 thin films on Si substrates,» *THIN SOLID FILMS*, vol. 517, pp. 6327-6330, 2009.
- [33] B. Hoex, J. Gielis, M. C. M. v. d. Sanden et M. M. Kessels, «On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge-dielectric Al_2O_3 ,» *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 113703, 2008.
- [34] N. M. Terlinden, G. Dingemans, M. C. M. v. d. Sanden et W. M. M. Kessels, «Role of field-effect on c-Si surface passivation by ultrathin (2-20 nm) atomic layer deposited Al_2O_3 ,» *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 112101, 2010.
- [35] N. SAHOUANE, «Elaboration, Modélisation et Caractérisation des Cellules Solaires de type IIIème Génération dotées de Couches Antireflets à Indice Graduel,» PhD Thesis, 2016.

CONCLUSION GENERALE

Le dopage bore est une des solutions technologiques permettant de réaliser l'émetteur p+ pour les cellules à base de silicium de type n. De nombreuses études ont déjà faites sur la formation d'une jonction permettant d'obtenir l'effet photo-électrique quelle que soit la structure de la cellule photovoltaïque. Actuellement, la demande d'un procédé de dopage bore est en pleine croissance avec l'émergence prochaine des cellules sur silicium de type n.

Cependant le silicium de type n, reste encore peu utilisé pour la fabrication des cellules photovoltaïques proposées sur le marché. Il ne représente que 5% du marché actuel et sa marge de progression est encore importante au vu des qualités qu'on lui prête. En effet, moins sensible aux impuretés métalliques, il permet d'avoir une grande durée de vie des porteurs minoritaires induisant une bonne longueur de diffusion. De plus, comme il résiste mieux aux contaminations issues de la succession des étapes de fabrication de la cellule, le silicium de type n présente de nombreux atouts pour séduire l'industrie.

Malgré cela, il n'existe aujourd'hui que quelques fabricants proposant une solution intégrant le silicium de type n dans la fabrication de leurs cellules et différentes technologies coexistent. On retiendra que Sanyo et Sunpower étaient jusqu'à présent les principaux acteurs du marché de la cellule sur silicium de type n. Le premier pour les cellules à hétérojonction (HIT) et le second pour celles à contacts interdigités (IBC). Cependant de plus en plus d'industriels comme Yingli Solar, Suniva ou Boch viennent actuellement les concurrencer sur des technologies plus simples à mettre en œuvre et par conséquent moins onéreuses. Elles sont souvent basées sur une structure de type bifaciale à partir d'un émetteur dopé bore.

Il devient dès lors nécessaire de proposer des équipements permettant de réaliser le dopage bore avec des volumes de production acceptables dans l'industrie tout en minimisant leur coût. Aujourd'hui, deux solutions s'opposent, l'implantation ionique et la diffusion. La première a été développée ces dernières années et propose une solution industrielle à peine acceptable. A l'inverse, le dopage par diffusion thermique est largement utilisée dans l'industrie actuelle pour la formation des émetteurs des cellules solaires ne manque pas d'atouts, ce procédé est plus simple à mettre en œuvre.

Notre travail s'est focalisé sur la simulation du profil de diffusion du bore à l'aide du logiciel Silvaco®.

Le paramètre « température » a attiré plus particulièrement notre attention et il a fait l'objet d'une étude approfondie qui nous a montré le rôle déterminant de la température sur la forme des profils de diffusion obtenus. En effet, la température permet de fixer la résistance carrée de l'émetteur et d'éviter la formation de la couche riche en bore qui est néfaste à la fabrication des émetteurs, cette couche est connue sous le nom BRL (Boron Rich Layer) limite le rendement de conversion de la cellule.

Nous avons défini un modèle de diffusion adéquat permettant de simuler le profil de diffusion BCl_3 sous les conditions du four Lydop®. La modélisation du profil expérimental nous a fourni l'allure du profil, qui suit un profil gaussien. Nous avons démontré la possibilité d'améliorer les performances électriques des cellules solaires conventionnelles au silicium type n par rapport aux cellules à base de silicium type p, diffusées sous les conditions Lydop® en manipulant seulement le profil de dopage BCl_3 et sans aucune modification dans le processus de fabrication industrielle.

Dans la seconde partie nous avons vu l'amélioration du rendement quantique externe (EQE) de la cellule solaire avec la DARC (empilement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}$) par rapport à la SARC (SiN) pour des longueurs d'onde $\lambda < 600$ nm est importante et elle est principalement due au rôle de l' Al_2O_3 , cette couche est une bonne passivante de l'émetteur face avant et peut réduire la réflexion des photons de haute énergie.

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

Communications Internationales avec Comités Scientifiques :

- 1- H. Lachachi, A. Zerga, B. Benabadji “*Optimization of the boron diffusion profile during emitter on n-type silicon substrate*”, 2nd Asia-Arab Sustainable Energy Forum jointly with 4th International SSB workshop, 15 &16 May 2012, Oran, ALGERIA
- 2- H. Lachachi, A. Zerga, “*Réalisation des metteurs dopés bore pour les cellules solaires à base de silicium type-N* ” 11^{eme} Séminaire International sur la Physique Energétique, 16-17 Janvier 2013. Béchar, Algeria
- 3- H. Lachachi, A. Zerga, B. Benabadji “*N-type silicon solar cells with front side boron emitter*” 6th Asia-Africa Sustainable Energy Forum jointly with 6th International SSB workshop, 13 &14 May 2014, Oran, ALGERIA.
- 4- H. Lachachi, A. Zerga, “*Study of boron diffusion for industrial crystalline N-type silicon solar cells*” 3rd Internationale Symposium Environnement Friendly Energies and Applications 19-21 Novembre 2014, Paris France
- 5- H. Lachachi, A. Zerga “*Optimization Of N-Type Perl Silicon Solar Cell Structure*”, 1st International Conference on Materials for Energy & Environment Engineering, 23-25 Novembre 2014, Alger, Algeria.

PUBLICATIONS

Publications Internationales

H. Lachachi, A. Zerga and B. Benabadji “*Numerical Modelling of boron diffusion for micro-pyramidal textured N-type silicon*” Journal of New Technology and Materials, Volume 06, Issue N°02 (2016), pp. 81-86.

B. Benabadji, A. Zerga and H. Lachachi, “*Electrical characterization of passivation layers for p-type multi crystalline silicon EWT solar cells by numerical simulation*”, Journal of New Technology and Materials, Volume 07, Issue N°01(2017), pp. 69-75.

Résumé

La formation de l'émetteur pour la création de la jonction p-n est une étape cruciale et déterminante durant le processus industriel de fabrication des cellules solaires conventionnelles. Cet émetteur est obtenu habituellement dans un four de diffusion thermique sous des conditions minutieusement contrôlées afin d'assurer à la fois une bonne passivation de surface et en même temps de donner aux contacts formés par sérigraphie leur aspect ohmique.

L'objectif de ce travail est de définir les conditions optimales pour l'obtention d'un profil de dopage bore capable d'assurer un compromis entre une concentration élevée favorisant la métallisation avec une meilleure collecte des porteurs et une basse concentration limitant la formation d'une couche riche en bore connue sous le nom de la « BRL ».

Le dispositif expérimental dans cette étude est un four industriel de dopage bore à partir d'une source gazeuse (BCl_3). Il s'agit du four Lydop® développé et breveté par la société Semco Engineering (Montpellier). Ce procédé innovant opère à basse pression, et permet d'augmenter les volumes de production tout en limitant la consommation des gaz de diffusion.

Notre travail, porte sur une modélisation par les codes Athena et Atlas de Silvaco® a permis d'évaluer l'influence des paramètres de dopage (temps, pression, température et concentration de surface) sur les caractéristiques électriques des cellules formées. Le modèle développé sous Silvaco® a mis en évidence l'importance de l'outil de simulation dans l'évaluation de l'influence de la température et dans l'optimisation du profil de dopage final. Le dépôt d'une couche diélectrique sur les faces avant assure une bonne passivation. On s'est focalisé sur l'optimisation optique de l'empilement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}$ afin d'assurer une bonne passivation de l'émetteur bore et une faible réflectivité.

Mots clés: Cellule solaire, Silicium type N, Emetteur p+, Diffusion Lydop bore, Profil de diffusion, Passivation de surface.

Abstract

The formation of the emitter is considered as a crucial step during the manufacture of solar cells. The most widely known and used in the photovoltaic industry, for the formation of the emitter is the thermal diffusion from a solid source in a cylindrical quartz tube. Indeed, doping of n-type silicon with boron diffusion allows the formation of the p+ emitter. This distribution is often difficult to control and requires an adequate understanding of physical phenomena in order to optimize the best profile of dopant diffusion.

The objective of this work is to define the optimal conditions for obtaining a boron doping profile able to ensure a compromise between a high concentration favoring the metallization with a better collection of the carriers and a low concentration limiting the formation of a boron-rich layer known as the "BRL". The experimental setup in this study is an industrial boron doping furnace from a gaz source (BCl_3). This is the Lydop® oven developed and patented by Semco Engineering (Montpellier). This innovative process operates at low pressure, and allows increasing production volumes while limiting the consumption of gas diffusion. Our work is based on Athena and Atlas modeling of Silvaco® to evaluate the influence of doping parameters (time, pressure, temperature and surface concentration) on the electrical characteristics of the cells formed. The model developed under Silvaco® has highlighted the importance of the simulation tool in the evaluation of the influence of temperature and in the optimization of the final doping profile. The deposition of a dielectric layer on the front faces ensures good passivation. We focus on the optical optimization of the $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiN}$ stack to ensure good passivation of the boron emitter and low reflectivity

Keywords: Solar cell, N type silicon, p+ Emitter, Boron Lydop® Diffusion, Doping profile, Surface passivation.

ملخص

يعتبر تشكيل المرسل خطوة حاسمة خلال تصنيع الخلايا الشمسية. الأكثر استخداما على نطاق واسع وتستخدم في صناعة الضوئية، لتشكيل باعث هو نشر الحراري من مصدر صلب في أنبوب الكوارتز اسطواني. في الواقع، المنشطات من السيليكون نوع n- مع نشر بورون يسمح تشكيل باعث p+. وغالبا ما يكون من الصعب السيطرة على هذا التوزيع ويتطلب الفهم الكافي للظواهر الفيزيائية من أجل تحسين أفضل صورة من انتشار المنشطات. والهدف من هذا العمل هو تحديد الظروف المثلى للحصول على ملف تعريف بورون المنشطات قادرة على ضمان حل وسط بين تركيز عال لصالح التمدد مع مجموعة أفضل من الناقلين وتركيز منخفض يحد من تشكيل طبقة غنية البورون المعروفة باسم "BRL". الإعداد التجريبي في هذه الدراسة هو فرن بورون المنشطات الصناعية من مصدر غاز (BCl_3). قمنا خلال هذا العمل بدراسة فرن من نوعية جديدة بتقنية LYDOP® مصنوع من طرف شركة SEMCO للهندسة و التي تملك براءة اختراعه. و هو معروف بأنه فرن يعمل تحت ضغط منخفض، وتسمح بزيادة أحجام الإنتاج مع الحد من استهلاك الغاز. ويستند عملنا قمنا بتطوير برنامج جديد تحت لغة SILVACO® لإيجاد العلاقة القوية التي تربط طريقة نشر بورون على سطح باعث الخلية الشمسية لتقييم تأثير المعلمات المنشطات (الوقت والضغط ودرجة الحرارة وتركيز السطح) على الخصائص الكهربائية للخلايا تشكيلها. وقد أبرز النموذج أهمية أداة المحاكاة في تقييم تأثير درجة الحرارة وفي الاستفادة المثلى من ملف تعريف المنشطات النهائي. ترسب طبقة عازلة على وجوه الجبهة يضمن التخميل جيدة. ركزنا على التحسين البصري من $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiN}$ كومة لضمان التخميل جيدة من باعث البورون والانعكاسية المنخفضة.

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية، السيليكون نوع N، باعث p+، نشر LYDOP® بورون، منظر نشر، إلغاء النشاط السطحي.